

- Soc. 1975, 97 6540; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 1066; T. D. Lash, Y. G. Motta, *Heterocycles* 1983, 20, 2343; E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* 1988, 100, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 406; W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* 1988, 100, 448 bzw. 1988, 27, 409; E. Vogel, P. Rohrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *ibid.* 1989, 101, 1683 bzw. 1989, 28, 1651; T. D. Lash, Y. L. S.-T. Armiger, *J. Heterocycl. Chem.* 1991, 28, 965.
- [7] T. D. Lash, *Energy Fuels* 1993, 7, 166; T. D. Lash, T. J. Roper, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 7715; T. D. Lash, C. P. Denny, *Tetrahedron* 1995, 51, 59; T. D. Lash, B. H. Novak, *Angew. Chem.* 1995, 107, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 683; *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 4381.
- [8] K. Berlin, E. Breitmeier, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1246.
- [9] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 4394.
- [10] Siehe auch: K. Berlin, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* 1994, 106, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 219. Beispiele für nichtaromatische, konjugierte, mit Phthalocyaninen verwandte Makrocyclen, die Benzol- und Pyridineinheiten enthalten: R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 1953, 2873.

Von Porphyrin-Isomeren zu octapyrrolischen Makrocyclen mit 8er-Konformation

Emanuel Vogel*, Martin Bröring, Jürgen Fink, Daniel Rosen, Hans Schmickler, Johann Lex, Kyle W. K. Chan, Yun-Dong Wu*, Maja Nendel, Dietmar A. Plattner und Kendall N. Houk*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Synthese des Porphycens **2**^[1] markiert den Beginn einer vielversprechenden neuen Forschungsrichtung in der Porphyrinchemie: die der Porphyrin-Isomere^[2]. Das formal einfache Bauprinzip von **2**, die Reorganisation der Strukturelemente des Porphyrins **1** – vier Pyrrolkerne und vier Methineinheiten – unter Erhaltung der N₄-Koordinationsstelle, ist variabel, denn es erlaubt die Konstruktion von nicht weniger als sechs weiteren Strukturisomeren, die eine oder zwei (analog **2**) (Z)-konfigurierte C≡CH≡CH≡C-Einheiten (Aren-Fragmente) enthalten.

Eine Zusammenstellung der sich so ergebenden [18]Porphyrin-(· · ·)-Strukturisomere, geordnet nach steigendem Energieinhalt (siehe unten), findet sich in Abbildung 1^[3]. Bislang unberücksichtigt blieb, daß die Strukturisomere von **1** als Konsequenz der Gegenwart der C≡CH≡CH≡C-Einheiten grundsätzlich auch in (E)-Formen existieren könnten. Während bei **2** geometrische Zwänge die Bildung von (E)-Formen mit Sicherheit ausschließen, erscheint es im Falle der anderen Isomere realistisch, die Existenz von (E)-Pendants in Betracht zu ziehen. Bei nichtplanaren Strukturisomeren ist unabhängig von der Konfiguration (E oder Z) auch mit chiralen Konformationen zu rechnen.

Für Versuche zur Synthese der Porphyrin-Isomere **3–8** ist es hilfreich, deren relative Bildungsenergien – bezogen auf **1** – zu kennen. Die Berechnung dieser Energien nach der UHF/PM3-

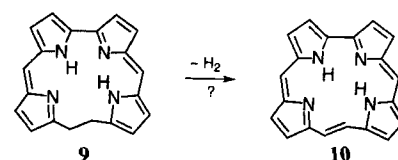
1	2	3	4
PM3 0.0	1.7	8.6	16.0
BLYP /6-31G**			
//3-21G 0.0	-1.5	5.1	12.0

5	6	7	8
PM3 23.6	33.3	39.7	53.9
BLYP /6-31G**			
//3-21G 19.0	30.6	38.7	70.6

Abb. 1. Porphyrin und dessen Isomere mit einer N₄-Koordinationsstelle: [18]Porphyrin-(· · ·)- (1–8). Daten unter den Formelbildern: Werte für die nach der PM3- und BLYP/31G**//3-21G-Methode berechneten relativen Bildungsenergien in kcal mol⁻¹.

und BLYP/6-31G**//3-21G-Methode^[4], die sich auf das jeweils stabilste NH-Tautomer (diagonale Anordnung der Iminoprotonen gemäß Formelbildern^[5]) bezieht, liefert die in Abbildung 1 aufgeführten Werte in kcal mol⁻¹. Interessanterweise konkurriert Porphycen mit Porphyrin um Platz eins in der Stabilitätsreihe, denn in Abhängigkeit von der Rechenmethode wird die eine oder die andere Verbindung als die stabilere ausgewiesen. Offensichtlich profitiert das leicht gespannte Porphycen energetisch von der Gegenwart starker NH · · · N-Wasserstoffbrücken. Ein nur mäßig höherer Energieinhalt wird für [18]Porphyrin-(2.1.1.0) (Hemiporphycen) **3** und [18]Porphyrin-(2.1.0.1) (Corphycen) **4** berechnet. Dies Ergebnis ist in Einklang damit, daß die jüngst synthetisierten ersten Hemiporphycene^[6] und Corphycene^[7] porphyrinähnliche Eigenschaften haben. Beim Übergang zu den Porphyrin-Isomeren **6–8** errechnet sich demgegenüber eine so drastische Anhebung des Energieniveaus, daß Voraussagen, ob man es hier noch mit stabilen Molekülen zu tun hat, kaum möglich sind.

Unser besonderes Interesse gilt gegenwärtig dem (E)-Corphycen **10** (Schema 1), nachdem eine Inspektion von Briegleb-Stuart-Kalottenmodellen ergeben hatte, daß **10** ein nahezu spannungsfreies, wenngleich sehr rigides Molekül mit orthogonaler Anordnung der formalen Doppelbindung zum Tetrapyrrol- π -System ist. Eine ähnliche Geometrie für **10** ergaben auch Berechnungen nach der UHF/PM3-Methode, wobei **10** ca. 8 kcal mol⁻¹ energiereicher als (Z)-**4** sein sollte^[8]. Bei **10** hat man es demzufolge aller Voraussicht nach mit einem chiralen, C₂-symmetrischen und nicht-aromatischen Porphyrinoid zu tun. Eine Chance, die Synthese von **10** realisieren zu können, bietet die Dehydrierung des Dihydrocorrphycens **9**. Dem Modell nach



Schema 1. Die 3,4-Diethylsubstituenten der Pyrrolringe wurden weggelassen.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-50939 Köln (Germany)
Telefax: Int. + 221/470-5102

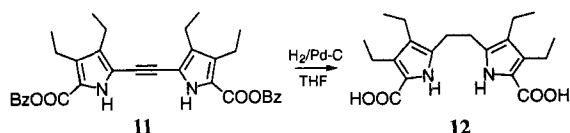
Prof. Dr. Y.-D. Wu, K. W. K. Chan
Department of Chemistry
The Hong Kong University of Science and Technology
Clear Water Bay, Kowloon (Hong Kong)
Telefax: Int. + 2358/1594

Prof. Dr. K. N. Houk, M. Nendel, D. A. Plattner
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. + 310/206-1843

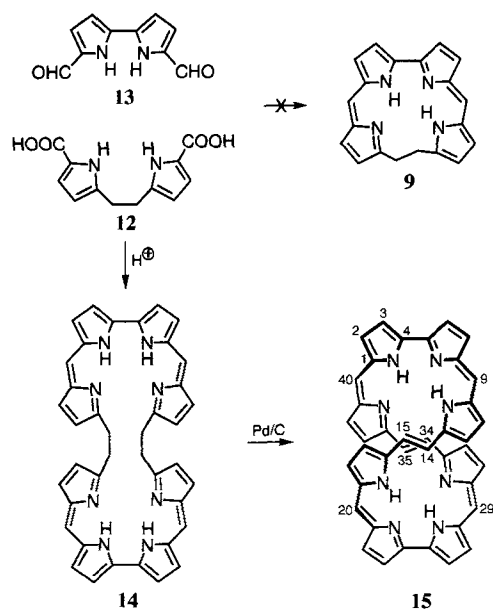
entspricht die Dihydroverbindung **9** in ihrer Konformation nämlich weitgehend **10**, wobei die CH_2CH_2 -Gruppe eine Lage einnimmt, in der die (*E*)-Doppelbindung des Produkts präformiert erscheint.

Das Synthesekonzept für **10** scheiterte zwar bisher bereits an der Präparation von **9**, führte jedoch zu einem nicht vorhergesehenen, ebenfalls willkommenen Ergebnis: der Gewinnung von octapyrrolischen Makrocyclen mit 8er-Konformation ("Figure Eight"-Makrocyclen), die als potentielle Liganden für helicale Zweikernkomplexe^[9] zu betrachten sind.

Das Octaethylidihydrocorphyen **9**, die entscheidende Zwischenverbindung auf dem Weg zum (*E*)-Corphyen **10**, sollte durch eine MacDonald-Kondensation^[10] des Bipyrröldialdehyds **13** (Schema 2) mit der Dipyrrylethandicarbonsäure **12** leicht zugänglich sein. Die noch unbekannte Dicarbonsäure **12** erhielt man als thermolabile Verbindung durch katalytische Hydrierung des acetylenischen Dibenzylesters **11** (Tabelle 1)^[11] mit 10% Palladium auf Kohle in Tetrahydrofuran (THF) und in



Gegenwart von Triethylamin (Raumtemperatur, 40 h). Da die Säure in festem Zustand rasch zum polymerisationsfreudigen 1,2-Dipyrrylethan decarboxyliert, wurde auf ihre Isolierung verzichtet. Die Lösung von hydriertem **11** wurde deshalb direkt mit dem Dialdehyd **13** versetzt und anschließend bei Raumtemperatur zu einer Mischung von Methanol und 70proz. Perchlorsäure (30:1) getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion rührte man 3 h nach und gab dann wässrige Ammoniaklösung hinzu, bis die Mischung alkalisch reagierte (Farbwechsel von grün nach violett). Das durch konventionelle Aufarbeitung erhaltene rohe Reaktionsprodukt wurde an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II–III) mit Hexan/Toluol (2:1) chromatographiert, wobei eine braunrote Hauptfraktion anfiel, aus der man eine einheit-



Schema 2. Synthese des octapyrrolischen Makrocyclus **15**. Die 3,4-Diethylsubstituenten der Pyrrolringe wurden weggelassen.

liche Verbindung gewann: schwarzviolette Kristalle (Nadeln) aus Dichlormethan/Hexan (1:1); Zersetzung oberhalb 240 °C; Ausb. 30%. Dabei handelt es sich überraschenderweise nicht um das erwartete **9**, sondern um das Tetrahydrooctaphyrin-(2.1.0.1.2.1.0.1)^[12] **14** (formales Dimer von **9**), das aus einer Kondensation von je zwei Molekülen **12** und **13** hervorgegangen ist (siehe Schema 2).

Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , 217 K) von **14** wurde zunächst im Sinne des Vorliegens von Dihydrocorphyen **9** interpretiert, denn es zeigt ein Absorptionsmuster, das mit chiralem, konformativ starrem und C_2 -Symmetrie aufweisendem **9**

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **11**, **14**, **15** und **19**. ¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75.5 MHz; IR: CsI; UV/Vis: CH_2Cl_2 .

11: Schmp. 194 °C (Ethylacetat); ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 8.82 (br. s; NH), 7.37, 5.29, 2.73, 2.52, 1.15, 1.11; ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 160.21, 136.04, 133.12, 132.55, 128.58, 128.27, 118.95, 114.28, 85.09, 66.03, 18.19, 18.03, 15.71, 15.63; IR: $\tilde{\nu}$ = 3298, 2974, 2933, 1659, 1501, 1462, 1445, 1280, 1180, 1134, 1100, 1017, 960, 907, 780, 740 cm^{-1} ; UV/Vis: λ_{max} (ϵ) = 258 (13700 sh), 264 (14000), 318 (24600 sh), 332 (30400 sh), 344 (35900), 350 (33400 sh), 369 nm (30800); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 536 (60) [M^+].

14: Zers. > 240 °C (Dichlormethan/Hexan); ¹H-NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = 6.57 (s, 4H; H-9,20,29,40), 2.92 (AA'BB'-System, Zentrum, 8H; H-14,15,34,35), 2.66 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-2a,2a',7a,7a',22a,22a',27a,27a'), 2.39 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-11a,11a',18a,18a',31a,31a',38a,38a'), 1.95 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-12a,12a',17a,17a',32a,32a',37a,37a'), 1.21 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-2b,7b,22b,27b), 1.17 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-3b,6b,23b,26b), 1.07 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-11b,18b,31b,38b), 0.68 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-12b,17b,32b,37b), NH nicht detektiert; ¹H-NMR (CDCl_3 , 217 K): δ = 11.8 (br. s, 4H; NH), 6.6 (s, 4H; H-9,20,29,40), 2.9 (AA'BB'-System, 8H; H-14,15,34,35), 2.7 (br., 8H; H-2a,7a,22a,27a), 2.6 (br., 8H; H-3a,6a,23a,26a), 2.4 (br., 8H; H-11a,18a,31a,38a), 1.9 (br., 8H; H-12a,17a,32a,37a), 1.21 (br. t, 12H; H-2b,7b,22b,27b), 1.17 (br. t, 12H; H-3b,6b,23b,26b), 1.07 (br. t, 12H; H-11b,18b,31b,38b), 0.68 (br. t, 12H; H-12b,17b,32b,37b); ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 168.99, 145.01, 143.14, 135.70, 134.74, 133.05, 131.39, 125.72, 113.72, 26.17, 18.51, 17.93, 17.78, 17.57, 17.26, 17.15, 15.47, 14.88; IR: $\tilde{\nu}$ = 3274, 2964, 2930, 2869, 1617, 1463, 1408, 1263, 1201, 1139, 1108, 1058, 1009, 945, 682 cm^{-1} ; UV/Vis: λ_{max} (ϵ) = 257 (28000), 397 (65300), 432 (62800), 567 nm (33000); MS (FAB): m/z (%): 1074 (70) [($M+2H$)⁺], 1073 (100) [($M+H$)⁺], 1072 (62) [M^+].

15: Zers. > 310 °C (Dichlormethan/Hexan); ¹H-NMR (CDCl_3 , 298 K): δ = 7.19 (s, 4H; H-14,15,34,35), 6.60 (s, 4H; H-9,20,29,40), 2.68 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-2a,2a',7a,7a',22a,22a',27a,27a'), 2.66 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-3a,3a',6a,6a',23a,23a',26a,26a'), 2.51 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-11a,11a',18a,18a',31a,31a',38a,38a'), 2.22 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-12a,12a',17a,17a',32a,32a',37a,37a'), 1.24 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-2b,7b,22b,27b), 1.18 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-3b,6b,23b,26b), 1.14 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-11b,18b,31b,38b), 0.87 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-12b,17b,32b,37b), NH nicht detektiert; ¹H-NMR (CDCl_3 , 217 K): δ = 12.7 (br. s, 4H; NH), 7.19 (s, 4H; H-14,15,34,35), 6.60 (s, 4H; H-9,20,29,40), 2.7 (br., 8H; H-2a,7a,22a,27a), 2.6 (br., 8H; H-3a,6a,23a,26a), 2.5 (br., 8H; H-11a,18a,31a,38a), 2.2 (br., 8H; H-12a,17a,32a,37a), 1.24 (br. t, 12H; H-2b,7b,22b,27b), 1.18 (br. t, 12H; H-3b,6b,23b,26b), 1.14 (br. t, 12H; H-11b,18b,31b,38b), 0.87 (br. t, 12H; H-12b,17b,32b,37b); ¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 150.80, 147.36, 141.57, 140.76, 139.99, 139.76, 134.04, 130.19, 121.39, 113.72, 18.76, 18.09, 17.74, 17.25, 17.20, 17.10, 16.23, 15.58; IR: $\tilde{\nu}$ = 3289, 2963, 2930, 2870, 1591, 1465, 1375, 1261, 1216, 1190, 1110, 1057, 1010, 950, 867 cm^{-1} ; UV/Vis: λ_{max} (ϵ) = 276 (27800), 322 (34800), 410 (29400), 591 nm (54000); MS (FAB): m/z (%): 1070 (70) [($M+2H$)⁺], 1069 (100) [($M+H$)⁺], 1068 (60) [M^+].

19: Zers. 275 °C (Dichlormethan/Hexan); ¹H-NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): δ = 12.1 (br. s, 4H; NH), 6.42 (s, 2H; H-5,24), 5.88 (s, 4H; H-10,19,29,38), 2.78 (ABX₃-System, A-Teil, 4H; H-13a,16a,32a,35a), 2.52 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-3a,3a',7a,7a',22a,22a',26a,26a'), 2.49 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-2a,2a',8a,8a',21a,21a',27a,27a'), 1.86 (ABX₃-System, AB-Teil, 8H; H-12a,12a',17a,17a',31a,31a',36a,36a'), 1.41 (ABX₃-System, B-Teil, 4H; H-13a',16a',32a',35a'), 1.22 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-3b,7b,22b,26b), 1.18 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-2b,8b,21b,27b), 0.96 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-12b,17b,31b,36b), 0.80 (ABX₃-System, X₃-Teil, 12H; H-13b,16b,32b,35b); ¹³C-NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): δ = 149.47, 148.57, 148.57, 148.30, 139.77, 139.30, 139.16, 136.65, 101.96, 98.56, 18.34, 18.21, 18.10, 17.71, 17.02, 16.86, 16.67, 15.35; IR: $\tilde{\nu}$ = 3278, 2963, 2931, 2869, 1597, 1464, 1372, 1340, 1313, 1227, 1144, 1115, 826, 734, 669; UV/Vis: λ_{max} (ϵ) = 278 (30300), 291 (30700), 354 (52900), 378 (85200), 486 (15800), 503 (16600), 609 (40300), 656 (175900), 770 (23300), 899 nm (58300); MS (FAB): m/z (%): 1043 (100) [($M+H$)⁺].

bestens vereinbar ist. Folgende Signale werden beobachtet: ein Singulett (*meso*-Protonen), ein AA'BB'-System (CH₂CH₂-Protonen), vier ABX₃-Systeme (Ethylgruppen mit jeweils diastereotopen CH₂-Protonen) und ein breites Singulett (NH-Protonen). Bei Temperaturerhöhung (gemessen in [D₈]Toluol bis 378 K) ist die einzige signifikante Änderung des Spektrums eine Verbreiterung des NH-Signals, bis dieses sich dem Nachweis entzieht. Komplementär zum ¹H-NMR-Spektrum treten im ¹³C-NMR-Spektrum 18 Signale auf. Eine Uminterpretation der NMR-Spektren gemäß Struktur **14**, notwendig geworden aufgrund der im FAB Massenspektrum (FAB=Fast Atom Bombardment) angezeigten doppelten Molekülmasse der Verbindung (*m/z* 1072, 62%), ist unproblematisch, wenn man annimmt, daß **14** – wie für das Folgeprodukt **15** durch strukturelle Untersuchungen bewiesen – in einer 8er-Konformation vorliegt. Chiralität und C₂-Symmetrieachse entsprechend dem hypothetischen **9** bleiben hierbei gewahrt. Angesichts der bis auf die Verbreiterung des NH-Signals geringen Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren, insbesondere der Erhaltung der Diastereotopie der Ethyl-CH₂-Protonen, muß es sich auch bei **14** um ein relativ rigides Molekül handeln.

Versuche, **14** mit DDQ zu oxidieren, führten zu keinem definierten Produkt, doch stellte sich heraus, daß die Verbindung beim Erhitzen parallel zur Zersetzung einer Dehydrierung zum vollkonjugierten Octaphyrin **15** unterliegt. Praktisch ohne Nebenreaktionen erfolgte die thermische Dehydrierung von **14** mit 10% Palladium auf Kohle in siedendem Toluol (48 h). Chromatographische Filtration des Dehydrierungsprodukts an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II–III) mit Toluol/Hexan (1:1) und dessen anschließende Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan (1:1) lieferte **15** in goldglänzenden dünnen Blättchen (in Lösung tiefblau); Zersetzung oberhalb 310 °C; Ausb. 85%.

Der Übergang von **14** zu **15** wirkt sich im ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃, 217 K) im wesentlichen nur darin aus, daß an die Stelle des ursprünglichen AA'BB'-Systems der CH₂CH₂-Protonen ein im olefinischen Bereich liegendes Singulett ($\delta = 7.19$) der vier Protonen der beiden (*E*)-Doppelbindungen^[13] getreten ist. Dem Octaphyrin **15** muß somit ebenfalls eine schleifenförmige Konformation zukommen. Besondere elektronische Effekte in **15**, die als Folge der Bildung eines cyclisch konjugierten π -Systems [Aromatizität ausschließender Hauptkonjugationsweg mit 36 (4*n*) π -Elektronen] angesehen werden könnten, sind nicht erkennbar. Gegen eine porphyrinoide π -Elektronenstruktur von **15** spricht nicht zuletzt das UV/Vis-Spektrum. Die selbst im Hochtemperatur-¹H-NMR-Spektrum (378 K) von **15** noch feststellbare ausgeprägte Diastereotopie der Ethyl-CH₂-Protonen, die eine Inversionsbarriere der Schleife von mindestens 20 kcal mol⁻¹ impliziert, läßt eine Trennung von **15** in stabile Enantiomere denkbar erscheinen (gleiches gilt für den Vorläufer **14**).

Das Octaphyrin **15** lieferte mit 10%iger Salzsäure in Dichlormethan ein Tetrakishydrochlorid, das von geringen Mengen des Bishydrochlorids **15a** begleitet war, während mit Perchlorsäure einheitliches Tetrakishydroperchlorat **15b** entstand. Anders als die freie Base **15** erwiesen sich deren Salze **15a** und **15b** der Röntgenstrukturanalyse zugänglich (Abb. 2)^[14]. Obgleich beide Analysen noch der Verfeinerung bedürfen, geht aus den bisherigen Strukturbefunden bereits eindeutig hervor, daß der zweifach protonierte Makrocyclus **15** (mit Chlorid als Gegenion) eine 8er-Schleife mit angenäherter D₂-Symmetrie bildet. Beim Übergang zu tetraprotoniertem **15** bleibt der Konformationstypus erhalten, doch bewirkt hier der Einbau der Gegenionen, daß das Ringgerüst eine auffällige akkordartige Dehnung erfährt. Der Frage, ob **14** und **15** Zweikernkomplexe bilden können, wird derzeit nachgegangen.

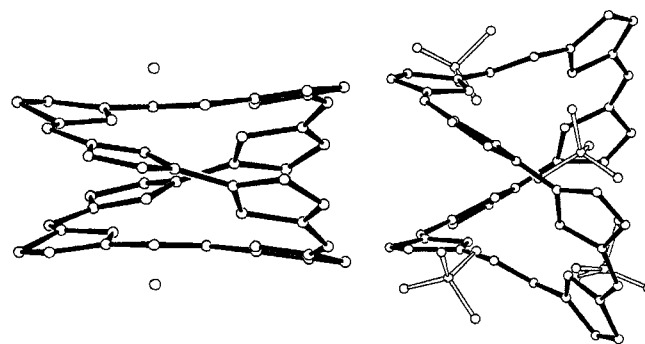
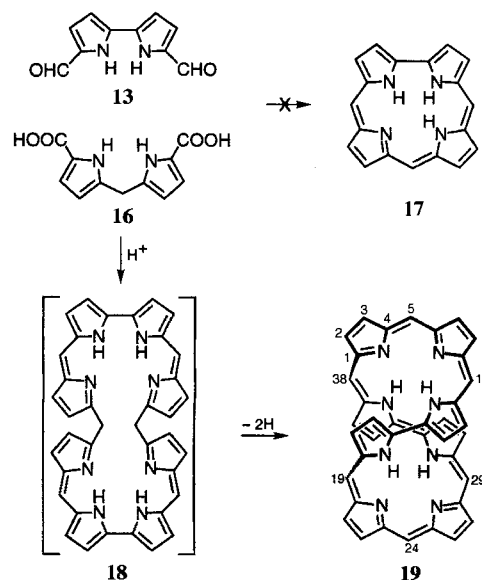


Abb. 2. Strukturen des Bishydrochlorids **15a** und Tetrakishydroperchlorats **15b** von **15** im Kristall (jeweils Seitenansicht; links: **15a**, rechts: **15b**; Alkylsubstituenten aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Die Mutmaßung, daß **14** und **15** eine ganze Klasse von octapyrrolischen Makrocyclen mit 8er-Konformation repräsentieren könnten, gab Anlaß, im Syntheschema von **14** die Dipyrrolethan- zunächst durch die Dipyrrylmethandicarbonsäure **16** zu ersetzen. Von der MacDonald-Kondensation von **13** mit **16** hatten wir uns ursprünglich einen verbesserten Zugang zu Corrolen **17**^[15] versprochen. Tatsächlich gewann bei der wie folgt durchgeführten Kondensation die Bildung des octapyrrolischen gegenüber der des tetrapyrrolischen Makrocyclus völlig die Oberhand: 300 mg (1 mmol) Dialdehyd **13** und 346 mg (1 mmol) Dicarbonsäure **16**, gelöst in 250 mL THF, wurden bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise in eine Mischung von 400 mL Methanol und 20 mL 70%iger Perchlorsäure eingetragen. Danach ließ man die Reaktionsmischung 30 min stehen, versetzte mit konz. wäßriger Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion und arbeitete das in Diethylether aufgenommene Produkt konventionell auf. Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II–III) mit Hexan/Toluol (2:1) lieferte eine einheitliche grüne Fraktion, aus der nach Entfernung des Lösungsmittels und Kristallisation des Rückstands aus Dichlormethan/Hexan (1:1) der Makrocyclus **19**, ein Octaphyrin(1.1.1.0.1.1.1.0), in metallisch glänzenden rotgoldenen Kuben erhalten wurde; Zersetzung oberhalb 275 °C; Ausb. 72 mg (10%) (siehe Schema 3).



Schema 3. Synthese des octapyrrolischen Makrocyclus **19**. Die 3,4-Diethylsubstituenten der Pyrrolringe wurden weggelassen.

Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K, Thio-phenol als Radikalfänger) von **19**, bestehend aus zwei Singulets (*meso*-Protonen), vier ABX_3 -Systemen (Ethylgruppen mit diastereotopen CH_2 -Protonen) und einem weiteren Singulett (NH-Protonen), zeigt, daß man es auch hier mit einem chiralen Molekül mit D_2 -Symmetrie zu tun hat. Der Lage der Signale der *meso*-Protonen bei relativ hohem Feld ($\delta = 5.88$ und 6.42) nach zu schließen, ist **19** nicht aromatisch, obwohl die Verbindung einen 34π -Hauptkonjugationsweg aufweist. Was die NH-Tautomerie in **19** betrifft, so geht aus einem inversen ^1H - ^{13}C -Long-range-Experiment hervor, daß gemäß Formelbild das Tautomer mit den NH-Protonen an den beiden Bipyrroleinheiten weit überwiegt. Ähnlich **14** und **15** ist auch **19** ein Molekül mit stark eingeschränkter konformativer Beweglichkeit, die möglicherweise eine Racematspaltung zuläßt, denn die Diastereotopie der Ethyl- CH_2 -Protonen bleibt über einen weiten Temperaturbereich (193 bis 378 K) erhalten.

Die Röntgenstrukturanalyse von **19**^[14] als freie Base (Abb. 3) erlaubt es zwar noch nicht, die Strukturparameter mit der für Aussagen zu den Bindungsverhältnissen nötigen Genauigkeit anzugeben, macht jedoch schon auf eindrucksvolle Weise sichtbar, daß die schleifenförmige Konformation des Moleküls auch für den kristallinen Zustand zutrifft.

Die Bildung des "Dehydrierungsprodukts" **19** bei der MacDonald-Kondensation von **13** mit **16** ist insofern überraschend, als man erwartet hätte, daß das vollständig konjugierte Tautomer von **18**, das insgesamt sechs Iminowasserstoffatome enthält, das Endprodukt der Reaktion darstellt. Da Aromatisierung – zumindest dem ^1H -NMR-Spektrum zufolge – als treibende Kraft der leichten Umwandlung von **18** in **19** offensichtlich ausscheidet, ist die Bereitschaft von **18** (oder seinem Tautomer)

zur Dehydrierung wahrscheinlich auf die Reduzierung konformativer Spannung zurückzuführen.

Die Synthese der 8er-Octaphyrine **14**, **15** und **19**, für die in der Gewinnung des zehn Pyrrolringe enthaltenden blauviolettten Pigments Turcasarin von J. L. Sessler et al.^[16] ein Präzedenzfall besteht, ist geeignet, der Erforschung polypyrrolischer Makrocyclen – potentiell vielseitige Komplexbildner (Zweikernkomplexe und andere Wirt-Gast-Strukturen) – Auftrieb zu geben^[17]. Ungeachtet dieser Entwicklung bleibt (*E*)-Corrphyen **10** ein verlockendes Synthesziel, da es in Kombination mit seinem (*Z*)-Isomer einmal mehr die enge Verflechtung von Porphyrin- und Annulenchemie verdeutlicht: Das Isomerenpaar (*Z*)- und (*E*)-Corrphyen ist aller Wahrscheinlichkeit nach ähnlich dem be-

kannten Isomerenpaar *syn*- und *anti*-Bismethano[14]annulen^[18] ein Musterbeispiel für geometriebedingten Aromatizitätsverlust in einem cyclisch-konjugierten $(4n+2)\pi$ -Elektronensystem.

Eingegangen am 20. März 1995 [Z 7813]

Stichworte: Makrocyclen · Octapyrrole · Porphyrinoide

- [1] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557; *ibid.* **1993**, *65*, 143; E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukauloo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600.
- [2] Eine erste Übersicht über Porphyrin-Isomere einschließlich der vor kurzem bekannt gewordenen "invertierten Porphyrine" (H. Furata, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767; P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachelwicz, T. Glowiak, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779) findet sich bei: J. L. Sessler, *ibid.* **1994**, *106*, 1410 bzw. **1994**, *33*, 1348. Zu den invertierten Porphyrinen siehe auch: A. Ghosh, *ibid.* **1995**, *107*, 1117 bzw. **1995**, *34*, 1028.
- [3] J. Waluk und J. Michl diskutierten die Porphyrin-Isomere **2–8** in einer Studie zum magnetischen Circular Dichroismus von Porphyrin-Analoga: *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2729.
- [4] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5612.
- [5] Die relativen Energien der NH-Tautomere von **1–4** betragen nach theoretischen Berechnungen (verschiedene Methoden) bis zu 7 kcal mol^{-1} . Über die NH-Tautomere von **1** berichteten jüngst ausführlich: J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2855; A. Ghosh, *J. Almlöf, J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1073.
- [6] H. J. Callot, A. Rohrer, T. Tschamber, B. Metz, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 155; E. Vogel, M. Bröring, J. Lex, J. L. Sessler, siehe Lit. [11] in Lit. [7a].
- [7] a) J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2308; b) M. A. Aukauloo, R. Guillard, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1205. Die Kenntnis der Eigenschaften des octapyrrolischen Makrocyclus **15** ermöglichte den Nachweis, daß **15** in sehr geringen Mengen ($< 1\%$) auch bei der Octaethylcorrphyen-Synthese entsteht (Versuche in Zusammenarbeit mit S. Pracht).
- [8] Ein völlig anderes Bild von **10** (ebenfalls *trans*-NH-Tautomer) ergeben jedoch nachträglich durchgeführte Berechnungen nach der BLYP/6-31G**//3-21G-Methode. In diesem Falle resultiert eine schalenförmig gewölbte Struktur des Moleküls, bei der die (*E*)-konfigurierte Doppelbindung der CHCH-Brücke nur wenig aus der mittleren Ebene der beiden benachbarten Pyrrol-Einheiten herausgedreht ist. Im Vergleich zum (*Z*)-Corrphyen **4** errechnet sich hier sogar eine Energieerhöhung um $16.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [9] J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1537; F. V. Acholla, K. B. Mertes, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3269; F. V. Acholla, F. Takusagawa, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6902; H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, S. Moss, C. O. Rodriguez de Barbarin, G. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 693.
- [10] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384.
- [11] Die Synthese des Dibenzylesters **11** erfolgte in Anlehnung an die des Bis(3,4-diethyl-5-formyl-2-pyrrolyl)ethins: N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1385; D. O. Mártire, N. Jux, P. F. Aramendia, R. M. Negri, J. Lex, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9969.
- [12] Die Bezeichnung erfolgte in Anlehnung an die Franck'sche Porphyrin-Nomenklatur; siehe: M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100.
- [13] Die (*E*)-Konfiguration der Doppelbindungen ergibt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum (^{13}C -Satelliten): Der für die $^3J(\text{H}-14, \text{H}-15)$ -Kopplung berechnete Wert von 15.3 Hz liegt in dem für eine olefinische *trans*-Kopplung typischen Bereich.
- [14] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome bislang nicht berücksichtigt); $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturbestimmung MolEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). Gerechnet auf Computern des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB21 2EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. – Vorläufige Kristallstrukturdaten von **15a**: $\text{C}_{72}\text{H}_{94}\text{N}_8\text{Cl}_2$, Kristalle aus Aceton; monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 14.065(3)$, $b = 26.425(8)$, $c = 19.783(5) \text{ \AA}$, $\beta = 100.60(2)^\circ$,

- $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.050 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 1.33 \text{ cm}^{-1}$; 4229 gemessene Reflexe; 1251 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 22^\circ$; $R1 = 0.12$, $wR2 = 0.25$. Vorläufige Kristallstrukturdaten von **15b**: $\text{C}_{72}\text{H}_{96}\text{N}_8\text{Cl}_4\text{O}_{16}$, Kristalle aus Dichlormethan/Hexan (1:1); monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 28.004(8)$, $b = 10.138(4)$, $c = 28.014(9) \text{ \AA}$, $\beta = 104.57(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 2.22 \text{ cm}^{-1}$; 6975 gemessene Reflexe; 2209 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 21^\circ$; $R1 = 0.13$, $wR2 = 0.24$. Vorläufige Kristallstrukturdaten von **19**: $\text{C}_{70}\text{H}_{90}\text{N}_8$, Kristalle aus Dichlormethan/Hexan (1:1); triklin, Raumgruppe PT , $a = 13.258(3)$, $b = 14.410(3)$, $c = 19.150(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.15(2)$, $\beta = 84.97(2)$, $\gamma = 66.67(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.114 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.65 \text{ cm}^{-1}$; 4487 gemessene Reflexe; 2525 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 20^\circ$; $R1 = 0.070$, $wR2 = 0.153$.
- [15] Die Kondensation von 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyrrrolen mit 5,5'-Dicarboxy-2,2'-dipyrrylmethanen wird bezüglich der Bildung von Corrolen zwar als erfolglos beschrieben (M. Conlon, A. W. Johnson, W. R. Overend, D. Rajapaksa, C. M. Elson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1973**, 2281, doch schien es uns aus verschiedenen Gründen angezeigt, sich der Reaktion erneut zuzuwenden.
- [16] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1509. Für das decapyrrolische Turcasarin wird aufgrund der Röntgenstrukturanalyse seines Tetrakishydrochlorids eine 8 π -Konformation angenommen.
- [17] Auf dem Gebiet der Helicene und Cyclophane sind Moleküle mit 8 π -Topologie bereits bekannt; siehe B. Thulin, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1976**, 30, 688; R. Schenk, K. Müllen, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7367.
- [18] E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 564.

Octaphyrin-(1.0.1.0.1.0.1.0)

Martin Bröring, Jörg Jendry, Lars Zander, Hans Schmickler, Johann Lex, Yun-Dong Wu*, Maja Nendel, Jiangang Chen, Dietmar A. Plattner, Kendall N. Houk* und Emanuel Vogel*

Professor Wolfgang R. Roth zum 65. Geburtstag gewidmet

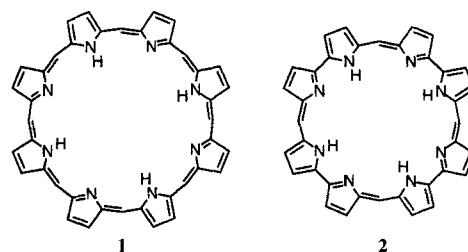
Polypyrrolische Makrocyclen mit acht oder mehr Pyrrolringen sind unter anderem als potentielle Liganden für zweikernige Komplexe^[1] von aktuellem Interesse. Nachdem der erste Repräsentant derartiger Makrocyclen, das zehn Pyrrolringe enthaltende Turcasarin, erst kürzlich von J. L. Sessler et al.^[2] im Zuge von Arbeiten über „expandierte Porphyrine“^[3, 4] beschrieben worden war, stellten wir beim Versuch der – bislang nicht realisierten – Synthese des Porphyrin-Isomers (*E*)-Corrphyen^[5] fest, daß Cyclooctapyrrole unterschiedlichen Strukturtyps bei der säurekatalysierten Kondensation von dipyrrolischen Bausteinen eine zum Teil relativ hohe Bildungstendenz aufweisen. Wie es scheint, hat die Bildung von Cyclooctapyrrolen stets dann eine Chance, wenn der Ringschluß zu den entsprechenden Cyclotetrapyrrolen konformativ oder mechanistisch erschwert ist. Die bisher bekannten Cyclooctapyrrole haben das gemeinsame geometrische Merkmal, daß sie in chiralen 8 π -Konformationen vorliegen, die wegen ihrer eingeschränkten Beweglichkeit möglicherweise in Enantiomere getrennt werden können^[6].

[*] Prof. Dr. E. Vogel, M. Bröring, J. Jendry, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. +221/470-5102

Prof. Dr. Y.-D. Wu
Department of Chemistry
The Hong Kong University of Science & Technology
Clear Water Bay, Kowloon (Hong Kong)
Telefax: Int. +2358-1594

Prof. Dr. K. N. Houk, M. Nendel, J. Chen, D. A. Plattner
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. +310/206-1843

Bei Auslotung der strukturellen Variabilität octapyrrolischer Makrocyclen mit dieser Vorzugskonformation anhand von Molekülmodellen stößt man geradezu zwangsläufig auf die in planarer Darstellung hochsymmetrischen Verbindungen **1** und **2**, das Octaphyrin-(1.1.1.1.1.1.1.1) bzw. das Octaphyrin-(1.0.1.0.1.0.1.0)^[7],



als mögliche Kandidaten. Während **1** formal ein Homologes des Porphyrins^[8] ist, mit diesem hinsichtlich der π -Elektronenstruktur aber nicht konform geht^[9], handelt es sich bei **2** um einen Makrocyclen, der sich von Porphyrin durch Austausch der vier Pyrrolringe durch vier Bipyrrrol-Einheiten ableitet. Anders als **1**, dessen Synthese nach wie vor eine Herausforderung bedeutet, konnte **2** jetzt auf zwei Wegen hergestellt werden.

Der konzeptionell einfachste Zugang zu Octaphyrinen-(1.0.1.0.1.0.1.0), die der Rothmund'schen Synthese^[10] von tetra-meso-substituierten Porphyrinen nachempfundene Kondensation eines tetraalkylsubstituierten (freie α, α' -Positionen) Bipyrrrols mit aromatischen Aldehyden unter aciden, oxidierenden Bedingungen, wurde bereits vor einigen Jahren von Sessler et al.^[11] ins Auge gefaßt. Wider Erwarten ergab diese Reaktion jedoch nicht das cyclische Tetrakondensationsprodukt, sondern lieferte mit sehr guter Ausbeute das hexapyrrolische „expandierte Porphyrin“ Rosarin [Hexaphyrin-(1.0.1.0.1.0)], das mit wäßriger Salzsäure sehr leicht ein Trishydrochlorid bildet und als solches strukturell charakterisiert wurde. Die Verfügbarkeit des linearen Tetrapyrrols **3** und des daraus durch

