



## Zur Moleküldynamik isomerer antiaromatischer [28]Tetraoxaporphyrinogene (6.0.6.0) - isomere [26]Tetraoxaporphyrin(6.0.6.0)dikationen

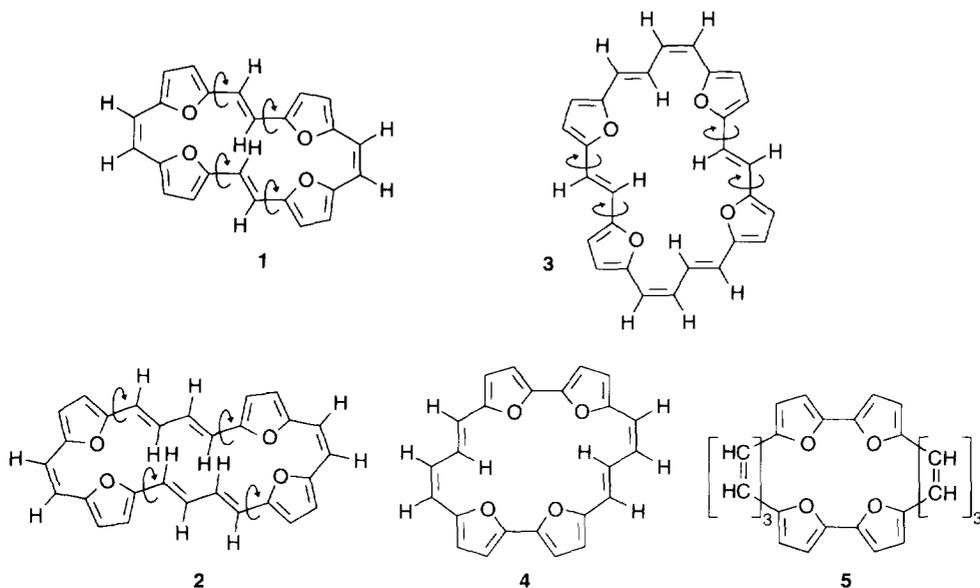
G. Märkl\*, Th. Knott, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg, Germany

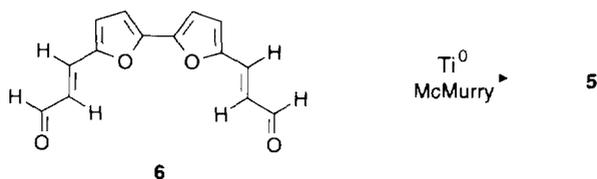
**Abstract:** [24]Tetraoxaporphyrinogen(2.2.2.2) **1** as well as the [28]tetraoxaporphyrinogens **2** and **3** are highly dynamic molecules by rotation of the *trans*-ethene and the *trans,trans*-diene bridges around the  $\sigma$ -bonds, but the [24]tetraoxaporphyrinogen(4.0.4.0) **4** has no dynamic properties. We describe here the synthesis of the [28]tetraoxaporphyrinogen(6.0.6.0) **5**. Neither the isomer *E,Z,E,E,Z,E-5a* nor *Z,E,E,Z,E,E-5b* are (obviously due to the steric reasons) dynamic molecules. The porphyrinogens **5a** as well as **5b** are static molecules at any temperatures and as result of their geometry, which is close to planarity, they have clearly antiaromatic, paratropic character. Both isomers can be oxidized to give the corresponding aromatic, diatropic [26]tetraoxaporphyrin(6.0.6.0)dications **16a** and **16b**. Quantum mechanical calculations (AM1) are presented.

Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd

Das [24]Tetraoxaporphyrinogen(2.2.2.2) (**1**)<sup>1</sup> zeichnet sich durch eine neue Form von Moleküldynamik aus. Die *trans*-ständigen Doppelbindungen rotieren - wahrscheinlich synchron - um die benachbarten  $\sigma$ -Bindungen. Diese Rotation ist erst bei -60 °C eingefroren, unterhalb dieser Temperatur liegt **1** als ein durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegtes antiaromatisches 24 $\pi$ -System vor. Um diese Rotation von *trans*-Doppelbindungen in makrocyclischen Systemen als allgemeines Prinzip zu etablieren, haben wir die [28]Tetraoxaporphyrinogene(4.2.4.2) (**2**) und (**3**) synthetisiert und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch festgestellt, daß das *Z,E,E,Z,E,E*-[28]Tetraoxaporphyrinogen(4.2.4.2) (**2**) bis -60 °C um die *trans,trans*-Dienbrücken rotiert, während das isomere *E,E,Z,E,E,Z-3* bis -60 °C um die *trans*-Doppelbindungen rotiert.<sup>2</sup> Da das zu **1** isomere [24]Tetraoxaporphyrinogen(4.0.4.0) (**4**)<sup>3</sup> keine Hinweise auf dynamische Eigenschaften zeigt (die Rotation der *trans,cis*-Dienbrücken ist wohl aus sterischen Gründen und der daraus resultierenden Ringspannung nicht möglich), haben wir nunmehr das zu **2** und **3** isomere [28]Tetraoxaporphyrinogen(6.0.6.0) (**5**) synthetisiert, um seine Moleküldynamik zu untersuchen.

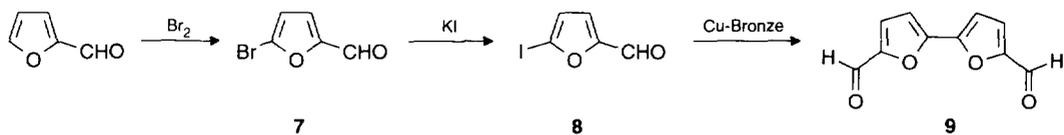


Die Strategie zur Synthese von **5** ist die McMurry-Reaktion von (*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propenal] (**6**).

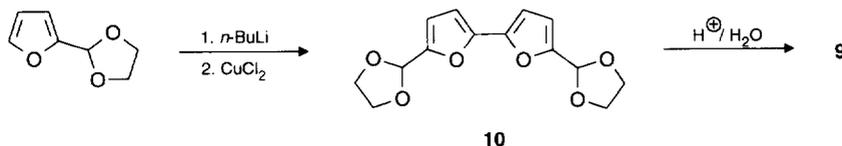


### Synthese von (*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propenal] (**6**)

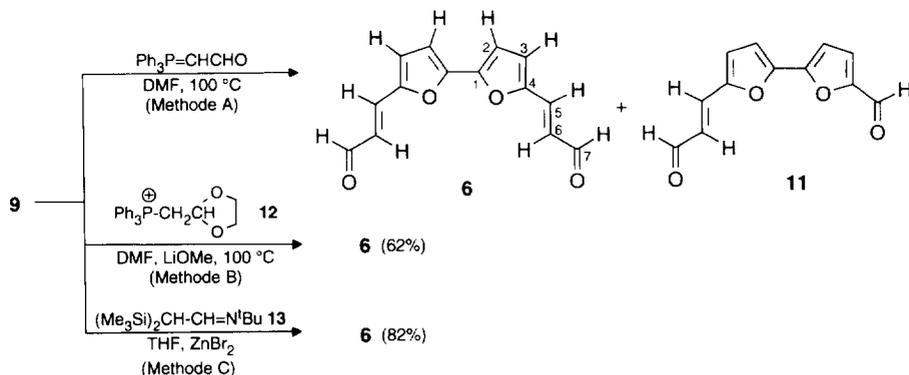
Die Synthese von **6** nimmt ihren Ausgang vom 5-Bromfurfural (**7**)<sup>4</sup>, das mit KI in Eisessig in einer Finkelstein-Reaktion in 5-Iodfurfural **8** überführt wird. Die Ullmann-Kupplung **6** von **8** zu 5,5'-Diformyl-2,2'-difuran (**9**) gelingt nach R. Grigg *et al.*<sup>7</sup> mit aktivierter Cu-Bronze in 44-proz. Ausbeute; wegen seiner Schwerlöslichkeit kann **9** aus der Reaktionsmischung nur durch Sublimation bei 190 °C/ 0.01 Torr abgetrennt werden.



Eine elegante, einfache Alternative zu dieser Synthese ist die oxidative Kupplung des metallierten 2-(2-Furanyl)-1,3-dioxolans mit  $\text{CuCl}_2$  nach Th. Kauffmann<sup>8</sup> zu **10** und anschließende Hydrolyse des Dioxolans zum Dialdehyd **9**.



Der Versuch der zweifachen Vinylogisierung von **9** zu **6** durch Wittig-Reaktion mit Triphenylphosphin-formylmethylen<sup>9</sup> in DMF führt auch bei 100 °C (Reaktionszeit 12 h) nur zu einem Gemisch aus **6** und **11**, dessen Trennung nicht möglich ist.



Die Umsetzung des Dialdehyds **9** mit dem aus 1,3-Dioxolan-2-yl-methyl-triphenylphosphoniumbromid (**12**)<sup>10</sup> in abs. DMF mit LiOMe/MeOH erzeugten, nicht mesomeriestabilisierten Ylid, liefert nach hydrolysierender Aufarbeitung in 62proz. Ausb. den Dialdehyd **6**. Als Methode der Wahl erwies sich letztlich die gezielte Aldolkondensation von **9** mit  $\alpha,\alpha$ -Bis(trimethylsilyl)-tert-butylacetaldimin/ $\text{ZnBr}_2$ .<sup>11</sup> Der *E,E*-Dialdehyd **6** wird isomerenrein in 82proz. Ausb. erhalten.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$ ) bestätigt mit einer Kopplungskonstante von  $^3J(\text{H-5,H-6}) = 15.6$  Hz die *trans,trans*-Konfiguration von **6**.

### McMurry-Reaktion des Dialdehyds **6** zum [28]Tetraoxaporphyrinogen(6.0.6.0) (**5**)

Das McMurry-Reagens wird durch Umsetzung von frisch dargestelltem  $\text{Zn}/\text{Cu}$ -Paar<sup>12</sup> mit  $\text{TiCl}_4$  in siedendem Tetrahydrofuran unter Reinststickstoff dargestellt (Reaktionszeit 1 h). Anschließend wird die Lösung des Dialdehyds **6** in THF bei einer Badtemperatur von 100 -110 °C unter striktem Lichtausschluß und Beachtung des Verdünnungsprinzips mit Hilfe eines Mariott'schen Rohrs innerhalb von 24 h zu der schwarzen Suspension des Ti-Reagens zugetropft ( $v/v \text{ TiCl}_4 / \mathbf{6} \sim 10/1$ ).

Die hydrolysierende Aufarbeitung liefert ein rotes Öl, aus dem durch Chromatographie an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und anschließend an Kieselgel/Ethylacetat/*n*-Hexan (v/v = 1/3) das Porphyrinogen **5** in Form dunkelvioletter Kristalle, Schmp. > 300 °C (Zers.) in 7proz. Ausb. erhalten wird. Das Produkt ist in Lösung lichtempfindlich. Die spektroskopischen Daten bestätigen die Bildung von **5**; MS (EI, 70 eV): *m/z* = 420 (*M*<sup>+</sup>, 100%), 210 (*M*<sup>2+</sup>, 28).

Die charakteristischen Banden bei 358 nm und 373 nm (Abb. 1) bestätigen die Bildung des Porphyrinogens, ein Vergleich der  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte mit dem [24]Porphyrinogen(4.0.4.0) **4** und dem [20]Porphyrinogen(2.0.2.0) bestätigt überdies die mit der Aufweitung des konjugierten Systems verbundenen bathochromen Verschiebungen (Tab. 1).

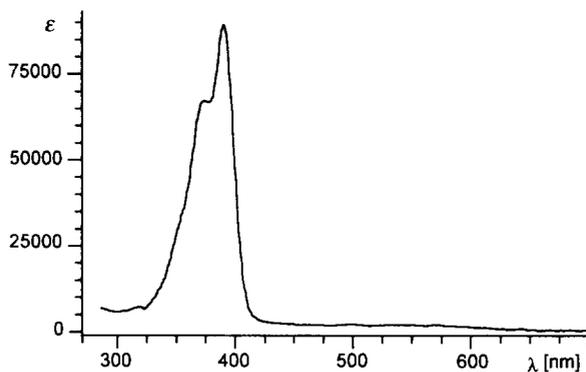
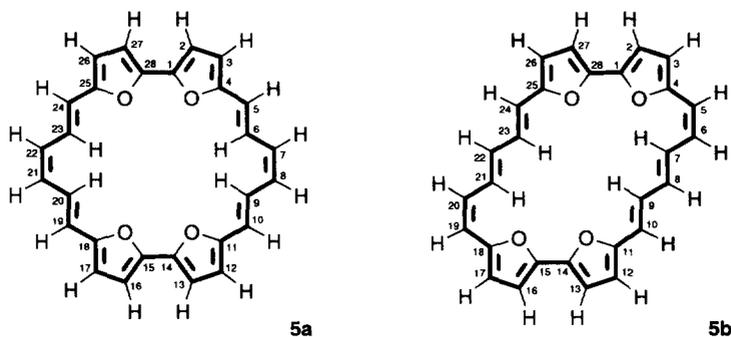


Abb. 1: UV/VIS-Spektrum von **5** (CHCl<sub>3</sub>).

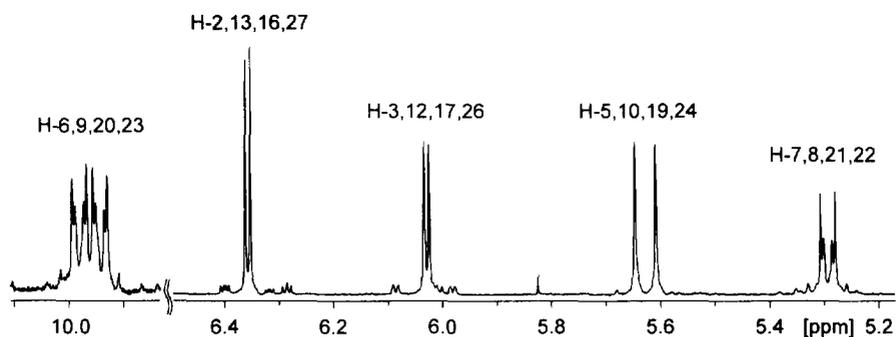
Tabelle 1: UV/VIS-Spektren von [20]TOP(2.0.2.0), **4** und **5**.

Porphyrinogen	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$ [l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
[20] TOP(2.0.2.0) <sup>13</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	303	85000
	307	84000
	317	126000
$\Delta\lambda = 26; 32$ nm		
[24] TOP(4.0.4.0) <b>4</b> <sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	333	72500
	349	88500
$\Delta\lambda = 25; 24$ nm		
[28] TOP(6.0.6.0) <b>5</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	358	69200
	373	88200

Die <sup>1</sup>H-NMR- und die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erlauben eine exakte Zuordnung von **5** zur Konfiguration *E,Z,E,E,Z,E-5a*.



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des antiaromatischen, paratropen Systems (**Abb. 2**) werden 5 Signalgruppen für jeweils 4 Protonen beobachtet.



**Abb. 2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.13 MHz, DMF- $d_7$ /TMS, 21 °C) von **5a**

Durch NOE-Differenzspektroskopie gelingt eine eindeutige Zuordnung aller Protonen. Die inneren Perimeterprotonen werden in dem antiaromatischen System zu tiefem Feld, die äußeren Perimeter- und Furylprotonen zu hohem Feld verschoben (**Tab. 2**).

**Tabelle 2:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.13 MHz, DMF- $d_7$ /TMS, 21 °C) von **5a**

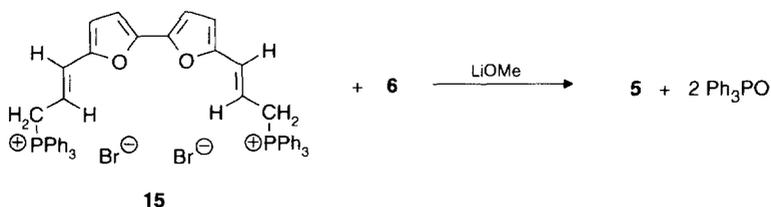
$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstanten		Zahl der Protonen	Zuordnung
		$^3J$ (H,H)	$^4J$ (H,H)		
9.96	ddd	8.4 (H-6, H-7) 15.1 (H-5, H-6)	2.2 (H-6, H-8)	4	H-6, 9, 20, 23
6.36	d	3.6 (H-2, H-3)	-	4	H-2, 13, 16, 27
6.03	d	3.6 (H-3, H-2)	-	4	H-3, 12, 17, 26
5.63	d	15.1 (H-5, H-6)	-	4	H-5, 10, 19, 24
5.29	dd	8.4 (H-7, H-6)	2.2 (H-8, H-6)	4	H-7, 8, 21, 22

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die für das hochsymmetrische [28]Tetraoxaporphyrinogen(6.0.6.0) (**5a**) zu erwartenden 7 Signale, die mit DEPT-Experimenten und einem  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Korrelationspektrum eindeutig zugeordnet werden können.

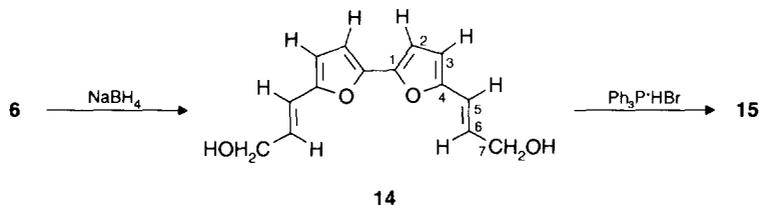
Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (DMF) im Bereich von  $+120\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  brachte, wie erwartet, keinen Befund. Eine Rotation der *trans,cis,trans*-Hexatrienbrücken ist wie beim [24]Tetraoxaporphyrinogen(4.0.4.0) (**4**) aus sterischen Gründen nicht möglich, die Rotation einzelner *trans*-Ethendoppelbindungen in der Hexatrienbrücke wird ebenfalls nicht beobachtet. Eine thermische Verschiebung der *cis*-Doppelbindungen durch *cis/trans*-Isomerisierungen findet ebenfalls nicht statt.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5a** (**Abb. 2**) zeigen schwache Signale die Anwesenheit eines zweiten Isomers **5b** an, das wahrscheinlich die *Z,E,E,Z,E,E*-Konfiguration besitzt (siehe unten).

### [28]Tetraoxaporphyrinogen(6.0.6.0) (**5**) durch Wittig-Reaktion des Dialdehyds **6** mit dem Bis-phosphoniumsalz **15**



Zur Darstellung von (*E,E*)- $\text{P,P}'$ -[[[2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl]di-2-propen-3,1-diyl]bis[triphenylphosphonium]-dibromid (**15**) wird der Dialdehyd **6** zunächst mit Natriumborhydrid in Ethanol/THF (1:3) bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  zu (*E,E*)-3,3'-[[[2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl]bis[2-propen-1-ol]] (**14**) reduziert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt, daß die *trans.trans*-Konfiguration des Dialdehyds **6** in **14** erhalten geblieben ist.



Das Bisphosphoniumsalz **15** ist nach der Methode von E. Reimann<sup>14</sup> durch Umsetzung primärer Alkohole mit Triphenylphosphinhydrobromid in Benzol am Wasserabscheider glatt zugänglich.

Die Bis-Wittig-Reaktion von **6** mit **15** wird unter den Bedingungen des Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzips in der Weise durchgeführt, daß zur Lösung von **6** und **15** in abs. Dimethylformamid die Lösung von Lithiummethanolat in Methanol mit Hilfe eines Mariott'schen Rohres innerhalb von 16 h zugetropfelt wird. Die hydrolisierende Aufarbeitung liefert wiederum ein rotes Öl. Nach der Chromatographie

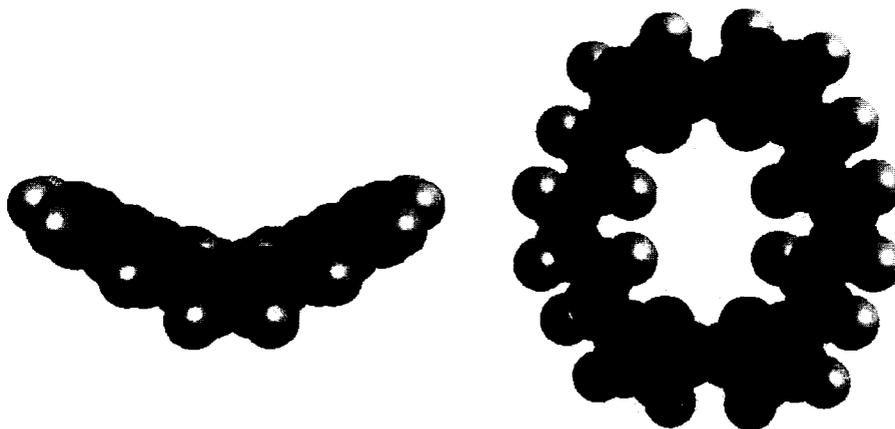
an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Kieselgel/n-Hexan/EE(v/v=3:1) zur Abtrennung von Triphenylphosphinoxid und polymeren Material erhält man dunkelrotviolette Kristalle, deren Massenspektrum die Bildung eines [28]Tetraoxaporphyrinogens(6.0.6.0) (**5**) bestätigt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) beweist, daß fast ausschließlich das schon bei der McMurry-Methode erhaltene *E,Z,E,E,Z,E*-Isomer **5a** vorliegt.

### Quantenmechanische Berechnungen möglicher Geometrien und Standardbildungsenthalpien von **5**

Die quantenmechanischen Berechnungen auf semiempirischen Niveau (AM1)<sup>15</sup> mit dem Programm VAMP 5.01<sup>16</sup> zeigen deutlich (**Abb. 4**), daß das [28]Tetraoxaporphyrinogen(6.0.6.0) (**5a**) mit der *E,Z,E,E,Z,E*-Konfiguration einen flachen Sattel ausbildet. Dieses Isomer besitzt die niedrigste Standardbildungsenthalpie aller für **5** berechneten Strukturen; die übrigen für **5** denkbaren Konfigurationsisomere weichen ebenfalls nur relativ geringfügig von der planaren Geometrie ab (**Abb. 4**). Der berechnete Energieunterschied  $\Delta\Delta H_f^{AM1}$  zum Isomeren **5b** mit der *Z,E,E,Z,E,E*-Konfiguration beträgt nur 0.45 kcal · mol<sup>-1</sup>, ein Umstand, der bei der Oxidation von **5a** zum Dikation **11** Konsequenzen hat (siehe unten). Das energiereichste *all-Z*-konfigurierte Isomer **5e** besitzt eine Twistkonformation.

**Abb. 3** zeigt die auf Grund der semiempirischen Rechnungen ermittelte Geometrie von **5a** im Kalottenmodell. Das Molekül besitzt annähernd die erwartete C<sub>2h</sub>-Symmetrie mit einer leicht wannenförmigen Verzerrung. Für das Durchschwingen der Wanne konnte auf der Energiehyperfläche ein nahezu planarer Übergangszustand mit einer Aktivierungsenthalpie von  $\Delta\Delta H_f^{AM1} = 0.96$  kcal·mol<sup>-1</sup> lokalisiert werden. Die berechneten Absorptionsmaxima von **5a** im UV/VIS-Spektrum (372, 349, 276, 259, 213 nm, AM1-PECI-Rechnung am stationären Punkt) weisen eine überraschend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (**Abb. 1**, **Tab. 1**) auf.



**Abb. 3:** Kalottenmodell von **5a**, Drauf- und Seitenansicht.

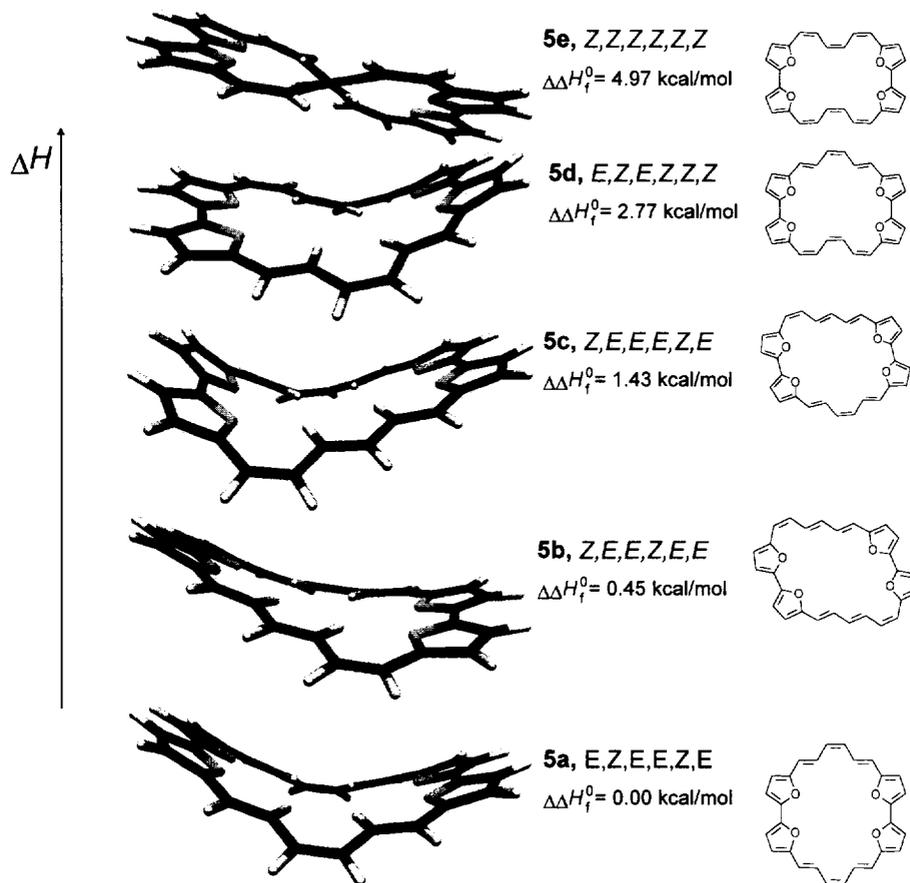
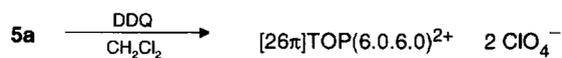


Abb. 4: Semiempirisch berechnete Geometrie der Konfigurationsisomeren **5a** - **5e**.

#### Oxidation von E,Z,E,E,Z-E-[28]Tetraoxaporphyrinogen(6.0.6.0) (**5a**) zum aromatischen Dikation **16**

Die Oxidation von **5a** wurde mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (DDQ) in Methylenchlorid bei 0 °C durchgeführt, das erhaltene schwarze Pulver wird durch Umfällen aus 70proz. Perchlorsäure mit wenig Wasser in das Bis-perchlorat, bräunlich grünes Pulver, Schmp. > 300 °C (Zers.) umgewandelt.



**16**

Das Massenspektrum belegt die Bildung von **16** (MS(FAB):  $m/z = 420$  ( $[M-2\text{ClO}_4]^+$ , 100%).

Das UV/VIS-Spektrum (Abb. 5) mit der intensiven Soret-Bande bei 492 nm und den langwelligen Q-Banden bestätigt die Bildung des [26]Tetraoxaporphyrin(6.0.6.0)-dikations ([26]TOP(6.0.6.0)dikation) (**16**).

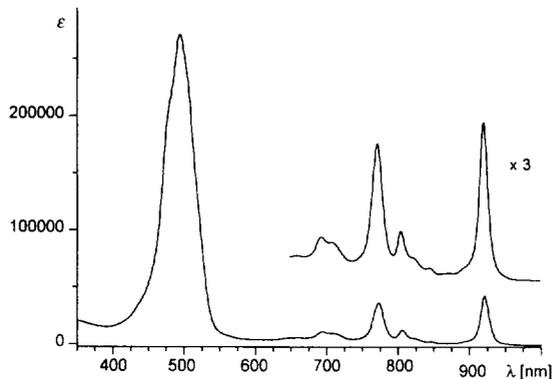


Abb. 5: UV/VIS-Spektrum von **16** (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95%).

Ein Vergleich der Lage der Soret-Banden mit denen der niederen Homologen [18]TOP(2.0.2.0)<sup>2⊕</sup> <sup>13</sup> (**17**) und [22]TOP(4.0.4.0)<sup>2⊕</sup> <sup>3</sup> (**18**) (Tab. 3) zeigt, daß die Erweiterung des Konjugationssystems um zwei CC- $\pi$ -Bindungen eine bathochrome Verschiebung von jeweils etwa 60 nm bewirkt. Die Q-Banden werden ebenfalls deutlich bathochrom verschoben, die Verschiebung der intensivsten langwelligen Q-Bande beim Übergang von **17**  $\rightarrow$  **18** beträgt 166 nm, von **18**  $\rightarrow$  **16** 154 nm.

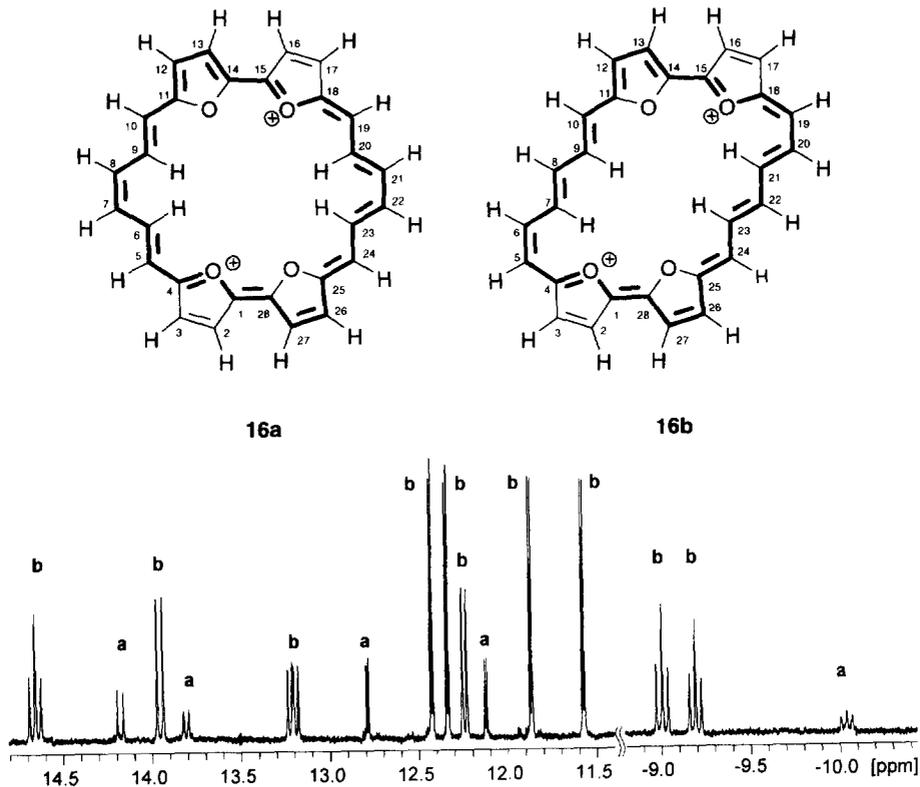
Tabelle 3: UV/VIS-Spektren von **17**, **18**, **16**.

Verbindung	Soret-Bande	Q-Banden
	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	$\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )
<b>17</b> (HClO <sub>4</sub> , 70proz.)	372 sh (340000) 376 (383000)	457 (550) sh, 482 (2900), 512 (5300), 523 (3400) sh, 552 (27900), 567 (6100), 575 (2050), 587 (6550), 599 (45300), 610 (2200) sh, 623 (280) sh
<b>18</b> (HClO <sub>4</sub> , 70proz.)	432 (280000) 440 (266500)	602 (7500), 662 (28500), 684 (11500), 697 (4500), 715 (3500), 750 (5000), 765 (44000)
<b>16</b> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 95proz.)	492 (274000)	645 (7600), 692 (13000), 707 (11500), 771 (38300), 804 (14500), 845 (4500), 919 (44000)

Die Ergebnisse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Abb. 6) sind überraschend. Aus dem *E,Z,E,E,Z,E*-[28]Tetraoxaporphyrinogen(6.0.6.0) (**5a**) entsteht als Hauptprodukt unter *cis/trans*-Isomerisierung von vier CC-Doppelbindungen das *Z,E,E,Z,E,E*-[26]Tetraoxaporphyrin(6.0.6.0)dikation (**16b**) mit C<sub>2h</sub>-Symmetrie, das aus **5a** ohne Änderung der Stereochemie zu erwartende *E,Z,E,E,Z,E*-[26]Tetraoxaporphyrin(6.0.6.0)dikation (**16a**) mit C<sub>2h</sub>-Symmetrie wird nur zu einem geringen Anteil gebildet (Vhn. 4:1).

Die *cis/trans*-Isomerisierung des Porphyrinogens **5a** im Verlaufe der Oxidation mit DDQ zum Dikation **16b** findet möglicherweise auf der Stufe eines intermediär durchlaufenen Radikalkations statt. Die CV-Untersuchungen der Oxidation der Porphyrinogene zu den Dikationen (siehe unten) belegen eindeutig, daß Einelektronenübergänge mit dem Radikalkation als Zwischenstufe stattfinden. Dieses überraschende Ergebnis bestätigt die Aussage der AM1-Rechnung, nach der sich die relativen energetischen Verhältnisse beim

Übergang von **5a** bzw. **5b** zu **16a** bzw. **16b** umkehren (siehe unten). Auf der Stufe der [28]Tetraoxaporphyrinogene(6.0.6.0) (**5**) ist das Isomere *E,Z,E,E,Z,E-5a* gegenüber **5b** thermodynamisch stabiler, auf der Stufe der [26]Tetraoxaporphyrin(6.0.6.0)dikationen (**16**) ist das *Z,E,E,Z,E-E*-Isomere **16b** gegenüber **16a** thermodynamisch stabiler.



**Abb. 6:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400.13 MHz, CF<sub>3</sub>COOD/TMS) von **16a** und **16b**.

Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale zu den isomeren Porphyrinen **16a** und **16b** gelingt mit Hilfe von COSY- und NOE-Differenzspektren eindeutig. In **Tab. 4** sind die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **16a** und **16b** aufgelistet.

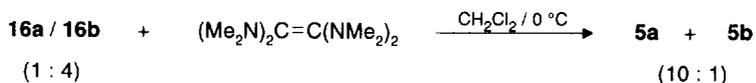
Wie erwartet, erfahren die inneren Perimeterprotonen in den aromatischen, diatropen Systemen Hochfeldverschiebungen zu -9.19, -9.00 ppm bzw. -10.04 ppm, die äußeren Perimeterprotonen werden bis zu 14.66 ppm bzw. 14.18 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die  $\Delta\delta$ -Werte der inneren Perimeterprotonen betragen in **16b** maximal 23.85 ppm, in **16a** 24.22 ppm.

**Tabelle 4:** <sup>1</sup>H-NMR-Daten (400.13 MHz, CF<sub>3</sub>COOD, TMS) von **16a** und **16b**.

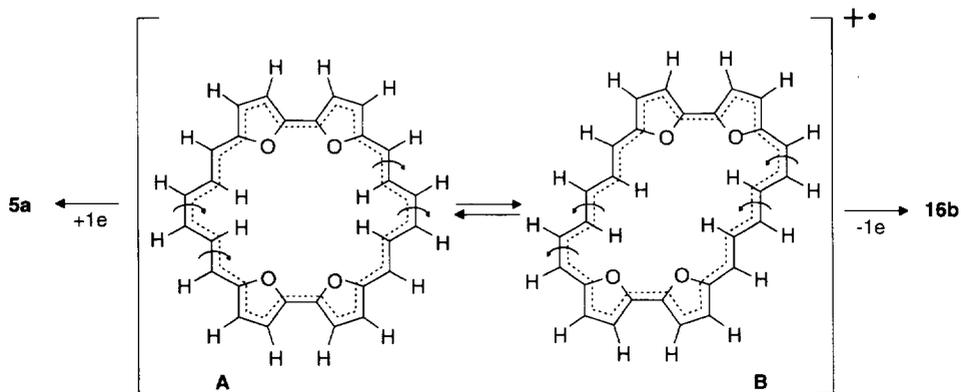
	$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Intensität	Zuordnung	<sup>3</sup> J (H,H) [Hz]
<b>16a</b>	14.18	d	4H	H-5	13.2 (H-5, H-6)
	13.81	d	4H	H-7	12.1 (H-7, H-6)
	12.79	d	4H	H-2 (Furyl)	4.8 (H-2, H-3)
	12.12	d	4H	H-3 (Furyl)	4.8 (H-3, H-2)
	- 10.04	pt	4H	H-6	13.0 (H-6, H-7); (H-6, H-5)
<b>16b</b>	14.66	pt	2H	H-8	13.1 (H-8, H-7); <i>trans</i> (H-8, H-9)
	13.95	d	2H	H-10	13.6 (H-10, H-9); <i>trans</i>
	13.18	dd	2H	H-6	10.0 (H-6, H-5); <i>cis</i> 13.0 (H-6, H-7)
	12.43	d	2H	H-13 (Furyl)	4.6 (H-13, H-12)
	12.34	d	2H	H-2 (Furyl)	4.6 (H-2, H-3)
	12.24	d	2H	H-5	10.3 (H-5, H-6); <i>cis</i>
	11.87	d	2H	H-12 (Furyl)	4.6 (H-12, H-13)
	11.58	d	2H	H-3 (Furyl)	4.6 (H-3, H-2)
	- 9.00	pt	2H	H-9	13.2 (H-9, H-10); <i>trans</i> (H-9, H-8)
	- 9.19	pt	2H	H-7	13.4 (H-7, H-8); <i>trans</i> (H-7, H-6)

### Reduktion von **16a/16b** mit Tetrakis-N,N-dimethylaminoethylen zu den Porphyrinogenen **5**

Bei der Reduktion des 1:4-Gemisches der isomeren Tetraoxaporphyrine **16a** und **16b** mit Tetrakis-N,N-dimethylaminoethylen in Dichlormethan bei 0 °C waren die entsprechenden Porphyrinogene **5a** und **5b** ohne Isomerisierung der Doppelbindungen im Verhältnis 1:4 zu erwarten. Überraschenderweise wurde als Hauptprodukt wieder das Pophyrinogen **5a** gebildet, **5b** kann nur in geringen Mengen nachgewiesen werden (v/v 10:1).



Die Stereochemie des [28]-Porphyrinogens **5a** kehrt sich also nicht nur bei der Oxidation mit DDQ zum Porphyrindikation **16b**, sondern auch bei der Reduktion von **16b** zum Porphyrinogen **5** um, das Dikation *Z,E,E,Z,E,E*-**16b** wird unter *cis/trans*-Isomerisierung von vier CC-Doppelbindungen zum *E,Z,E,E,Z,E*-Porphyrinogen **5a** reduziert. Mechanistisch sind zwei Möglichkeiten für die Isomerisierung zu diskutieren. Nachdem auch bei der Reduktion von **16b** die Zwischenstufe des Radikalkations durchlaufen wird, muß man annehmen, daß das *Z,E,E,Z,E,E*- und das *E,Z,E,E,Z,E*-Radikalkation **A** bzw. **B** miteinander im Gleichgewicht stehen.



Der 1-Elektronenübergang zum [28]Porphyrinogen(6.0.6.0) auf das Radikalkation **A** zu **5a** verläuft schneller als bei **B**. Umgekehrt muß der 1-Elektronenzug zum [26]TOP(6.0.6.0)dikation aus dem Radikalkation **B** zu **16b** schneller als aus **A** verlaufen. *cis/trans*-Isomerisierungen auf der Stufe der Porphyrinogene bzw. der Porphyrindikationen sind nicht wahrscheinlich, sie wurden bislang auch in keinem Fall beobachtet.

#### Quantenmechanische, semiempirische AM1-Rechnungen<sup>17</sup> der [26]TOP(6.0.6.0)-Dikationen **16a** und **16b**

Die Berechnung des symmetrischen *E,Z,E,E,Z,E*-[26]TOP(6.0.6.0)Dikations (**16a**) (Abb. 7) zeigt - in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eine völlig planare Anordnung mit annähernder  $D_{2h}$ -Geometrie.

Die Geometrie des überraschenderweise als Hauptprodukt der Oxidation von **5a** entstehenden *Z,E,E,Z,E,E*-[26]TOP(6.0.6.0)Dikations (**16b**) (Abb. 8) weist eine völlig planare Anordnung mit  $C_{2h}$ -Symmetrie auf.

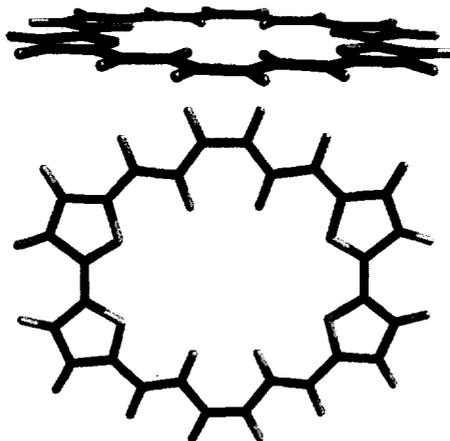


Abb. 7: Berechnete Struktur von **16a**.

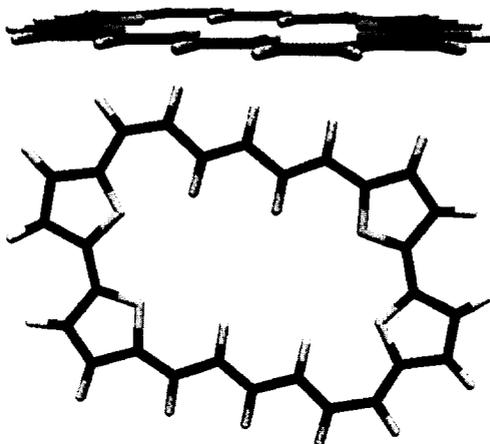


Abb. 8: Berechnete Struktur von 16b.

### Elektrochemie und Spektroelektrochemie von 5a bzw. 16a/16b

Die cyclovoltammetrische Untersuchung<sup>17</sup> von [28]TOP(6.0.6.0) wurde in abs. Acetonitril durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm von 5a (Abb. 9) (Pt-Arbeits Elektrode, Ag/AgCl als Pseudoreferenzelektrode (geeicht gegen Ferrocen,  $E_{\text{FOC}} = 381 \text{ mV}$ ,  $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz) zeigt zwei reversible Einelektronenoxidationsschritte und einen 2-Elektronenübergang-Reduktionsschritt (wahrscheinlich handelt es sich um zwei eng beieinanderliegende Einelektronenübergänge).

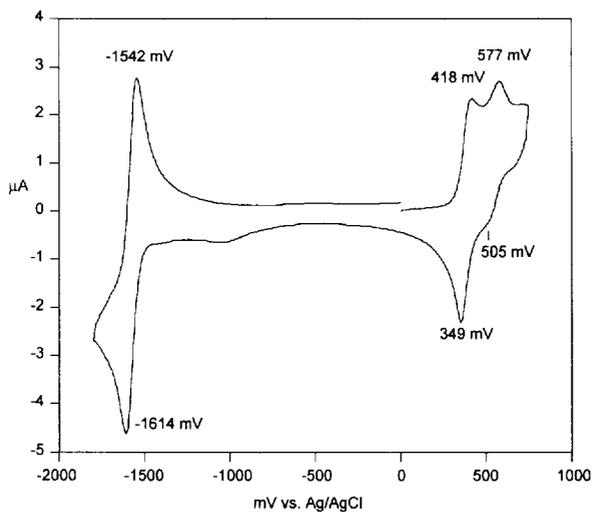
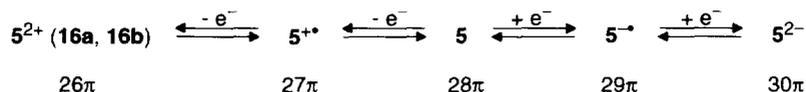


Abb. 9: Cyclovoltammogramm von 5a.

Die Elektronenübergänge entsprechen der schrittweisen Oxidation von **5a** über das Radikalkation  $5^{+\bullet}$  zum aromatischen  $26\pi$ -Dikation  $5^{2+} \equiv 16a/16b$  bzw. Reduktion zum Radikalanion  $5^{-\bullet}$  und zum aromatischen  $30\pi$ -Dianion  $5^{2-}$ :



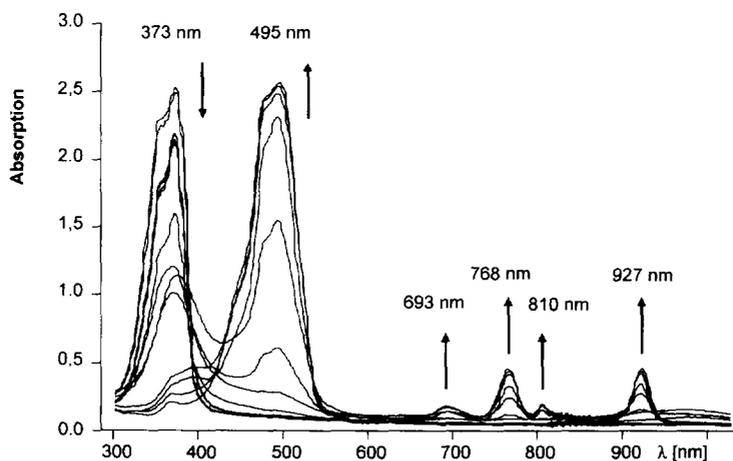
In **Tab. 5** werden die  $E_{1/2}$ -Werte von **5a** mit denen von [24]TOP(4.0.4.0) **4** und [20]TOP(2.0.2.0) verglichen.

Im Vergleich zum [24]TOP(4.0.4.0) wird das [28]TOP(6.0.6.0) deutlich schwerer zum Radikalkation und zum Dikation oxidiert, umgekehrt wird das Dikation leichter zum Porphyrinogen reduziert. Die Redoxpotentiale werden also mit zunehmender Ringgröße des Perimeters zu positiven Werten verschoben.

**Tabelle 5:**  $E_{1/2}$ -Werte ([mV] vs FOC/FOC $^{\oplus}$ ).

Übergang	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ <sup>18</sup>
	[28]TOP(6.0.6.0) <b>5</b>	[24]TOP(4.0.4.0) <b>4</b>	[20]TOP(2.0.2.0)
Dikation → Radikalkation	+160	+150	+220
Radikalkation →	+2.5	-20	-93
Neutralverbindung			
Neutralverbindung → Radikalanion	-1959	-1990	-2175
Radikalanion → Dianion	-1959	-2120	-2470

Spektroelektrochemisch können weder das Radikalkation noch das Radikalanion beobachtet werden, hingegen wird die Oxidation von **5a** zum Dikation  $5^{2+}$  (**16a**, **16b**) und die Reduktion von **5a** zum Dianion  $5^{2-}$  eindeutig erfaßt (**Abb. 10**, **11**).



**Abb. 10:** Spektroelektrogramm der Oxidation von **5a** zu  $5^{2+}$  (**16a**, **16b**).

Die Bildung des Dikations indiziert sich am Ansteigen ( $\uparrow$ ) der Soretbande bei 495 nm und dem Auftreten der Q-Banden bei 693, 768, 810 und 927 nm, das Maximum von **5a** bei 373 nm verschwindet vollständig ( $\downarrow$ ).

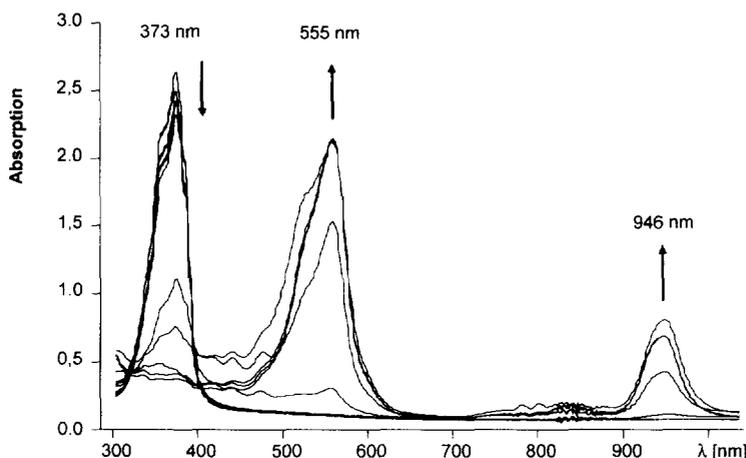


Abb. 11: Spektroelektrogramm der Reduktion von **5a** zu **5<sup>2-</sup>**.

Die Bildung des Dianions zeigt sich an der Ausbildung der Soretbande ( $\uparrow$ ) bei 555 nm und einer langwelligeren Q-Bande bei 946 nm, während auch hier das Maximum von **5a** vollständig verschwindet.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 400 Spektrometer bei einer Frequenz von 400.13 MHz und auf einem Bruker AC 250 Spektrometer bei 250.13 MHz gemessen. In allen Fällen wurde TMS als Standard verwendet. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker ARX 400 Spektrometer bei einer Frequenz von 100.61 MHz, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren auf einem Bruker ARX 400 Spektrometer bei einer Frequenz von 162 MHz, als Standard diente  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85proz., extern, aufgenommen.

Die semiempirischen quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programm VAMP 5.01<sup>16</sup> auf einer SGI INDY R 4600 Workstation durchgeführt. Alle berechneten Strukturen wurden mit der AM1-Methode als closed-shell-Systeme mit der RHF-Näherung ohne Symmetrie-Restriktionen optimiert, die gefundenen Minimumstrukturen und Übergangszustände wurden durch Schwingungsanalysen charakterisiert.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden auf dem System EG&G PAR 273 in Acetonitril/Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat (0.1 m) mit Ag/AgCl (geeicht gegen Ferrocen,  $E = 381$  mV) als Referenzelektrode durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente Pt, eingeschmolzen in Weichglas, als Gegenelektrode Platindraht. Die Konzentration der Lösung betrug 2.27 mmol/ml (3 ml Elektrolyt), die Durchfahrsgeschwindigkeit 250 mV/s. Für die spektroelektrochemischen Messungen (Spektrochemische Zelle mit Lichtleiter, 6 mm Pt-Elektrode, Messung in Reflektion<sup>17</sup>, Lösungsmittel und Leitsalz wie bei der Cyclovoltammetrie) wurden ein EG&G PAR 363 (Potentiostat) und ein UV/VIS/NIR-Spektrometer Perkin-Elmer Lambda 19 verwendet.

**5-Bromfurfural (7)**

Zur Lösung von 28.8 g (300 mmol, 24.8 ml,  $d = 1.16 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) frisch dest. Furfural und je einer Spatelspitze Hydrochinon und Schwefel in 120 ml 1,2-Dichlorethan tropft man in der Siedehitze 57.5 g (360 mmol, 18.4 ml) Brom in 150 ml 1,2-Dichlorethan innerhalb von 3 h zu und erhitzt weitere 12 h unter Rückfluß. Nach dem Abziehen des Solvens wird ein schwarzbraunes Öl erhalten, das zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert wird. Die Ölbadtemperatur darf hierbei nicht höher als 100 °C sein. In der Vorlage kristallisiert im Eisbad das 5-Bromfurfural **7** in gelben Nadeln aus. Umkristallisation aus wäßrigem 50%igen Ethanol liefert **7** als farblose Nadeln, Schmp. 80-81 °C, Ausb. 20.0 g (115 mmol, 38 %). (Lit.<sup>4</sup>: Schmp. 82 °C, Ausb. 61 %).

**5-Iodfurfural (8)**

20.0 g (115 mmol) 5-Bromfurfural (**7**) und 20.0 g (120 mmol) Kaliumiodid in 100 ml Essigsäure werden 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das 5-Iodfurfural (**8**) wird durch die Zugabe von ca. 100 ml Wasser ausgefällt, Umkristallisation aus Ethanol ergibt **8** als orange Kristalle, Schmp. 126-127 °C, Ausb. 20.2 g (91.0 mmol, 79 %). (Lit.<sup>5</sup>: Schmp. 127.5-128 °C, Ausb. 80 %).

**5,5'-Diformyl-2,2'-difuran (9)**

37.1 g (167 mmol) 5-Iodfurfural (**8**) und 10.6 g (167 mmol) aktiv. Cu-Bronze<sup>19</sup> werden in 100 ml DMF 12 h auf 100-110 °C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man **9** durch Sublimation des schwarzen Rückstandes bei 195 °C / 0.01 Torr, Schmp. 260-262 °C, Ausb. 14.0 g (73.5 mmol, 44 %), gelbe Nadeln. (Lit.<sup>7</sup>: Schmp. 265-267 °C, Ausb. 50 %)

**5,5'-Diformyl-2,2'-difuran (9) (aus dem Bis-dioxolan **10**)<sup>8</sup>**

Bei -78 °C tropft man 10.2 ml (16 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) *n*-BuLi zu einer Lösung von 3.36g (24 mmol) 2-(2-Furanyl)-1,3-dioxolan<sup>21</sup> in 100 ml THF abs. innerhalb von 0.5 h zu, rührt noch 5 h bei -78 °C und gibt anschließend 2.40 g (18 mmol) wasserfreies CuCl<sub>2</sub> portionsweise zu. Nach weiteren 3 h Rühren bei -78 °C läßt man über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 10 ml MeOH, gießt man die Lösung auf 100 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und gibt soviel konz. Ammoniak dazu, bis sich der Niederschlag mit tiefblauer Farbe gelöst hat. Die nach mehrmaligem Ausschütteln mit Ether erhaltene organische Phase wird mit Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen. Das nach Abziehen des Solvens als rotbraunes Öl erhaltene Bis-dioxolan **10** wird in 20 ml THF gelöst und mit 25 ml 10%iger HCl hydrolysiert. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O und Ether gewaschen. Ausb. 0.80 g (4.2 mmol, 53 %), gelbe Kristalle, Schmp. 259-262 °C. (Lit.<sup>7</sup>: Schmp. 265-267 °C, Ausb. 50 %)

**(*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propenal] (**6**) aus 5,5'-Diformyl-2,2'-difuran (**9**)**

*Methode A: Umsetzung von 9 mit Formylmethylen-triphenylphosphin*

0.57 g (3.00 mmol) 5,5'-Diformyl-2,2'-difuran (**9**) und 2.13 g (7.00 mmol) Formylmethylen-triphenylphosphin **9** in 30 ml DMF werden unter Rühren 12 h auf 100-110 °C erhitzt. Nach dem Abziehen des Solvens wird in Ethanol aufgenommen und über Kieselgel chromatographiert. Die mit EtOH schnell eluierte Zone ist

Triphenylphosphinoxid, die auf der Säule verbleibende dunkelbraune Zone wird mit Methylenchlorid eluiert. Das Rohprodukt liefert nach Umkristallisation aus Nitromethan dunkelbraune Nadeln, Schmp. 210-214 °C (Zers.). Es liegt ein Produktgemisch aus den Bisaldehyden **6** und **11** vor.

*Methode B: Umsetzung von 9 mit 1,3-Dioxan-2-yl-methyl-triphenylphosphoniumbromid (12)*

Zur Lösung von 1.90 g (10.0 mmol) 5,5'-Diformyl-2,2'-difuran (**9**) und 9.40 g (22.0 mmol) 1,3-Dioxan-2-yl-methyl-triphenylphosphoniumbromid (**12**)<sup>10</sup> in 100 ml abs. DMF tropft man unter Stickstoff bei 90 °C unter Rühren eine aus 0.21 g (30.0 mmol) Lithiumsand und 100 ml abs. Methanol frisch bereitete LiOMe-Lösung innerhalb von 90 min zu. Nach weiteren 12 h bei 90 °C läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gießt die braune Lösung auf 400 ml H<sub>2</sub>O. Der ausgefallene dunkelbraune Niederschlag wird abfiltriert und in 350 ml Ether aufgenommen. Der Rückstand wird noch dreimal mit insgesamt 450 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Solvens erhält man ein dunkelbraunes Öl, aus dem sich hellbraune Kristalle abscheiden. Zur Entfernung des Triphenylphosphinoxids wird mit Kieselgel / Ethylacetat chromatographiert. Das nach Abziehen des Solvens als dunkelrotes Öl erhaltene Bis-dioxolan wird in 50 ml THF gelöst und mit 50 ml 10%iger HCl hydrolysiert. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird auf 250 ml H<sub>2</sub>O gegossen, der ausfallende braune Niederschlag wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und 10 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Umkristallisation aus Nitromethan liefert **6** als hellbraune Nadeln, Schmp. 229-231 °C (Zers.), Ausb. 1.50 g (6.20 mmol, 62 %). (Lit.<sup>3</sup>: Schmp. 231-232 °C, Ausb. 59%).

*Methode C: Umsetzung von 9 mit  $\alpha,\alpha$ -Bis(trimethylsilyl)-tert-butylacetaldimin (13)*

Zur Lösung von 0.48 g (2.50 mmol) 5,5'-Diformyl-2,2'-difuran (**9**) und 0.12 g (0.50 mmol) ZnBr<sub>2</sub> in 15 ml abs. THF tropft man die Lösung von 1.34 g (5.50 mmol)  $\alpha,\alpha$ -Bis(trimethylsilyl)-tert-butylacetaldimin (**13**)<sup>11</sup> bei Raumtemperatur zu und erhitzt 3 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit einer wäßrigen 10%igen ZnCl<sub>2</sub>-Lösung hydrolysiert. Man versetzt mit ca. 100 ml Ether und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Der Rückstand wird über Celite abfiltriert, die braune organische Phase mit H<sub>2</sub>O gründlich gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man **6** als braunes Rohprodukt, Umkristallisation aus Nitromethan liefert hellbraune Nadeln, Schmp 229-231 °C (Zers.), Ausb. 0.50 g (2.05 mmol, 82 %). (Lit.<sup>3</sup>: Schmp. 231-232 °C, Ausb. 59%).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>/TMS) von **6**:  $\delta$  [ppm]: 9.64 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 2H, H-7); 7.62 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.6 Hz, 2H, H-5); 7.28 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7 Hz, 2H, H-3), 7.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 3.7 Hz, 2H, H-2), 6.62 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.6 Hz, 8.0 Hz, 2H, H-6).

**Tetraoxa[28]porphyrinogen(6.0.6.0) (5) (durch McMurry-Reaktion)**

In einem 1l Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Verdünnungsknie<sup>20</sup> mit aufgesetztem Mariott'schem Rohr und N<sub>2</sub>-Hahn werden 2.62 g (40 mmol) Zn-Cu-Paar<sup>12</sup> und 1 ml abs. Pyridin in 200 ml abs. THF vorgelegt. Bei Raumtemperatur gibt man 3.79 g (20 mmol, 2.2 ml, d = 1.73) TiCl<sub>4</sub> mit der Spritze zu und

erhitzt 1 h zum Sieden, hierbei verfärbt sich die grünliche Suspension schwarz. Alle folgenden Reaktionsschritte werden unter Lichtausschluß durchgeführt. Bei einer Ölbadtemperatur von 100-110 °C wird eine Lösung von 0.50 g (2.10 mmol) **6** in 450 ml abs. THF innerhalb von 24h zugetropft. Nach weiteren 6 h bei 100-110 °C kühlt man ab und hydrolisiert unter kräftigen Rühren mit 200 ml 10%iger wäßriger Kaliumcarbonat-Lösung. Das abgeschiedene Produkt wird abfiltriert, das Filtrat wird mit insgesamt 600 ml Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden dreimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man ein rotes Öl, das einmal an Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und zweimal an Kieselgel/Essigester/*n*-Hexan(1:3) chromatographiert wird, dunkelrotviolette Kristalle, Schmp. > 300 °C, Ausb. 54.0 mg **5** (0.13 mmol, 13%).

**(*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propen-1-ol] (**14**)**

Zu 1.80 g (7.3 mmol) (*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propenal] (**6**) und 0.5 ml 2n NaOH in 250 ml THF-EtOH (3:1) werden bei 0 °C 0.30 g (7.9 mmol) NaBH<sub>4</sub> portionsweise zugegeben. Nach 1.5 h Rühren bei 0 °C läßt man noch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren. Die bei Tageslicht blau fluoreszierende Lösung wird auf 150 ml H<sub>2</sub>O gegossen, 3mal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Beim Abziehen des Solvens fällt **14** in Form von orangeroten Plättchen aus, die gemäß <sup>1</sup>H-NMR keiner weiteren Reinigung bedürfen. Ausb. 1.64 g (6.7 mmol, 92 %), Schmp. 157-159 °C.

MS (EI, 70 eV): *m/z* = 246 (*M*<sup>+</sup>, 100%), 229 ([*M*-OH]<sup>+</sup>, 6), 203 ([*M*-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>, 73); <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ [ppm]: 6.72 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3.4 Hz, 2H, H-3); 6.49 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3.5 Hz, 2H, H-2); 6.45 (dt, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 15.9 Hz, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 1.5 Hz, 2H, H-5); 6.29 (dt, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.4; 15.9 Hz, 2H, H-6); 4.95 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.5 Hz, 2H, H-Alkohol); 4.15 (ddd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.7; 5.5 Hz, <sup>4</sup>*J*(H,H) = 1.3 Hz, 2H, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (62.90 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm]: 152.09 (C-4); 144.57 (C-1); 130.26 (C-6); 116.72 (C-5); 109.50 (C-2); 107.43 (C-3); 60.94 (C-7)

**(*E,E*)-P,P'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)di-2propen-3,1-diyl]bis[triphenylphosphonium]dibromid (**15**)**

Unter Lichtausschluß werden 0.84 g (3.4 mmol) (*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propen-1-ol] (**14**) und 2.34 g (6.8 mmol) Triphenylphosphinhydrobromid <sup>14</sup> in 100 ml Benzol suspendiert und über Nacht am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach ca. 1 h beginnt sich ein hellbrauner Niederschlag abzusetzen, der nach dem Abkühlen des Reaktionsansatzes abfiltriert und mit viel abs. Ether gewaschen wird. Umkristallisation aus Ethanol-Ether liefert **15** als hellgelbes Pulver, Schmp. >300 °C. Ausb. 2.47 g (2.8 mmol, 81 %).

MS (FAB, EtOH): *m/z* = 817 ([*M*-Br]<sup>+</sup>, 3), 735 ([*M*-2Br]<sup>+</sup>, 6), 473 ([*M*-2Br-PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 33), 369 ([*M*-2Br]<sup>2+</sup>, 33), 277 ([Ph<sub>3</sub>P-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100), 262 (Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>, 51), 212 ([*M*-2Br-2PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 25); <sup>1</sup>H{<sup>13</sup>P}-NMR-Spektrum (250.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ [ppm]: 8.00-7.60 (m, 30H, H-Phenyl); 6.68 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3.5 Hz, 2H, H-3); 6.62 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 3.6 Hz, 2H, H-2); 6.55 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 15.6 Hz, 2H, H-5); 5.94 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.5; 15.6 Hz, 2H, H-6); 4.84 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.4 Hz, 4H, H-7); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%)<sub>ext.</sub>): δ [ppm] = 22.35 (s, 2P, PPh<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (62.90 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ [ppm]: 150.87 (d, <sup>4</sup>*J*(C,P) = 4.46Hz, C-4); 144.94 (dd, <sup>7</sup>*J*(C,P) = 2.23 Hz, <sup>8</sup>*J*(C,P) = 1.59 Hz, C-1); 135.08 (d, <sup>4</sup>*J*(C,P) = 3.18 Hz, C-para); 133.8 (d, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 9.86 Hz, C-ortho); 130.24 (d, <sup>3</sup>*J*(C,P) = 12.39 Hz, C-meta); 126.07 (d, <sup>2</sup>*J*(C,P) = 13.99 Hz, C-6); 118.14 (d, <sup>1</sup>*J*(C,P) =

85.19 Hz, C-*ipso*); 113.90 (d,  $^3J(C,P) = 11.13$  Hz, C-5); 111.85 (d,  $^5J(C,P) = 2.86$  Hz, C-3); 108.49 (s, C-2); 26.21 (d,  $^1J(C,P) = 48.95$  Hz, C-7)

#### **Tetraoxa[28]porphyrinogen(6.0.6.0) (5) (durch Wittig-Reaktion)**

In einem 1000 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Mariottischen Tropftrichter und Rückflußkühler wird zur Lösung von 0.50 g (2.10 mmol) (*E,E*)-3,3'-([2,2'-Bifuran]-5,5'-diyl)bis[2-propenal] (**6**) und 1.88 g (2.10 mmol) Bisphosphoniumsalz **15** in ca. 400 ml DMF unter Stickstoff bei 90 °C unter Lichtausschluß eine frisch bereitete LiOMe-Lösung in Methanol (45 mg Li-Sand in 100 ml abs. Methanol) innerhalb von 18 h (ca. 4 Tr./Min) zugetropft, wobei sich der Ansatz sofort rot färbt. Nach 2-stdg. Rühren läßt man auf Raumtemperatur kommen, engt die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer auf ca. 100 ml ein und hydrolysiert mit 100 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl- und 400 ml ges. NaCl-Lösung. Die tiefrote DMF-Lösung wird mehrmals mit insgesamt ca. 800 ml Ether ausgeschüttelt und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das nach dem Abziehen des Solvens erhaltene rote Öl wird zur Abtrennung von Oligomeren und Polymeren und Triphenylphosphinoxid an Kieselgel/ Methylenechlorid, dann an Kieselgel/*n*-Hexan/Essigester (v/v = 2:1) chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird **5** in Form von dunkelrotvioletten Kristallen erhalten, 53 mg **5** (0.13 mmol, 6 %), Schmp. >300 °C.

$^{13}C$ -NMR (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS, 21 °C),  $\delta$  [ppm]: 146.88 (C-1), 154.40 (C-4), 131.05 (C-7), 123.94 (C-6), 121.31 (C-5), 113.78 (C-3), 109.36 (C-2).

#### **Oxidation von Tetraoxa[28]porphyrinogen(6.0.6.0) (5) zu den Tetraoxa[26]porphyrin-(6.0.6.0)dikationen (16a) und (16b)**

10 mg (0.024 mmol) Tetraoxa[28]porphyrinogen(6.0.6.0) (**5**) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei 0 °C unter Rühren portionsweise mit insgesamt 6 mg (0.0264 mmol) DDQ versetzt. Die rote Lösung entfärbt sich und es fällt ein schwarzer mikrokristalliner Niederschlag aus. Man rührt noch 1 h bei 0 °C und erwärmt dann auf Raumtemperatur, der Niederschlag wird abzentrifugiert. Um überschüssiges DDQ und Hydrochinon abzutrennen, wird das Zentrifugat zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und einmal mit THF gewaschen. Der schwarze Rückstand wird in wenig 70%iger HClO<sub>4</sub> aufgenommen, durch vorsichtige Zugabe von H<sub>2</sub>O zu der braunen Lösung wird **16a/16b** als bräunlich grüner Niederschlag gefällt. Nach dem Abzentrifugieren und mehrmaligen Waschen mit H<sub>2</sub>O (bis ein pH > 6 erreicht ist) wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 12 mg **16** (0.019 mmol, 80%) in Form eines amorphen, bräunlich grünen Pulvers, Schmp. > 300 °C. Weder die Umfällung aus CF<sub>3</sub>COOH / H<sub>2</sub>O noch aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O liefert kristalline Produkte.

#### **Reduktion von 16a und 16b zum Tetraoxa[28]porphyrinogen(6.0.6.0) (5)**

20 mg (0.032 mmol) des Gemisches der Dikationen **16a** und **16b** werden in einem 50 ml-N<sub>2</sub>-Rundkolben in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Bei 0 °C wird mit ca. 5 Tropfen Tetrakis-(dimethylamino)ethylen versetzt, die Lösung färbt sich sofort dunkelrot. Nach weiteren 30 min bei Raumtemperatur wird das Tetrakis-(dimethylamino)ethen-bisperchlorat abfiltriert und mit soviel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen, bis das Eluat farblos ist. Das nach dem Abdestillieren des Solvens erhaltene rote Produkt wird an Kieselgel/Essigester/*n*-Hexan(1:2) chromatographiert, nach Abziehen des Solvens erhält man Tetraoxa[28]porphyrinogen(6.0.6.0) (**5**), 7 mg (0.017 mmol, 53 %), dunkelrotviolette Kristalle, Schmp. >300 °C.

## LITERATUR

## Herrn Prof. Dr. H. Oelschläger zum 75. Geburtstag gewidmet

1. G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1211-1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1151-1153.
2. G. Märkl, J. Stiegler, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, in Vorbereitung.
3. G. Märkl, M. Hafner, P. Kreitmeier, Th. Burgemeister, F. Kastner, M. Porsch, J. Daub, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1981-1996.
4. Z.N. Nazarova, *Zh. Obshch. Khim.* **1954**, *24*, 575-578; *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **1954**, *24*, 589-592.
5. Z.N. Nazarova, *Zh. Obshch. Khim.* **1955**, *25*, 539-544; *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **1955**, *25*, 509-513.
6. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, *1*, 9-21; M. Sainsbury, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3327-3359.
7. R. Grigg, J.A. Knight, M.V. Sargent, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 976-981.
8. Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 321-335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 291-305; Th. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3667-3673.
9. S. Trippett, D.M. Walker, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1266-1272.
10. T.M. Cresp, M.V. Sargent, P. Vogel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 37-41.
11. M. Bellassoued, A. Majidi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2517-2522.
12. J.E. McMurry, M.P. Fleming, K.L. Kees, L.R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255-3266; J.E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513-1524.
13. E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 450-453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 411-414.
14. E. Reimann, E. Hargasser, *Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 159-164, T.M. Cresp, M.V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, *3*, 1786-1790.
15. D.M. Hirst, *A Computational Approach to Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK **1990**.
16. Programm *VAMP 5.01*, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Clark, Oxford Molecular Ltd., Oxford **1993**; semiempirische AM1-Methode: M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3907.
17. J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340*, 169-195; die cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Untersuchungen wurden von Herrn Prof. Dr. P. Bäuerle, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt.
18. Die cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Untersuchungen von [20]Tetraoxaporphyrinogen(2.0.2.0) wurden von Prof. Dr. Merz an unserem Institut unter Standardbedingungen (Lösungsmittel: Acetonitril; Leitsalz: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 m); AE: Pt; GE: Pt-Draht; RE: Ag/AgCl, geeicht gegen Ferrocen (E = 381 mV); Durchfahrgeschwindigkeit: 200 mV/s) durchgeführt.
19. E.C. Kleiderer, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4219-4225.
20. F. Vögtle, *Chem. Ztg.* **1972**, 396-403.
21. A. Hinz, G. Meijer, G. Schucking, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, *76*, 676-689.