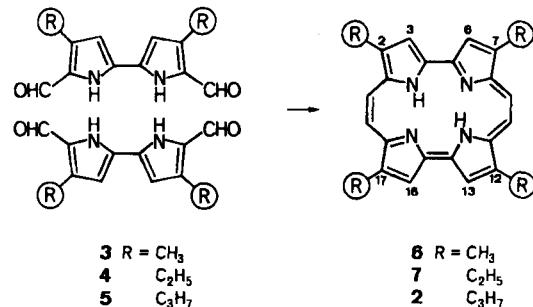


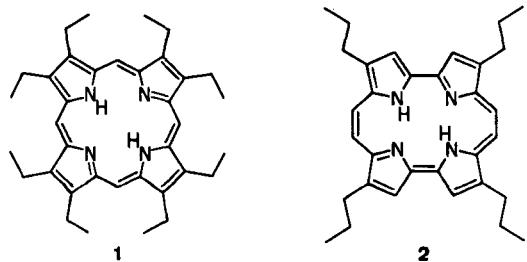
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.



2,7,12,17-Tetrapropylporphycen – Pendant des Octaethylporphyrins in der Porphycen-Reihe**

Von Emanuel Vogel*, Metin Balcı, Kakumanu Pramod, Peter Koch, Johann Lex und Otto Ermer

Octaethylporphyrin **1** [H₂(OEP)], bereits 1929 von *H. Fischer*^[1] synthetisiert, hat heute in der Erforschung der Porphyrine und Metalloporphyrine als Modellverbindung „par excellence“ große Bedeutung^[2]. Im Unterschied zu Porphin und seinen Metallkomplexen, deren Studium durch Löslichkeitsprobleme stark beeinträchtigt ist, sind viele der von **1** abgeleiteten Komplexe – dank Löslichkeit und Kristallisationsvermögen begünstigenden Alkylgruppen^[3] – nahezu allen physikalischen und chemischen Untersuchungen zugänglich. Die symmetrische Verteilung der Substituenten in **1** dient hauptsächlich dem Zweck, die Interpretation der Spektren, speziell bei Metallkomplexen, zu vereinfachen.



Das kürzlich im hiesigen Arbeitskreis entdeckte Porphin-Strukturisomer Porphycen^[4] ist zwar löslicher als Porphin, doch konnten Metalloporphycene ähnlich den Metalloporphyrinen bislang nur als mikrokristalline Pulver erhalten werden, die Röntgenstrukturanalysen nicht zulassen. In 2,7,12,17-Tetrapropylporphycen **2**, einem Molekül mit effektiver D_{2h}-Symmetrie (NMR-Zeitskala), wurde nunmehr ein Porphycenderivat gefunden, das aufgrund seiner Eigenschaften prädestiniert erscheint, bei der Eröffnung der Porphycenchemie die Rolle eines Pendants zu H₂(OEP) zu spielen. Wir berichten hier über Synthese und molekulare Struktur von **2** und seinem Nickelkomplex.

Die Wahl eines 2,7,12,17-Tetraalkylporphycens – anstelle des **1** entsprechenden Octaethylporphycens – ergibt sich zwingend aus sterischen Gründen. Wie aus Modellbe-

trachtungen am Porphycensystem hervorgeht, führt 3,6- und 13,16-Alkylsubstitution zu erheblichen nichtbindenden Substituenten-Wechselwirkungen, die eine mehr oder weniger starke Wellung des Ringgerüsts und damit Störung des Porphycenchromophors erwarten lassen. Bei Gegenwart von vier 2,7,12,17-ständigen Alkylgruppen sollte dagegen die Planarität des Porphycengerüsts weitgehend gewahrt bleiben. Die Frage, welche Größe diese vier Alkylgruppen haben müssen, um ähnlich günstige Löslichkeitsverhältnisse wie bei **1** zu erreichen, konnte nur das Experiment entscheiden.

Die Synthese von Porphycen durch reduktive Kupplung von 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyrrrol mit niedervalentem Titan ist auf zahlreiche mehrfach alkylierte Porphycene übertragbar. Behandelt man die Diformylbipyrrole **3**^[5] und **4**^[6] mit Titanetetrachlorid und aktiviertem Zink in Gegenwart von Pyridin in Tetrahydrofuran (THF)^[7], so entstehen die Tetraalkylporphycene **6** bzw. **7** (Ausb. 2 bzw. 4%), von denen jedoch selbst die Tetraethylverbindung kaum günstigere Löslichkeitsverhältnisse aufweist als unsubstituiertes Porphycen. Die analoge Synthese von **2** aus **5** bedeutete demgegenüber eine Art Durchbruch, denn **2** bildete sich nicht nur in beträchtlich höherer Ausbeute (10%), sondern zeigte auch ein ähnliches Löslichkeits- und Kristallisationsverhalten wie H₂(OEP). Das an der Luft stabile **2** liefert aus n-Hexan violette nadelförmige Kristalle, die bei 192–194°C unzersetzt schmelzen.

Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) weist **2** aufgrund von Absorptionsmuster und chemischen Verschiebungen als aromatisches Porphycen mit effektiver D_{2h}-Symmetrie aus. H-3,6,13,16 und H-9,10,19,20 erscheinen jeweils als Singulett (δ = 9.21 bzw. 9.62) bei sehr tiefem Feld (Absorptionsbereich entsprechender Porphyrin-Protonen), während die N-Protonen zu einem breiten Signal (δ = 3.04) bei relativ hohem Feld Anlaß geben, infolge der starken N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen aber nicht so extrem abgeschirmt sind wie die Porphyrin-N-Protonen (δ = –3 bis –4). Die Protonen der Propylgruppen erscheinen im erwarteten Bereich. Die Einfachheit des Spektrums ist darauf zurückzuführen, daß bei **2** eine schnelle – selbst bei –120°C noch nicht erkennbar verlangsamte – NH-Tautomerie vorliegt^[8]. Im ¹³C-NMR-Spektrum treten komplementär zum ¹H-NMR-Spektrum acht Signale auf, die eindeutig zuzuordnen sind. Das IR-Spektrum von **2** zeigt im Unterschied zu den IR-Spektren der Porphyrine keine NH-Valenzschwingung im Bereich von 3300–3360 cm^{–1}, was den bereits aus dem ¹H-NMR-Spektrum gezogenen Schluß bekräftigt, daß **2** starke N–H···N-Wasserstoffbrücken enthält. **2** hat erwartungsgemäß ein sehr ähnliches UV/VIS-Spektrum wie Porphycen; die Alkylsubstitution kommt hauptsächlich darin zum Ausdruck, daß sich die Absorptionsbanden um 1–10 nm bathochrom verschieben.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Balcı, Dr. K. Pramod, P. Koch, Dr. J. Lex, Prof. Dr. O. Ermer
Institut für Organische Chemie der Universität Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41
[**] K. P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) liegt **2** im Kristall als zentrosymmetrisches Molekül mit paarweise konformationell verschiedenen Propylgruppen vor. Wie nach den Modellbetrachtungen erwartet, bleibt im Porphycengerüst von **2** die Planarität der Stammverbindung erhalten (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der

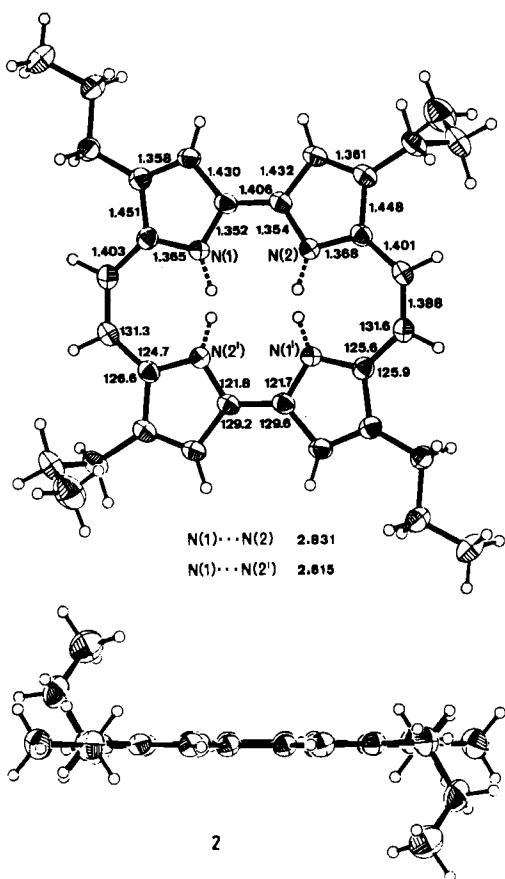


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Oben: Aufsicht, Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit) und ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Standardabweichungen ca. 0.003 Å bzw. 0.2°); innere Wasserstoffatome fehlgeordnet, siehe Abb. 2. Unten: Seitenansicht. – Kristalle aus *n*-Hexan; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=2$; $a=9.665(4)$, $b=5.343(2)$, $c=25.694(6)$ Å, $\beta=97.92(2)$ °; $\rho_{\text{her}}=1.210$ g cm $^{-3}$; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Mo}}=0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo},(\text{max})}=27$ °]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) mit 1692 Reflexen mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; $R=0.040$, $R_w=0.045$. Für die beiden inneren H-Atome wurden vier Positionen mit Halbgewichten verfeinert [9].

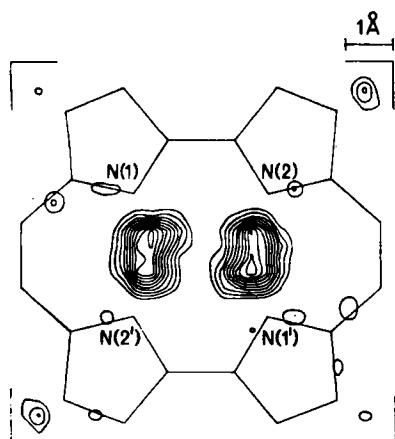


Abb. 2. Differenzelektronendichte in der Molekülebene von **2** (Propylsubstituenten der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Beiträge aller Atome subtrahiert, ausgenommen innere Wasserstoffatome; Konturenbeginn 0.05, Intervalle 0.025 eÅ $^{-3}$.

mittleren Ebene: ± 0.04 Å). Die Propylgruppen machen sich lediglich in geringen Bindungslängen- und -winkel-Änderungen an den Substitutionsorten bemerkbar.

Aus der Elektronendichteverteilung im N₄-Kern von **2** (Abb. 2) geht hervor, daß die N-Wasserstoffatome partiell fehlgeordnet sind; dies erlaubt es nicht, sie bestimmten Pyrrolringen zuzuweisen. Die bereits spektroskopisch festgestellten starken N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen sind offensichtlich asymmetrisch und daher energetisch durch Doppelminimumpotentiale zu beschreiben. Ähnlichen Verhältnissen bezüglich der Lokalisation der N-Wasserstoffatome begegnet man bei allen bisher strukturchemisch untersuchten Porphycenen (Stammverbindung^[4a], 2,3-Dihydroporphycen^[10] und 9,10,19,20-Tetrapropylporphycen^[11]).

2 läßt die Existenz zahlreicher Metallotetrapropylporphycene voraussehen, die gegenüber den Komplexen von Porphycen die eingangs geschilderten Vorzüge haben sollten. Da im Porphycensystem der Hohlraum kleiner ist als im Porphyrinsystem und außerdem die Orbitale der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen nicht optimal auf das Molekülzentrum ausgerichtet sind, war damit zu rechnen, daß Bildungstendenz und Stabilität der Metallporphycene im allgemeinen geringer sind als die entsprechender Metallporphyrine. Erfahrungen mit Komplexen von unsubstituiertem Porphycen bestätigen dies^[4a]. Die gute Übereinstimmung des Abstands zwischen N und dem Molekülzentrum in **2** (1.920 bzw. 1.933 Å) mit den N-Ni-Abständen in planar-quadratischen Nickel(II)-Komplexen (Normalwert: 1.95 Å)^[12], der zufolge planares diamagnetisches 2,7,12,17-Tetrapropylporphycenatnickel(II) **8** sehr stabil sein sollte, lud dazu ein, die Komplexierung von **2** an diesem Beispiel zu testen.

Die Metallierung von **2** mit Nickel gelang problemlos nach der Acetat-Methode^[2b], indem man den Liganden mit $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Eisessig unter Rückfluß erhitze. **8** kristallisierte beim Abkühlen der Reaktionslösung aus. Umkristallisation aus Essigester/Dichlormethan (1:1) ergab blau-violette Nadeln; $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$ (Ausb. 89%).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **8** beobachtet man außer dem Wegfall der NH-Resonanz von **2** eine leichte Hochfeldverschiebung der Signale von H-3,6,13,16 und H-9,10,19,20 (0.4 bzw. 0.2 ppm), während im ¹³C-NMR-Spektrum eine Verlagerung der Signale von zwei Arten quartärer C-Atome, mit einiger Sicherheit von C-1,8,11,18 und C-4,5,14,15, nach tieferem Feld ($\Delta\delta=6.3$ bzw. 9.0 ppm) festzustellen ist. Besonders überzeugend ist das Massenspektrum von **8**.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) ist der Komplex **8** – analog dem freien Liganden – im Kristall zentrosymmetrisch, was bedeutet, daß das Nickelatom in einer Ebene mit den Stickstoffatomen liegt. Darüber hinaus erweist sich das Porphygerüst in guter Näherung als planar (maximaler Abstand der Schweratome von der mittleren Ebene ± 0.04 Å). Die Konformationen der Propylsubstituenten gleichen denen im freien Liganden. Ungeachtet der Ähnlichkeit von **2** und **8** in der Molekülgestalt insgesamt ist augenscheinlich, daß der Einbau des Nickels in **2** das Porphygerüst erheblich verändert. Am auffälligsten wirkt sich die Komplexierung auf das Längenverhältnis des rechteckigen N₄-Kerns aus.

Im freien Liganden **2** (Abb. 1) ist der Abstand zwischen N(1) und N(2) um 0.22 Å größer als der zwischen N(1) und N(2'), während im Komplex **8** (Abb. 3) umgekehrt der Abstand zwischen N(1) und N(2') um 0.25 Å größer gefunden wird als der zwischen N(1) und N(2). Die Ni-N-Abstände liegen mit 1.90 Å etwas unter den Werten für Nickel(II)-Porphyrinkomplexe^[13]. Die Veränderungen in der Geome-

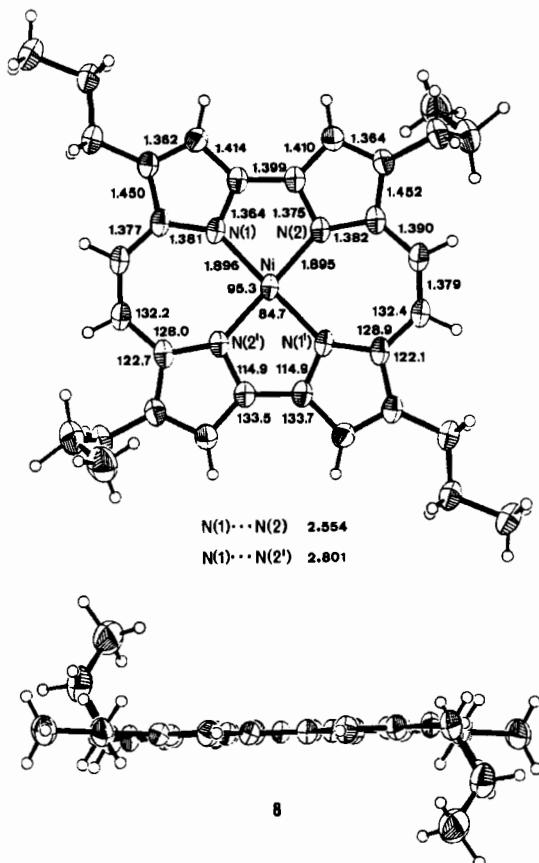


Abb. 3. Struktur von **8** im Kristall. Gleiche Darstellung wie in Abb. 1 (Standardabweichungen ca. 0.004 Å bzw. 0.3°, bei Beteiligung von Ni 0.002 Å bzw. 0.1°). - Kristalle aus Dichlormethan/Essigester; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=1$; $a=5.308(1)$, $b=9.893(1)$, $c=12.647(2)$ Å, $\alpha=98.97(1)$, $\beta=94.42(2)$, $\gamma=90.31(1)$ °; $\rho_{\text{ber.}}=1.359$ g cm⁻³; Meßbedingungen wie für **2**; Verfeinerung (C, N, Ni anisotrop, H isotrop) mit 2005 Reflexen mit $F_0>4\sigma(F_0)$; $R=0.039$, $R_w=0.043$ [9].

trie des N₄-Kerns dürften zum guten Teil darauf zurückzuführen sein, daß die Pyrrolringe durch das Bestreben des Metalls, eine stereoelektronisch günstige, quadratisch-planare Koordination herzustellen, eine – mit beachtlicher Stauchung der Bindungswinkel der NCCN-Segmente verbundene – Drehung in der Molekülebene erfahren. Um die relativ großen N(1) · · · N(2')- bzw. N(2) · · · N(1')-Abstände zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß die beiden starken Wasserstoffbrücken mit der Metallierung entfallen.

Der Komplex **8** bildet im Kristall Stapel seitlich versetzter Moleküle mit Ebenenabständen von 3.45 Å.

Physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der neuen Verbindungen. ¹H-NMR: 300 MHz, ¹³C-NMR: 75.5 MHz, MS: 70 eV.

2: $F_p=192-194$ °C (n-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=9.62$ (s, 4 H, H-9,10,19,20), 9.21 (s, 4 H, H-3,6,13,16), 3.94 (t, 8 H, α -CH₂), 3.04 (br. s, 2 H, NH), 2.37 (sext, 8 H, β -CH₂), 1.32 (t, 12 H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta=144.67$, 143.44, 134.05, 122.59, 110.33, 30.42, 25.20, 14.55; MS: m/z 478 (M^+ , 100%), 239 (M^{2+} , 10); IR (KBr): $\tilde{\nu}=2957$, 2926, 2865, 1459, 1363, 1215, 1037, 1010, 968, 878, 807 cm⁻¹; UV/VIS (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}=370$ nm ($\epsilon=142000$), 381 (100200), 560 (36400), 600 (34100), 633 (48200)

4: $F_p=270-272$ °C (Zers.) (Ethanol/Dichlormethan); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta=11.94$ (br. s, 2 H), 9.60 (s, 2 H), 6.75 (d, 2 H), 2.74 (q, 4 H), 1.20 (t, 6 H); MS: m/z 244 (M^+ , 100%); IR (KBr): $\tilde{\nu}=3266$, 1641 cm⁻¹; UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}=270$ nm ($\epsilon=16100$), 312 (5600), 375 (36300)

5: $F_p=232-234$ °C (Zers.) (Ethanol/Dichlormethan); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta=11.94$ (br. s, 2 H), 9.58 (s, 2 H), 6.71 (d, 2 H), 2.69 (t, 4 H), 1.60 (sext, 4 H), 0.91 (t, 6 H); MS: m/z 272 (M^+ , 100%); IR (KBr): $\tilde{\nu}=3267$, 1652 cm⁻¹; UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}=271$ nm ($\epsilon=16800$), 313 (5800), 380 (37000)

6: Sublimation > 250°C; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=9.73$ (s, 4 H, H-9,10,19,20), 9.28 (s, 4 H, H-3,6,13,16), 3.64 (s, 12 H, CH₃), 3.15 (br. s, 2 H, NH); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta=144.14$, 139.93, 134.06, 123.70, 110.50, 13.94; MS: m/z 366 (M^+ , 100%), 183 (M^{2+} , 75); IR (KBr): $\tilde{\nu}=2969$, 2922, 1463, 1368, 1286, 1226, 1081, 968, 887, 813 cm⁻¹; UV/VIS (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}=368$ nm ($\epsilon=141300$), 380 (97600), 560 (32400), 599 (28500), 631 (41400)

7: Sublimation > 250°C; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=9.75$ (s, 4 H, H-9,10,19,20), 9.33 (t, 4 H, H-3,6,13,16), 4.11 (dq, 8 H, CH₂), 3.19 (br. s, 2 H, NH), 1.99 (t, 12 H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta=146.64$, 143.37, 134.21, 121.95, 110.32, 21.59, 15.92; MS: m/z 422 (M^+ , 100%), 211 (M^{2+} , 37); IR (KBr): $\tilde{\nu}=2971$, 2934, 2912, 2878, 2838, 1457, 1220, 1024, 973, 812 cm⁻¹; UV/VIS (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}=370$ nm ($\epsilon=141900$), 381 (103000), 560 (36800), 599 (33300), 632 (48000)

8: $F_p>300$ °C; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=9.40$ (s, 4 H, H-9,10,19,20), 8.86 (s, 4 H, H-3,6,13,16), 3.90 (t, 8 H, α -CH₂), 2.32 (sext, 8 H, β -CH₂), 1.31 (s, 12 H, CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta=149.71$, 145.72, 143.02, 119.24, 107.26, 31.09, 24.99, 14.53; MS: m/z 534/536 (M^+ , 100/53%); IR (KBr): $\tilde{\nu}=2957$, 2928, 2867, 1490, 1358, 1303, 1240, 1049, 971, 805, 296 cm⁻¹; UV/VIS (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}=355$ nm ($\epsilon=63000$) sh, 387 (148700), 558 (15000) sh, 600 (62600), 614 (42400) sh

10: $F_p=136-137$ °C (Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=14.81$ (br. s, 1 H), 10.34 (br. s, 1 H), 4.49 (q, 2 H), 4.39 (q, 2 H), 3.08 (dd, 2 H), 1.57 (m, 2 H), 1.48 (t, 3 H), 1.41 (t, 3 H), 0.96 (t, 3 H); MS: m/z 297 (M^+ , 10%), 251 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu}=3263$, 1735, 1693, 1623 cm⁻¹; UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}=245$ nm ($\epsilon=10800$), 257 (10300), 264 (9700), 290 (8700)

11: $F_p=154-155$ °C (Ethanol/Dichlormethan); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=10.31$ (br. s, 1 H), 4.42 (q, 2 H), 4.34 (q, 2 H), 3.06 (dd, 2 H), 1.55 (m, 2 H), 1.40 (t, 3 H), 1.39 (t, 3 H), 0.96 (t, 3 H); MS: m/z 379 (M^+ , 20%), 276 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu}=3244$, 1692, 1668 cm⁻¹; UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}=266$ nm ($\epsilon=16700$)

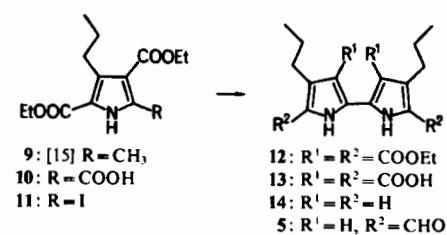
12: $F_p=149-150$ °C (Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=14.13$ (br. s, 2 H), 4.39 (q, 4 H), 4.35 (q, 4 H), 3.07 (dd, 4 H), 1.54 (m, 4 H), 1.38 (t, 12 H), 0.95 (t, 6 H); MS: m/z 504 (M^+ , 100%); IR (KBr): $\tilde{\nu}=1717$, 1639 cm⁻¹; UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}=250$ nm ($\epsilon=23800$), 291 (16600), 349 (23200)

14: Zers. ab 140°C; ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta=10.38$ (br. s, 2 H), 6.39 (m, 2 H), 6.01 (m, 2 H), 2.32 (t, 4 H), 1.50 (sext, 4 H), 0.89 (t, 6 H); MS: m/z 216 (M^+ , 79%), 187 (100%); IR (KBr): $\tilde{\nu}=3397$ cm⁻¹; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}}=294$ nm ($\epsilon=17700$)

Arbeitsvorschrift

2: In vorgelegtes Titan-Agens (Argonatmosphäre), hergestellt aus 9.5 g (50 mmol) Titanetrachlorid und 6.55 g (100 mmol) aktiviertem Zink in Gegenwart von 2.5 mL Pyridin in 400 mL THF, werden 1.36 g (5 mmol) **5** (siehe unten) in einer Charge eingetragen und die Mischung 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 125 mL 10proz. wäßriger Kaliumcarbonatlösung, wäßrig-extraktive Aufarbeitung und Chromatographie an Silicagel (Säule: 5 × 20 cm) mit Dichlormethan/Hexan (1 : 1) erhält man **2** als einziges nichtpolymeres Produkt. Umkristallisation aus n-Hexan liefert violette Nadelchen vom $F_p=192-194$ °C; Ausb. 120 mg (10%).

5: Das Dipropylidervat **5** erhielten wir erstmals analog dem Dimethylidervat **3** nach folgendem Reaktionsschema [5, 14]:



9 → 10: Br₂, SO₂Cl₂ in CH₂COOH/HCOOH, 0°C, 4 h; H₂O (50-58%); **10 → 11:** KI/I₂ in EtOH/H₂O, 75°C (75-77%); **11 → 12:** Cu, Dimethylformamid (DMF), 20°C, 17 h (62-71%); **12 → 13:** NaOH in EtOH/H₂O, 15 h Rückfluß (96%); **13 → 14:** Sublimation bei 230°C, 0.2 Torr (89%); **14 → 5:** POCl₃/DMF; NaOAc, H₂O (86%).

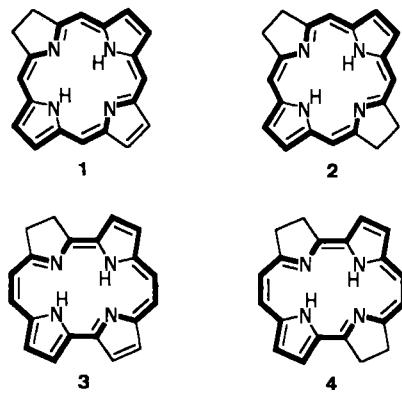
Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2135]

[1] H. Fischer, R. Bäumler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 468 (1929) 58.

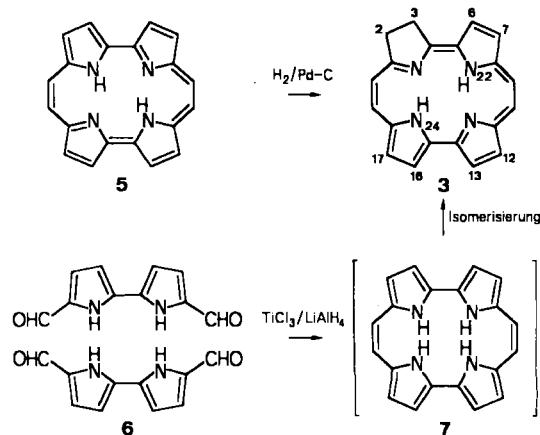
[2] a) H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith: *Porphyins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 416; b) J. W. Buchler in D. Dolphin: *The Porphyrins*, Vol. 1, Academic Press, New York 1978, S. 389; c) J. B. Paine III, W. B. Kirshner, D. W. Moskowitz, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3857; d) P. J. Brothers, J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 209.

[3] Als Beispiel sei der Einfluß von drei n-Butylgruppen auf das Löslichkeitsverhalten von Dodecahydrohexaazakukulen [J. E. B. Ransohoff, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6179] angeführt; T. W. Bell, A. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8109.

- [4] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; b) *Chem. Eng. News* 64 (1986), Nr. 23, S. 27; c) P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* 44 (1986) 555; d) inzwischen wurden weitere neuartige tetrapyrrolische Makrocyclen bekannt; [26] Porphyrin: M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100; [1,5,1,5]Platyrin: E. LeGoff, O. G. Weaver, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 710.
- [5] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 2111.
- [6] Das Ethylderivat **4** (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1) erhielten wir erstmals durch Umsetzung von 4,4'-Diethyl-2,2'-bipyrrol [14b] mit dem Vilsmeier-Komplex aus Dimethylformamid und Phosphoroxid-trichlorid analog der Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyrrol [V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine III, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. Chien Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6429].
- [7] a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; b) D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553; c) die reduktive Kupplung von **5** mit $TiCl_3$ /LiAlH₄ [J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4708] führt vorwiegend zu noch nicht näher untersuchten Tetrahydroderivaten von **2**.
- [8] M. J. Crossley, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3608; zit. Lit.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52592 (für **2** und **8**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] E. Vogel, M. Köcher, M. Balci, I. Teichler, J. Lex, H. Schmickler, O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 9.
- [11] E. Vogel, M. Köcher, J. Lex, unveröffentlichte Versuche.
- [12] C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1312.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von tetragonalem und triklinem Ni(OEP): E. F. Meyer, Jr., *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 2162 bzw. D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2095; siehe hierzu auch die Analyse des H₂(OEP)-Liganden; J. W. Lauher, J. A. Ibers, *ibid.* 95 (1973) 5148.
- [14] a) A. H. Corwin, W. A. Bailey, Jr., P. Viohl, *J. Am. Chem. Soc.* 64 (1942) 1267; b) R. Grigg, A. W. Johnson, J. W. F. Wasley, *J. Chem. Soc.* 1963, 359.
- [15] H. Fischer, M. Goldschmidt, W. Nüssler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 486 (1931) 1.



Porphycen **5** (10 mg) liefert bei der katalytischen Hydrierung mit 10proz. Pd-Kohle (10 mg) in Essigester (20 mL) nach 45 min ein Gemisch, das zu 80–90% aus 2,3-Dihydroporphycen **3** als einzigem Hydrierungsprodukt und dem Edukt **5** besteht. Versuche, durch längere Reaktionsdauer einen vollständigen Umsatz zu erzwingen, führten zu Substanzverlust vermutlich infolge Bildung labiler höher hydrierter Produkte. Die Isolierung von **3**, die durch normale Chromatographie nicht zu bewerkstelligen war, gelang durch präparative HPLC^[5]. **3** fällt bei Umkristallisation aus Essigester/Cyclohexan (1:1), zweckmäßigerweise vorgenommen mit den vereinigten Produktmengen aus vier HPLC-Ansätzen, in kleinen violetten Rhomben an; Ausbeute 20 mg; $F_p > 300^\circ C$.



2,3-Dihydroporphycen – ein Analogon des Chlorins

Von Emanuel Vogel*, Matthias Köcher, Metin Balci, Ilona Teichler, Johann Lex, Hans Schmickler und Otto Ermer

Porphin, die Stammverbindung der Porphyrine, verdankt seine Aromatizität der Gegenwart von 18 π -Elektronen im Haupt-Konjugationsweg (NH-überbrücktes Diaza-[18]annulen)^[1]. Diese Vorstellung macht verständlich, daß Chlorin **1**^[2] – Stammsystem des Chlorophylls – und Bacteriochlorin **2**^[3], bei denen eine bzw. zwei der peripheren Doppelbindungen hydriert sind, ebenfalls aromatischen Charakter aufweisen.

Formal besteht zwischen dem neuartigen Porphin-Iso-mer Porphycen **5**^[4] und dessen Dihydro- und Tetrahydro-derivat, den Verbindungen **3** bzw. **4**, die gleiche strukturelle Beziehung wie in der Reihe Porphin – **1** – **2**. Nachdem spektroskopische und strukturgechemische Untersuchungen ergeben hatten, daß Porphycen und Porphin sich in den Bindungsverhältnissen, insbesondere in der π -Elektronenstruktur, weitgehend entsprechen, lag es nahe, **3** und **4** als „Chlorin- bzw. Bacteriochlorin-Analoga“ aufzufassen. Einen Beleg hierfür liefern die nachstehend mitgeteilte Synthese und die Eigenschaften von **3**.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. M. Köcher, Dr. M. Balci, I. Teichler, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler, Prof. Dr. O. Ermer
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, 5000 Köln 41

Zu **3** gelangt man überraschenderweise auch, allerdings in nur 1% Ausbeute, wenn die durch niedervalentes Titan vermittelte reduktive Kupplung von 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyrrol **6**, die bei Verwendung von Titantrachlorid/Zink in Tetrahydrofuran (THF)^[6] Porphycen **5** ergibt, mit Titantrichlorid/Lithiumaluminiumhydrid (ebenfalls in THF)^[7] durchgeführt wird^[8]. Eine Erklärung für dieses Ergebnis bietet die Annahme, daß beide Titankupplungsreaktionen über das (noch nicht nachgewiesene) Dihydroporphycen **7** verlaufen und daß in Gegenwart von Titantrichlorid/Lithiumaluminiumhydrid die prototrope Umlagerung **7** → **3** schneller ist als eine Dehydrierung (auf welchem Wege auch immer) **7** → **5**. Die Möglichkeit, daß sich **3** über **5** bildet, konnte durch Kontrollversuche ausgeschlossen werden.

Die Struktur und die chlorinähnliche Natur von **3** gehen klar aus den Spektren^[9] hervor. Das 1H -NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt fünf durch Doppelresonanz-Experimente leicht erkennbare AX-Systeme im Bereich von $\delta = 9.3$ –8.2, die aufgrund der Kopplungskonstanten den Protonen der drei pyrrolischen ($J \approx 4$ Hz) und der beiden nichtpyr-