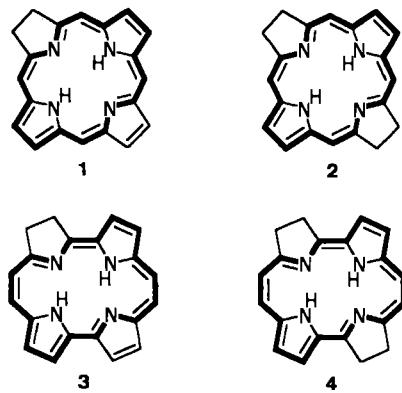
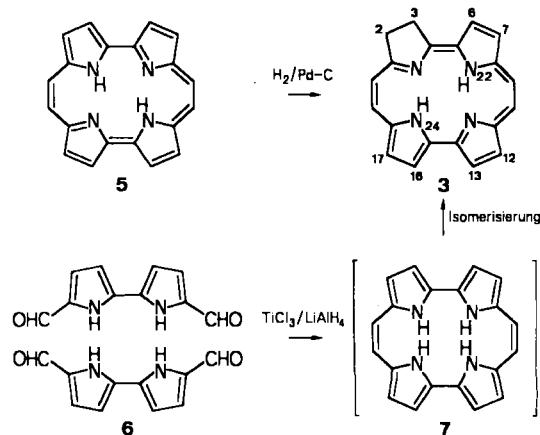


- [4] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; b) *Chem. Eng. News* 64 (1986), Nr. 23, S. 27; c) P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* 44 (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 strukturrelle 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-

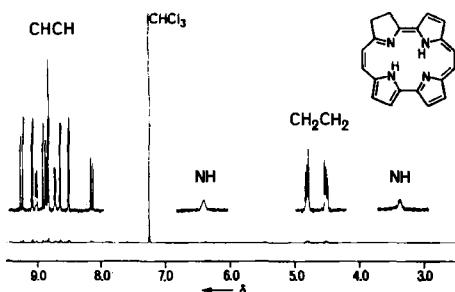


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von 2,3-Dihydroporphycen 3 (300 MHz, CDCl_3).

pyrrolischen ($J \approx 11$ Hz) CHCH-Einheiten zukommen, ein AA'BB'-System bei $\delta = 4.9$ –4.6 (CH_2CH_2 -Protonen) sowie zwei breite Signale bei $\delta = 6.45$ und 3.51 (jeweils ein N-Proton; H22 bzw. H24). Von den drei AX-Systemen der pyrrolischen Protonen sind zwei durch Kopplung mit einem N-Proton weiter aufgespalten, was den Schluß erlaubt, daß die N-Protonen je einem Pyrrolring zugehören. Das Auftreten der NH-Signale bei relativ tiefem Feld ist Indiz für die Präsenz starker N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. hierzu die Spektren von Porphycenen^[4, 10]). Mit Entkopplungs- und NOE-Experimenten war es möglich, das Spektrum vollständig zuzuordnen (Tabelle 1). Bei Aufnahme des Spektrums bei höherer Temperatur

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten (δ -Werte und H,H-Kopplungskonstanten [Hz]) von 2,3-Dihydroporphycen 3 (300 MHz, CDCl_3 , gesättigte Lösung, Raumtemperatur).

	H2	H3	H6	H7	H9	H10	H12	H13	H16	H17	H19	H20	H22	H24
δ	4.64	4.94	8.91	8.54	8.90	9.24	8.64	9.08	9.03	8.75	8.91	8.24	6.45	3.51
J_{AX}					4.32	11.46		3.99		4.50		10.75		
$^4J_{\text{A},\text{NH}}$					1.46	1.12			1.88	1.76				

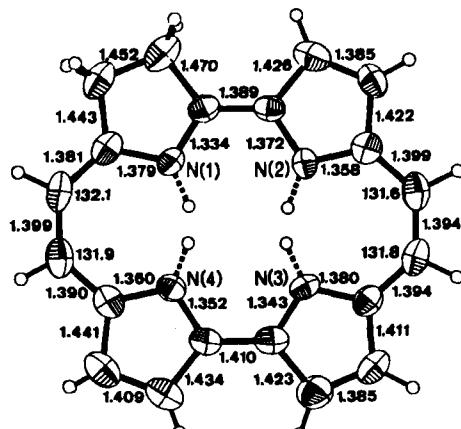
(bis 75°C in C_6D_6) beobachtet man eine gewisse Verbreiterung der NH-Signale, doch bleibt die selektive Kopplung der N-Protonen zu jeweils einem der pyrrolischen CHCH-Protonenpaare erhalten. Die NH-Tautomerie bei 3, die geometriebedingt vermutlich bereits bei Raumtemperatur sehr rasch erfolgt, ist nach den NMR-Befunden offensichtlich dadurch gekennzeichnet, daß von den möglichen Tautomeren überwiegend eines – nämlich 3 – vorliegt.

Im ^1H -NMR-Spektrum manifestiert sich die Verwandtschaft zwischen den Systemen Porphycen 5/Dihydroporphycen 3 und Porphin/Chlorin 1 besonders augenfällig, denn in beiden Fällen hat der Übergang von der Stamm- zur Dihydroverbindung zur Folge, daß sich der Schwerpunkt der Resonanzen der „Arenprotonen“ leicht nach höherem Feld [$\Delta\delta = 0.77$ (5/3) bzw. 0.62 ppm (Porphin/1)] und parallel hierzu der der N-Protonen nach tieferem Feld ($\Delta\delta = 1.83$ bzw. 1.77 ppm) verschiebt^[11].

Das UV/VIS-Spektrum von 3, das drei Banden in der Soret-Region sowie ein charakteristisches Bandenmuster im langwirksigen Bereich aufweist, ist in seinem gesamten Habitus dem des Porphycens 5 eng verwandt. Eine auffallende Intensitätserhöhung der langwirksigen Bande wie im Spektrum von Chlorin 1^[12] (bezogen auf das von Porphin) wird nicht beobachtet. Im Massenspektrum (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) finden sich der Stabilität und porphinoiden Natur der Verbindung entsprechend M^{\oplus} und $M^{2\oplus}$ als prominente Peaks. Im IR-Spektrum läßt sich keine Bande für die NH-Valenzschwingung erkennen (starke N–H···N-Brücken).

Nach einer Röntgenstrukturanalyse^[13] hat 3 ähnlich Porphycen 5 ein praktisch planares Ringgerüst (maximaler

Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ebene ± 0.09 Å; bei Porphycen ± 0.04 Å), wobei die Einebnung des teilhydrierten Pyrrolrings auf die eingeschränkten Torsionsmöglichkeiten um die beiden CN-Bindungen zurückzuführen sein dürfte^[14]. Die große Ähnlichkeit von 3 mit 5 zeigt sich auch in anderen wesentlichen Strukturmerkmalen wie den kurzen N–H···N-Abständen, der Größe des Hohlraums und den CCC-Winkelauflösungen (auf 132°) in den die Fünfringe verknüpfenden CHCH-Einheiten (Abb. 2).



stimmten N-Atomen zuweisen lassen. Die Elektronendichtheverteilung im N₄-Kern scheint auf asymmetrische Wasserstoffbrücken hinzudeuten und legt damit eine NH-Tautomerie nahe, die durch Doppelminimumpotentiale zu beschreiben ist. Für Porphycen und Porphin konnten solche Potentiale inzwischen durch ¹⁵N-Festkörper-Kernresonanzmessungen eindeutig belegt werden^[15].

Aus Abbildung 3 geht eine Reihe nicht im Bereich von Atomen oder chemischen Bindungen liegender Restdichtemaxima hervor. Diese Maxima sind wahrscheinlich einem zusätzlichen Fehlordnungseffekt zuzuschreiben, der dadurch zustande kommt, daß außer der Hauptmolekülorientierung in geringem Umfang wenigstens eine weitere, in der Molekülebene verdrehte Orientierung existiert. Auf ähnliche Effekte dürfte auch der unerwartete Befund zurückzuführen sein, daß die CC-Einfachbindung des teilhydrierten Pyrrolrings 0.09 Å kürzer als normal ist, wohingegen die CC-Bindungen der drei pyrrolischen CHCH-Einheiten im Vergleich zu denen in Porphycen um 0.04 Å verlängert sind. Eine Analyse der anisotropen Temperaturbewegungsparameter im Sinne von Starre-Körper-Bewegungen läßt diese Interpretation der Bindungslängen ebenfalls zu.

Eingegangen am 12. März 1987 [Z 2136]

- [1] a) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, P. Jäger, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 26 (1968) 284; b) H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith: *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 405; c) T. R. Janson, J. Katz in D. Dolphin: *The Porphyrins, Vol. IV*, Academic Press, New York 1979, S. 1.
- [2] U. Eisner, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 1955, 3742.
- [3] Unsubstituiertes, metallfreies Bacteriochlorin **2** und Isobacteriochlorin (2,3,7,8-Tetrahydporphin) sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Zur Synthese von Norporphinen mit Bacteriochlorin- bzw. Isobacteriochlorin-Chromophor siehe W. Flitsch, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 153; W. Flitsch, D. Schulz, H.-G. Kneip, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1004.
- [4] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; b) P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* 44 (1986) 555.
- [5] Trennungsbedingungen: RP-18-Säule; 2.5 × 30 cm; Acetonitril/Wasser (8:2); 1.5 bar; 12 mL/min.
- [6] a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; b) D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [7] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4708.
- [8] Das so erhaltene **3** ist gewöhnlich von Spuren an **5** begleitet, so daß es sich auch hier als notwendig erweist, **3** durch HPLC zu isolieren.
- [9] **3**: ¹H-NMR siehe Tabelle 1; ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 32.14 (C-2), 36.21 (C-3), 106.54 (C-20), 109.66 (C-9), 117.18 (C-19), 118.91 (C-10), 119.25 (C-16), 121.97 (C-13), 124.16 (C-7), 125.54 (C-6), 126.11 (C-12), 128.16 (C-17), 129.02, 131.18, 133.66, 134.03, 142.86, 144.00, 158.35, 166.84 (quartär C); MS (70 eV): m/z 312 (M⁺, 100%), 311 (M⁺ - H, 25), 156 (M²⁺, 40); UV/VIS (Benzol): λ = 360 nm (ε = 71400), 382 (51700), 402 (74400), 532 (11300) sh, 548 (15300) sh, 560 (17100), 575 (23800), 595 (29900); IR (KBr): ν = 3095, 2921, 1558, 1350, 1213, 1169, 1038, 966, 898, 802 cm⁻¹.
- [10] E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 9.
- [11] **1**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, gesättigte Lösung, 20°C): δ = 9.81 (9.62) [H-10,15], 8.99 (8.92) [H-5,20], 9.04 (9.03) [H-12,13], 9.20 (8.63) [H-8,17], 8.87 (8.52) [H-7,18], 4.74 (4.25) [H-2,3], -2.41 (-2.75) [N-H]. Die Werte in Klammern stammen von K. N. Solov'ev, V. A. Mashenkov, A. T. Gradyushko, A. E. Turkova, V. P. Lezina, *J. Appl. Spectrosc. USSR* 13 (1970) 1106 (siehe auch: H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith: *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 442). Die beobachteten Abweichungen dürfen auf Konzentrationsunterschieden beruhen.
- [12] J. D. Keegan, A. M. Stolzenberg, Y.-C. Lu, R. E. Linder, G. Barth, A. Moscowitz, E. Bunnenberg, C. Djerasi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4305.
- [13] **3**: Fp > 300°C, Kristalle aus Chloroform; monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Z = 4; a = 10.369(1), b = 14.456(3), c = 10.535(2) Å, β = 102.91(1)°; ρ_{her} = 1.348 g cm⁻³; Intensitäten auf Vierkreisdiffraktometer gemessen [Raumtemperatur, λ_{Mo} = 0.71069 Å, θ_{Mo}(max) = 27°]; Verfeinerung (C, N anisotrop, H isotrop) unter Einschluß der 1403 Reflexe mit F₀ > 4σ(F₀); R = 0.038, R_w = 0.042. Für die beiden inneren H-Atome

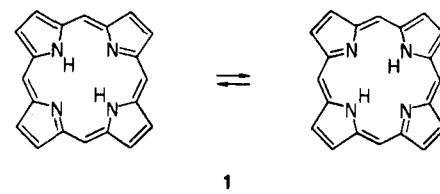
wurden vier Positionen mit Halbgewichten verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52593, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] Die Kristallstruktur von unsubstituiertem, metallfreiem Chlorin **1** wurde bisher nicht beschrieben. In den Kristallen eines hochsubstituierten Chlorinderivats (Phyllochlorinester) ist der teilhydrierte Pyrrolring nicht planar, was zum Teil auf sterische Substituentenbehinderungen zurückzuführen sein dürfte; W. Hoppe, G. Will, J. Gassmann, H. Weichselgartner, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 18.
- [15] B. Wehrle, H.-H. Limbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *Angew. Chem.* 99 (1987) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 9.

¹⁵N-CPMAS-NMR-Untersuchungen des Problems der NH-Tautomerie in kristallinem Porphin und Porphycen**

Von Bernd Wehrle, Hans-Heinrich Limbach*,
Matthias Köcher, Otto Ermer und Emanuel Vogel*

Im Unterschied zu Porphin **1** (Schema 1) und vielen seiner Derivate zeichnet sich das neuartige Porphin-Strukturisomer Porphycen **2**^[11] (Schema 2) nach den ¹H-NMR- und IR-Spektren durch starke, mit offenbar extrem schneller NH-Tautomerie verbundene N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dieser Befund steht im Einklang mit Modellbetrachtungen an **2**, denn wie leicht zu erkennen, kann die Verbindung hinsichtlich der Anordnung der N-H...N-Gruppen im Molekülverband und der kurzen



Schema 1. Tautomerie von Porphin **1**.

NN-Abstände formal als ein doppeltes Siebenring-H-Chelat^[2] aufgefaßt werden. Ähnlich wie bei derartigen H-Chelaten ist es auch bei **2** schwierig festzustellen, ob die N-Protonen sich in einem Einfachminimumpotential befinden oder sich entlang eines Doppelminimumpotentials bewegen. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** – wenngleich bezüglich der Position der Wasserstoffatome aus methodischen Gründen mit einiger Unsicherheit behaftet – spricht für ein Mehrfachminimumpotential^[11]. Während für gelöste^[3] und kristalline^[4,5] Porphyrine durch dynamische NMR-Spektroskopie Doppelminimumpotentiale nachgewiesen wurden, blieb die Frage der Tautomerie im festen Porphin **1** bis heute offen. Zwei Röntgenstrukturanalysen^[6,7] deuten zwar ebenfalls auf ein Doppelminimumpotential in **1**, widersprechen sich jedoch hinsichtlich Fehlordnungerscheinungen der beiden inneren Wasserstoffatome.

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. B. Wehrle
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. E. Vogel, Prof. Dr. O. Ermer, Dipl.-Chem. M. Köcher
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.