

niedervalentem Titan^[17] zu gewinnen. In der Tat ergab **9** bei der Reaktion mit dem aus Titan-tetrachlorid und Zink-Kupfer in Tetrahydrofuran generierten Kupplungssagens als einziges niedermolekulares, leicht isolierbares Produkt das gewünschte **7**, wenn auch vorläufig nur in einer Ausbeute von 1%. Inzwischen konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen auch die Kupplung von 2,5-Pyrroldicarbaldehyd zum unsubstituierten *cis,trans,cis,trans*-[22]Porphyrin(2.2.2.2) **4a**^[18] realisiert werden, doch geht hier die Ausbeute, vermutlich infolge von Löslichkeitproblemen, weiter zurück (0.1–0.2%), so daß die vollständige Charakterisierung der Stammverbindung noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Eingegangen am 4. Mai 1990 [Z 3944]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

4a, 130274-67-8; **6**, 130248-84-9; **7**, 130274-65-6; **9**, 130274-66-7; 2,5-Diformylpyrrol, 39604-60-9; 2-(2-Cyan-2-ethoxycarbonylvinyl)-3,4-diethyl-5-iodpyrrol, 130274-68-9.

- [1] H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 405; T. R. Janson, J. J. Katz in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins, Vol. IV*, Academic Press, New York 1979, S. 1; J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6801; I. Gutman, *Croat. Chem. Acta* 58 (1985) 359; M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. Ruiz, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 67; W. Flitsch, *ibid.* 58 (1986) 153.
- [2] a) Porphyrin: E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 557; b) Tetraoxaporphycen-Dikation: E. Vogel, M. Sicken, P. Röhrig, H. Schmickler, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 411; c) Tetraoxaporphycin-Dikation: E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *ibid.* 100 (1988) 445 bzw. 27 (1988) 406; W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* 100 (1988) 448 bzw. 27 (1988) 409; d) Tetrathiaporphyrin-Dikation: E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *ibid.* 101 (1989) 1683 bzw. 28 (1989) 1651; e) *N,N',N'',N'''-Tetramethylporphyrin*-Dikation: B. Franck, *ibid.* 94 (1982) 327 bzw. 21 (1982) 343; siehe auch [2d].
- [3] *N,N',N'',N'''-Tetramethyl-[26]porphyrin(3.3.3.3)-Dikation*: M. Gossmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100; *N,N',N'',N'''-Tetramethyl-[34]porphyrin(5.5.5.5)-Dikation*: G. Knübel, B. Franck, *ibid.* 100 (1988) 1203 bzw. 27 (1988) 1170.
- [4] Repräsentanten von Porphyrinoïden mit einem (4n + 2) π -Elektronen-Hauptkonjugationsweg, die außerhalb des Erfassungsbereichs der Formeln **1** und **2** liegen, sind die Saphyrine [M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2111; 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; J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, *ibid.* 112 (1990) 2810], Pentaphyrine [H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 275], Corrole [A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 732; A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* 1965, 1620; A. R. Batterby, G. L. Hodgson, M. Ihara, E. McDonald, J. Saunders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 2923] und Texaphyrine [J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4394; J. L. Sessler, T. Murai, V. Lynch, M. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5586].
- [5] R. A. Berger, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4225; E. LeGoff, O. G. Weaver, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 710.
- [6] M. Gossmann, A. Vogt, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.* 1990, 163; siehe auch die Zuschriften von Franck et al. in diesem Heft: H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 12; S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Höhne, H. Borrmann, H.-G. von Schnering, *ibid.* (1990) 1439 bzw. 29 (1990) Nr. 12.
- [7] Zur Stereoisomerie bei den zum noch unbekannten *N,N'-Dihydro-[22]porphyrin(2.2.2.2)* analogen Furan- und Thiophen-Makrocyclen siehe: J. A. Elix, *Austr. J. Chem.* 22 (1969) 1951 bzw. A. Strand, B. Thulin, O. Wenerström, *Acta Chem. Scand. B* 31 (1977) 521.
- [8] G. Hohleinricher, Universität Köln, persönliche Mitteilung.
- [9] N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 12.
- [10] H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 413.
- [11] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 91.
- [12] J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 573; R. Gygax, J. Wirz, J. T. Sprague, N. L. Allinger, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 2522; J.-M. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondeheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2177.
- [13] $C_{40}H_{50}N_4$, Zers. ab 285°C, Kristalle aus Kohlenstoffdisulfid; triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $Z = 1$; $a = 8.460(2)$, $b = 9.352(2)$, $c = 11.021(3)$ Å.

$\alpha = 96.27(2)$, $\beta = 100.19(2)$, $\gamma = 103.40(2)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.182 \text{ g cm}^{-3}$; Intensitätsmessungen auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer [Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo}}(\text{max.}) = 25^\circ$]; Verfeinerung (C.N anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1557 Reflexen mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; $R = 0.043$, $R_w = 0.045$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54913, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] K. M. Smith in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 4*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 377; J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5148.
- [15] F. R. Longo, E. J. Thorne, A. D. Adler, S. Dym, *J. Heterocycl. Chem.* 12 (1975) 1305; J. B. Paine III, W. B. Kirshner, D. W. Moskowitz, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3857.
- [16] Das bisher nicht bekannte Pyrrolderivat **9** wurde aus 2-(2-Cyan-2-ethoxycarbonylvinyl)-3,4-diethyl-5-iodpyrrol[9] durch Enthalogenierung mit Zink in Eisessig [gelbe Nadeln (Ethanol), $F_p = 118^\circ\text{C}$, 95%], Vilsmeier-Formylierung und Entfernung der Aldehydschutzgruppe erhalten [hellbraune Nadeln (Ethanol), $F_p = 105\text{--}106^\circ\text{C}$, 50%]. Die Erwartung, bei der reduktiven Carbonylkupplung von **9** und 2,5-Pyrroldicarbaldehyd auch die entsprechenden noch unbekannten 1,4;7,10;13,16-Trisimino[18]annulene vom Typ der Badgerschen überbrückten [18]Annulene [G. M. Badger, J. A. Elix, G. E. Lewis, *Austr. J. Chem.* 18 (1965) 70; *ibid.* 19 (1966) 1221] zu gewinnen, bestätigte sich bisher nicht.
- [17] Neuere Übersichten: J. E. McMurry, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1513; D. Leinoir, *Synthesis* 1989, 883.
- [18] Bislang als mikrokristallines, metallisch-glänzendes blaues Pulver erhalten; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3 , Raumtemperatur): $\delta = 11.67$ (H-5), 10.19 (H-3), 9.95 (H-12), 9.86 (H-11), 9.46 (H-8), 9.36 (H-2), 9.30 (H-9), 2.21 (NH), -7.13 (H-6). Die Kupplungen von **9** und 2,5-Pyrroldicarbaldehyd wurden von S. Böhm und W. Hennig durchgeführt.

Isocorrole: Neuartige tetrapyrrolische Makrocyclen**

Von Stefan Will, Afssaneh Rahbar, Hans Schmickler, Johann Lex und Emanuel Vogel*

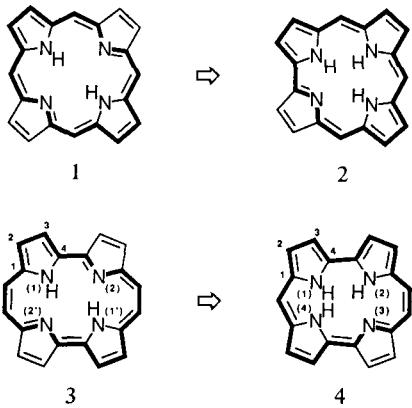
Professor Albert Eschenmoser zum 65. Geburtstag gewidmet

Das als aromatische Grundstruktur des Ringgerüsts von Vitamin B_{12} ^[1] aufzufassende Corrol **2**, dessen Erschließung man dem Arbeitskreis von A. W. Johnson^[2] verdankt, leitet sich formal von Porphyrin **1** durch Kontraktion des C_{20} -Perimeters unter Ausschüttung eines *meso*-Kohlenstoffatoms ab. Ähnlich **1** weist **2** einen 18 π -Elektronen-Hauptkonjugationsweg auf, doch unterscheidet es sich von diesem durch die Gegenwart dreier pyrrolartiger Stickstoffatome, die für die leichte Anionen-Bildung bei **2** verantwortlich gemacht wird. Corrole lassen in den Spektren enge Verwandtschaft zu den Porphyrinen erkennen, obwohl das Ringgerüst, vermutlich als Folge sterischer Wechselwirkungen der NH-Wasserstoffatome, von der Planarität merklich abweicht^[3]. Die Chemie der in der Natur bisher nicht nachgewiesenen Corrole wird beherrscht durch ihre Fähigkeit, mit Metall-Ionen Komplexe (Metallocorrole) zu bilden^[2, 4].

Der Gedanke lag nahe, den Formalismus, der **1** und **2** strukturell miteinander verknüpft, auf das Porphyrin-Strukturisomer Porphyrcen **3**^[5] zu übertragen. Unsere Aufmerksamkeit wurde hierdurch auf den noch unbekannten tetrapyrrolischen Makrocyclus **4** gelenkt, für den der Name Isocorrol vorgeschlagen wird. **4** ist bei planarer Konformation stärker gespannt als **2**, so daß nicht a priori feststeht, ob man es auch in diesem Falle mit einem aromatischen Ringsystem zu tun hat. Beim Ausbau der Chemie von 2,7,12,17-Tetrapropylporphyrcen **5**^[6] entdeckten wir jetzt eine *Porphyr-*

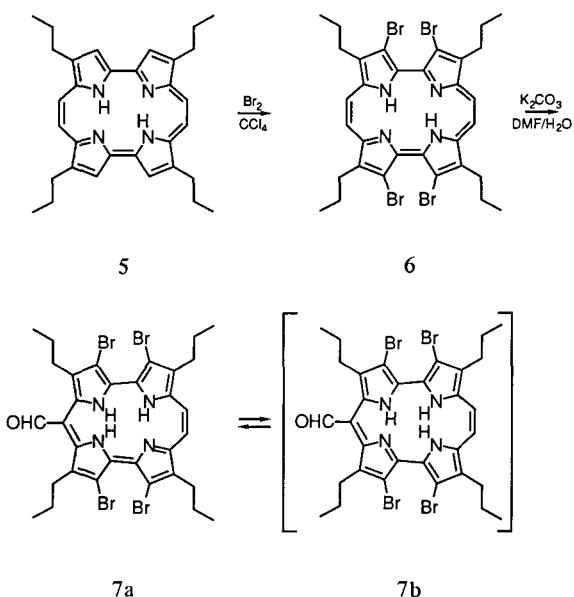
[*] Prof. Dr. E. Vogel, S. Will, A. Rahbar, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, W-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



cen-Isocorrol-Umlagerung, die zu einem stabilen Isocorrol führt.

Das im präparativen Maßstab zugängliche **5** empfiehlt sich aufgrund günstiger Löslichkeitsverhältnisse als eine Modellverbindung für das Studium elektrophiler und anderer Substitutionen am Porphycen-Ringsystem, wenngleich die Pyrrolringe in **5** jeweils nur ein substituierbares Wasserstoffatom aufweisen. Die Erwartung, mittels quantenmechanischer Rechnungen verlässliche Auskunft über den Verlauf (Substitutionsmuster) der Reaktion von **5** mit Elektrophilen zu erhalten, wurde bislang enttäuscht, da die nach den gebräuchlichen Rechenverfahren (PPP, CNDO, AM1 und andere) ermittelten relativen Reaktivitäten der CHCH-Brücken- und Pyrrolkohlenstoffatome kein einheitliches Bild ergaben^[17]. Die zunächst untersuchte Bromierung von **5** mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff hatte das erstaunliche Ergebnis, daß das Halogen unter Bildung der 3,6,13,16-Tetrabrom-Verbindung **6** in die vier verfügbaren β -pyrrolischen Positionen tritt, ehe Substitution an den nichtpyrrolischen Kohlenstoffatomen erfolgt^[18]. Ist man daran interessiert, das primäre Bromierungsprodukt, das 3-Brom-2,7,12,17-tetrapropylporphycen **8** zu gewinnen, so bewährt es sich, als Bromierungsagens Brom auf polymerem Träger zu verwenden (Arbeitsvorschriften siehe unten).



Der Strukturbeweis für **6** und **8** stützt sich auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren; von **6** wurde außerdem eine Röntgenstrukturanalyse^[11] durchgeführt (Abb. 1). Danach ist **6** ein zentrosymmetrisches Molekül, bei dem das Ringgerüst die

bei **3** und **5** gegebene Planarität praktisch beibehält, während die Bromatome infolge nichtbindender Wechselwirkungen merklich aus der Gerüstebene herausgedrängt sind. **6** unterscheidet sich somit auffallend von dem das gleiche Substitutionsmuster besitzenden 2,3,6,7,12,13,16,17-Octaethylporphycen^[12], denn in diesem bewirken die Substituenten in 3,6- und 13,16-Stellung eine ausgeprägte Wellung des Ringgerüsts. Die Pressung der Bromatome, sichtbar in dem relativ kurzen $\text{Br} \cdots \text{Br}$ -Abstand von 3.267 \AA (Summe der van-der-Waals-Radien: 3.9 \AA), teilt sich dem Ringgerüst durch eine in der Ebene stattfindende Drehung der Pyrrolringe mit, die zur Folge hat, daß an den Verknüpfungsstellen dieser Ringe Winkeldeformationen von bis zu 6° auftreten und die Längenverhältnisse im N_4 -Kern eine Umkehr erfahren (nunmehr $\text{N}1 \cdots \text{N}2 < \text{N}1 \cdots \text{N}2'$). Bedingt durch eine partielle Fehlordnung finden sich die beiden Iminowasserstoffatome mit jeweils halber Besetzung auf die vier möglichen Positionen verteilt.

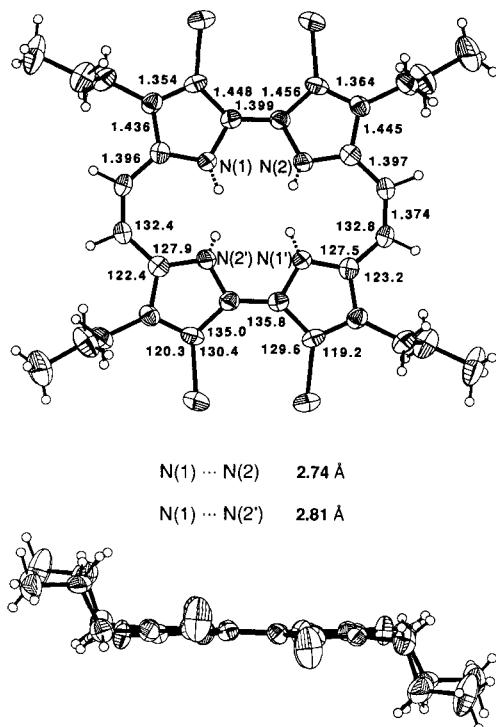


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Oben: Aufsicht. Unten: Seitenansicht. Ausgewählte Bindungslängen und andere Abstände [Å] sowie Bindungswinkel [$^\circ$]; Standardabweichungen ca. 0.009 \AA bzw. 0.8° . Die Schwingungsellipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder.

Die Vermutung, daß die sterische Kompression der Bromatome in **6** nucleophile Substitutionen erleichtern könnte, bestätigte sich nicht. **6** zeigt die für Halogenpyrrole typische Reaktionsträgheit gegenüber Nucleophilen^[13]. Diese Reaktivitätsverhältnisse lassen bei **6** eine offenbar an die Gelegenheit der Halogenatome gebundene, basisches Medium erfordernde Reaktion zum Zuge kommen, die eine Porphycen-Isocorrol-Ringkontraktion bewirkt^[14]. Erhitzt man **6** mit Kaliumcarbonat in DMF/Wasser (7:1) unter Argon auf 120°C (4 h), so werden nach chromatographischer Aufarbeitung an Silicagel (Chloroform) zwei Fraktionen erhalten, von denen die erste aus **6** (im Gemisch mit nicht definierten zersetzbaren Produkten) und die zweite aus dem Isocorrolaldehyd **7** besteht. Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan liefert **7** in kleinen schwarz-grünen Nadeln (Zers. oberhalb 180°C ; Ausb. 34%).

Das ^1H -NMR-Spektrum von 7 (Tabelle 1) zeigt in Einklang mit der Annahme, daß 7 einer schnellen, dem Molekül effektive C_{2v} -Symmetrie verleihenden NH-Tautomerie unterliegt, folgendes einfache Muster: Singulets bei $\delta = 11.45$ (Aldehyd-Proton) und 8.77 ($\text{H}-9,10$; $^3J_{9,10} = 12.5$ Hz), sechs Signalgruppen im Bereich von $\delta = 1.0 - 3.6$ (Protonen von vier paarweise gleichen Propylgruppen) sowie zwei stark verbreiterte Signale bei $\delta = 3.5$ (1 NH; an Wasserstoffbrückenbindung beteiligt) und -2.5 (2 NH), die erst bei -50°C in scharfe Singulets übergehen. Diesem Spektrum entsprechen

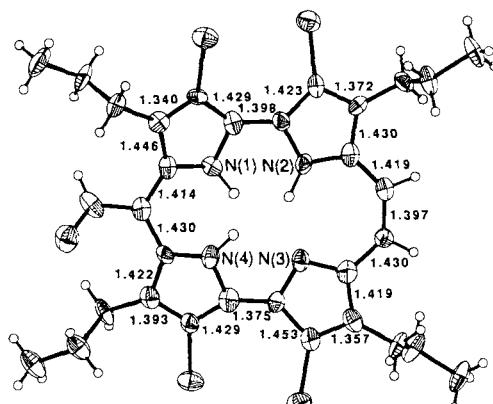
Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von 6, 7 und 8.

6: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.48$ (s, 4H; H-9,10,19,20), 3.80 (t, 8H; H-2a,7a,12a,17a), 3.60 (br.s, 2H; NH), 2.12 (m, 8H; H-2b,7b,12b,17b), 1.23 (t, 12H; H-2c,7c,12c,17c); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.55, 142.38, 134.80, 112.38, 111.86, 30.02, 25.22, 14.55$; MS (EI, 70 eV): m/z 798/796/794/792/790 (M^+ , 23/74/100/73/17%), 769/767/765/763/761 (14/48/77/50/17), 397 (M^{2+} , 16), 82(17), 80(18); IR (CsI): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2956, 2922, 2864, 1552, 1523, 1462, 1089, 1047, 986, 922$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 379$ (107 000), 387 (104 000) sh, 591 (36 000), 639 (20 600), 684 (29 000).
7: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.45$ (s, $^1J_{\text{C},\text{H}} = 176.1$ Hz, 1H; CHO), 8.77 (s, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 12.5$ Hz, 2H; H-9,10), 3.55 (t, 4H; H-7a,12a), 3.5 (br. s, 1H; NH), 3.25 (m, 4H; H-2a,17a), 2.02 (m, 4H; H-7b,12b), 1.92 (m, 4H; H-2b,17b), 1.16 (t, 6H; H-7c,12c), 1.05 (t, 6H; H-2c,17c), -2.5 (br. s, 2H; NH); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 187.72$ (CHO), 142.46, 140.77, 136.14, 129.80, 129.29, 126.59, 111.94, 109.26, 108.82, 107.48, 31.25, 29.28, 25.16, 24.59, 14.53, 14.36; MS (FAB): m/z 814/812/810/808/806 (M^+ , 23/65/100/60/15%); IR (CsI): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3415, 2959, 2868, 1659, 1544, 1456, 1318, 1261, 1132, 1072, 1001, 924$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 260$ (20 300), 371 (53 100), 386 (39 700) sh, 409 (32 700) sh, 632 (30 300) sh, 684 (40 800) sh, 708 (48 300).
8: ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.11$ (s, 1H; H-6), 9.51 (m, 4H; H-9,10,19,20), 9.18 (s, 1H; H-16), 9.08 (s, 1H; H-13), 3.90 (m, 8H; H-2a,7a,12a,17a), 2.32 (m, 9H; H-2b,7b,12b,17b, NH3), 1.98 (br. s, 1H; NH1), 1.31 (m, 12H; H-2c,7c,12c,17c); ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.50, 147.38, 144.86, 144.69, 143.52, 142.40, 138.98, 138.30, 137.79, 133.09, 131.16, 130.57, 123.84, 122.47, 121.66, 114.64, 112.52, 111.83, 109.51, 108.53, 30.47, 30.39, 30.23, 29.63, 25.70, 25.42, 25.11, 24.99, 14.55, 14.49; MS (EI, 70 eV): m/z 558/556 (M^+, 20/18%), 529/527 (7/7), 82 (95), 80 (100); IR (CsI): \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2950, 2918, 2855, 1555, 1455, 1210, 1035, 1012, 936, 803; UV/VIS (\text{CH}_2\text{Cl}_2): \lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 372 (121 000), 383 (101 000), 565 (34 000), 608 (28 600), 643 (44 000).$

chend erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum 17 Signale, von denen das bei $\delta = 187.72$ (CHO; $^1J_{\text{C},\text{H}} = 176.1$ Hz) vom Aldehyd-Kohlenstoffatom herröhrt. Daß 7 ein aromatisches Ringsystem zugrunde liegt, geht aus der Lage der Resonanzen der beiden Perimeter-Protonen und der beiden, nicht in Wasserstoffbrückenbindungen involvierten NH-Protonen bei relativ tiefem bzw. hohem Feld hervor. Das UV/VIS-Spektrum von 7 enthält eine mäßige intensive Soret-Bande bei $\lambda = 371$ nm ($\epsilon = 53$ 100) sowie ein relativ komplexes System von Q-Banden, doch findet sich darüber hinaus eine kurzwellige Bande bei 260 nm (20 300), die in den Spektren von 1, 3 und den bekannten Corrolen kein eindeutiges Gegenstück hat. Im IR-Spektrum tritt – anders als in den Spektren von 3, 5 und 6 – eine NH-Valenzschwingungsbande (3415 cm^{-1}) auf, die den an der Wasserstoffbrückenbindung nicht beteiligten Iminowasserstoffatomen zukommen muß. Das EI-Massenspektrum enthält lediglich Signale von Fragment-Ionen niedriger Masse, wohingegen bei FAB-Ionisation nur ein einziger vom Molekül-Ion herrührender Peak zu beobachten ist.

Eine Röntgenstrukturanalyse von 7^[15] (Abb. 2) macht die vermutete, hauptsächlich auf sterische Wechselwirkungen der Iminowasserstoffatome zurückzuführende Nichtplanarität des Isocorrol-Ringerüsts sichtbar und bekräftigt zudem die porphyrinoide Natur der Verbindung. Während die Pyrrolringe B und C, die zusammen mit C-9 und C-10 eine Porphycen-Halbstruktur (Dipyrroethen-Struktur) bilden, in der mittleren Ebene des Ringerüsts liegen, sind die Ringe A

und D aus dieser Ebene um jeweils 23° in entgegengesetztem Sinne herausgedreht. Eine Folge der Torsion von Ring A und D ist, daß sich die N···N-Kontaktabstände annähernd einander angeglichen haben (ca. 2.7 Å). Das Ringerüst von 7 weicht demnach stärker von der Planarität ab als das von Corrolen, denn aus einer Strukturanalyse von 8,12-Diethyl-2,3,7,13,17,18-hexamethylcorrol 9^[13] geht hervor, daß in diesem Molekül die Pyrrolringe A, B und C fast eben angeordnet sind und Ring D eine Drehung von lediglich $8 - 10^\circ$ aufweist. Interessanterweise erscheinen in 7 die Iminowasserstoffatome nicht durch Fehlordnung über die vier Stickstoffatome statistisch verteilt, wie es bei 9 und den Porphycenen 3, 5, und 6 der Fall ist, sondern lassen sich gemäß dem NH-Tautomer 7a lokalisieren. Den Verhältnissen bei 3 und 5 nach zu schließen, besteht zwischen N2 und N3 eine starke N-H···N-Wasserstoffbrückenbindung. Der weitgehende Bindungsausgleich in den nichtpyrrolischen Perimeter-CC-Bindungen, zumal in Kombination mit der in den Pyrrolringen beobachteten Längenrelation $C_\alpha\text{-C}_\beta > C_\beta\text{-C}_\beta$ ^[16], spricht für den aromatischen Charakter von 7. Am Isocorrol-System bestätigt sich somit einmal mehr die Erfahrung, daß die Ringerüste der Porphyrine und Analoga erheblich deformiert werden können, ohne daß gravierender Aromatizitätsverlust eintritt^[17].



N(1) ... N(2) **2.65 Å** N(2) ... N(3) **2.76 Å**
N(1) ... N(4) **2.61 Å** N(3) ... N(4) **2.64 Å**

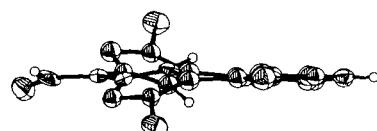


Abb. 2. Struktur von 7 im Kristall. Gleiche Darstellung wie in Abb. 1 (Standardabweichungen ca. 0.012 Å bzw. 0.8°). Seitenansicht ohne Propylgruppen.

Erste Umsetzungen von 7 mit zwei- und dreiwertigen Metall-Ionen führten zwar zur Bildung von Metallkomplexen, doch neigten diese in den meisten Fällen zu rascher Zersetzung. Eine Ausnahme macht der mit Co^{II} -Ionen in Gegenwart von Pyridin erhaltenen Komplex, dem nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Struktur eines diamagnetischen Co^{III} -Isocorrolkomplexes mit zwei Molekülen koordinativ gebundenen Pyridins zukommen muß.

Arbeitsvorschriften

6: In eine Mischung aus 100 mg (0.2 mmol) 5 in 40 mL Tetrachlorkohlenstoff und einer Pufferlösung (1 g Natriumacetat in 40 mL Wasser) werden bei

Raumtemperatur unter starkem Rühren innerhalb von 10 min 225 mg (1.4 mmol) Brom in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Man röhrt 1 h nach, wäscht die organische Phase mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung und mit Wasser und chromatographiert anschließend an Silicagel (Säule: 100 × 4 cm) mit Hexan/Dichlormethan (6:1). Es fallen drei Fraktionen an, von denen die erste ein komplexes Gemisch von Polybromiden, die zweite 3,6,13-Tribrom-2,7,12,17-tetrapropylporphycen[10] und die dritte **6** enthält. Kristallisation aus Hexan/Dichlormethan liefert **6** in violetten, metallisch glänzenden Nadeln; Zers. oberhalb 300 °C, Ausb. 67 mg (40%).
8: 100 mg (0.2 mmol) in 40 mL Dichlormethan und 40 mL Eisessig werden bei 0 °C unter Argon mit 260 µL Amberlyst A-26 (Br_x-Form)[9] (entspricht 0.4 mmol Brom) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h gerührt, danach wird filtriert, vom Lösungsmittel befreit und an Silicagel (Säule: 100 × 5 cm) mit Hexan/Dichlormethan (6:1) chromatographiert. Die erste Fraktion (zugleich die Hauptfraktion) enthält das Monobromid **8**, das nach Kristallisation aus Hexan in violetten, metallisch glänzenden Nadeln gewonnen wird; Fp = 199–200 °C, Ausb. 93 mg (80%).

Eingegangen am 20. Juli 1990 [Z 4082]

- [1] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5.
- [2] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* 1965, 1620; A. W. Johnson, *Pure Appl. Chem.* 23 (1970) 375; A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 729; R. Grigg in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins. Vol. II*, Academic Press, New York 1978, S. 327; N. S. Genokhova, T. A. Melent'eva, V. M. Berezovskii, *Usp. Khim.* 49 (1980) 2132 [*Russ. Chem. Rev.* 49 (1980) 1056]; T. A. Melent'eva, *ibid.* 52 (1983) 1136 [*ibid.* 52 (1983) 641].
- [3] Zur Röntgenstrukturanalyse eines Corrols siehe: H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, D. C. Hodgkin, *J. Chem. Soc. B* 1971, 640.
- [4] P. B. Hitchcock, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1927; Y. Murakami, S. Yamada, Y. Matsuda, K. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 123; Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, S. Yamada, Y. Tanaka, Y. Aoyama, *ibid.* 54 (1981) 163.
- [5] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 257; P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* 44 (1986) 555; E. Vogel, M. Köcher, M. Balci, I. Teichler, J. Lex, H. Schmidkler, O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 931; B. Wehrle, H.-H. Limbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *ibid.* 99 (1987) 914 bzw. 26 (1987) 934; H. Levanon, M. Toporowicz, H. Olir, R. W. Fessenden, P. K. Das, E. Vogel, M. Köcher, K. Pramod, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2429; J. Schlüpmann, M. Huber, M. Toporowicz, M. Köcher, E. Vogel, H. Levanon, K. Möbius, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8566; E. Vogel, M. Köcher, J. Lex, O. Ermer, *Isr. J. Chem.* 29 (1989) 257; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 557.
- [6] E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 928; M. W. Renner, A. Forman, W. Wu, C. K. Chang, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8618; L. R. Furenlid, M. W. Renner, K. M. Smith, J. Fajer, *ibid.* 112 (1990) 1634.
- [7] Für die Durchführung dieser Rechnungen danken wir Prof. G. Hohlneicher (Universität Köln) und Prof. R. Gleiter (Universität Heidelberg).
- [8] Bei der Porphycen-Stammverbindung führt die Reaktion mit Brom zwar ebenfalls ausschließlich zu β-pyrrolierlicher Bromierung, doch tritt hier der Bromsubstituent in die bei **5** durch die Propylgruppe besetzte 2-Stellung; 2-Bromporphycen ist einziges isoliertes Monobrom-Substitutionsprodukt (unveröffentlichte Versuche mit K. Pramod und H.-J. Dünnwald). Dieses Substitutionsmuster der Bromierung ist entgegengesetzt dem des Porphyrins, denn dort erfolgt regioselektive Substitution an der Methinbrücke unter Bildung von 5-Bromporphyrin [H. J. Callot, E. Schaeffer, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 51; L. R. Nudy, H. G. Hutchinson, C. Schieber, F. R. Longo, *Tetrahedron* 40 (1984) 2359], obwohl man nach PPP-Rechnungen elektrophilen Angriff eher am β-pyrroliischen Kohlenstoffatom erwartet hätte [J. V. Knop, J.-H. Fuhrhop, *Z. Naturforsch. B* 25 (1970) 729]. Die früher von E. Samuels, R. Shuttleworth und T. S. Stevens [*J. Chem. Soc. C* 1968, 145] beobachtete β-pyrroliche Bromierung von Porphyrin ließ sich von F. R. Longo et al. (obiges Zitat) nicht reproduzieren.
- [9] A. Bongini, G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, *Synthesis* 1980, 143.
- [10] Die Tribromverbindung (Fp = 269–270 °C), die gegenwärtig noch näher untersucht wird, kann wie **6** zum Hauptprodukt gemacht werden.
- [11] C₃₂H₃₄Br₄N₄. Zers. > 300 °C, Kristalle aus Hexan/Dichlormethan; triklin, Raumgruppe $\overline{P} \bar{1}$, $Z = 1$; $a = 5.686(1)$, $b = 10.208(2)$, $c = 13.839(3)$ Å, $\alpha = 96.13(2)$, $\beta = 93.27(2)$, $\gamma = 96.16(2)$ °; $\varrho_{\text{ber.}} = 1.67$ g cm⁻³; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo}}(\text{max}) = 25$ °]; empirische Absorptionskorrektur; Verfeinerung (C, N, Br anisotrop, H, isotrop) unter Berücksichtigung von 1677 Reflexen mit $F_0 > 4 \sigma(F_0)$; $R = 0.063$, $R_w = 0.073$ [18].
- [12] 2,3,6,7,12,13,16,17-Octaethylporphycen ist von Interesse, da es mit Zink und einigen anderen Metallen planare Komplexe liefert, die stabiler sind als die entsprechenden Metallkomplexe von **3** und **5**; E. Vogel, P. Koch, unveröffentlicht.

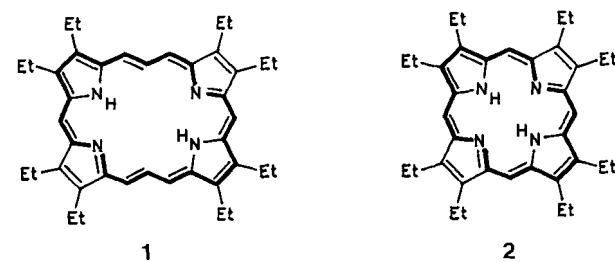
- [13] A. Gossauer: *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin 1974, S. 326.
- [14] Die Porphycen-Isocorrol-Umlagerung weckt Assoziationen mit der Ringkontraktionsstufe der Biosynthese des Corrinrings von Vitamin B₁₂[1]. Eine Kontraktion von Porphyrinen zu Corrolen wurde unseres Wissens bisher nicht beobachtet.
- [15] C₃₂H₃₄Br₄N₄O·CH₂Cl₂, Zers. > 180 °C. Kristalle aus Dichlormethan; triklin, Raumgruppe $\overline{P} \bar{1}$, $Z = 2$; $a = 8.443(2)$, $b = 13.898(3)$, $c = 16.034(4)$ Å, $\alpha = 66.15(2)$, $\beta = 88.01(2)$, $\gamma = 87.02(2)$ °; $\varrho_{\text{ber.}} = 1.75$ g cm⁻³; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$ Å, $\theta_{\text{Mo}}(\text{max}) = 25$ °]; empirische Absorptionskorrektur; Verfeinerung (C, N, O, Cl, Br anisotrop, H, isotrop) unter Berücksichtigung von 2301 Reflexen mit $F_0 > 4 \sigma(F_0)$; $R = 0.074$, $R_w = 0.063$ [18].
- [16] K. M. Smith in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Vol. 4*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 386.
- [17] Porphyrine: T. P. Wijesekera, J. B. Paine III, D. Dolphin, F. W. B. Einstein, T. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6747; *N*-protonierte Porphyrine: N. Hirayama, A. Takenaka, Y. Sasada, E.-I. Watanabe, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 330; *N*-substituierte Porphyrine: D. K. Lavallee: *The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*, VCH Publishers, New York/Weinheim 1987; *N,N',N''-Tetramethyloctaethylporphyrin-Dikation*: B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 343; M. Gosmann, *Dissertation*, Universität Münster 1986 (siehe auch nachstehendes Zitat); Tetraathiaporphyrin-Dikation: E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1651.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54911, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese eines bisvinylogen Octaethylporphyrins **

Von Hartmann König, Christian Eickmeier, Manfred Möller, Ute Rodewald und Burchard Franck *

In memoriam Hans Fischer

Das 1929 zuerst von Hans Fischer et al.^[1] synthetisierte Octaethylporphyrin (OEP) **2** ist eines der bedeutendsten und meistuntersuchten Porphyrine^[2]. Wir berichten nun über eine leistungsfähige, erste Synthese der Titelverbindung **1**, die hervorragend stabil ist und sich als ausgeprägt aromatisch erwies. So ergab die Kristallstrukturanalyse des Bistrifluoracetats von **1** Planarität und Bindungslängenausgleich im konjugierten Perimeter. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt einen



intensiven diamagnetischen Ringstrom an. Ferner konnte erstmals für ein Annulen ein hoher *Reaktivitätsunterschied* der Protonen innerhalb und außerhalb des aromatischen Systems von **1** nachgewiesen werden. Nach der Nomenklatur

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. H. König, C. Eickmeier
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, W-4400 Münster
Dr. M. Möller, Dipl.-Ing. U. Rodewald
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

[**] Neuartige Porphyrinoide, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert. – 9. Mitteilung: [7a].