

aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **1a**, **1b** und **2** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58049 angefordert werden.

- [6] Zur Struktur von $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}_2\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ vgl. auch M. Laing, P. M. Kiernan, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 221.
- [7] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 1.
- [8] Vgl. auch A. Müller, E. Krickemeyer, V. Wittneben, H. Bögge, M. Lemke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1512.
- [9] J. C. Wildervanck, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **1971**, 24, 73; N. W. Alcock, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 79; V. J. Federov, *Chalcogenides of Refractory Transition Metals. Quasi One-dimensional Compounds (russ.)*, „Nauka“, Novosibirsk, **1988**.
- [10] Die Metallzentren sollten in Re_2S_7 auch nach den ESCA-Daten (E_{B} -Werte in eV) (etwa) in der formalen Oxidationsstufe +IV vorliegen: E_{B} -Werte (Re $4f_{7/2}$): Re_2S_7 : 41.8 (Au $4f_{7/2}$: 84.0); zum Vergleich: $\text{Re}^{\text{IV}}\text{S}_2$: 42.0 (Au $4f_{7/2}$: 84.0), $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}^{\text{IV}}\text{S}_4]$: 43.6 (C $1s_{\text{int}}$: 285.0); $(\text{PPh}_3)_4[\text{Re}^{\text{V}}\text{S}_4]$: 43.0 (C $1s_{\text{int}}$: 285.0), 3: 42.3 (C $1s_{\text{kon}}$: 285.0).
- [11] A. Müller, V. Fedin, K. Hegetschweiler, W. Amrein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1795.
- [12] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 875. Dies ist in Einklang mit dem Befund, daß sich aus $[\text{MoO}_4]^{2-}$ beim Erhitzen in Lösung in Gegenwart von S_2^{2-} -Ionen dreikernige Mo^{IV} -Cluster (sogar quantitativ: A. Müller, E. Krickemeyer, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 47) und aus $[\text{ReO}_4]^-$ entsprechend vierkernige Re^{IV} -Cluster [3] bilden.
- [13] Vgl. beispielsweise A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 1099.
- [14] Erstmals beobachtet bei der Bildung von $[\text{W}_3\text{S}_9]^{2-}$ und $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2)_2]^{2-}$ aus tetraedrischen d^0 -Thioanionen (vgl. Lit. bei A. Müller, *Polyhedron* **1986**, 5, 323).

C₆₀H₄: Kinetik und Thermodynamik der mehrfachen Addition an C₆₀**

Craig C. Henderson, Celeste McMichael Rohlfing,
Roger A. Assink und Paul A. Cahill*

Die Regiochemie der Addition von XY an Fullerene ist theoretisch und experimentell intensiv untersucht worden^[1–3]. Bei C₆₀, C₇₀ und wahrscheinlich auch den höheren Fullerenen werden sowohl die kinetischen als auch die thermodynamischen Produkte durch eine „lokalisierte“ Addition erhalten, d. h. durch 1,2-Addition an eine 6-6-Bindung oder durch 1,4-Addition an einen Sechsering. Bei C₇₀ führt die Addition an eine 6-6-Bindung in der Nähe der Molekülpole zu den stabilsten Produkten, was durch Berechnungen und Experimente bestätigt wird. Für Produkte der 1,4-Addition an einen Sechsering in der Äquatorregion des C₇₀-Moleküls werden jedoch nur geringfügig höhere Energien vorhergesagt. Fragen zur Regiochemie sowohl der kinetischen als auch der thermodynamischen Produkte der mehrfachen Addition an C₆₀ und C₇₀ wurden bislang nicht geklärt, sind aber von großer Bedeutung bei der chemischen Modifizierung der Fullerene in Hinblick auf Anwendungen, die von pharmazeutischen bis hin zu materialwissenschaftlichen reichen. Wir berichten nun über die Synthese, Isolierung, Charakterisierung und Gleichgewichtseinstellung einiger Isomere von C₆₀H₄. In Verbindung mit ab-initio-Hartree-Fock-Rechnungen wurde so ein Einblick in die Regiochemie der mehrfachen Addition an C₆₀ gewonnen. Bemerkenswert ist, daß das Hauptprodukt der kinetisch kontrollierten Hydroborierung und das thermodynamisch stabilste

Isomer von C₆₀H₄ 1,2,3,4-C₆₀H₄ **1** ist (Abb. 1), in dem die vier Wasserstoffatome an benachbarte 6-6-Bindungen addiert wurden^[4, 5].

Die Hydroborierung von C₆₀ und C₇₀ führte zu einem Isomer C₆₀H₂^[1] und zu zwei Isomeren C₇₀H₂^[2], die alle Produkte von 1,2-Additionen an 6-6-Bindungen sind. Diese Produkte sind auf

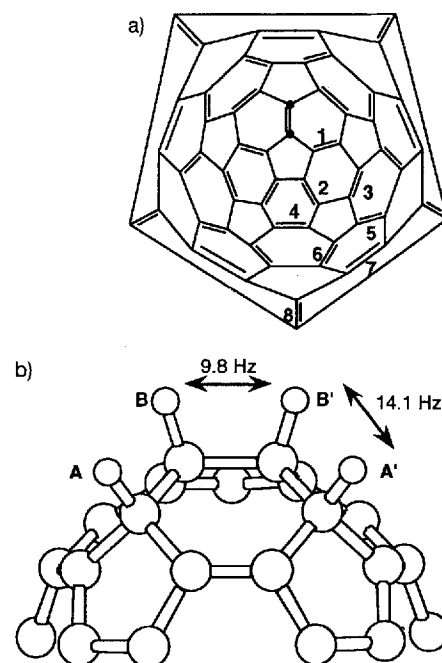


Abb. 1. a) Veranschaulichung der acht Isomere von C₆₀H₄, die aus 1,2-Additionen an 6-6-Bindungen von C₆₀ hervorgehen, durch Numerierung der Bindungen von C₆₀, von denen jeweils eine zusätzlich zur zentralen Bindung (●=●) hydriert ist. Die Zahlen entsprechen den im Text für die Isomere verwendeten Formelnummern [6]. b) Teilstruktur von **1** mit Angabe der ³J(H,H)-Werte.

allen Rechen-niveaus die thermodynamisch bevorzugten Isomere. Nach semiempirischen Rechnungen sollten sich bei C₆₀H₄ die höchste und die niedrigste Bildungsenergie der Isomere, die durch eine Addition an 6-6-Bindungen zugänglich sind (Abb. 1 a), nur um 3.5 kcal mol⁻¹ unterscheiden^[6]. Vier der acht Isomere liegen danach nur maximal 0.6 kcal mol⁻¹ über dem energieärmsten Isomer **4** („orthogonale“ Addition der H₂-Paare, vgl. Abb. 1 a). Diese Werte sind jedoch fragwürdig, da kürzlich veröffentlichte Ergebnisse darauf hindeuten, daß semiempirische Rechnungen für die nahe beieinander liegenden Energien der Fullerenisomere nicht verlässlich sind^[7, 8]. Wir haben daher auch ab-initio-Berechnungen der identifizierten Isomere durchgeführt.

Der theoretische Ansatz entspricht demjenigen, den wir bei unseren Untersuchungen der Isomere von C₆₀H₂ und C₇₀H₂ beschrieben haben^[7]. Die acht Isomere von C₆₀H₄ wurden mit GAUSSIAN92-Programmen^[9] berechnet. Die vollständigen Geometrieoptimierungen wurden auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau unter Verwendung der 3-21G- und 6-31G* Basissätze vorgenommen, wobei letzterer einen Satz sphärischer harmonischer d-Funktionen an jedem Kohlenstoffatom enthielt. Die erhaltenen relativen HF/6-31G*-Energien sind sehr wahrscheinlich gute Abschätzungen der relativen Freien Energien der C₆₀H₄-Isomere, da dieser Ansatz die relativen Energien der C₇₀H₂-Isomere bereits mit chemischer Genauigkeit geliefert hat^[8]. Im krassen Unterschied zu den MNDO-PM3-Ergebnissen sagen die Rechnungen mit beiden Basissätzen der ab-initio-Theorie 1,2,3,4-C₆₀H₄ **1** als das Isomer mit der niedrigsten Energie voraus (Tabelle 1). Die Struktur ist auf dem HF/6-31G*-Niveau gegenüber

[*] Dr. P. A. Cahill, Dr. C. C. Henderson, Dr. C. M. Rohlfing, Dr. R. A. Assink
Chemistry of Organic Materials, Sandia National Laboratories
Albuquerque, NM 87185-0368 (USA)
Telefax: Int. + 505/844-9624

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (Laboratory Directed Research and Development Program, DE-AC04-94AL85000) gefördert.

Tabelle 1. Relative Energien [kcal mol⁻¹] für die C₆₀H₄-Isomere 1–8, jeweils basierend auf vollständig optimierten Geometrien.

Isomer	H an C	MNDO-PM3[6]	HF/3-21G	HF/6-31G*
1	1,2,3,4	3.3	0.0	0.0
2	1,2,7,21	3.5	6.1	6.6
3	1,2,16,17	2.4	8.1	8.5
4	1,2,18,36	0.0	3.2	4.0
5	1,2,34,35	0.2	4.1	4.9
6	1,2,33,50	0.4	3.5	4.2
7	1,2,51,52	0.6	3.9	4.8
8	1,2,55,60	0.5	3.9	4.8

dem energetisch nächsthöheren Isomer 4 um 4.0 und gegenüber dem energiereichsten Isomer 3 um 8.5 kcal mol⁻¹ bevorzugt^[10].

Die Reaktion von C₆₀H₂ mit BH₃·THF (1 Äquiv.) lieferte ein Gemisch aus sechs Produkten, wobei 1,2,3,4-C₆₀H₄ 1 etwa 50 % der gesamten C₆₀H₄-Menge ausmachte (NMR-Untersuchung, Tabelle 2). Chromatographisch ließen sich jedoch nach

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten (400 MHz (sofern nicht anders angegeben), [D₈]Toluol, 25 °C, TMS), Strukturzuordnung und prozentuale Zusammensetzung der Produkte der Hydroborierung von C₆₀H₂.

Pro- dukt	spektroskopische Daten	Isomer	Anteil [%]	isolier- bar [a]
A	δ = 5.55 (AB-Quartett, Δδ = 0.18, ³ J(H,H) = 15.8 Hz)	unbe- kannt	20	ja
B	δ = 5.36 (2H, s) δ = 5.05 (AB-Quartett, Δδ = 0.24, ³ J(H,H) = 15.5 Hz)	4	20	ja
C	δ = 5.03 (AA'BB', Δδ = 0.75, ³ J _{AB} = 14.1 ± 0.5, ³ J _{BB'} = 9.8 ± 0.5, ⁴ J _{AB'} = -0.2 ± 0.5, ⁵ J _{AA'} = 1.7 ± 0.2 Hz)	1	50	ja
D	δ = 5.85 (AB-Quartett, 200 MHz, Δδ = 0.15, ³ J(H,H) = 15.5 Hz)	unbe- kannt	7	nein
E	δ = 5.59 (AB-Quartett, 200 MHz, Δδ = 0.15, ³ J(H,H) = 16.3 Hz)	unbe- kannt	2	nein
F	δ = 6.33 (s, 200 MHz)	8	1	nein

[a] Nichtisolierbare Produkte isomerisieren oder zersetzen sich bei der chromatographischen Trennung.

weitgehender Abtrennung der Ausgangsverbindung nur drei Produkte nachweisen (Abb. 2). Das Isomer 1 (= C) wird als letzte Verbindung auf einer Buckyclutter-I-HPLC-Säule^[11] mit Toluol/Hexan (1/1) vollständig von den anderen C₆₀H₄-Produkten getrennt. Die Gesamtausbeute an C₆₀H₄-Produkten (nichtkorrigierte Peakflächen) beträgt <2 % bezogen auf C₆₀ und 10 %, wenn C₆₀H₂ als Ausgangsmaterial verwendet wird. Ein Gemisch der C₆₀H₄-Isomere A und B isomerisiert auf einer mit Platin dotierten Buckyclutter-I-Säule zu 1. Dies legt nahe, daß 1 das thermodynamisch stabilste Isomer ist, ein Ergebnis, das in Einklang mit den ab-initio-Berechnungen ist.

Das 400MHz-¹H-NMR-Spektrum von 1 in [D₈]Toluol zeigt ein AA'BB'-Spinsystem, das bei δ = 5.03 zentriert ist (Abb. 3a). Eine Simulation dieses Spektrums ist in Abbildung 3b wiedergegeben. Die gute Übereinstimmung der beiden Spektren liefert einen deutlichen Beleg für die Struktur des Produkts. Die in der Simulation verwendeten Parameter sind Δδ = 300 Hz, ³J_{AB} = 14.1 ± 0.5, ³J_{BB'} = 9.8 ± 0.5, ⁴J_{AB'} = -0.2 ± 0.5 und ⁵J_{AA'} = 1.7 ± 0.2 Hz. Die Variation dieser Werte über die angegebenen Fehlergrenzen hinaus führte zu erheblichen Unterschieden zwischen gemessenem und simuliertem Spektrum.

Die AB-Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen an einer 6-6-Bindung beträgt 14.1 Hz, was dem Wert von 15.7 Hz bei C₆₀H₂ nahekommt. Die BB'-Kopplung zwischen den Wasser-

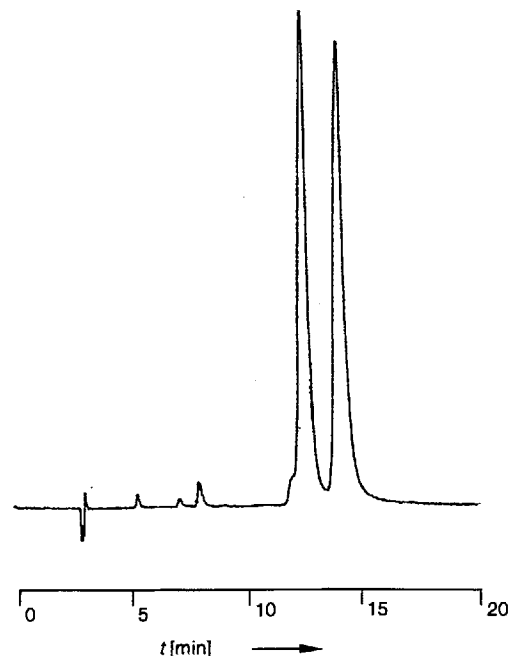


Abb. 2. Chromatogramm des Produktgemisches aus der Reaktion von BH₃ mit C₆₀H₂, Detektion bei 340 nm, vorgereinigt durch Abtrennung der Ausgangsverbindung (Buckyclutter-I-Säule, 10 mm × 25 cm, Hexan/Toluol (1/1), Fließgeschwindigkeit 4.5 mL min⁻¹). Verbindungen (Elutionszeiten [min]): Lösungsmittel (3.05), C₆₀ (5.24), C₇₀ (7.07), C₆₀H₂ (7.96), Schulter von E, Gemisch aus A und B (12.44), 1 (13.97). A und B wurden mit CH₂Cl₂/Hexan (18/82) als Eluens nach dem Entfernen von 1 getrennt.

stoffatomen an einer 6-5-Bindung beträgt 9.8 Hz. Der Grund für diese kleinere Kopplungskonstante ist unklar, der Wert ist aber für vicinale, *cis*-ständige Wasserstoffatome plausibel. Die AB'-Kopplungskonstante ist mit -0.2 Hz nahe bei 0, was wie-

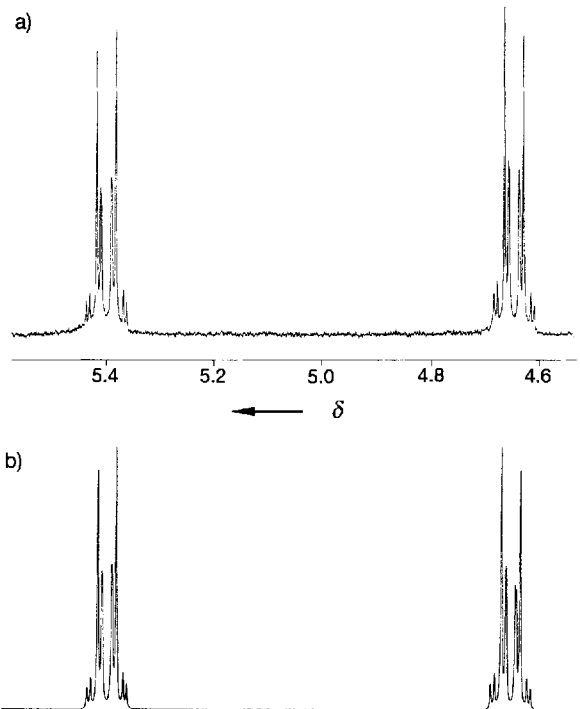


Abb. 3. a) ¹H-NMR-Spektrum von 1 (400 MHz, [D₈]Toluol, 25 °C, TMS). b) Mit einer Linienverbreiterung von 0.1 Hz simuliertes Spektrum. Kopplungskonstanten siehe Tabelle 2. Die Kopplungskonstante in C₆₀H₂ beträgt ³J_{AB} = 15.7 Hz (6-6-Bindung).

derum in Einklang mit der angenommenen Orientierung der C-H-Bindungen zueinander steht^[1,2]. Schließlich koppeln die terminalen AA'-Wasserstoffatome über die Doppelbindung des Sechsrings, was zu einer kleinen positiven Kopplungskonstanten von 1.7 Hz führt. Das gemessene Spektrum läßt sich eindeutig dem 1,2,3,4-Isomer 1 zuordnen. Die einzige weitere Struktur, die ein solches Spektrum liefern würde, ist das 1,6,7,8-Isomer, das bei der 1,2-Addition von Wasserstoff an zwei durch eine 6-5-Bindung getrennte 6-5-Bindungen entstünde. Die Bildung dieses Isomers ist jedoch unwahrscheinlich, da eine X₂-Addition an 6-5-Bindungen von C₆₀ nie experimentell beobachtet wurde und die Rechnungen ergeben, daß sie auf allen Theorieniveaus mindestens 20 kcal mol⁻¹ energetisch ungünstiger als die Addition an 6-6-Bindungen ist.

Die in den ¹H-NMR-Spektren der Isomere A–E gemessenen Kopplungskonstanten sind sämtlich in Einklang mit 1,2-Additionen an 6-6-Bindungen. Die Zuordnung des Produktes F mit einem Signal bei $\delta = 6.33$ zu 8 ist unsicher, jedoch in Einklang mit der Tatsache, daß das C₆₀H₂-Signal stark tieffeldverschoben ist ($\delta = 5.93$). Alle anderen Signale von C₆₀H₄-Produkten sind gegenüber denen von C₆₀H₂ zu höherem Feld verschoben. B kann eindeutig der Verbindung 4 zugeordnet werden, die spektroskopischen Daten der Produkte A, D und E passen allerdings zu jedem der übrigen fünf Isomere. Wir beabsichtigen, die Strukturen dieser Isomere durch Röntgenstrukturanalysen aufzuklären.

Experimentelles

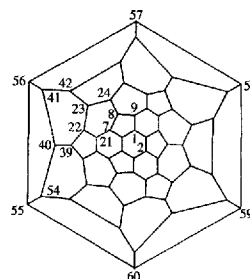
Zu einer Lösung von 10 mg (14 μ mol) C₆₀H₂ [1] in 15 mL Toluol wurden 14 μ L einer 1.0 M Lösung von BH₃ in THF bei 0°C unter Argon gegeben. Das Gemisch wurde 45 min bei 0°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt (45 min) und durch die Zugabe von 1.0 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Durch präparative Chromatographie auf einer Bucky-clutcher-I-Säule (10 mm \times 25.0 cm, Toluol/Hexan (1/1)) wurde die C₆₀H₄-Fraktion abgetrennt. Die Gesamtausbeute an C₆₀H₄-Produkten betrug 10%. Das sind weniger als die Ausbeuten von 20–30% an C₆₀H₂, die aus C₆₀ unter ähnlichen Bedingungen erhalten wurden. (Die C₆₀H₄-Isomere wurden zunächst als Nebenprodukte (<1% Ausbeute) in dieser Reaktion erhalten.) Positiv-Ionen-FAB-MS (Produktgemisch): m/z 724.0309, berechnet 724.0313 (kein Hinweis auf C₆₀H₆). Drei C₆₀H₄ Isomere wurden getrennt (Tabelle 2). Das UV/VIS-Spektrum von C (= 1) in Toluol/Hexan (1/1) zeigt ein Tailing ab 290 nm mit einer Schulter bei 342 nm und ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 442 nm, die beide für dieses Substitutionsmuster charakteristisch sein könnten. Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z 724.0309; berechnet 724.0313. Für A wurde ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 325 nm und schwache Absorptionsmaxima bei 410 und 430 nm gemessen. Bei B fehlen ausgeprägte Maxima, Schultern treten bei 330, 380 und 425 nm und eine breite Absorptionsbande bei 475 nm auf. Die Verbindungen können nur als konzentrierte Lösungen erhalten werden (1 mg mL⁻¹), die gewöhnlich bei Licht und an Luft gehandhabt werden können. Die Lösungen sind bei –20°C unbegrenzt haltbar, das Entfernen des Lösungsmittels führt aber zu Feststoffen, die sich nicht vollständig wieder lösen lassen.

Die Produkte A und B, die zuvor von C (= 1) getrennt worden waren, wurden auf einer Bucky-clutcher-I-Säule eluiert, die eine ungewöhnlich hohe Restmenge an Platin aus der Herstellung der Bucky-clutcher-Liganden enthält. Wiederholte Eluierungen führten zur Umwandlung von A und B in C.

Eingegangen am 28. Oktober 1993,
ergänzte Fassung am 27. Dezember 1993 [Z 6462]

- [1] Zu C₆₀XY siehe a) C. C. Henderson, P. A. Cahill, *Science* **1993**, 259, 1885; b) A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 766; c) A. Hirsch, T. Grosser, A. Skieba, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1061; d) N. Matsuzawa, D. A. Dixon, T. Fukunaga, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7594; e) C. C. Henderson, P. A. Cahill, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 570; f) S. Ballenweg, R. Gleiter, W. Krätschmer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3737.
- [2] Zu C₇₀XY siehe Lit [7]; H. R. Karfunkel, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1468; Lit [1c]; C. C. Henderson, C. M. Rohlfling, P. A. Cahill, vorgestellt bei der Tagung der American Chemical Society, August 1993.
- [3] Eine neue Übersicht zur Chemie der Fullerene: R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, 363, 685; siehe auch A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1138.

- [4] Die Numerierung entspricht der in Abb. 2 in R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 813:



- [5] Die Isolierung von 1 wurde zunächst auf der Frühjahrstagung der Materials Research Society vorgestellt, San Francisco, CA, USA, April 1993. Auch die Bildung einiger C₆₀H₄- und C₇₀H₄-Isomere durch die Reduktion mit Diimid wurde beschrieben: R. Taylor, vorgestellt auf der Tagung der American Chemical Society, August 1993; A. G. Avent, A. D. Darwish, D. K. Heimbach, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. P. Parsons, C. Remars, R. Roers, O. Ohashi, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 15. In Tabelle 1 dieser Veröffentlichung sollte Isomer 1,2,57,58 durch 1,2,55,60 ersetzt werden. Wir danken R. Taylor für einen Vorabdruck dieser Arbeit.

- [6] N. Matsuzawa, T. Fukunaga, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10747.
- [7] C. C. Henderson, C. M. Rohlfling, P. A. Cahill, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 213, 383.
- [8] Für die Gleichgewichtseinstellung zwischen 7,8- und 1,9-C₇₀H₂ wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Differenz der Freien Energien (1.4 ± 0.2 kcal mol⁻¹) und der Differenz der HF/6-31G*-Gesamtenergien (1.3 kcal mol⁻¹) erzielt: C. C. Henderson, C. M. Rohlfling, K. T. Gillen, P. A. Cahill, *Science*, im Druck. Das 1,9-Isomer ist sowohl das Produkt der kinetisch kontrollierten Hydroborierung/Hydrolyse als auch das thermodynamisch stabilste Isomer.
- [9] GAUSSIAN 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomberts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- [10] Die relativen Energien anderer C₆₀H₄-Isomere, besonders derjenigen mit einem 1,4-Additionsmuster, können innerhalb des Bereichs der Energien der Isomere liegen, die in Tabelle 1 aufgelistet sind.
- [11] C. J. Welch, W. H. Pirkle, *J. Chromatogr.* **1992**, 609, 89.
- [12] L. M. Jackman, S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Pergamon, Oxford, **1969**, S. 336.

Monoinvertiertes Tetra-*p*-tolylporphyrin: ein neues Porphyrinisomer**

Piotr J. Chmielewski, Lechosław Latos-Grażyński*, Krystyna Rachlewicz und Tadeusz Głowiak

Auf unserer Suche nach im zentralen Cyclus modifizierten Tetraarylporphyrin- und Metallotetraarylporphyrin-Analoga haben wir ein neues Isomer von 5,10,15,20-Tetra-*p*-tolylporphyrin (TTPH₂) entdeckt: 2-Aza-21-carba-5,10,15,20-tetra-*p*-tolylporphyrin (CTTPH₂) 1 (Schema 1)^[***]. Dieser neue Makrocyclus ist als vierzähliger Ligand von Interesse, der bemerkenswerterweise eine Kohlenstoff-Metall-Bindung mit dem C21-Atom ausbilden kann. Die spektralen Eigenschaften von 1 deu-

[*] Prof. Dr. L. Latos-Grażyński, Dr. P. J. Chmielewski, Dr. K. Rachlewicz, Prof. Dr. T. Głowiak
Institute of Chemistry, University of Wrocław
14 F. Joliot-Curie St., PL-50383 Wrocław (Polen)
Telefax: Int. +71/222-348

[**] Diese Arbeit wurde vom State Committee for Scientific Research KBN (Grant 2 07329101) gefördert.

[***] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Annahme dieser Arbeit wurde die Synthese und Molekülstruktur von 2-Aza-21-carbatetraphenylporphyrin von H. Furuta, T. Asano und T. Ogawa veröffentlicht (*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767). Unsere Schlussfolgerungen bezüglich des Dissoziationsschemas (die Protonierung des peripheren Stickstoffatoms findet im ersten Schritt statt) und des CTTPH₂-Verknüpfungsmechanismus widersprechen denjenigen von H. Furuta et al.
PS der Redaktion: Auf beide Arbeiten wird ausführlich in einem Highlight über „Neue Porphyrin-Isomere“ eingegangen werden (*J. L. Sessler, Angew. Chem.* **1994**, 106, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, im Druck).