

derum in Einklang mit der angenommenen Orientierung der C-H-Bindungen zueinander steht^[12]. Schließlich koppeln die terminalen AA'-Wasserstoffatome über die Doppelbindung des Sechsringes, 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 δ = 6.33 zu **8** ist unsicher, jedoch in Einklang mit der Tatsache, daß das C₆₀H₂-Signal stark tieffeldverschoben ist (δ = 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 Isomeren. Wir beabsichtigen, die Strukturen dieser Isomeren durch Röntgenstrukturanalysen aufzuklären.

Experimentelles

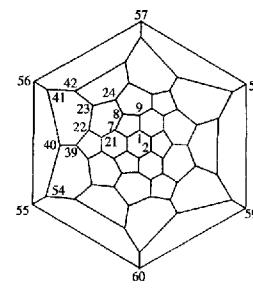
Zu einer Lösung von 10 mg (14 μ mol) C₆₀H₂ [1] in 15 mL Toluol wurden 14 μ L einer 1.0 M Lösung von BH₃ in THF bei 0 °C unter Argon gegeben. Das Gemisch wurde 45 min bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt (45 min) und durch die Zugabe von 1.0 mL Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Durch präparative Chromatographie auf einer Bucky-clutcher-1-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 Buckyclutcher-1-Säule eluiert, die eine ungewöhnlich hohe Restmenge an Platin aus der Herstellung der Buckyclutcher-Liganden enthielt. Wiederholte Eluerungen 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. Skiebe, 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. Rohlfing, 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, vortragen 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. Rohlfing, 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. Rohlfing, 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. Gomber, 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**

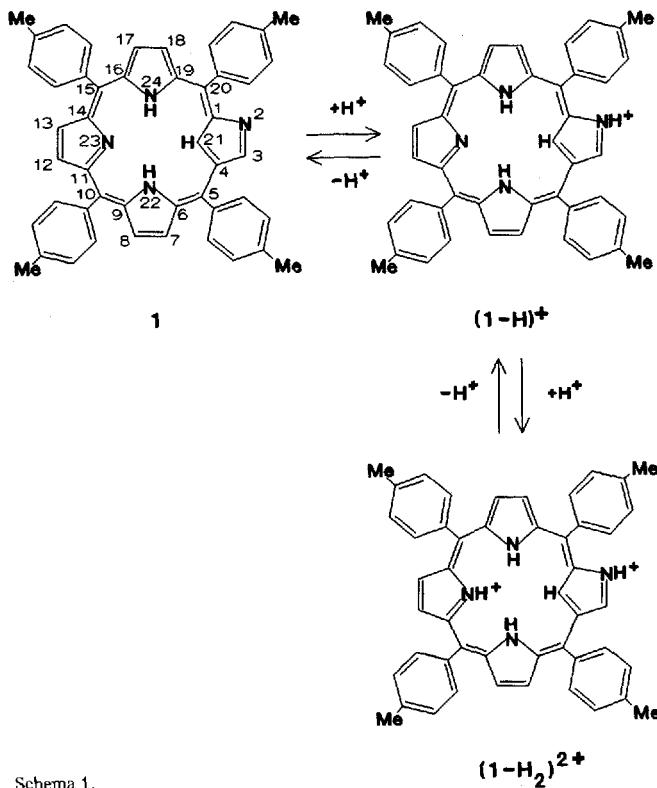
Piotr J. Chmielewski, Lechosław Łatos-Grażyński*, Krystyna Rachlewicz und Tadeusz Głowiąk

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 vierzähniger Ligand von Interesse, der bemerkenswerterweise eine Kohlenstoff-Metall-Bindung mit dem C21-Atom ausbilden kann. Die spektralen Eigenschaften von **1** deu-

[*] Prof. Dr. L. Łatos-Grażyński, Dr. P. J. Chmielewski, Dr. K. Rachlewicz, Prof. Dr. T. Głowiąk
Institute of Chemistry, University of Wrocław
14 F. Joliot-Curie St., PL-50383 Wrocław (Polen)
Telefax: Int. + 48/22-348

[**] 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-carbaphenylporphyrin von H. Furuta, T. Asano und T. Ogawa veröffentlicht (*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767). Unsere Schlüssefolgerungen 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).



Schema 1.

ten seine mögliche Anwendung als Photosensibilisator in der Photodynamischen Therapie an.

Seit der ersten Herstellung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin und seinen substituierten Analoga durch Rothenmund^[1] haben sich diese Verbindungen zu den am weitesten verbreiteten Modellsubstanzen für die Koordinationszentren der Hämoproteine, in der biomimetischen Chemie und in Untersuchungen zu Metalloporphyrin-katalysierten Oxidationen entwickelt. Teilschritte bei den gängigen Synthesemethoden von tetra-*meso*-substituierten Porphyrinen sind entweder eine ein- oder zweistufige Kondensation von Pyrrol mit geeigneten Aldehyden^[2-5], ein mehrstufiger Prozeß^[6], bei dem die Substitution der β -Positionen kontrolliert werden kann^[6] oder eine Modifikation der Koordinationsphäre^[7].

Vertauscht man formal eine β -Methineinheit mit einem Pyrrolstickstoffatom und behält das Grundmuster des Porphyringerüsts bei, so erhält man das TTPH₂-Isomer **1**. In mechanistischer Hinsicht wird das isomere Porphyringerüst von **1** durch eine β -Kondensation an Stelle der üblichen all- α -Kondensation an den Pyrrolgruppen gebildet.

Die durch $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ katalysierte Umsetzung von *p*-Tolylaldehyd mit einem Überschuß an Pyrrol in Dichlormethan liefert neben gewöhnlichem Tetra-*p*-tolylporphyrin auch dessen neues Isomer **1** (Tabelle 1). Mit der charakteristischen Bande bei 730 nm ähnelt das Elektronenspektrum von **1** (Abb. 1) denen von Porphyrinen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** zeigt drei AB-Spinsysteme regulärer Pyrrolprotonen (Abb. 2 A). Der invertierte Pyrrolring liefert ein Singulett. Die beiden an den inneren Pyrrolstickstoffatomen lokalisierten Protonen ergeben ein breites Singulett bei 25 °C, das in zwei gut aufgelöste Singulets bei -50 °C aufspaltet. Das außerordentlich stark hochfeldverschobene, charakteristische Signal des 21-CH-Protons ($\delta = -5.083$, CDCl_3 , -50 °C) des invertierten Pyrrolrings, das mit 3-H Spin-Spin-gekoppelt ist und einen starken NOE (NOE = Kern-Overhauser-Effekt) zu 22-NH und 24-NH zeigt, bestätigt endgültig die postulierte Struktur von **1**. Diese NH-Protonen ($\delta =$

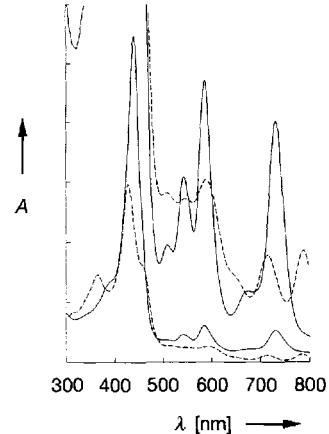
Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **1**, $(\text{I}-\text{H})^+$, $(\text{I}-\text{H}_2)^{2+}$ und **2**.

1: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , -50 °C): $\delta = 8.990$ (7-H), 8.614 (8-H) ($J(\text{AB}) = 5.0$ Hz), 8.925 (18-H), 8.582 (17-H), ($J(\text{AB}) = 5.0$ Hz), 8.578, 8.556 (12, 13-H) ($J(\text{AB}) = 4.8$ Hz), 8.694 (s, 3-H), -2.558 (24-NH), -2.672 (22-NH), -5.083 (21-CH); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$) = 383 (sh), 440 (Soret) (96.8), 506 (4.7), 543 (7.5), 585 (10.9), 672 (2.8), 730 (9.7); MS (EI): m/z (%) = 670 (100), HR-MS: m/z = 670.309557 (gef. für M^+) 670.30965 (ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_4$); korrekte Elementaranalyse für $\text{CTTPH}_2 \cdot \text{MeOH}$

$(\text{I}-\text{H})^+:$ ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , -50 °C, 2 Äquiv., CF_3COOH): $\delta = 8.995$, 8.497 ($J(\text{AB}) = 4.8$ Hz), Spin-Spin-gekoppelt zu NH bei 1.155, 8.852, 8.468 ($J(\text{AB}) = 5.2$ Hz) Spin-Spin-gekoppelt zu NH bei -1.237, 8.376 (unaufgelöst, 12,13-H), 8.391 (s, 3H), 16.670 (s, 2-NH), -3.854 (21-CH)

$(\text{I}-\text{H}_2)^{2+}:$ ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , -50 °C, 30 Äquiv. CF_3COOH): $\delta = 8.580$ (d, $J(\text{AB}) = 4.0$ Hz, Pyrrol), 8.470 (d, $J(\text{AB}) = 4.3$ Hz, Pyrrol). Das unaufgelöste Multiplett im Bereich von $\delta = 8.3$ –7.4 ist Pyrrol- und Tolylresonanzen zuzuordnen, 11.669 (2-NH), 2.034, 1.877, 1.612 (22,23,24-NH), -1.611 (21-CH). 3-H, 2-NH und 21-CH sind Spin-Spin-gekoppelt.

2: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 8.029$, 7.750 ($J(\text{AB}) = 5.0$ Hz, 7,8-H), 7.996, 7.798 ($J(\text{AB}) = 5.0$ Hz, 17,18-H), 7.877, 7.874 ($J(\text{AB}) = 5$ Hz, 12,13-H), 10.034 (2-NH), 8.485 (3-H) ($J(\text{AX}) = 3.4$ Hz); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\varepsilon \cdot 10^{-3}$) = 359 (48.5), 426 (Soret) (88), 460 (sh), 515 (10.7), 557 (10.3), 595 (11.4), 660 (sh), 718 (6.9), 789 (7.1); MS (EI): m/z (%) = 726 (M^+ , 100)

Abb. 1. Elektronenspektren von **1** (—) und von **2** (---) in Dichlormethan.

— 2.588, -2.672) können leicht durch Deuterium aus D_2O ausgetauscht werden; lediglich das 21-CH-Resonanzsignal ist dann bei hohem Feld im Spektrum noch beobachtbar. Wird **1** in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{COOD}$ (95:5 v/v, 30 min, 60 °C) erwärmt, so wird schließlich auch die 21-Position deuteriert. Das Porphyrinommer **1** ist aromatisch, denn die Signale aller äußeren Pyrrol- und die der *p*-Tolylprotonen sind stark tieffeldverschoben. Dies ist eine Folge des Ringstromeffekts, der auch die bemerkenswerte Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der äußeren und der inneren Protonen der Pyrrolringe bewirkt ($\Delta\delta \approx 14$). Durch 2D-¹H-NMR-COSY- und -NOSY-Experimente konnten alle Signale zugeordnet werden.

Zwei Protonierungsstufen von **1** konnten in Chloroform (-50 °C) nachgewiesen werden. Das erste Proton wird an das äußere Stickstoffatom des invertierten Rings addiert; dies belegt die neue tieffeldverschobene 2-NH-Resonanz ($\delta = 16.670$) von $(\text{I}-\text{H})^+$ (Schema 1, Abb. 2 B). Die zweite Protonierung liefert $(\text{I}-\text{H}_2)^{2+}$, in dem an alle inneren Stickstoffatome ein Proton gebunden ist ($\delta = 2.034, 1.877, 1.611$).

Gibt man Ni^{II} -Ionen zu **1** unter milden Bedingungen, entsteht $\text{Ni}^{II}(\text{CTTP})$ **2**, dessen Elektronenspektrum die für Metalloporphyrine erwarteten Charakteristika enthält (siehe Abb. 1). Das ¹H-NMR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung **2** (Abb. 2 C) ähnelt dem von $(\text{I}-\text{H}_2)^{2+}$. Das 2-NH-Proton ($\delta = 10.208$, CD_2Cl_2 , 20 °C) zeigt eine Spin-Spin-Kopplung zu 3-H ($\delta = 8.553$) und ist gegen Deuterium aus D_2O austauschbar. Das bemerkenswerteste Strukturmerkmal von **2** ist, daß die Ni^{II} -

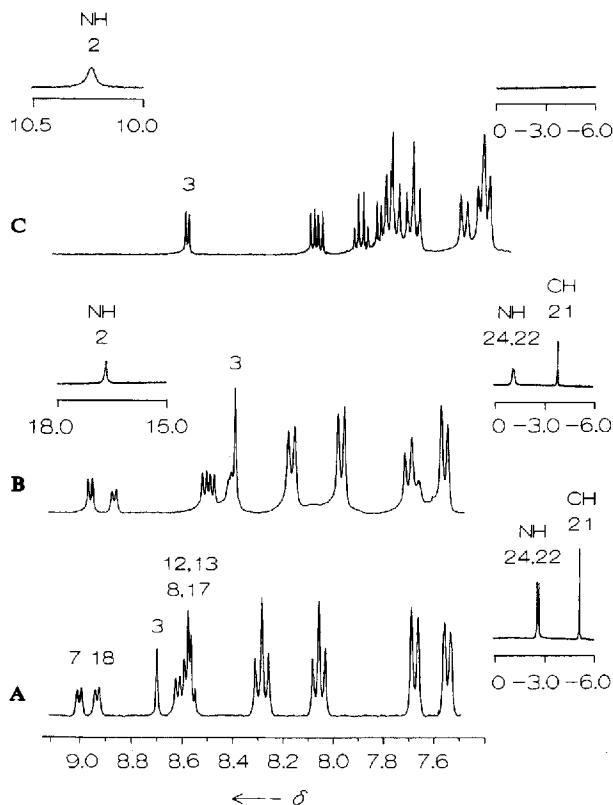


Abb. 2. 300 MHz ^1H -NMR-Spektren (ausgewählte Bereiche) von **1** in CDCl_3 bei -50°C (A), (**1**·H) 1 in CDCl_3 mit 2 Äquiv. Trifluoressigsäure bei -50°C (B) und **2** in CD_2Cl_2 bei 20°C (C). Die Bezifferung der Resonanzsignale entspricht der der Porphyrinpositionen.

Ionen an das unprotonierte β -Kohlenstoffatom C21 in der äquatorialen Ebene koordiniert sind, denn das ^1H -NMR-Spektrum von **2** enthält kein 21-H-Resonanzsignal. Diese Beobachtung deutet auf eine ungewöhnliche Schwächung der nach innen gerichteten C21-H-Bindung hin.

Die Struktur von **2** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 3)^[8]. Die gemittelten $\text{Ni} \cdots \text{N}(\text{C})$ -Abstände von 1.955(3) und 1.963(3) Å sind vergleichbar mit den $\text{Ni} \cdots \text{N}$ -Abständen im nahezu planaren $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OEP})$ -Derivat

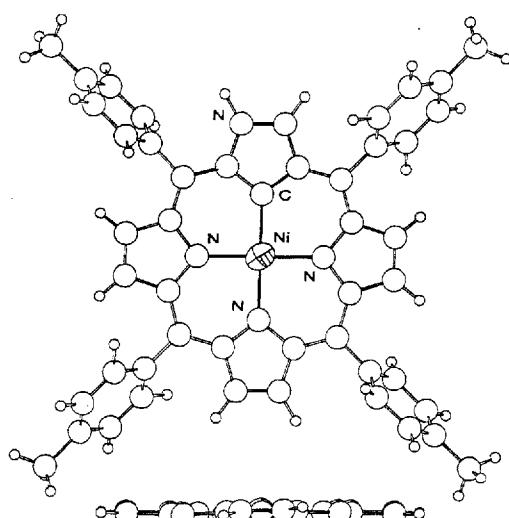
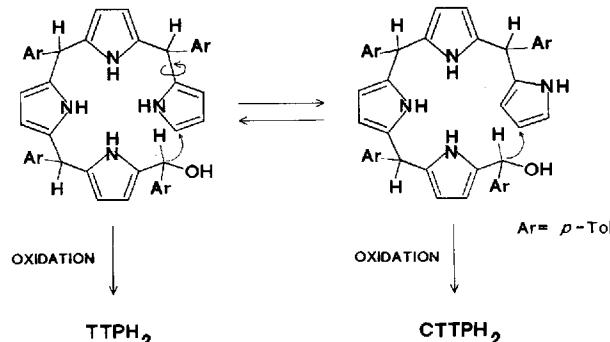


Abb. 3. Struktur von **2** im Kristall (oben: Aufsicht; unten: die Planarität betonende Seitenansicht). Die Phenylgruppen sind in der Seitenansicht der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Nur eine von acht möglichen Formen ist gezeigt.

(1.958(2) Å; OEP = Octaethylporphyrin-Dianion)^[9] und liegen auch im Erwartungsbereich von $\text{Ni}^{\text{II}} \cdots \text{C}$ -Bindungslängen (1.87–1.97 Å)^[10].

Die gebräuchliche Kondensation von Pyrrol und Arylaldehyden macht neue Porphyrinisomere mit modifiziertem Gerüst wie das Tetra-*p*-tolylporphyrinderivat **1** mit einem invertierten Pyrrolring zugänglich. **1** unterscheidet sich strukturell vom anderen Porphyrinisomeren Porphyacen^[11]. Wahrscheinlich sind an der Carbaporphyrinbildung von **1** zwei helicale Konformationen von Tetrapyrromethan beim Ringschluß zum mono-invertierten Porphyrinogen beteiligt, die sich nur durch eine 180° -Drehung des terminalen Pyrrolrings um die α -meso-Kohlenstoffbindung unterscheiden (Schema 2)^[5, 12–14]. Diese



Konformationen entsprechen den optimalen Anordnungen für den makrocyclischen Ringschluß an der α - oder β -Position des Pyrrols, und beide sind für einen elektrophilen Angriff geeignet^[5, 12–14]. So entsteht reguläres oder monoinvertiertes Porphyrinogen und über dessen Oxidation TTPH_2 bzw. monoinvertiertes CTTPH_2 .

Arbeitsvorschriften

Die durch $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (8 mmol) katalysierte Kondensation (1 h, N_2 -Atmosphäre, Raumtemperatur) von 40 mmol *p*-Tolylaldehyd und 70 mmol Pyrrol in 1 L CH_2Cl_2 und anschließende Oxidation (1 h, Rückfluß) mit *p*-Chloranil (8 g) führte zu einem Gemisch von TTPH_2 und **1** (Molverhältnis 4:1). Der nach Abdampfen der Lösungsmittel erhaltenen festen Rückstand wurde zur Abtrennung von Zersetzungprodukten an basischem Al_2O_3 mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Nach Zugabe einer kleinen Menge basischen Al_2O_3 wurde das Eluat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Feststoff wurde nochmals an basischem Al_2O_3 mit CCl_4 chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt TTPH_2 , die zweite, braune Zone wurde mit $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4:1 v/v) eluiert und lieferte nach Einengen und Umkristallisieren aus Benzol/Methanol 0.27 g (4%) **1**.

Nur Spuren von **1** (weniger als 1 % der Gesamtmenge an Makrocyclen) können ^1H -NMR-spektroskopisch in der Randzone der TTPH_2 -Fraktion nachgewiesen werden, wenn man ein 1:1-Molverhältnis Pyrrol/*p*-Tolylaldehyd einsetzt, wie es in den von Lindsey et al. [5] beschriebenen TTPH_2 -Synthesen üblich ist.

Nach 30 min Erhitzen einer Mischung von **1** (0.12 mM) in CHCl_3 und $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol (1.2 mM) unter Rückfluß, Entfernen der Lösungsmittel und Chromatographieren des Rückstands an Kieselgel mit CH_2Cl_2 , Einengen der ersten, grünen Fraktion und umkristallisieren aus Pyridin erhält man $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{CTTP})$ **2** (Ausbeute: 40%).

Eingegangen am 23. November 1993 [Z 6506]

- [1] P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625; *ibid.* **1939**, *61*, 2912.
- [2] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145; A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476; A. D. Adler, L. Sklar, F. R. Longo, J. D. Finarelli, M. G. Finarelli, *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 669.
- [3] D. Dolphin, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 275.
- [4] A. M. d'A. Rocha Gonsalves, M. M. Pereira, *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 931; A. M. d'A. Rocha Gonsalves, J. M. T. B. Varejão, M. M. Pereira, *ibid.* **1991**, *28*, 635.
- [5] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969; J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827; J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *ibid.* **1989**, *54*, 828.
- [6] D. M. Wallace, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7265.

- [7] L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4428.
 [8] Tiefbraune Kristalle von **2** wurden direkt im NMR-Röhrchen durch langsames Verdampfen von CD_2Cl_2 gezogen. Zuvor wurde das Vorliegen von **2** ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. **2** kristallisiert bei 20°C in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 14.151(4)$, $b = 8.600(3)$, $c = 15.727(4)$ Å, $\beta = 95.19(3)^\circ$, $Z = 2$. Verfeinerung unter Berücksichtigung von 3228 Reflexen mit $I > 4\sigma(I)$ und 241 Parametern, $R = 0.058$. Da im Mittelpunkt des Makrocyclus ein Symmetriezentrum liegt, sind die 21-C- und 2-N-Atome fehlgeordnet und in der Röntgenstruktur nicht unterscheidbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 [9] D. R. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2095.
 [10] P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 37.
 [11] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257.
 [12] a) B. Franck, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 343; b) K.-H. Schumacher, B. Franck, *ibid.* **1989**, *101*, 1292 bzw. **1989**, *28*, 1243.
 [13] A. R. Battersby, M. G. Baker, H. A. Broadbent, J. R. Fookes, F. J. Leeper, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2027.
 [14] A. R. Battersby, F. J. Leeper, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1261.

erkennen lässt^[3]. In der Tat führt die Oxidation von Alkalimetalldithiolaten **A**, obgleich Thioanaloga von Leukoindigo, keinesfalls zu thioxo-indigoiden Verbindungen **B**. In Abhängigkeit vom Heteroatom X entstehen vielmehr valenzisomere oder oligomere cyclische Dialkenyldisulfide **C**.

Die **A** entsprechenden Dikalium-3,3'-dithiolate **3a-d** werden durch Umsetzung der 2,2'-Bihetaryle **1a-d**^[4] mit Ethoxycarbonylsulfenylchlorid zu den 3,3'-Di(ethoxycarbonylthio)-Derivaten **2a-d** und deren Verseifung mit ethanolischer Kalilauge gewonnen^[5] und mit Luftsauerstoff oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in situ oxidiert (Schema 2). Anstelle einer Bildung der dithioxo-indigoiden Verbindungen **4a-d** sind folgende Resultate zu verzeichnen:

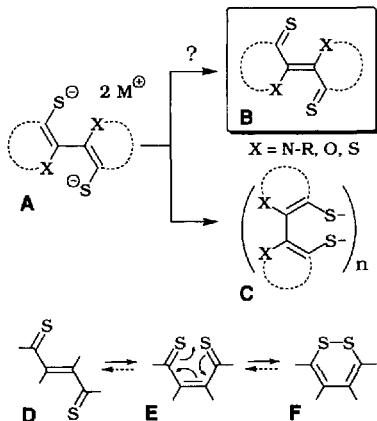
a) Für $X = \text{S}$ bildet sich ausschließlich das Di(benzo[b]-thieno)-anellierte 1,2-Dithiin **5d**, ein Valenzisomer von *cis*-**4d**, in tiefroten Nadeln [$\lambda_{\text{max}}(\text{MeCN}) = 465$ nm, $\lg \varepsilon = 4.413$], das mit NaBH_4 leicht zum Dithiolat **3d** zurück reduziert werden kann. **5d** ist außerdem aus **1d** über Bromierung zum 3,3'-Dibrom-Derivat **7**, Halogen-Lithium-Austausch mit $n\text{BuLi}$ zu 3,3'-Dilithio-2,2'-di(benzo[b]thienyl) und dessen Umsetzung mit elementarem Schwefel zugänglich^[6]. Das Produkt erweist sich als identisch mit der aus 3-Mercaptobenzo[b]thiophen und Morpholin durch Erhitzen in Toluol erhaltenen Verbindung^[1b], die jedoch dort als „Dithioxo-thioindigo“ *trans*-**4d** angesprochen wurde. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse (nicht-

Zur fragwürdigen Existenz von thioxo-indigoiden Verbindungen**

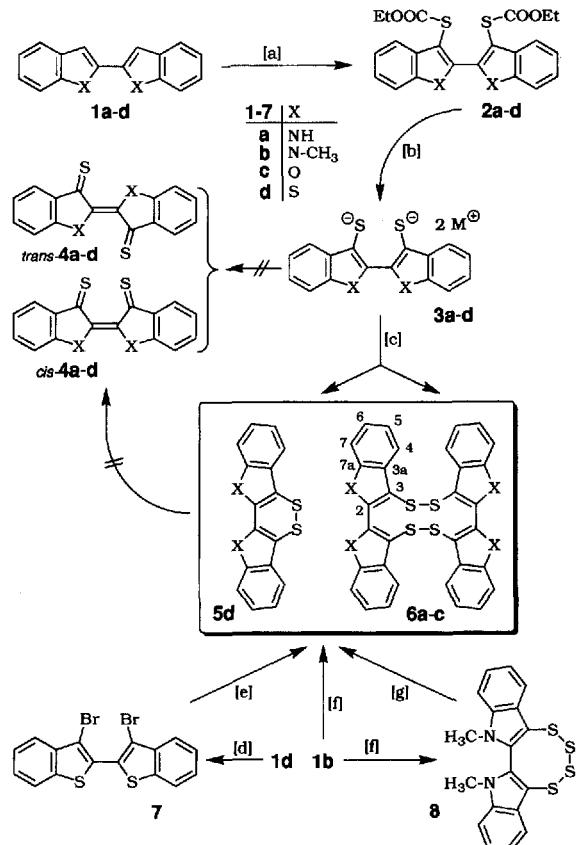
Werner Schroth*, Ekkehard Hintzsche, Michael Felicetti, Roland Spitzner, Joachim Sieler und Rhett Kempe

Professor Hans Groß zum 65. Geburtstag gewidmet

Indigoide Verbindungen mit Thioxo- anstatt Oxogruppen gemäß **B** (Schema 1) sind – wahrscheinlich^[1] – noch immer unbekannt, obwohl sie interessante Aussagen über Struktur-Farbe-Beziehungen ermöglichen sollten^[1, 2]. Problematisch macht ihre Synthese, daß der in **B** integrierte 1,4-Dithioxo-2-buten-Strukturteil **D** über die *cis*-Form **E** mit dem (farbigen) 1,2-Dithiin-Typ **F** in valenzisomerer Beziehung steht und dieser weder in Substanz noch in Lösung eine elektrocyclische Ringöffnung zu **E**



Schema 1.



Schema 2. [a] **2a**: 2 Äquiv. CISOOCEt , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HCOOH}$ (2:1), 90 min – 10°C , 4 h 20°C ; 100%, Schmp. 215 °C (Zers.); **2b**: wie vorstehend, 83%, Schmp. 139 °C; **2c**: 2 Äquiv. CISOOCEt , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 1 h 20°C , 6 h Rückfluß; 60%, Schmp. 139–140 °C; **2d**: 2 Äquiv. CISOOCEt , 2 Äquiv. TiCl_4 , CHCl_3 , 3 h 20°C , 1 h Rückfluß; 87%, Schmp. 98–100 °C. [b]/[c]: 3 Äquiv. KOH/EtOH , Argon-Schutz, 1 h Rückfluß, 20°C , Durchleiten von Luft; 100% **5d**, **6a**, 86% **6b**, 70% **6c**. [d]: 2 Äquiv. Br_2 , CHCl_3 , 0 °C, 3 h 20°C ; 78% **7**, Schmp. 177–178 °C. [e]: 1.2 Äquiv. $n\text{BuLi}/\text{Et}_2\text{O}$, 20°C ; 2. S_8 , 3 h -10°C ; 3. 10proz. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$; 4. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 61% **5d**. [f]: 1 Äquiv. S_2Cl_2 , CH_2Cl_2 , 6 h -60°C ; 10% **6b**; -20°C ; 16% **8**. [g]: NaBH_4 (Überschuß), EtOH , Durchleiten von Luft.

[*] Prof. Dr. W. Schroth, Dr. E. Hintzsche, Dipl.-Chem. M. Felicetti, Dr. habil. R. Spitzner

Institut für Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg D-06099 Halle

Telefax: Int. + 345/649-065

Prof. Dr. J. Sieler, Dr. R. Kempe

Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.