

Die Te-Te-Abstände betragen im Mittel 2.856(3) Å und sind damit länger als in **1** oder in  $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Te}_2)]$ .<sup>[11]</sup> Die Ringwinkel an den Te-Atomen betragen im Mittel 85.3°, die Winkelsummen an den Te-Atomen reichen von 294.0° bis 302.5°. Gegenüberliegende Te-Atome, wie Te1 und Te2, dürften keine bindenden Wechselwirkungen eingehen ( $d_{\text{Te}\cdots\text{Te}} = 3.903(2)$  Å). Die Cr-Te-Abstände (2.587(3) Å) sind ca. 0.16 Å kürzer als in  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Te}_3]^{2-}$ <sup>[12]</sup> oder  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Te}_4]^{2-}$ .<sup>[13]</sup> Bei den CO-Gruppen ist kein *trans*-Effekt feststellbar.

**2** ist das erste molekulare Derivat eines Tellur-Allotrops. Extended-Hückel-Molekülorbital(EHMO)-Rechnungen<sup>[14]</sup> für *cyclo*-Te<sub>4</sub> lassen nur geringe Unterschiede in der Gesamtenergie von ca. 0.2 eV zwischen einer quadratisch-planaren (*D*<sub>4h</sub>) und einer Butterfly-Geometrie (*D*<sub>2d</sub>) erwarten. Die Struktur des *cyclo*-Te<sub>4</sub>-Derivats **2** im Festkörper wird somit von den  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmenten bestimmt. Im Gegensatz hierzu wurde für das von *cyclo*-S<sub>4</sub> abgeleitete  $[(\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_2)_2)_2(\mu\text{-S}_4)]^{2+}$ -Kation ein planarer Ring gefunden.<sup>[15]</sup>

Die Niobocenkomplexe **1** eignen sich also als Lieferanten für hochreaktives Tellur. Die überraschend einfache koordinative Stabilisierung von *cyclo*-Te<sub>4</sub> legt nahe, daß die Bildung ähnlicher Verbindungen durch Tellurtransfer aus in Lösung labilen Übergangsmetalltelluriden breiteres Anwendungspotential haben dürfte.<sup>[16]</sup>

### Experimentelles

**1:** Die grüne Lösung von 2.0 mmol  $[\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4]$  in 50 mL THF wird mit 642 mg (5.0 mmol) Tellurpulver versetzt und anschließend 60 h bei 60 °C gerührt. Von der gebildeten orange-braunen Suspension wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen und an SiO<sub>2</sub> (Säule 20 × 5 cm) chromatographiert. Die Komplexe **1** werden mit Toluol als orangefarbene Zonen in 87% Ausbeute eluiert. Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan (2:1) bei –20 °C lassen sie sich bis zu 82% kristallin gewinnen. **1** ( $\text{Cp}^*$ ): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -3.59$  (t, 1H, gemittelte Kopplung  $J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 115.4$  Hz), 1.84 (s, 30H); <sup>125</sup>Te-NMR (157 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -207.9$  ( $J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 230$  Hz); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1790$  cm<sup>–1</sup> (Te-H). **1** ( $\text{Cp}^*$ ): <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -3.55$  (t, 1H, gemittelte Kopplung  $J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 113.7$  Hz), 0.76 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 1.88 (s, 6H), 1.89 (s, 6H), 1.930 (s, 6H), 1.934 (s, 6H), 2.21 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz), 2.26 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1790$  cm<sup>–1</sup> (Te-H). Die Komplexe **1** ( $\text{Cp}^*$ ) ergaben korrekte C,H-Analysen und FD-MS-Spektren.

**2:** Eine Mischung aus 0.2 mmol **1**, 4.55 mmol  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  und 100 mL THF wird 12 h unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Die braunviolette Lösung wird vom Lösungsmittel befreit. Dann nimmt man den Rückstand in einer Mischung aus 10 mL Toluol und 5 mL Aceton auf und chromatographiert an SiO<sub>2</sub> (Säule 20 × 5 cm). Mit Toluol wird eine violette Zone von noch ungeklärter Natur eluiert, mit Toluol/Aceton (1:4) folgt **2** als rotbraune Zone. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die lackartige Substanz 8 h bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet, was 80 mg (55%) trockenes **2** ergibt. Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>20</sub>O<sub>20</sub>Cr<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>: C 18.79; gef. C 19.40.

Eingegangen am 29. Oktober 1996 [Z9701]

**Stichworte:** Allotropie · Tellur

- [7] H.-J. Bach, H. Brunner, J. Wachter, M. M. Kubicki, J.-C. Leblanc, C. Moise, F. Volpato, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1403; J. H. Shin, G. Parkin, *ibid.* **1994**, *13*, 2147; J. H. Shin, G. Parkin, *ibid.* **1995**, *14*, 1104.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **1** ( $\text{Cp}^*$ ): Dunkle Prismen, 0.25 × 0.10 × 0.10 mm, monoklin, *C*2/c (Nr. 15),  $a = 20.132(3)$ ,  $b = 9.361(1)$ ,  $c = 14.236(2)$  Å,  $\beta = 119.65(1)^\circ$ ;  $V = 2331.5(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.845$  g cm<sup>–3</sup>,  $\Psi$ -Scans,  $\mu = 29.587$  cm<sup>–1</sup>,  $F(000) = 1248$ , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $T = 296$  K. 6165 Reflexe gemessen, 1411 Reflexe beobachtet ( $I > 4\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (Nb, Te) und nachfolgenden Fourier-Synthesen gelöst und verfeinert unter Benutzung der Enraf-Nonius MolEN Library. Das Nb-Atom liegt auf einer zweizähligen Achse. Dies bedeutet eine Fehlordnung der Te<sub>2</sub>H-Einheit in bezug auf diese Achse, das H-Atom konnte nicht lokalisiert werden. Anzahl der Parameter 138,  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.037$ , max./min. Restelektrendichte 0.55/–0.62 e Å<sup>–3</sup> [10].
- [9] H. Brunner, G. Gehart, J.-C. Leblanc, C. Moise, B. Nuber, B. Stubenhofer, F. Volpato, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 47.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **2**: Dunkelbraunes Parallelepiped (0.10 × 0.25 × 0.60 mm), monoklin *C*2h/5 (Nr. 14),  $a = 11.851(4)$ ,  $b = 17.799(4)$ ,  $c = 17.433(5)$  Å,  $\beta = 104.91(2)^\circ$ ,  $V = 3554(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.39$  g cm<sup>–3</sup>, empirische Absorptionskorrektur (6 Reflexe  $5.0 < 2\theta < 35.0^\circ$ ),  $\Psi$ -Scans, Transmissionsfaktor 0.77–1.00,  $\mu = 4.48$  mm<sup>–1</sup>,  $F(000) = 2336$ , Syntex-R3-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $T = 296$  K. 6804 Reflexe gemessen, 3730 beobachtete Reflexe ( $I > 2.5\sigma(I)$ ). Strukturlösung mit Direkten Methoden unter Anwendung des SHELXTL-Plus-Programms [17]. Anzahl der Parameter 433;  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.047$ , max./min. Restelektrendichte 1.68/–1.12 e Å<sup>–3</sup>. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100092“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-0333; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] J. M. Fischer, W. E. Piers, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2499.
- [12] S. Stauf, C. Reisner, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1996**, 1749.
- [13] W. A. Flomer, S. C. O'Neal, J. W. Kolis, D. Jeter, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 969; L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *ibid.* **1992**, *31*, 2056.
- [14] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397; C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
- [15] A. M. Mebel, K. Morokuma, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1208.
- [16] Der Chalkogenaustausch zwischen  $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Se}_2)]$  und  $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Te}_2)]$  soll über eine Zwischenstufe verlaufen, wie sie bei Metathesen auftritt, und ergibt schließlich  $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-SeTe})]$ : J. M. Fischer, W. E. Piers, T. Ziegler, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1221.
- [17] SHELXTL Plus (release 4.2), Siemens Analytical X-ray Instruments, Karlsruhe, 1989.

## Palladiumkomplexe der neuen Porphyrinisomere (Z)- und (E)-Isoporphycen – Pd<sup>II</sup>-induzierte Cyclisierungen von Tetrapyrrolaldehyden\*\*

Emanuel Vogel,\* Martin Bröring, Christoph Erben, Ralf Demuth, Johann Lex, Maja Nendel und Kendall N. Houk\*

Professor Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet

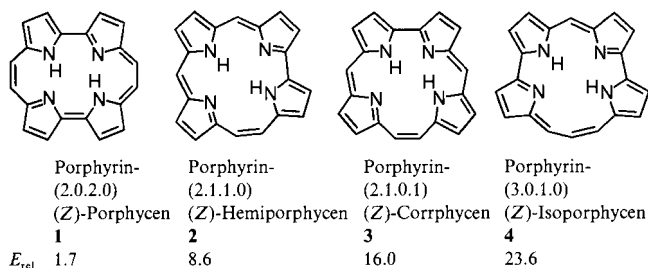
Die sieben theoretisch möglichen Strukturisomere des Porphyrins mit einem N<sub>4</sub>-Kern weisen im Unterschied zum tetrapyrrolischen Stamm-Makrocyclus eine oder zwei formale Doppelbindungen auf.<sup>[1,2]</sup> Im Falle dieser – gegenüber den vor

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, M. Bröring, C. Erben, R. Demuth, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-50939 Köln  
Telefax: Int. + 221/470-5102  
Prof. Dr. K. N. Houk, M. Nendel  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, Los Angeles  
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)  
Telefax: Int. + 310/206-1843

[\*\*] R. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

wenigen Jahren bekanntgewordenen invertierten Porphyrinen<sup>[3]</sup> abzugrenzenden – Strukturisomere kommt somit Stereoisomerie ins Spiel, d. h. es ist mit dem Auftreten von (*Z*)- und (*E*)-Isomeren zu rechnen.

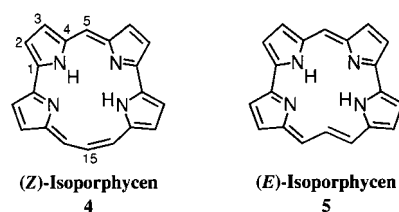
Von den sieben (*Z*)-konfigurierten Porphyrinstrukturisomeren, auf die sich das Interesse aus naheliegenden geometrischen Gründen zunächst konzentrierte, konnten bis jetzt die drei nach theoretischen Rechnungen stabilsten, das (*Z*)-Porphycen **1**,<sup>[4]</sup> das (*Z*)-Hemiporphycen **2**<sup>[5]</sup> und das (*Z*)-Corrphycen **3**<sup>[6]</sup> (Schema 1) als Octaethylverbindungen und andere Derivate



Schema 1. Die (*Z*)-Stereoisomere 1–4 der Porphyrinstrukturisomere mit einer  $N_4$ -Koordinationsstelle, geordnet nach steigender relativer Energie [kcal mol<sup>-1</sup>] bezogen auf Porphyrin-(1.1.1.1) (berechnet nach der PM3-Methode) [2].

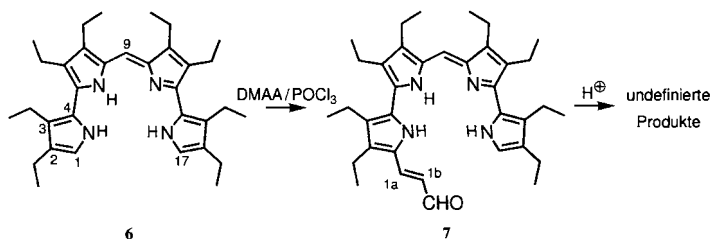
synthetisiert werden. Das in der Stabilitäts-Skala der (*Z*)-Isomere auf (*Z*)-Corrphycen **3** folgende (*Z*)-Porphyrin-(3.0.1.0) **4**, für das der Name (*Z*)-Isoporphycen vorgeschlagen wird (Austausch der beiden  $C_2$ -Einheiten im Porphycen durch eine  $C_1$ - und eine  $C_3$ -Einheit), ist bereits um 23.6 kcal mol<sup>-1</sup> energiereicher als Porphyrin, so daß man bei **4** möglicherweise an der Stabilitäts- oder Existenzgrenze für Porphyrinstrukturisomere dieses Typs angelangt ist. Sollte sich **4** für eine Isolierung als zu unbeständig erweisen, so bleibt die Chance, daß es in Analogie zu reaktiven Kohlenwasserstoffen wie Cyclobutadien und *o*-Chinodimethan in Form von Übergangsmetallkomplexen erhalten werden kann.

Es verleiht Isoporphycen besonderen Reiz, daß den Rechnungen zufolge das (*Z*)- und das (*E*)-Stereoisomer **4** bzw. **5** sehr



ähnliche relative Energien aufweisen: 23.6 bzw. 23.8 kcal mol<sup>-1</sup> (nach PM3). Photochemisch sollten sich die beiden Stereoisomere daher leicht ineinander umwandeln lassen (*cis-trans*-Isomerisierung). Für die Syntheseveruche resultiert daraus eine gewisse Flexibilität, weil es unerheblich sein dürfte, ob der vorgesehene Reaktionsweg auf das (*Z*)- oder das (*E*)-Isomer ausgerichtet ist.

Unser Konzept zur Synthese der Isoporphycene **4** und **5** in Form ihrer Octaethylderivate bestand darin, in das als geeignete Ausgangsverbindung erachtete Octaethyltetrapyrrol **6** durch Umsetzung zum Vinylaldehyd **7** (und/oder seinem (*Z*)-Isomer) und dessen anschließende säureinduzierte Cyclisierung nach Macdonald<sup>[7]</sup> eine  $CH=CH=CH$ -Brücke einzufügen. Dieser Weg führte bisher zwar nicht zu (*Z*)- und (*E*)-Octaethylisoporphycen als freie Basen, eröffnete jedoch bei Ersatz der Säure durch



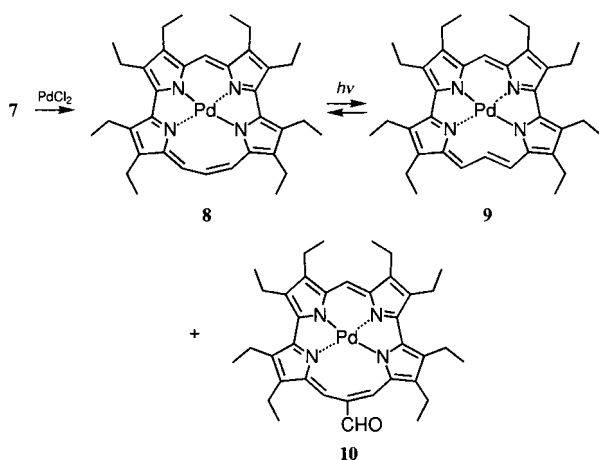
$Pd^{II}$ -Ionen einen Zugang zu den hier beschriebenen Palladiumkomplexen der beiden Stereoisomere.

Octaethyltetrapyrrol **6**, das schon bei der Synthese des Octaethylisocorrols<sup>[8]</sup> mit Erfolg eingesetzt wurde, ist in Anlehnung an ein Verfahren von Sepulveda-Boza und Breitmaier<sup>[9]</sup> durch Trifluoressigsäure-induzierte Kondensation von Tetraethyl-2,2'-bipyrrrol<sup>[10]</sup> mit Orthoameisensäureethylester in Methanol (Raumtemperatur, 6 h) leicht erhältlich (Schmp. 155–156 °C, Ausbeute 90%; Tabelle 1). Durch Umsetzung mit dem vinylogenen Vilsmeier-Reagens 3-(*N,N*-Dimethylamino)-acrolein (DMAA)<sup>[11]</sup> in nur mäßigem Überschuß (1.5fach) und Phosphoroxchlorid in Dichlormethan (0 °C, 3 h) wird in **6** eine  $CH=CH-CHO$ -Funktion unter Bildung von **7** eingebaut. Zu dessen Isolierung wurde das Reaktionsgemisch mit 10proz. wäßriger Kaliumcarbonatlösung versetzt, konventionell aufgearbeitet und der hierbei verbliebene Rückstand an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II–III) mit Hexan/Ethylacetat (3/1) chromatographiert. Auf eine erste, die Ausgangsverbindung **6** enthaltende Fraktion folgte die schwarzrote Hauptfraktion, in der sich **7** sowie DMAA in geringer Menge befanden. Man entfernte das Solvens im Vakuum, nahm das als zähes Öl angefallene Produkt in Methanol auf und versetzte die Lösung langsam unter Rühren mit 50proz. wäßrigem Methanol. Das nunmehr als amorpher Feststoff abgeschiedene Produkt, das nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu ca. 95% aus **7** (33% Ausbeute; Tabelle 1) bestand, wurde unmittelbar weiterverwendet, da zusätzliche Reinigungsschritte sehr verlustreich waren.

Die Umsetzung von **6** mit DMAA in großem Überschuß (10fach) führt zum Dialdehyd **15** (siehe unten; Tabelle 1) als Hauptprodukt. Zur Isolierung von **15** war es zweckmäßig, die gleiche Prozedur wie bei **7** zu befolgen. Im Chromatographie-schritt wurde hier das Produkt erst als dritte, violette Fraktion eluiert (die erste und zweite Fraktion enthielten **6** (ca. 1%) bzw. **7** (2–5%)). Das durch den Fällungsprozeß gewonnene amorphe **15** (Ausbeute 60%) ist laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einheitlich und wurde daher ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Aldehyde **7** und **15** weisen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum  $CH=CH$ -Kopplungskonstanten von jeweils 15.6 Hz auf und müssen dementsprechend (*E*)- bzw. (*E,E*)-konfiguriert sein.

Versuche, **7** in saurem Medium zu (*Z*)- und/oder (*E*)-Octaethylisoporphycen zu cyclisieren, verliefen enttäuschend, da trotz vielseitiger Variation der Reaktionsbedingungen in keinem Falle definierte Produkte gefaßt werden konnten. Einen Ausweg aus dieser Sackgasse erhofften wir uns vom Einsatz von  $Cu^{II}$ -Ionen, die bei Biladien-*ac*-Salzen – auf mechanistisch noch nicht geklärtem Wege – Cyclisierungen zu Porphyrinen vermitteln.<sup>[12]</sup> Ließ man auf **7** Kupfer(II)-acetat in Methanol bei 0 °C einwirken, so fand tatsächlich Ringschluß statt, wenn auch nicht unter Bildung von (*Z*)- und/oder (*E*)-Octaethylisoporphycen. Es entstand vielmehr 9-Formyloctaethylisocorrol als Kupferkomplex, in dem das Metallatom formal im Oxidationszustand + III vorliegt (Ausbeute 52%).<sup>[8]</sup> Der Komplex wird durch Salzsäure unter Freisetzung des Liganden leicht demetalliert. Ebenso wie Kupfer(II)-acetat vermag auch Cobalt(II)-chlorid den Aldehyd **7** zu cyclisieren. Reaktionsprodukt ist hier der Cobalt(III)-Komplex des 9-Formylisocorrols.<sup>[8]</sup>

Den Durchbruch zu den Zielverbindungen (Z)- und (E)-Octaethylisoporphycen als Komplexe brachte schließlich der Einsatz von Palladium(II)-chlorid als Cyclisierungsvermittler.<sup>[13]</sup> Die Reaktion von **7** mit vier Äquivalenten Palladiumreagens in Pyridin unter Rückfluß (15 h) führte zu einem Produkt, das nach Entfernung des Solvens an Kieselgel mit Dichlormethan/Hexan (2/1) chromatographiert wurde. Es resultierten zwei Fraktionen, von denen die erste ein Gemisch aus den Palladiumkomplexen von (Z)- und (E)-Octaethylisoporphycen, **8** bzw. **9**, (3 % Ausbeute) und die zweite den Palladium(II)-Komplex **10** des (Z)-Isoporphycenaldehyds als einheitliche Verbind-



ung lieferte (7 % Ausbeute; Tabelle 1). Die bisher nur partiell getrennten Komplexe **8** und **9** wandeln sich photochemisch – nicht jedoch thermisch – leicht ineinander um, so daß die Zusammensetzung des Gemischs mit den Lichtverhältnissen variierte ((Z):(E) von 40:60 bis 50:50). Das Gemisch aus **8** und **9** fällt aus Hexan/Diethylether (4/1) in violetten Kristallen (Nadeln) an, in denen die Komponenten im Verhältnis von 45:55 vorliegen (Schmp. 202–203 °C). Der Aldehyd **10** wird aus Methanol/Dichlormethan (3/1) ebenfalls in violetten Nadeln erhalten (Schmp. 284–285 °C). Über den Bildungsmechanismus des ein „überschüssiges“ Kohlenstoffatom enthaltenden Komplexes **10** läßt sich vorläufig nur spekulieren.

Die Präsenz der Palladiumkomplexe **8** und **9** folgt überzeugend aus ihren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) als Superposition, denn diese zeigen nicht nur das jeweils zu erwartende Aufspaltungsmuster, sondern weisen auch für die Perimeterprotonen – mit Ausnahme von H-15 des (E)-Isomers **9** – chemische Verschiebungen auf ( $\delta$  = 9–10), die denen entsprechender Protonen in den Palladiumkomplexen von Porphyrin und bekannten Porphyrinisomeren (jeweils Octaethylderivate) gleichen. Die extreme Hochfeldverschiebung des Signals von H-15 des (E)-Isomers ( $\delta$  = –3.26) dürfte hauptsächlich dem Anisotropieeffekt des diamagnetischen Ringstroms zuzuschreiben sein. Das UV/Vis-Spektrum von **8/9** ist dem des Palladiumkomplexes von Octaethylcorrphycen<sup>[14]</sup> auffallend ähnlich, was verständlich ist, da die drei Komplexe die gleiche (oder annähernd gleiche) Symmetrie haben.

Es sollte sich lohnen, die Palladiumkomplexe **8** und **9**, [(Z)-Octaethylisoporphycenato]- bzw. [(E)-Octaethylisoporphycenato]palladium(II), die bei der Kristallisation als Mischkristalle anfielen (statistischer Einbau der Isomere im jeweils vorliegenden Mengenverhältnis), einer Röntgenstrukturanalyse zu unterwerfen. Das für die hierfür verwendete Probe NMR-spektroskopisch ermittelte Mengenverhältnis von **8** und **9** (45:55) wurde durch die röntgenographische Überprüfung qualitativ

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **6–10**, **15** und **18** (<sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: 75.5 MHz; IR: CsI; UV/Vis: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**6**: Schmp. 155–156 °C (Hexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.40, 7.99 (ein bzw. zwei NH), 6.69 (H-9), 6.59 (H-1,17), 2.62, 2.61, 2.52, 2.49 (jeweils CH<sub>2</sub>), 1.21, 1.21, 1.10, 0.94 (jeweils CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 144.78, 140.40, 137.89, 129.93, 126.25, 125.97, 122.64, 115.70 (C-1,17), 114.21 (C-9), 18.62, 18.48, 18.43, 17.87, 17.15, 15.76, 15.09, 14.63; IR:  $\tilde{\nu}$  = 3371, 2965, 2931, 2871, 1602, 1542, 1509, 1452, 1392, 1374, 1278, 1220, 1201, 1007, 950, 923 cm<sup>-1</sup>; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 253 (13 600), 282 (11 700), 518 (31 500), 639 sh nm (1700); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 498 (100) [ $M^+$ ]

**7**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.59 (NH), 9.54 (CHO), 8.34, 8.08 (jeweils NH), 7.33 (H-1a), 6.74 (H-9), 6.63 (H-17), 6.12 (H-1b), 2.64, 2.62, 2.60, 2.59, 2.53, 2.53, 2.46, 2.46 (jeweils CH<sub>2</sub>), 1.24, 1.24, 1.20, 1.19, 1.13, 1.12, 0.95, 0.92 (jeweils CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 192.50 (CHO), 147.91, 142.52, 140.32, 139.70, 139.60, 138.46 (C-1a), 137.37, 134.97, 131.09, 129.71, 129.46, 128.33, 126.65, 126.65, 125.29, 122.64, 119.86 (C-1b), 116.47 (C-9), 115.01 (C-17), 18.68, 18.58, 18.41, 18.31, 18.31, 17.84, 17.84, 17.56, 17.17, 17.11, 16.71, 15.76, 15.62, 15.31, 15.07, 14.57; IR:  $\tilde{\nu}$  = 3290, 2965, 2931, 2871, 1653, 1601, 1457, 1406, 1279, 1193, 1140, 1103, 1007 cm<sup>-1</sup>; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 256 (15 800), 391 (22 600), 550 nm (30 100); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 552 (100) [ $M^+$ ]; HR-MS (FAB): C<sub>36</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>O [( $M + H$ )<sup>+</sup>], ber. 553.3906, gef. 553.388

**8/9**: Schmp. 202–203 °C (Hexan/Et<sub>2</sub>O); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): (Z)-Isomer **8**:  $\delta$  = 10.08 (d, 2H, H-14,16), 9.67 (s, 1H, H-5), 9.42 (t, 1H, H-15), 4.13 (q, 4H, H-11a,19a), 4.06 (q, 4H, H-12a,18a), 3.99 (q, 4H, H-2a,8a), 3.97 (q, 4H, H-3a,7a), 1.86 (t, 6H, H-3b,7b), 1.85 (t, 6H, H-12b,18b), 1.77 (t, 6H, H-11b,19b), 1.76 (t, 6H, H-2b,8b); (E)-Isomer **9**:  $\delta$  = 10.09 (d, 2H, H-14,16), 9.35 (s, 1H, H-5), 3.92 (q, 4H, H-11a,19a), 3.87 (q, 4H, H-2a,8a), 3.83 (q, 4H, H-3a,7a), 3.74 (q, 4H, H-12a,18a), 1.79 (t, 6H, H-3b,7b), 1.79 (t, 6H, H-12b,18b), 1.72 (t, 6H, H-2b,8b), 1.70 (t, 6H, H-11b,19b), –3.26 (t, 1H, H-15); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): (Z)-Isomer **8**:  $\delta$  = 146.79, 145.46, 145.46, 145.34, 143.38, 137.53, 135.12, 132.86, 113.90 (C-14,16), 111.80 (C-15), 102.16 (C-5), 20.81, 20.76, 20.73, 19.87, 19.03, 18.84, 18.76, 18.49; (E)-Isomer **9**:  $\delta$  = 146.58, 145.46, 144.11, 142.41, 140.50, 139.82, 135.66 (C-15), 134.74, 132.58, 125.09 (C-14,16), 101.72 (C-5), 20.55, 20.50, 19.68, 19.36, 18.84, 18.73, 18.55, 18.49; IR:  $\tilde{\nu}$  = 2963, 2930, 2869, 1653, 1449, 1406, 1372, 1161, 1152, 1061, 1020, 955, 841 cm<sup>-1</sup>; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 394 (57 300), 478 (28 400), 504 (30 400), 611 nm (8200); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 638 (50) [ $M^+$ ], 319 (80) [ $M^{2+}$ ]

**10**: Schmp. 284–285 °C (Methanol/Dichlormethan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.38 (s, 1H, H-15a), 10.70 (s, 2H, H-14,16), 9.54 (s, 1H, H-5), 4.11 (q, 4H, H-12a,18a), 4.04 (q, 4H, H-11a,19a), 3.89 (q, 4H, H-2a,8a), 3.85 (q, 4H, H-3a,7a), 1.88 (t, 6H, H-12b,18b), 1.82 (t, 6H, H-3b,7b), 1.76 (t, 6H, H-11b,19b), 1.73 (t, 6H, H-2b,8b); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 201.60 (CHO), 149.72, 148.59, 147.20, 146.39, 142.32, 137.62, 135.55, 133.29, 117.47 (C-14,16), 116.41 (C-15), 105.53 (C-5), 20.91, 20.61, 20.55, 19.73, 19.03, 18.96, 18.61, 18.35; IR:  $\tilde{\nu}$  = 2964, 2930, 2870, 1689, 1597, 1576, 1465, 1154, 1090, 1055, 1025, 957 cm<sup>-1</sup>; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 276 (13 700), 398 (101 600), 484 sh (19 500), 516 (16 800), 610 (7000), 642 (5400), 666 nm (6600); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 666 (75) [ $M^+$ ], 333 (20) [ $M^{2+}$ ]

**15**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.64 (ein NH), 9.53 (CHO), 8.47 (zwei NH), 7.31 (H-1a,17a), 6.80 (H-9), 6.14 (H-1b,17b), 2.65, 2.62, 2.61, 2.56 (jeweils CH<sub>2</sub>), 1.22, 1.17, 1.14, 0.94 (jeweils CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):  $\delta$  = 192.54 (CHO), 143.70, 141.85, 138.93, 138.34 (C-1a,17a), 134.96, 130.80, 129.04, 128.65, 125.74, 120.34 (C-1b,17b), 116.27 (C-9), 18.48, 18.32, 17.83, 17.50, 17.15, 16.69, 15.57, 15.31; IR:  $\tilde{\nu}$  = 3290, 2965, 2931, 2871, 1653, 1599, 1461, 1407, 1279, 1197, 1138, 1103, 1009 cm<sup>-1</sup>; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 252 (20 900), 403 (37 000), 570 nm (39 600); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 606 (8) [ $M^+$ ]; HR-MS (FAB): C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, ber. 606.3934, gef. 606.394

**18**: Schmp. 240–241 °C (Methanol); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.19 (s, 1H, H-15a), 10.18 (s, 2H, H-14,16), 9.25 (s, 1H, H-5), 3.95 (q, 4H, H-12a,18a), 3.92 (q, 4H, H-11a,19a), 3.77 (q, 4H, H-2a,8a), 3.72 (q, 4H, H-3a,7a), 1.76 (t, 6H, H-12b,18b), 1.72 (t, 6H, H-3b,7b), 1.65 (t, 6H, H-11b,19b), 1.60 (t, 6H, H-2b,8b); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 201.21 (CHO), 152.32, 148.24, 147.62, 147.15, 141.40, 137.07, 135.72, 135.60, 115.01 (C-15), 114.92 (C-14,16), 104.35 (C-5), 21.13, 20.50, 20.39, 19.55, 18.80, 18.68, 18.35, 18.21; IR:  $\tilde{\nu}$  = 2964, 2930, 2870, 1687, 1608, 1451, 1412, 1374, 1193, 1171, 1148, 1103, 1054, 1026, 982, 953 cm<sup>-1</sup>; UV/Vis:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) = 311 (15 800), 407 (124 600), 560 (5700), 634 nm (4700); MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 618 (100) [ $M^+$ ], 309 (20) [ $M^{2+}$ ]

Von **6**, **8/9**, **10** und **18** liegen korrekte Elementaranalysen vor.

bestätigt. Die Strukturuntersuchungen<sup>[15]</sup> ergaben die folgenden, zum Teil überraschenden Ergebnisse (Abb. 1): Die (Z)- und (E)-Isomere **8** und **9** sind im Kristall in einer Weise angeordnet, die es erlaubt, die Struktur beider Isomere zu ermitteln. Wie aus der Gestalt der Schwingungsellipsoide sowie aus der Feststellung, daß die Verfeinerung der Lage- und Temperaturparameter zu keiner Verzerrung der Molekülgeometrie führt, hervorgeht, weisen die Ringgerüste von **8** und **9** – die C<sub>3</sub>-Segmente

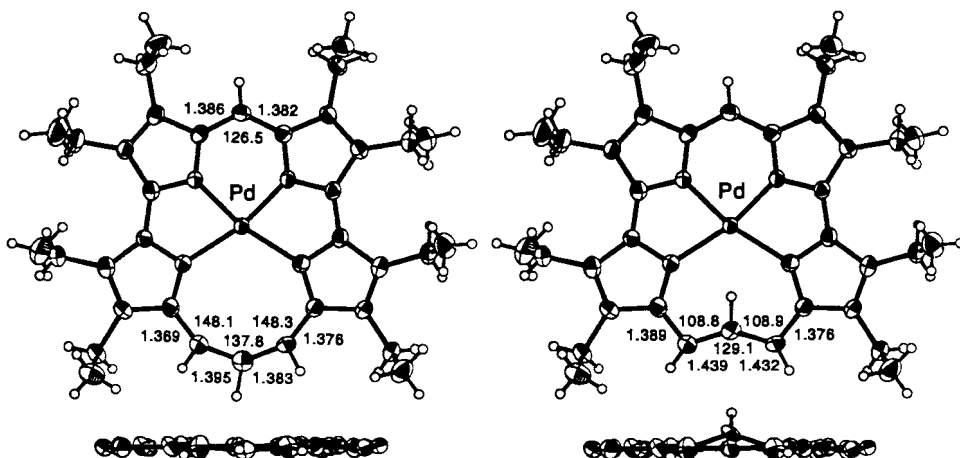
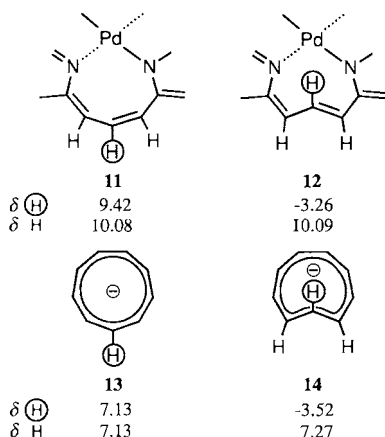


Abb. 1. Strukturen von **8** und **9** im Kristall (links bzw. rechts; Aufsichten und jeweils darunter Seitenansichten (ohne Ethylsubstituenten)). Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit) und ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] (Standardabweichungen ca. 0.008 Å bzw. 0.5°).

ausgenommen – innerhalb der Fehlergrenzen identische Atomlagen auf. Dieser Schluß wird durch die im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten vorzügliche Übereinstimmung der Strukturparameter der Isomere **8** und **9** (Abb. 1) einerseits und von [15-Cyan-(Z)-octaethylisoporphycenato]palladium(II)<sup>[16]</sup> andererseits erhärtet. Das Metalloisoporphycengerüst des (Z)-Isomers **8** ist völlig planar, wobei die H-H-Abstände in der Palladiazachtring-Teilstruktur **11** – in Analogie zu den Verhältnissen in planarisierten mittleren Ringen wie dem all-*cis*-Cyclononatetraenyl-Anion **13**<sup>[17]</sup> – sehr klein sind (< 2 Å). Mit der Annäherung der Wasserstoffatome einher geht eine Aufweitung der C-C-C-Bindungswinkel an C-14 und C-16 auf 148°! Der Ausgleich der Bindungslängen im C<sub>3</sub>-Segment, der außer bei **8** auch bei der 15-Cyanverbindung festgestellt wird, läßt auf delokalisierte  $\pi$ -Bindungen schließen. Im Falle des (E)-Isomers **9** führen sterische Wechselwirkungen dazu, daß das mittlere C-Atom (C-15) des C<sub>3</sub>-Segments und dessen nach innen stehendes, lokalisierbares Wasserstoffatom (H-15) oberhalb der durch die übrigen Gerüstatome gebildeten mittleren Ebene zu liegen kommen (C-15-Abstand von dieser Ebene: 0.44 Å). Der Abstand zwischen H-15 und dem Palladiumatom beträgt hierbei lediglich 2.38 Å.

Die Palladiazachtring-Teilstrukturen **11** und **12** von **8** bzw. **9** verdienen Beachtung, da sie ein Musterbeispiel für die vielseitigen Verflechtungen sind, die zwischen Porphyrin- und Annulenchemie bestehen.<sup>[4c, 18]</sup> Aus Schema 2 wird deutlich,

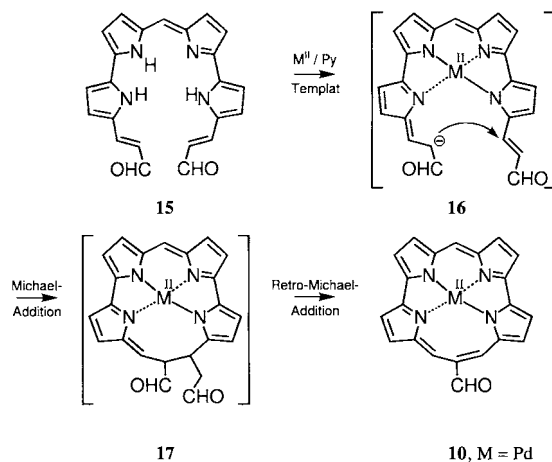


Schema 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Palladiazachtring-Teilstrukturen **11** und **12** (in CDCl<sub>3</sub>) sowie des all-*cis*- und des *cis,cis,cis,trans*-Cyclononatetraenyl-Anions **13** bzw. **14** (in [D<sub>8</sub>]THF).

daß **11** und **12** geometrisch und elektronisch mit dem all-*cis*-Cyclononatetraenyl-Anion **13**<sup>[17]</sup> bzw. dem *cis,cis,cis,trans*-Cyclononatetraenyl-Anion **14**<sup>[19]</sup> verwandt sind, was sich insbesondere in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Strukturtypen manifestiert. Es ist geradezu frappierend, wie sehr sich die durch Ringstromeffekte beeinflussten chemischen Verschiebungen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **11** und **12** einerseits und von **13** und **14** andererseits ähneln.

Die interessanten Eigenschaften der Palladium-Isoporphycen-Komplexe bewogen uns, nach einem präparativen Zugang zu diesen – und nach Möglichkeit zu

anderen – Metalloisoporphycenen Ausschau zu halten. Als hilfreich erwies sich hierbei die Beobachtung, daß die Reaktion des Tetrapyrrolmonoaldehyds **7** mit Palladium(II)-chlorid zu einer merklichen Erhöhung der Ausbeute an **10** führt, falls der nicht chromatographisch gereinigte Monoaldehyd (der ca. 10% Tetrapyrroldialdehyd **15** enthält) verwendet wird. Konsequenterweise wurde daraufhin der Dialdehyd **15** mit dem Palladiumreagens (zwei Äquivalente) umgesetzt (Pyridin, Rückfluß, 15 h), wobei **10** in nunmehr 25% Ausbeute entstand (Schema 3).



Schema 3. Templatsynthese und angenommener Bildungsmechanismus von M<sup>II</sup>-Komplexen des 15-Formyl-(Z)-octaethylisoporphycens aus **15** (die Ethylsubstituenten an den Pyrrolgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt).

Darüber hinaus ist bei **15** die Metalloisoporphycen-Cyclisierung nicht mehr Palladium(II)-spezifisch, sondern gelingt auch mit Nickel(II)- (Ausbeute an dem Nickelkomplex **18** ebenfalls 25%) und anderen Übergangsmetallionen (bisher in geringeren Ausbeuten). Was den Mechanismus der Übergangsmetall-induzierten Cyclisierung von **15** unter Bildung von Metallo-(Z)-isoporphycenaldehyden (**10**, **18** usw.; Tabelle 1) betrifft, so besteht guter Grund zur Annahme, daß man es mit einer templatgesteuerten Synthese<sup>[20]</sup> zu tun hat. Der in Gegenwart von Pyridin erfolgende Einbau von M<sup>II</sup>-Ionen in das potentiell trianionische **15** liefert den anionischen Komplex **16**, der geometrisch günstig angeordnet ist, um durch intramolekulare Michael-Addition unter Bildung von **17** cyclisieren zu können. Eine Retro-Michael-

Addition von **17**, die mit der Eliminierung der C<sub>2</sub>-Einheit in Form von Acetaldehyd verbunden ist, führt schließlich zum Produkt.

Die hier beschriebenen Cyclisierungen von **15** lassen die Erschließung der Metalloisoporphycene auf breiter Basis voraussehen. Damit rückt zugleich die Gewinnung freier Isoporphycenliganden, selbst wenn es sich um instabile Verbindungen handeln sollte, in den Bereich des Möglichen.<sup>[21]</sup>

Eingegangen am 28. Mai 1996 [Z9161]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

**Stichworte:** Palladium · Porphyrinoide · Templatsynthesen

- [1] J. Waluk, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2729.
- [2] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Nendel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2511.
- [3] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767; P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779; P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 68; siehe auch A. Ghosh, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1028.
- [4] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557; c) *ibid.* **1993**, *65*, 143; d) *ibid.* **1996**, *68*, 1355.
- [5] H. J. Callot, A. Rohrer, T. Tschamber, B. Metz, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 155; E. Vogel, M. Bröring, J. Lex, S. J. Weghorn, J. L. Sessler, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2308; M. A. Aukauloo, R. Guillard, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1205; H. Falk, Q.-Q. Chen, *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 69.
- [7] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384; J. A. S. Cavaleiro, A. M. d'A. Rocha Gonsalves, G. W. Kenner, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 1771.
- [8] Zur Synthese von Isocorrolen und Metalloisocorrolen, einschließlich der hier erwähnten Kupfer(III)- und Cobalt(III)-Komplexe des 9-Formyloctaethylisocorrols siehe E. Vogel et al., noch unveröffentlichte Ergebnisse. Über einen bromsubstituierten 19-Formylisocorrolaldehyd wurde berichtet: S. Will, A. Rahbar, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1390.
- [9] S. Sepulveda-Boza, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 894. Die (Z)-syn-Konfiguration des Tetrapyrrols **6** folgt aus der Auswertung eines ROESY-NMR-Experiments.
- [10] E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukauloo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600.
- [11] M. Strell, F. Kreis, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1011; F.-W. Ullrich, E. Breitmaier, *Synthesis*, **1983**, 641; G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1170.
- [12] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2418; J. A. P. Baptista De Almeida, G. W. Kenner, K. M. Smith, M. J. Sutton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 111.
- [13] L. S. Hegehus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**; W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broßner, K. Öfele, T. Priemeier, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51; W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371; A. de Meijere, F. E. Meyer, *ibid.* **1994**, *106*, 2473 bzw. **1994**, *33*, 2379; O. Reiser, *ibid.* **1993**, *105*, 576 bzw. **1993**, *32*, 547; B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395; B. M. Trost, J. Dumas, M. Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9836.
- [14] Metall-Komplexe von Octaethylcorrhyphen sind Gegenstand gemeinsamer Untersuchungen von J. L. Sessler und E. Vogel, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Kristallstrukturdaten von **8/9**: C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>NaPd, *M<sub>r</sub>* = 639.15; Kristalle aus Hexan/Diethylether (4/1); Kristallabmessungen 0.40 × 0.32 × 0.24 mm; monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>, *a* = 8.183(2), *b* = 21.075(5), *c* = 9.606(3) Å, β = 112.99(2)°, *V* = 1525.0(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ver</sub> = 1.392 g cm<sup>-3</sup>; *F*(000) = 668; μ(MoKα) = 6.40 cm<sup>-1</sup>; 3413 gemessene Reflexe; 2932 beobachtete Reflexe (*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> > 2σ(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>)); θ<sub>max</sub> = 27°; *R*1 = 0.0360, *wR*2 = 0.0714. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoKα-Strahlung, λ = 0.71069 Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen *F*<sup>2</sup> für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); *wR*2 = [Σ*w*(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> - *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/Σ*w*(*F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>. Strukturbestimmung mit dem Programm MolEN (Enraf-Nonius), Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-154“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [16] [15-Cyan-(Z)-octaethylisoporphycenato]palladium(II) wird aus **10** über das Oxim und dessen anschließende Dehydratisierung mit Acetanhydrid erhalten; Kristalle (Plättchen) aus Hexan/Dichlormethan (5/1); Schmp. > 300 °C, Ausbeute 45%.
- [17] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852; E. A. LaLancette, R. E. Benson, *ibid.* **1963**, *85*, 2853; H. E. Simmons, D. B. Chesnut, E. A. LaLancette, *ibid.* **1965**, *87*, 982.
- [18] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1795; zu Isophlorinen als [4n]Annulene siehe M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1991**, *103*, 1737 bzw. **1991**, *30*, 1693.
- [19] G. Boche, D. Martens, W. Danzer, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 984; siehe auch G. Boche, H. Weber, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2833; G. Boche, A. Bieberbach, *ibid.* **1978**, *111*, 2850.
- [20] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043; D. S. C. Black in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 156; F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**, S. 163; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 186; E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 138.
- [21] [15-Formyl-(Z)-octaethylisoporphycenato]nickel(II) **18** wird bei der Reaktion mit Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid in siedendem Benzonitril unter Bildung von [(Z)-Octaethylisoporphycenato]nickel(II) **19** decarbonyliert. Dessen Demetallierung mit konzentrierter Schwefelsäure liefert ein Produktgemisch, aus dem durch Chromatographie mit Hexan/Dichlormethan (2/1) an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II–III) eines der beiden Octaethylisoporphycene als recht stabile Verbindung isoliert wurde. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum handelt es sich hierbei eindeutig um das (*E*)-Isomer: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 90 °C): δ = 9.31 (d, 2H, H-14,16), 9.26 (s, 1H, H-5), 3.79, 3.71, 3.63, 3.48 (jeweils q, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.71, 1.69, 1.68, 1.60 (jeweils t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.57 (br. s, 2H, NH), -1.87 (t, 1H, H-15).

## Nickel- und Kupfercorrole: altbekannte Komplexe in neuem Licht

Stefan Will, Johann Lex, Emanuel Vogel,\*  
Hans Schmickler, Jean-Paul Gisselbrecht,  
Catherine Hauptmann, Maxime Bernard und  
Maurice Gross\*

Professor Guy Ourisson zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung der biologisch wichtigen Metalloporphyrine mit vierwertigem Eisen (in Gestalt von Hämoproteinen)<sup>[1]</sup> und die inzwischen erfolgreich durchgeführten Synthesen zahlreicher Fe<sup>IV</sup>-Komplexe mit diversen Liganden<sup>[2]</sup> schufen den Anreiz, das lange Zeit im Schatten der Porphyrine stehende, potentiell trianionische Corrol<sup>[3,4]</sup> auf seine Fähigkeit zur komplexchemischen Stabilisierung von Metallatomen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu untersuchen. Dieses Vorhaben führte zu überraschenden Ergebnissen: Eisen(III)-Corrole werden

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. S. Will, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-50939 Köln  
Telefax: Int. + 221/470-5102

Prof. Dr. M. Gross, Prof. Dr. J.-P. Gisselbrecht  
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide  
URA au CNRS No. 405, Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88611553

Dr. C. Hauptmann, M. Bernard  
Institut Charles Sadron  
6, rue Boussingault, F-67083 Strasbourg Cedex (Frankreich)