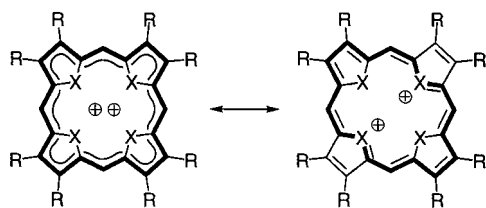


Octaethyltetraselenaporphyrin-Dikation **

Emanuel Vogel,* Christoph Fröde, Andreas Breihan, Hans Schmickler und Johann Lex

Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

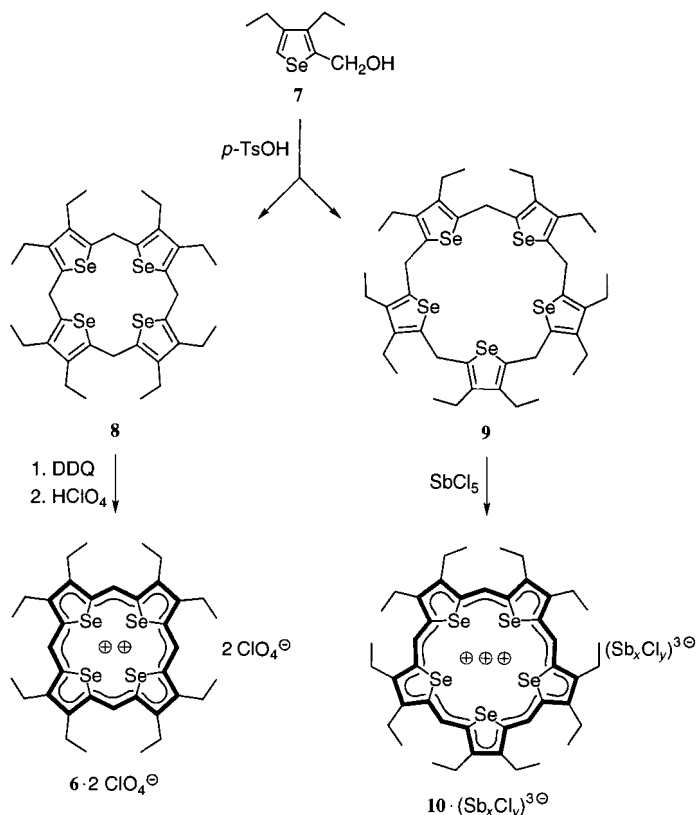
Das Sauerstoffanalogon des Porphyrins, das D_{4h} -symmetrische Dikation **1**,^[1,2] ist eine Schlüsselverbindung der Chemie nicht natürlicher Porphyrine. Zwischen **1** und Porphyrin bestehen nahe verwandtschaftliche Beziehungen in bezug auf die Synthese und die durch Spektren und Molekülstruktur belegte Aromatizität, doch unterscheiden sich die beiden tetrauranoiden bzw. tetrapyrrolischen Makrocyclen markant in ihren chemischen Eigenschaften. Anders als Porphyrin und die neutralen Monooxa- und Dioxaporphyrine^[3] kann **1** wegen seiner positiven Ladungen mit Metallionen keine Komplexe bilden. Im Mittelpunkt der Chemie von **1** stehen vielmehr nucleophile Additionen (und Folgeumwandlungen) sowie das von dem Dikation abgeleitete, unter verschiedenen Aspekten interessante Tetraoxaporphyrin-Redoxsystem.^[4]



R=H **1**: X=O, **2**: X=S, **3**: X=Se (nur in Lösung)
 R=C₂H₅ **4**: X=O, **5**: X=S, **6**: X=Se

Das inzwischen ebenfalls synthetisierte Tetrathiaporphyrin-Dikation **2** (Gegenion Perchlorat)^[5,6] und das bisher nur in Lösung erhaltene Tetraselenaporphyrin-Dikation **3**^[5] entsprechen in ihrem reaktiven und spektralen Verhalten **1**, wenn gleich ihr Ringgerüst wegen der sterischen Wechselwirkungen der Heteroatome merklich von der Planarität abweicht. Da die Erforschung von **1**, **2** und **3** durch Löslichkeits- oder Kristallisationsprobleme beeinträchtigt ist, lag es nach dem Vorbild der Porphyrinchemie nahe, sich den Octaethylverbindungen **4–6** zuzuwenden. Nach **4**^[7] und **5**^[8] konnte jetzt auch **6** synthetisiert werden, womit die Reihe der Chalkogenaporphyrine – bis auf die noch hypothetische Tellurverbindung^[9] – nunmehr komplett ist.

Ausgangspunkt des Weges zum Octaethyltetraselenaporphyrin-Dikation **6** war das 2-(Hydroxymethyl)-3,4-diethylselenophen **7**^[10] das entsprechend der bei der Synthese von **1**, **4** und **5** bewährten Reaktionsfolge aus Tetracyclokondensation zum „Porphyrinogen“ und dessen Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) unter HClO₄-Zusatz die Zielverbindung zu liefern versprach. Behandelte man **7** mit einem Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure in Nitromethan bei 80 °C (10 min), so entstand, wenn auch nur in geringer Ausbeute, das erwartete Octaethyltetraselenaporphyrinogen **8**, das – in Analogie zur Cyclokondensation von 2-(Hydro-



xymethyl)-3,4-diethylthiophen^[8] – vom fünf Selenopheneinheiten enthaltenden Makrocyclus **9** begleitet war.

Zur Isolierung der Cyclokondensationsprodukte **8** und **9** wurde das komplexe Reaktionsgemisch konventionell aufgearbeitet und an Silicagel mit *n*-Hexan/Dichlormethan (3/1) chromatographisch gereinigt. Nach einer ersten Fraktion, die mehrere, zum Teil als offenkettig identifizierte Kondensationsprodukte (jeweils unter 1 %) enthielt, eluierte man **8** und **9** gemeinsam.^[11] Es erwies sich als zweckmäßig, das vom Laufmittel befreite Cyclooligomerengemisch mit *n*-Hexan zu behandeln, da hierbei der größte Teil von **8** zurückblieb und abfiltriert werden konnte. Eine Chromatographie des Filtrats mit *n*-Hexan/Toluol (4/1), ebenfalls an Silicagel, ermöglichte es schließlich, restliches **8** (erste Fraktion) und **9** aufzutrennen. Kristallisation der beiden Verbindungen aus Ethanol lieferte **8** als farblose Nadeln (Schmp. 220–222 °C) und **9** als amorphes, farblores Pulver (Schmp. 130–132 °C, Ausbeute jeweils 3 %). Die Strukturen von **8** und **9** wurden mangels NMR-spektroskopischer Differenzierungsmöglichkeit durch die Massenspektren zugeordnet.

Die gegenüber den Sauerstoff- und Schwefelanaloga deutlich verminderte Bildungstendenz von **8** dürfte hauptsächlich auf die mit dem Übergang von Thiophen zu Selenophen verbundene starke Aufweitung des Winkels zwischen den exocyclischen Bindungen an den α -Positionen des Heterocyclus (von 147° auf 156°)^[12] zurückzuführen sein, denn sie läßt eine Begünstigung der Bildung offenkettiger Kondensationsprodukte voraussehen. Der helikale Effekt^[13] der Ethylgruppen, dem bei 2-(Hydroxymethyl)-3,4-diethylfuran und -thiophen die relativ hohen Porphyrinogenausbeuten zugeschrieben werden, kommt bei **7** offensichtlich kaum noch zur Geltung.

Die Oxidation von Octaethyltetraselenaporphyrinogen **8** zum Octaethyltetraselenaporphyrin-Dikation **6** gelang problemlos: **8** wurde in Eisessig mit DDQ (3 Moläquiv.) auf

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. C. Fröde, Dr. A. Breihan, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-50939 Köln
 Telefax: Int. + 221/470-5057

[**] Wir danken Prof. Dr. J. Hahn und der Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe, für die Aufnahme der ⁷⁷Se-NMR-Spektren.

chlorid in Dichlormethan unterworfen. Man isolierte ein salzartiges Produkt (metallisch glänzende, grüne Nadeln), dessen kationische Komponente durch die NMR-Spektren eindeutig als das gesuchte Triktion ausgewiesen wurde (siehe Tabelle 2). Die Isolierung von **10** mit einheitlichem Gegenion steht allerdings noch aus, da die anionische Komponente des Oxidationsprodukts von **9** ein Gemisch von verschiedenen Chloroantimonat-Ionen ist.

Nach der Erschließung der kationischen Sauerstoff-, Schwefel- und Selenanaloge der Porphyrine (die Chalkogonaporphyrine mit Ausnahme der Tellurverbindung) richtet sich der Blick mehr denn je auf das faszinierende, neutrale Tetraphosphaporphyrin als die verbleibende Syntheseherausforderung unter den Porphyrinderivaten, die sich vom tetrapyrrolichen Stammsystem durch Austausch der Stickstoffgegen andere Heteroatome ableiten.

Eingegangen am 13. Mai 1997 [Z10434]

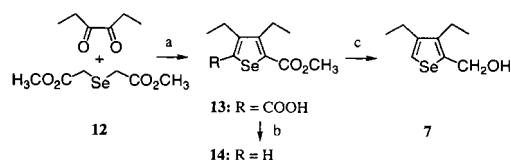
Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von **6**–**14**[a].

6 : ¹ H-NMR (CD ₃ NO ₂): δ = 12.10 (s, 4H; H _m), 4.16 (q, 16H; CH ₂), 1.79 (t, 24H; CH ₃); ¹³ C-NMR (CD ₃ NO ₂): δ = 173.39, 160.72, 138.21, 25.44, 17.74; ⁷⁷ Se-NMR (CD ₃ NO ₂): δ = 747; MS (FAB): m/z (%): 793 (100) [M ⁺ – 2 ClO ₄]; IR (CsI): ν̄ = 2969, 2933, 2873, 1452, 1399, 1369, 1350, 1213, 1173, 1130, 1105, 1083, 625 cm ⁻¹ ; UV/Vis (HCOOH): λ _{max} (ε) = 483 nm (61800), 700–800 (9000)
7 : ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.45 (s, 1H; H-5), 4.74 (s, 2H; H-2a), 2.90 (s, 1H; OH), 2.50 (q, 2H; H-3a), 2.48 (q, 2H; H-4a), 1.24 (t, 3H; H-4b), 1.07 (t, 3H; H-3b); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 146.10, 143.89, 141.25, 121.85, 59.86, 23.75, 21.10, 15.00, 13.44; MS (GC-MS, EI, 70 eV): m/z (%): 218 (65) [M ⁺], 189 (45), 137 (100); IR (Film): ν̄ = 3334, 2964, 2931, 2872, 1460, 1375, 1305, 1185, 1143, 1100, 1004, 924, 798, 782, 728 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (ε) = 257 nm (7400)
8 : ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.05 (s, 8H; H _m), 2.42 (q, 16H; CH ₂), 1.06 (t, 24H; CH ₃); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 143.69, 140.50, 30.40, 21.61, 15.19; ⁷⁷ Se-NMR (CH ₂ Cl ₂): δ = 600; MS (FAB): m/z (%): 796 (5) [M ⁺], 307 (30), 154 (100), 137 (60); IR (KBr): ν̄ = 2959, 2928, 2899, 2868, 2822, 1462, 1445, 1374, 1307, 1280, 1115, 1047, 937 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (ε) = 258 nm (25400)
9 : ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.14 (s, 10H; H _m), 2.45 (q, 20H; CH ₂), 1.08 (t, 30H; CH ₃); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 141.71, 140.60, 30.61, 21.68, 15.16; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 996 (60) [M ⁺], 967 (70), 201 (100); IR (KBr): ν̄ = 2962, 2928, 2869, 1451, 1375, 1311, 1293, 1119, 1048, 930 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (ε) = 257 nm (38900)
10 : ¹ H-NMR (CD ₃ NO ₂): δ = 14.78 (s, 5H; H _m), 5.71 (q, 20H; CH ₂), 2.56 (t, 30H; CH ₃); ¹³ C-NMR (CD ₃ NO ₂): δ = 170.43, 162.93, 136.07, 28.37, 20.07; MS (FAB): m/z (%): 991 (100) [M ⁺]; IR (CsI): ν̄ = 3526, 2968, 2930, 2870, 1521, 1473, 1448, 1419, 1373, 1308, 1256, 1183, 1110, 1052, 983, 925, 838 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): 0.2% SbCl ₅ ; λ _{max} = 551, 778, 856 nm (ε aufgrund der Uneinheitlichkeit der Gegenionen nicht exakt bestimmbar)
11 : ¹ H-NMR ([D ₈]THF): δ = 11.03 (s, 4H; H _m), 4.01 (q, 16H; CH ₂), 1.98 (t, 24H; CH ₃); ¹³ C-NMR ([D ₈]THF): δ = 131.12, 126.08, 107.45, 24.48, 18.21; ⁷⁷ Se-NMR ([D ₈]THF): δ = 586
12 [10]: ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.64 (s, 6H; CH ₃), 3.29 (s, 4H; CH ₂); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 171.07, 52.24, 23.14; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 226 (15) [M ⁺], 194 (35), 167 (15), 152 (10), 94 (15), 74 (20), 45 (100); IR (Film): ν̄ = 3003, 2953, 1733, 1437, 1409, 1270, 1109, 1010, 878, 770, 669 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (ε) = 242 nm (900)
13 [10]: ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): δ = 3.30 (s, 3H; COOCH ₃), 2.90 (q, 2H; H-4a), 2.81 (q, 2H; H-3a), 1.15 (t, 3H; H-4b), 1.13 (t, 3H; H-3b); ¹³ C-NMR (C ₆ D ₆): δ = 169.18, 163.25, 156.74, 155.29, 137.15, 134.84, 51.73, 22.75, 22.64, 14.92, 14.85; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 290 (100) [M ⁺], 275 (80), 257 (95), 91 (65); IR (KBr): ν̄ = 2982, 2875, 1715, 1680, 1653, 1541, 1277, 1264, 1249, 1229, 1153 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (ε) = 294 nm (13700)
14 [10]: ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.72 (s, 1H; H-5), 3.80 (s, 3H; COOCH ₃), 2.93 (q, 2H; H-3a), 2.50 (q, 2H; H-4a), 1.23 (t, 3H; H-4b), 1.13 (t, 3H; H-3b); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 163.96, 154.08, 147.40, 130.32, 129.79, 51.65, 23.63, 22.28, 14.17, 13.57; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 246 (100) [M ⁺], 231 (80), 215 (90), 91 (80); IR (Film): ν̄ = 2968, 2874, 2837, 1709, 1547, 1452, 1383, 1309, 1233, 1189, 1167, 1112, 1088, 1059, 1023 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ _{max} (ε) = 270 nm (10800)

[a] ¹H-NMR 300 MHz, ¹³C-NMR 75.5 MHz, ⁷⁷Se-NMR 57.2 oder 76.3 MHz. Außer von **10** (Gemisch aus Chloroantimonat-Gegenionen) und **11** (Generierung im NMR-Experiment) liegen von allen Verbindungen korrekte Elementaranalysen vor.

Stichwörter: Aromatizität • Heterocyclen • Makrocyclen • Porphyrinoide • Selen

- [1] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 406; W. Haas, B. Knipp, M. Sicken, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1988**, *100*, 448 bzw. **1988**, *27*, 409; zu expandierten Tetraoxaporphyrin-Dikationen siehe: G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *ibid.* **1994**, *106*, 1211 bzw. **1994**, *33*, 1151; R. Bachmann, F. Gerson, C. Pütz, E. Vogel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, 541.
- [2] a) Zu Mono- und Dioxaporphyrinen siehe: A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 729; b) L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2252; c) Dioxo-5-oxophlorine beschrieben T. D. Lash, Y. L. S.-T. Armiger, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 965; T. D. Lash, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4312.
- [3] Monooxa- und 21,23-Dioxaporphyrine können mit Nickelchlorid paramagnetische Ni^{II}Cl₂- bzw. Ni^{II}Cl₂-Komplexe (letztere mit pseudooktaedrischer Koordinationsgeometrie) bilden: P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 268; Z. Gross, Technion, Haifa (Israel), persönliche Mitteilung.
- [4] R. Bachmann, F. Gerson, G. Gescheidt, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10855; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143.
- [5] E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1651.
- [6] Über Mono- und Dithiaporphyrine sowie über Diselenaporphyrine wurde mehrfach berichtet: a) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3681; b) A. Ulman, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6540; c) A. Ulman, J. Manassen, F. Frolov, D. Rabinovich, *ibid.* **1979**, *101*, 7055; d) R. L. Hill, M. Gouterman, A. Ulman, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1450. Zur Koordinationschemie von Monothia- und Monoselenaporphyrinen siehe: e) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4428; f) *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1183; g) R. P. Pandian, T. K. Chandrashekar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 119; h) M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, *82*, 105; i) L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 566; j) ein Monoselenaporphyrin beschrieben J. Lisowski, J. L. Sessler, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3567.
- [7] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1597.
- [8] E. Vogel, M. Pohl, A. Herrmann, T. Wiß, C. König, J. Lex, M. Gross, J. P. Gisselbrecht, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1677; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1520.
- [9] Monotelluraporphyrine sind bereits bekannt, siehe Lit. [2b] und [6c,i]. An der Existenzfähigkeit des Octaethyltelluraporphyrin-Dikations dürfte angesichts der Stabilität und Aromatizität des Octaethyl-N,N',N'',N'''-tetramethylporphyrin-Dikations, dessen Ringgerüst sehr stark von der Planarität abweicht [5], kaum Zweifel bestehen. Trotz der Fortschritte in der tellurorganischen Chemie (siehe N. Petragani, *Tellurium in Organic Syntheses*, Academic Press, London, **1994**) läßt der Syntheseweg zum Telluranalogon von **4**, **5** und **6** jedoch erhebliche Schwierigkeiten voraussehen.
- [10] Die neue Verbindung **7** ist analog zum entsprechenden Thiophen [8] nach folgendem Reaktionsschema erhältlich (zur Herstellung des hierfür benötigten **12** aus Na₂Se und Methylchloracetat: H. Rheinboldt in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, *Bd. 9*, S. 976):



a) *t*BuOK in *t*BuOH, 1 h, 25 °C; **13** ist als Rohprodukt (Ausb. 54 %) ausreichend rein und wurde daher sogleich weiter umgesetzt; analytische Probe: farblose Kristalle vom Schmp. 158 °C (*n*-Hexan). b) Cu/ca. 300 °C, 0.5 h; **14** wurde nach Chromatographie an Silicagel, zunächst mit *n*-Hexan (Abtrennung von Diethylselenophen) dann mit *n*-Hexan/Ethylacetat (5/1), in 38 % Ausb. isoliert; farblose Kristalle vom Schmp. 18 °C (aus *n*-Hexan). c) LiAlH₄ in THF, 1 h, 25 °C; **7** fiel aus *n*-Hexan als farbloser, perlmuttartig glänzender Feststoff vom Schmp. 21 °C an (Ausb. 94 %).

- [11] Die Verbindungen **8** und **9** wurden anhand der charakteristischen violetten Farbe identifiziert, die auf dem Dünnschichtchromatogramm [*n*-Hexan/Toluol (4/1)] bei dessen Behandlung mit Salpetersäuredämpfen auftrat

- (bei der ersten Fraktion beobachtete Färbungen verblaßten nach kurzer Zeit).
- [12] Berechnet aus den von C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Part 3 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, 1984, S. 3 angegebenen relevanten Bindungswinkeln für Thiophen und Selenophen.
- [13] B. Franck, A. Nonn, K. Fuchs, M. Gosmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 503; G. Bringmann, B. Franck, *ibid.* **1982**, 1272; siehe hierzu auch: L. F. Tietze, H. Geissler, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1038.
- [14] Kristallstrukturdaten von $6 \cdot 2 \text{ CF}_3\text{COOH}$: $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Se}_4 \cdot 2 \text{ CF}_3\text{COOH}$, $M_r = 1219.51$, Kristalle aus $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COOH}$ (3/1); Kristallabmessungen $0.25 \times 0.18 \times 0.15 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.9260(10)$, $b = 22.651(6)$, $c = 13.146(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.12(2)^\circ$, $V = 2336.5(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.733 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1212$; $\mu_{\text{Mo}} = 3.337 \text{ mm}^{-1}$; 4536 gemessene, 3854 unabhängige, 2038 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$; $R1 = 0.0940$, $wR2 = 0.1868$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren, die H-Atome wurden berechnet); $wR2 = [\sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sigma w(F_c^2)^2]^{1/2}$. Verwendete Programme: MolEN (Enraf-Nonius) zur Strukturbestimmung und SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) zur Verfeinerung. Gerechnet wurde auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100418“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [15] Cyclovoltammetrische Messungen an **6** ließen zwei Reduktionswellen erkennen, die aufgrund starker Verbreiterung jedoch keine eindeutige Interpretation der Elektronenübergänge gestatteten.
- [16] Die Reduktion fand unter Schutzgas in einem Reaktionsgefäß statt, das über eine Fritte mit einem NMR-Röhrchen verbunden war.
- [17] H. Spiesack, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468; B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 937; G. A. Olah, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1430.
- [18] Die recht gute Übereinstimmung von experimentellem und berechnetem $\Delta\delta$ -Wert ist erstaunlich, weil die Möglichkeit, daß in **6** und **11** auch die Heteroatome Ladungsträger sein können, nicht berücksichtigt wurde.

Kontrahierte Porphyrine: Octaethylisocorrol**

Emanuel Vogel,* Beate Binsack, Yvonne Hellwig,
Christoph Erben, Andreas Heger, Johann Lex und
Yun-Dong Wu*

Sir Alan Battersby gewidmet

Der von A. W. Johnson^[1] in den 60er Jahren erschlossene tetrapyrrolische aromatische Makrocyclus Corrol **1** (über Corrin mit Vitamin B₁₂ strukturell verwandt^[2]) ist der Prototyp der „kontrahierten Porphyrine“. In Analogie zu Porphyrin weist **1** einen 18π -Elektronen-Hauptkonjugationsweg auf, hat aber drei innere NH-Wasserstoffatome, die **1** zu

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. B. Binsack, Dr. Y. Hellwig, Dr. C. Erben, A. Heger, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5057
Prof. Dr. Y.-D. Wu
Department of Chemistry
The Hong Kong University of Science & Technology
Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong (China)
Telefax: Int. + 2358-1594

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

einem potentiell trianionischen Liganden machen. Wie durch Publikationen aus verschiedenen Arbeitskreisen dokumentiert, ist **1** ein vorzüglicher Komplexbildner, der mit zahlreichen Metallionen, insbesondere von dreiwertigen Metallen, Corrolate liefert.^[3] Die kürzlich festgestellte Fähigkeit des Corrol-Liganden, einige koordinierte Metallionen auch in höheren Oxidationszuständen zu stabilisieren,^[4] sowie die jüngsten Synthesen von Biscorrolen,^[5] Corrolheterodimeren^[5] und *meso*-phenylsubstituierten Metallocorrolaten^[6] sind dazu angetan, das Eigenprofil der lange Zeit im Schatten der Porphyrinchemie stehenden Corrolchemie zu verdeutlichen.

Nach Konzeption der Porphyrin-Strukturisomere mit einer N₄-Koordinationsstelle, von denen bereits vier^[7] – Porphycen, Hemiporphycen, Corrphycen und Isoporphycen – synthetisiert werden konnten, war es konsequent, auch die Existenz von Isomeren des Corrols in Betracht zu ziehen. Während Porphyrin nicht weniger als sieben Isomere gegenüberstehen, reduziert sich deren Zahl bei **1** durch den Wegfall einer *meso*-Methineinheit auf drei: die Verbindungen **2–4**. Diese sind in Tabelle 1 aufgereiht, geordnet nach ihrer durch Berechnungen (PM3 u. BLYP/6-31G**//3-21G) ermittelten relativen Energie (bezogen auf **1**); die angegebenen

Tabelle 1. Corrol **1** und seine Strukturisomere **2–4** [a], geordnet nach steigender relativer Energie [kcal mol⁻¹] bezogen auf **1**.

[18]Corrol- (1.1.1.0) Corrol 1	Corrol- (2.0.1.0) Isocorrol 2	Corrol- (2.1.0.0) 3	Corrol- (3.0.0.0) 4
0.0	3.8	15.3	35.1
0.0	3.5	15.1	39.8

[a] Abgebildet ist das jeweils stabilste NH-Tautomer. Obere Zeile: PM3, untere Zeile: BLY P/6-31G**//3-21G.

Energiewerte beziehen sich auf das jeweils stabilste NH-Tautomer.^[7,8]

Unter den Corrolisomeren bietet sich als aussichtsreichster Synthesekandidat das [18]Corrol-(2.0.1.0) **2** an, fortan als Isocorrol bezeichnet, denn dieses hat gegenüber den beiden anderen Isomeren den Vorteil, daß es (den Rechnungen zufolge) nur um 3.5–4 kcal mol⁻¹ energiereicher ist als **1**. Nachdem wir die Isocorrol-derivate 19-Formyl-3,6,13,16-tetrabrom-2,7,12,17-tetrapropylisocorrol^[9] und 19-Formyl-2,3,6,7,12,13,16,17-octaethylisocorrol^[7] (unerwarteterweise) schon früher erhalten haben, können wir jetzt über rationale Synthesen des als Isocorrol-Modellverbindung zu betrachtenden 2,3,6,7,12,13,16,17-Octaethylisocorrols **8** und seines 9-Formyl-derivates **11** berichten.

Einen Zugang zu **8** in präparativem Maßstab verspricht die reduktive Kupplung des tetrapyrrolischen α,ω -Dialdehyds **6** nach McMurry. Um zur Verbindung **6** zu gelangen, wurde das kürzlich beschriebene Tetrapyrrol **5**^[10] nach Vilsmeier mit Dimethylformamid/Phosphorylchlorid (zehnfacher Überschuß) in Dichlormethan bei Raumtemperatur (2 h) umgesetzt. Das so erhaltene Produkt ergab nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit Dichlormethan/