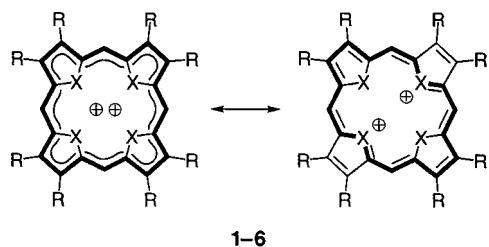


Octaethyltetraselenaporphyrin-Dikation **

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

Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

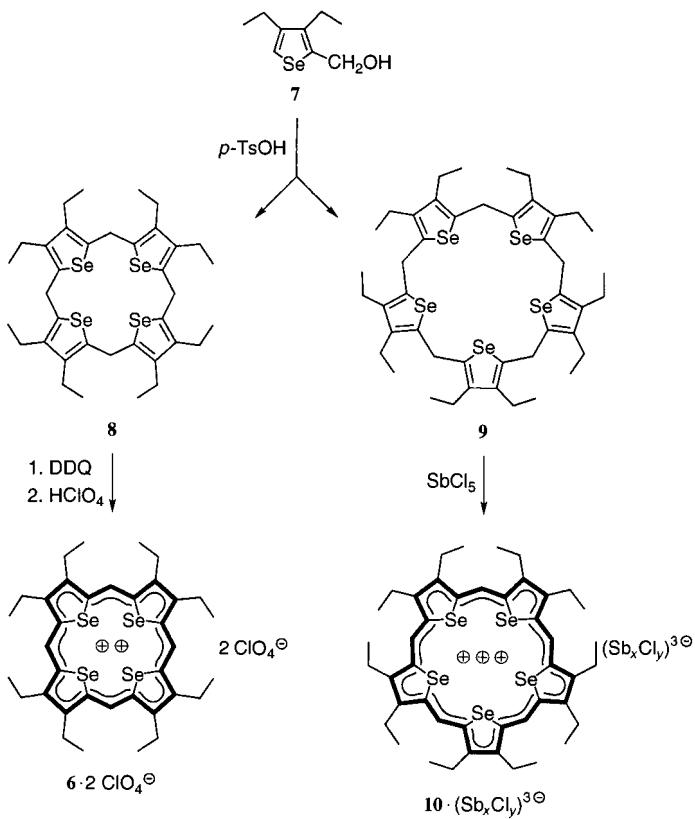
Das Sauerstoffanalogon des Porphyrins, das D_{4h} -symmetrische Dikation **1**^[1,2] ist eine Schlüsselverbindung der Chemie nicht natürlicher Porphyrine. Zwischen **1** und Porphyrin bestehen nahe verwandtschaftliche Beziehungen in bezug auf die Synthese und die durch Spektren und Molekülstruktur belegte Aromatizität, doch unterscheiden sich die beiden tetrafuranoiden 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**, wenngleich ihr Ringgerüst wegen der sterischen Wechselwirkungen der Heteroatome merklich von der Planarität abweicht. Da die Erforschung von **1**, **2** und **3** durch Löslichkeits- oder Kristallisierungsprobleme 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 Tetracyklo kondensation 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 Cyclo kondensation von 2-(Hydro-



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

Zur Isolierung der Cyclo kondensationsprodukte **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, farbloses 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 Schwefelanalogia 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.

80 °C erhitzt (0.5 h) und das Reaktionsgemisch anschließend mit 70proz. Perchlorsäure (1:10 in HOAc; 5 Moläquiv.) versetzt. Das hierbei gebildete **6** schied sich beim Abkühlen der Reaktionslösung als mikrokristallines, grünes Pulver ab. Dieses wurde zwecks Reinigung in wenig Trifluoressigsäure aufgenommen, die Lösung mit dem dreifachen Volumen HOAc überschichtet und zur Kristallisation aufbewahrt. Nach zwei Tagen war **6** in Form metallisch glänzender, grüner Nadeln ausgefallen, die noch zwei Moläquivalente Trifluoressigsäure enthielten (zur Röntgenstrukturanalyse verwendetes Material). Erwärmen der Kristalle auf 50 °C im Vakuum (0.01 Torr, 2 d) ergab analysenreines **6** als stabile, jedoch sehr hydrolyseempfindliche Verbindung in 58% Ausbeute.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3NO_2) von **6**, das den Spektren der Sauerstoff- und Schwefelanaloge **4** bzw. **5** in wesentlichen Punkten gleicht, läßt wegen des Singulets der *meso*-Protonen (H_m) bei sehr tiefem Feld ($\delta = 12.10$, siehe Tabelle 2) auf ein aromatisches, dikationisches Porphyrin schließen. Die bei **6** im Vergleich zu **5** ($\text{H}_m: \delta = 12.53$) festgestellte Hochfeldverschiebung des H_m -Signals um $\Delta\delta = 0.43$ ist sehr wahrscheinlich primär dadurch verursacht, daß das Ringgerüst von **6**, bedingt durch den größeren van-der-Waals-Radius des Heteroatoms (S: 1.85 Å, Se: 2.0 Å), stärker deformiert ist als das von **5**. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6**, in dem erwartungsgemäß fünf Signale auftreten, entspricht weitgehend dem des Schwefelanalogons. Aufgrund der Se-H-Kopplung ($^3J(\text{Se}, \text{H}_m) = 10.8$ Hz) konnte ein inverses $^1\text{H-}^{77}\text{Se-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden, das eine chemische Verschiebung der ^{77}Se -Kerne von $\delta = 747$ (Standard: $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$) ergab. Das UV/Vis-Spektrum von **6** in Ameisensäure zeigt bei 483 nm ($\epsilon = 61\,800$) ein abgeflachtes Maximum, das als bathochrom verschobene Söret-Bande interpretiert werden kann, während das Spektrum bei längeren Wellen (Bereich der Q-Banden) relativ hohe Absorption aufweist ($\lambda = 700 - 800$ nm, $\epsilon \approx 9000$), ohne daß definierte Energieübergänge erkennbar sind.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse des Octaethyltetraselenoporphyrin-Dikations **6** (Gegenion Perchlorat)^[14] hat dessen Ringgerüst im Kristall die in Abbildung 1 wiedergegebene, nichtplanare Konformation. Der festgestellten Zentrosymmetrie des Moleküls entsprechend sind die Selenophenringe aus der durch die vier *meso*-Kohlenstoffatome definierten Molekülebene im Sinne einer *syn,syn,anti,anti*-Anordnung herausgedreht. Die Neigungswinkel der Selenophenringe betragen hierbei 24.3° sowie 30.5°, damit sind sie deutlich größer als die der Thiophenringe im ebenfalls zentrosymmetrischen Schwefelanalogon **5** mit jeweils 19°. Der kürzeste Se···Se-Abstand in **6** beträgt 2.9 Å, also mehr als 1 Å weniger als der doppelte van-der-Waals-Radius des Selens. In Lösung ist **6** wie **5**, der Einfachheit der NMR-Spektren zufolge, ein dynamisches Molekül, in dem die Heterofünfringe ihre Positionen sehr rasch durch Umwandlungen der Konformationen austauschen.

Die bemerkenswerteste chemische Umwandlung des Dikations **6** ist seine erschöpfende Reduktion zum Dianion **11**,^[15] die an einem Kaliumspiegel in deuteriertem Tetrahydrofuran bei -78°C erreicht wurde (vollständiger Umsatz nach 2 Tagen unter Bildung einer braunroten Lösung).^[16] Während die Schwefelverbindung **5** unter diesen Reaktionsbedingungen nur polymere Produkte lieferte, nahm **6** erstaunlicherweise glatt vier Elektronen auf, wobei das ebenfalls aromatische 22π -Dianion **11** entstand. Dieses wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (ist analog dem von **6**), das ^{13}C -NMR-Spektrum (5 Signale) sowie durch das inverse ^1H - ^{77}Se

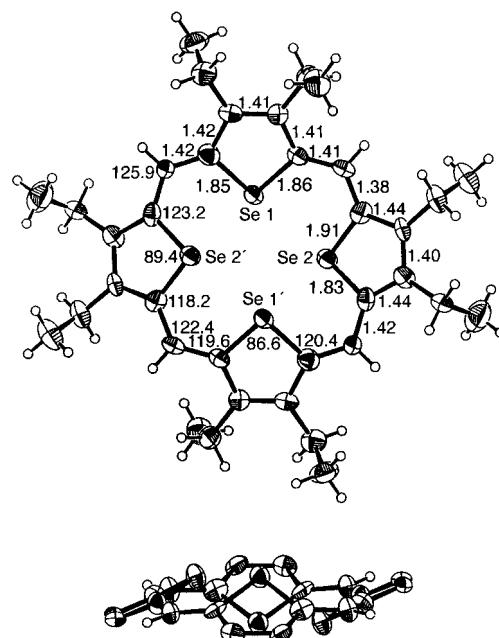
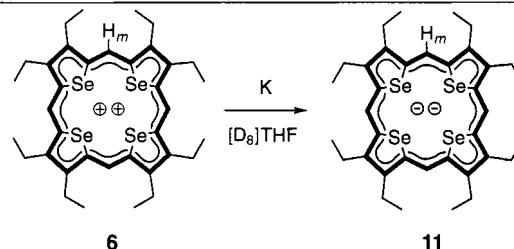


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Oben: Aufsicht; unten: seitliche Ansicht (ohne Ethylgruppen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie Bindungswinkel [°]; die Schwingungsellipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder.

NMR-Spektrum (Singulett) eindeutig identifiziert (siehe Tabelle 1). Daß das *meso*-Protonen-Signal von **11** gegenüber dem von **6** nur um $\Delta\delta = 1$ hochfeldverschoben ist, obgleich die negative Ladung von **11** eine starke Abschirmung bedingt,

Tabelle 1. Charakteristische NMR-Daten von **6**[a] und **11**[b].



	6	11
δ H _m	12.10	11.03
δ C _m	138.21	107.45
δ Se	747 (³ J(Se,H _m) = 10.8 Hz)	586 (³ J(Se,H _m) = 14.9 Hz)

[a] $^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$ 75.5 MHz, $^{77}\text{Se-NMR}$ 57.2 MHz, CD_3NO_2 , $^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$ 75.5 MHz, $^{77}\text{Se-NMR}$ 76.3 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$.

spricht für die Erhaltung eines ausgeprägten diamagnetischen Ringstroms im Dianion. Beim Übergang vom Dikation 6 zum Dianion 11 verlagert sich der Verschiebungsschwerpunkt der ^{13}C -Resonanzen der zwanzig Perimeterkohlenstoffatome um $\Delta\delta = 36$ zu hohem Feld. Dies entspricht angenähert dem Wert 32, der sich aus der für $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme geltenden empirischen Spiesecke-Schneider-Korrelation^[17] zwischen Ladungsdichte und chemischer Verschiebung ableitet.^[18]

Das fünf Selenophenringe enthaltende Cyclokondensationsprodukt **9** wurde in der Erwartung,^[8] es zum potentiell aromatischen 22 π -Decaethylpentaselenapentaphyrin-Trikiton **10** oxidieren zu können, der Reaktion mit Antimon(V)-

chlorid in Dichlormethan unterworfen. Man isolierte ein salzartiges Produkt (metallisch glänzende, grüne Nadeln), dessen kationische Komponente durch die NMR-Spektren eindeutig als das gesuchte Trikation 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 Selenanaloga der Porphyrine (die Chalkogenaporphyrine 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 tetrapyrrolischen Stammsystem durch Austausch der Stickstoff- gegen andere Heteroatome ableiten.

Eingegangen am 13. Mai 1997 [Z 10434]

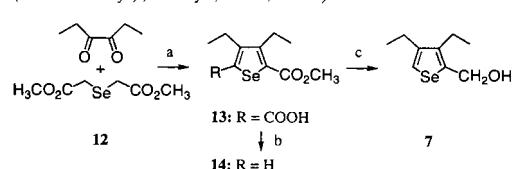
Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von **6**–**14**[a].

- 6:** $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 12.10$ (s, 4H; H_m), 4.16 (q, 16H; CH_2), 1.79 (t, 24H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 173.39$, 160.72, 138.21, 25.44, 17.74; $^{77}\text{Se-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 747$; MS (FAB): m/z (%): 793 (100) [$M^+ - 2\text{ClO}_4^-$]; IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2969$, 2933, 2873, 1452, 1399, 1369, 1350, 1213, 1173, 1130, 1105, 1083, 625 cm^{-1} ; UV/Vis (HCOOH): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 483$ nm (61800), 700–800 (9000)
- 7:** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.45$ (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); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 146.10$, 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): $\tilde{\nu} = 3334$, 2964, 2931, 2872, 1460, 1375, 1305, 1185, 1143, 1100, 1004, 924, 798, 782, 728 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 257$ nm (7400)
- 8:** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.05$ (s, 8H; H_m), 2.42 (q, 16H; CH_2), 1.06 (t, 24H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 143.69$, 140.50, 30.40, 21.61, 15.19; $^{77}\text{Se-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = 600$; MS (FAB): m/z (%): 796 (5) [M^+], 307 (30), 154 (100), 137 (60); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2959$, 2928, 2899, 2868, 2822, 1462, 1445, 1374, 1307, 1280, 1115, 1047, 937 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 258$ nm (25400)
- 9:** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.14$ (s, 10H; H_m), 2.45 (q, 20H; CH_2), 1.08 (t, 30H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.71$, 140.60, 30.61, 21.68, 15.16; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 996 (60) [M^+], 967 (70), 201 (100); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2962$, 2928, 2869, 1451, 1375, 1311, 1293, 1119, 1048, 930 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 257$ nm (38900)
- 10:** $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 14.78$ (s, 5H; H_m), 5.71 (q, 20H; CH_2), 2.56 (t, 30H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 170.43$, 162.93, 136.07, 28.37, 20.07; MS (FAB): m/z (%): 991 (100) [M^+]; IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3526$, 2968, 2930, 2870, 1521, 1473, 1448, 1419, 1373, 1308, 1256, 1183, 1110, 1052, 983, 925, 838 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2 , 0.2% SbCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 551$, 778, 856 nm (ϵ aufgrund der Uneinheitlichkeit der Gegenionen nicht exakt bestimmbar)
- 11:** $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 11.03$ (s, 4H; H_m), 4.01 (q, 16H; CH_2), 1.98 (t, 24H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 131.12$, 126.08, 107.45, 24.48, 18.21; $^{77}\text{Se-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 586$
- 12[10]:** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.64$ (s, 6H; CH_3), 3.29 (s, 4H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.07$, 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): $\tilde{\nu} = 3003$, 2953, 1733, 1437, 1409, 1270, 1109, 1010, 878, 770, 669 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 242$ nm (900)
- 13[10]:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.30$ (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); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 169.18$, 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): $\tilde{\nu} = 2982$, 2875, 1715, 1680, 1653, 1541, 1277, 1264, 1249, 1229, 1153 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 294$ nm (13700)
- 14[10]:** $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.72$ (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); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 163.96$, 154.08, 147.40, 130.32, 129.79, 51.65, 23.63, 22.28, 14.17, 13.59; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 246 (100) [M^+], 231 (80), 215 (90), 91 (80); IR (Film): $\tilde{\nu} = 2968$, 2874, 2837, 1709, 1547, 1452, 1383, 1309, 1233, 1189, 1167, 1112, 1088, 1059, 1023 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 270$ nm (10800)

[a] $^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$ 75.5 MHz, $^{77}\text{Se-NMR}$ 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) Dioxa-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}Cl bzw. $\text{Ni}^{II}\text{Cl}_2$ -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. Röhrlig, 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. Gouberman, 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. Chandrashekhar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, *119*; h) M. Ravikanth, T. K. Chandrashekhar, *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 Octaethyltetratelluraporphyrin-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. Petragiani, *Tellurium in Organic Syntheses*, Academic Press, London, **1994**) läßt der Syntheseweg zum Telluranalogen 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 Na_2Se und Methylchloracetat: H. Rheinboldt in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. 9, S. 976):



- a) $t\text{BuOK}$ in $t\text{BuOH}$, 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) $\text{Cu}/\text{ca. } 300^\circ\text{C}$, 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 (*n*-Hexan). c) LiAlH_4 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 Bindungswinkel 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** · 2 CF₃COOH: C₃₆H₄₄Cl₂O₈Se₄ · 2 CF₃COOH, $M_r = 1219.51$, Kristalle aus CH₃COOH/CF₃COOH (3/1); Kristallabmessungen 0.25 × 0.18 × 0.15 mm³, monoklin, Raumgruppe P₂/n, $a = 7.9260(10)$, $b = 22.651(6)$, $c = 13.146(3)$ Å, $\beta = 98.12(2)$ °, $V = 2336.5(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ter}} = 1.733$ g cm⁻³, $F(000) = 1212$; $\mu_{\text{Mo}} = 3.337$ mm⁻¹; 4536 gemessene, 3854 unabhängige, 2038 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 25$ °; $R_1 = 0.0940$, $wR2 = 0.1868$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren, die H-Atomlagen 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 SHELLXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) zur Verfeinerung. Berechnet wurde auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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, CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.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. Spiesecke, 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.

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, Corphycen 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 aufgelistet, 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- (2.0.1.0)	Corrol- (2.1.0.0)	Corrol- (3.0.0.0)
1	2	3	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: BLYP/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 Isocorrollderivate 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 rationelle Synthesen des als Isocorrol-Modellverbindung zu betrachtenden 2,3,6,7,12,13,16,17-Octaethylisocorrols **8** und seines 9-Formylderivates **11** berichten.

Einen Zugang zu **8** in präparativem Maßstab versprach 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/

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.