

- (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 $6 \cdot 2 \text{CF}_3\text{COOH}$: $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Se}_4 \cdot 2 \text{CF}_3\text{COOH}$, $M_r = 1219.51$, 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, $\text{MoK}\alpha$ -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-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 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@chemcryst.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. Spiesscke, 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- (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 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-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/Phosphoryltrichlorid (zehnfacher Überschuß) in Dichlormethan bei Raumtemperatur (2 h) umgesetzt. Das so erhaltene Produkt ergab nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit Dichlormethan/

Essigsäureethylester und Kristallisation aus Toluol **6** als grünes, metallisch glänzendes, mikrokristallines Pulver (Schmp. 130–132 °C, Ausbeute 80 %). Wie aus 2D-NMR-Experimenten hervorgeht, sind sowohl **5** als auch **6** – analog einfachen Pyrromethenen^[11] – (*Z*)-konfiguriert. Die reduktive Kupplung von **6** mit niedrigstem Titan wurde in Anlehnung an die bei der Herstellung der Porphycene aus 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyrrolen bewährte Vorschrift^[12] durchgeführt (siehe *Experimentelles*). Da hierbei neben **8** vorwiegend ein Dihydroisocorrol, sehr wahrscheinlich die Verbindung **7**, entstand, wurde das nach konventioneller Aufarbeitung in Diethylether gelöste Kupplungsprodukt zunächst mit Eisen(III)-chlorid-Lösung behandelt. Chromatographische Reinigung an neutralem Aluminiumoxid mit *n*-Hexan/Dichlormethan und anschließende Kristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan lieferte das gewünschte Octaethylisocorrol **8** als violette, metallisch glänzende Quader (Schmp. 182–183 °C, Ausbeute 23 %).

Das Tetrapyrrol **5** erwies sich zugleich als geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese eines nützlichen, funktionalisierten Isocorrols, des zum oben erwähnten 19-Formyloctaethylisocorrol regioisomeren 9-Formyl-2,3,6,7,12,13,16,17-

octaethylisocorrols **11**. Den Weg zu **11** bereitete die Umsetzung von **5** mit einem mäßigen Überschuß (1.5fach) an dem vinylogenen Vilsmeier-Agens 3-(Dimethylamino)acrolein (DMAA) und Phosphorylchlorid in Dichlormethan, die hauptsächlich zu dem als amorphes Produkt anfallenden Monoaldehyd **9** (Reinheit ca. 95 %) führte.^[10] Ließ man auf das Rohprodukt Kupfer(II)-acetat bei Raumtemperatur in Methanol einwirken, so erfolgte leicht eine – präzedenzlose – vermutlich templatgesteuerte Cyclisierung unter Bildung des Kupferkomplexes **10** (Kristalle vom Schmp. 174–176 °C, Ausbeute 52 %), in dem das Metallion formal im Oxidationszustand +3 vorliegt.^[13] Der Komplex wurde durch konzentrierte Schwefelsäure bei Raumtemperatur entmetalliert, wobei das freie 9-Formyloctaethylisocorrol **11** als stabile Verbindung entstand (Schmp. 209–210 °C, Ausbeute 42 %).

Octaethylisocorrol **8** gibt sich durch seine Spektren und molekulare Struktur als ein mit seinem Corrol-Pendant, dem Octaethylcorrol, nahe verwandter tetrapyrrolischer aromatischer Makrocyclus zu erkennen. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, Raumtemperatur) von **8** zeigt das bei Vorliegen einer schnellen, die effektive Molekülsymmetrie erhöhenden NH-Tautomerie erwartete einfache Muster (siehe Tabelle 2): zwei Singulets bei δ = 8.76 und 8.43 (durch den diamagnetischen Ringstrom entschirmte Perimeterprotonen H-9,10 bzw. H-19) und je vier Quartetts und Triplets bei δ = 3.63–3.49 bzw. 1.61–1.47 (Methylen- bzw. Methylprotonen der paarweise gleichen acht Ethylgruppen). Was die Resonanzen der NH-Protonen betrifft, so bedarf es einer Senkung der Meßtemperatur auf –50 °C, um hinreichend scharfe Signale (Singulets) zu erhalten; diese liegen bei δ = 6.18 (1 H, durch Wasserstoffbrückenbindung tieffeldverschoben) und δ = –1.20 (2 H). Die Zuordnung der drei NH-Protonen zu den vier Stickstoffatomen im Sinne der Formel **8** – und damit umgekehrt wie bei den 19-Formylisocorrolen^[7,9] – ergibt sich aus den ¹³C-Resonanzen der Ringe A und D, die pyrrolenintypische Tieffeldverschiebungen aufweisen.

Das UV/Vis-Spektrum von **8** ist ebenso wie das des Octaethylcorrols vom Porphyrin-Typ (Abb. 1, Tabelle 2).

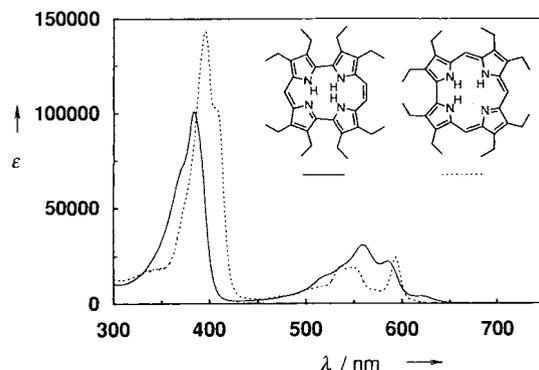
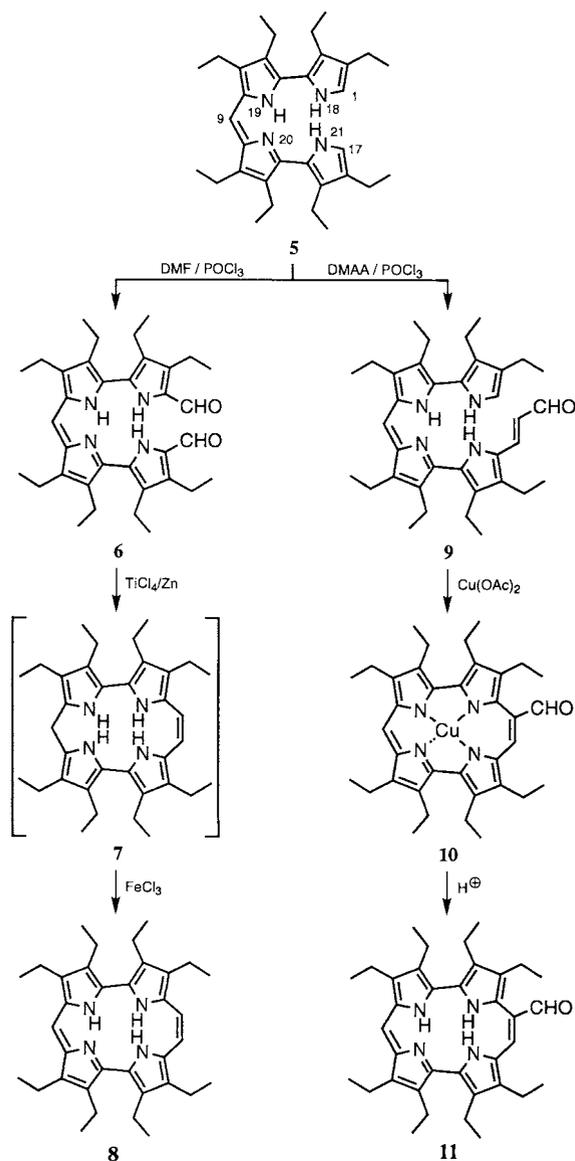


Abb. 1. UV/Vis-Spektren von Octaethylisocorrol **8** und Octaethylcorrol (jeweils in CH₂Cl₂).

Es zeigt eine Soret-Bande bei λ(ε) = 384 nm (104 900), die gegenüber der des Corrol-Analogons [396 nm (146 000)] leicht hypsochrom verschoben ist, aber einen deutlich niedrigeren Extinktionskoeffizienten hat, sowie eine Serie von Q-Banden bei 520–620 nm. Eine Röntgenstrukturanalyse^[14] von **8** macht sichtbar (Abb. 2), daß dessen Ringerüst als Folge der sterischen Wechselwirkung der Iminowasserstoffatome mäßig, wenngleich stärker als das des strukturche-

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **6**, **8**, **10** und **11**[a].

6: Schmp. 130–132 °C (Toluol); ¹H-NMR (CDCl₃/Al₂O₃, Raumtemp.): δ = 11.80 (br. s, 1H; NH-19), 9.64 (s, 2H; CHO), 8.89 (br. s, 2H; NH-18,21), 6.83 (s, 1H; H-9), 2.75 (q, 4H; H-2a, 16a), 2.64 (q, 4H; H-7a, 11a), 2.60 (q, 4H; H-3a, 15a), 2.54 (q, 4H; H-6a, 12a), 1.25 (t, 6H; H-2b, 16b), 1.22 (t, 6H; H-7b, 11b), 1.10 (t, 6H; H-6b, 12b), 0.92 (t, 6H; H-3b, 15b); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 177.10 (CHO), ¹J(C,H) = 174 Hz), 143.80, 141.79, 138.87, 137.52, 131.09, 130.04, 128.89, 127.88, 117.09 (C-9, ¹J(C,H) = 154 Hz), 18.29, 17.88, 17.80, 17.53, 17.12, 16.96, 15.52, 15.34; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 554 (100) [*M*⁺], 277 (54) [*M*²⁺]; IR: ν = 3317, 2966, 2932, 2871, 1628, 1599, 1459, 1413, 1374, 1317, 1281, 1227, 1197, 1010, 816, 770 cm⁻¹; UV/Vis: λ_{max} (ε) = 241 (18200), 284 (15900), 353 (25000), 532 nm (34000)

8: Schmp. 182–183 °C (*n*-Hexan/Dichlormethan); ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 8.76 (s, 1H; H-19), 8.43 (s, 2H; H-9, 10, ³J(9,10) = 12.9 Hz), 3.63 (q, 4H; H-6a, 13a), 3.61 (q, 4H; H-3a, 16a), 3.53 (q, 4H; H-2a, 17a), 3.49 (q, 4H; H-7a, 12a), 1.61 (t, 6H; H-2b, 17b), 1.56 (t, 6H; H-3b, 16b), 1.49 (t, 6H; H-6b, 13b), 1.47 (t, 6H; H-7b, 12b); ¹H-NMR (CDCl₃, 223 K): 6.18 (br. s, 1H; NH-20), –1.20 (br. s, 2H; NH-21,22); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.80, 136.12, 131.02, 130.26, 128.80, 127.82, 124.08, 105.29 (C-9, 10, ¹J(C,H) = 154 Hz), 104.69 (C-19, ¹J(C,H) = 157 Hz), 20.12, 19.92, 19.39, 19.02, 18.20, 17.53, 17.46, 17.30; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 522 (100) [*M*⁺], 261 (43) [*M*²⁺]; IR: ν = 3432, 3364, 2964, 2930, 2869, 1521, 1463, 1375, 1343, 1276, 1181, 1108, 954 cm⁻¹; UV/Vis: λ_{max} (ε) = 250 nm (15700), 278 (16100), 372 sh (71600), 384 (104900), 523 sh (15400), 560 (30600), 585 (22300), 618 nm sh (4000)

10: Schmp. 174–176 °C (Dichlormethan/Methanol); ¹H-NMR (CDCl₃, 216 K): δ = 10.51 (br. s, 1H; CHO), 7.47 (br. s, 1H; *meso*-CH, nicht zugeordnet), 6.09 (br. s, 1H; *meso*-CH), 3.25 (CH₂/CH₃), 2.94 (CH₂/CH₃), 1.31–1.22 (CH₂/CH₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 309 K): δ = 10.49 (br. s, 1H; CHO), 6.05 (CH₂/CH₃), 5.60 (br. s, 1H; *meso*-CH), 5.42–3.03 (CH₂/CH₃), 1.59–0.84 (CH₂/CH₃), –2.55 (br. s, 1H; *meso*-CH); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 611 (8) [(*M*+1)⁺], 610 (6) [*M*⁺], 582 (35) [(*M*–CO)⁺]; IR: ν = 2966, 2931, 2871, 1662, 1565, 1471, 1372, 1280, 1195, 1145, 1129, 1055, 1019, 954 cm⁻¹; UV/Vis: λ_{max} (ε) = 286 (27500), 416 (54700), 557 nm (9800)

11: Schmp. 209–210 °C (Dichlormethan/*n*-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.77 (s, 1H; CHO), 8.78 (s, 1H; H-10), 8.72 (br. s, 1H; NH-20), 8.35 (s, 1H; H-19), 3.48 (q, 2H; H-13a), 3.45 (q, 2H; H-12a), 3.40 (q, 2H; H-3a), 3.36 (q, 2H; H-16a), 3.34 (q, 2H; H-2a), 3.28 (q, 2H; H-17a), 3.15 (q, 2H; H-6a), 2.97 (q, 2H; H-7a), 1.65 (br. s, 1H; NH-22), 1.55 (t, 3H; H-3b), 1.54 (t, 6H; H-2b, 12b), 1.50 (t, 3H; H-17b), 1.48 (t, 3H; H-13b), 1.40 (t, 3H; H-16b), 1.26 (t, 3H; H-6b), 1.05 (t, 3H; H-7b), 0.61 (br. s, 1H; NH-21); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 193.49 (CHO), ¹J(C,H) = 175 Hz), 143.50, 143.14, 139.51, 139.11, 139.04, 138.85, 136.36, 131.17, 130.49, 130.11, 128.44, 127.92, 126.24, 125.66, 124.70, 124.28, 116.01 (C-10, ¹J(C,H) = 150 Hz), 115.81, 109.17 (C-19, ¹J(C,H) = 156 Hz), 20.15, 19.78, 19.74, 19.50, 19.45, 19.22, 19.02, 18.77, 18.01, 17.92, 17.81, 17.32, 17.23, 16.77, 16.00, 15.94; MS (FAB): *m/z* (%): 551 (100) [(*M*+H)⁺]; IR: ν = 3456, 3198, 2967, 2930, 2869, 1649, 1559, 1540, 1468, 1429, 1272, 1207, 1182, 1130, 1112, 1051, 1015 cm⁻¹; UV/Vis: λ_{max} (ε) = 271 (14600), 295 (18300), 358 (17600), 413 (90000), 503 (5500), 541 (10700), 575 (16000), 614 nm (17100)

[a] ¹H-NMR 300 MHz, ¹³C-NMR 75.5 MHz; IR: CsI; UV/Vis: CH₂Cl₂.

misch untersuchten 8,12-Diethyl-2,3,7,13,17,18-hexamethylcorrols,^[15] von der Planarität abweicht (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ebene des Ringgerüsts: +0.38 Å). Während die Pyrrolringe A, C und D, von denen die Ringe A und D einer Pyrometheneinheit zugehören, nur um 5–9° aus der mittleren Ebene herausgedreht sind, weist Ring B einen Neigungswinkel von 18° auf. Interessanterweise erscheinen in **8** die Iminowasserstoffatome nicht durch Fehlordnung über die vier Stickstoffatome verteilt, wie es bei dem vorher erwähnten Octaalkylcorrol der Fall ist, sondern lassen sich gemäß dem Formelbild an N1, N2 und N3 lokalisieren.

Isocorrol **2** hat eine Koordinationsstelle, die – bei ebener Anordnung – in Größe und Geometrie derjenigen der Stammverbindung **1** sehr nahe kommt. Im Einklang hiermit bildet Octaethylisocorrol **8** mit den meisten Metallionen, von denen Corrolkomplexe^[3] bekannt sind, stabile Komplexe. Wie insbesondere die Isolierung von Co^{III}-, Cu^{III}-, Fe^{IV}- und Mn^{IV}-Isocorrolaten^[16,17] (diese werden zum Teil noch untersucht) belegt, ist **8** ein Ligand, der die tetrapyrrolischen

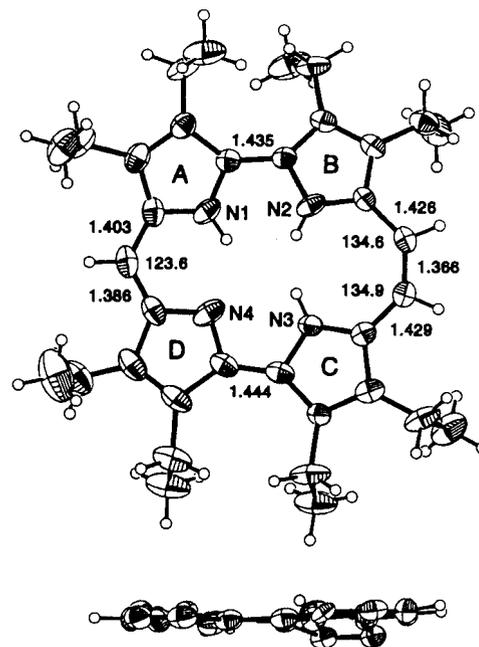


Abb. 2. Struktur von **8** im Kristall. Oben: Aufsicht; unten: seitliche Ansicht (ohne Ethylgruppen). Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit) und ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] (Standardabweichungen ca. 0.008 Å bzw. 0.5°). Ausgewählte Abstände [Å]: N1...N2 2.566, N1...N4 2.544, N2...N3 2.998, N3...N4 2.63.

komplexbildenden Porphyrine, Porphyrinisomere und Corrolle harmonisch ergänzt.

Experimentelles

6: Zu einer Lösung von 1.5 g (3 mmol) des Tetrapyrrols **5** in 75 mL Dichlormethan werden bei 0 °C 2.4 mL (30 mmol) wasserfreies Dimethylformamid und 3.0 mL (5.01 g; 33 mmol) frisch destilliertes Phosphorylchlorid in 15 mL Dichlormethan tropfenweise zugegeben, wobei die ursprünglich rotviolette Reaktionslösung allmählich blaue Farbe annimmt. Man rührt noch 2 h, gießt dann das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung vorsichtig in 300 mL gesättigte wässrige Kaliumcarbonat-Lösung und arbeitet konventionell auf. Anschließende Chromatographie des Produktes an Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III (Säule: 25 × 3.5 cm) mit Dichlormethan/Essigester (1/1) liefert eine magentafarbene Hauptfraktion, die den Dialdehyd **6** enthält. Dieser fällt aus Toluol als grünes, metallisch glänzendes, mikrokristallines Pulver an; Schmp. 130–132 °C; Ausb. 1.33 g (80%).

8: In 160 mL Tetrahydrofuran legt man 7.8 g (120 mmol) Zink sowie 1.2 g (12 mmol) Kupfer(II)-chlorid vor, versetzt tropfenweise mit 6.6 mL (60 mmol) Titanatetrachlorid und erhitzt die resultierende Mischung 2 h unter Rückfluß. Im Verlauf von 20 min wird eine Lösung von 1.1 g (2 mmol) Dialdehyd **6** in 150 mL Tetrahydrofuran tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 5 min unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird bei 0 °C mit 150 mL 10proz. wässriger Ammoniaklösung hydrolysiert, das Produkt in Diethylether aufgenommen (mehrfache Extraktion des Zinkrückstandes mit Diethylether erforderlich) und die gewaschene Diethyletherlösung mit fünfproz. Eisen(III)-chlorid-Lösung behandelt. Nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III (Säule: 25 × 3 cm) mit *n*-Hexan/Dichlormethan (2/1) erhält man **8** als intensiv rotorange fluoreszierende Hauptfraktion. Die Kristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan liefert **8** als violette, metallisch glänzende Quader; Schmp. 182–183 °C; Ausb. 240 mg (23%).

10: Eine Lösung von 552 mg (1 mmol) **9** in 100 mL Methanol wird mit 1.0 g (5 mmol) Kupfer(II)-acetat-Hydrat versetzt und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand chromatographisch an Kieselgel (20 × 4 cm) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (2/1) gereinigt, wobei zunächst eine jeweils kleine violette und braune Vorfraktion resultiert. Bei Wechsel zum Laufmittel Dichlormethan erhält man dann den Kupferkomplex **10** als braune Hauptfraktion. Kristallisation aus Methanol/Dichlormethan (6/1) liefert **10** als schwarze Nadeln; Schmp. 174–176 °C; Ausb. 318 mg (52%).

11: 611 mg (1 mmol) des Kupferkomplexes **10** behandelt man 30 min mit 50 mL konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur unter Rühren. Danach wird die

Reaktionsmischung auf 200 g Eis gegossen, das Produkt mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase mit verdünnter Ammoniaklösung gewaschen. Der bei üblicher Aufarbeitung verbleibende Rückstand wird an Kieselgel (20 × 4 cm) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (2/1) chromatographisch gereinigt, wobei man als erste Fraktion den nicht umgesetzten Kupferkomplex eluiert. Nach Wechsel des Laufmittels zu Dichlormethan wird eine zweite, nunmehr blaue Fraktion gewonnen, die **11** enthält. Kristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan (5/1) ergibt **11** als rote Nadeln; Schmp. 209–210°C; Ausb. 231 mg (42%).

Eingegangen am 13. Mai 1997 [Z 10435]

Stichwörter: Isocorrolol • Kupfer • McMurry-Reaktion • N-Liganden • Porphyrinoide

- [1] A. W. Johnson, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 195; R. Grigg in *The Porphyrins*, Vol. II (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 327.
- [2] a) A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 5; b) A. I. Scott, *ibid.* **1993**, 105, 1281 bzw. **1993**, 32, 1223; c) F. Blanche, B. Cameron, J. Crouzet, L. Debussche, D. Thibaut, M. Vuilhorgne, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *ibid.* **1995**, 107, 421 bzw. **1995**, 34, 383; d) B. Kräutler, C. Kratky, *ibid.* **1996**, 108, 179 bzw. **1996**, 35, 167.
- [3] Zu Metallkomplexen von Corrolen siehe die vorzügliche Übersicht von S. Licoccia, R. Paollesse, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, 84, 71.
- [4] a) E. Vogel, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 731; b) E. Van Caemelbecke, S. Will, M. Autret, V. A. Adamian, J. Lex, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 184; c) S. Will, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J.-P. Gisselbrecht, C. Hauptmann, M. Bernard, M. Gross, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 357.
- [5] R. Paollesse, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, L. Jaquinod, K. R. Gerzevske, D. J. Nurco, M. O. Senge, S. Licoccia, T. Boschi, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3869.
- [6] R. Paollesse, S. Licoccia, G. Bandoli, A. Dolmella, T. Boschi, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1171.
- [7] Übersicht über Porphyrinomere und ihre Metallkomplexe: E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1461. Das als Isoporphycen bezeichnete [18]Porphyrin-(3.0.1.0) konnte kürzlich als Octaethylverbindung über den entsprechenden Nickelkomplex synthetisiert werden. Während Ni^{II}-Octaethylisoporphycenat (*Z*)-konfiguriert ist, liegt der freie Octaethylisoporphycen-Ligand sowohl in Lösung als auch im Kristall (*E*)-konfiguriert vor: E. Vogel, M. Bröring, R. Demuth, C. Erben, P. Scholz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Berechnungen der Corrolisomere führten unabhängig von uns A. Ghosh und K. Jynge durch. Das von diesen Autoren angewandte Verfahren (LDF) lieferte für die Isomere relative Stabilitäten, die den hier berichteten qualitativ entsprechen. Wir danken Herrn Prof. A. Ghosh, Universität Tromsø (Norwegen), für die Übersendung seines Manuskripts.
- [9] S. Will, A. Rahbar, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1390.
- [10] E. Vogel, M. Bröring, C. Erben, R. Demuth, J. Lex, M. Nendel, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 353.
- [11] H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer, Wien, **1989**, S. 115.
- [12] 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.
- [13] Der Kupferkomplex **10**, der in Einklang mit der Anwesenheit von Cu^{III} diamagnetisch ist, hat bei -57°C ein relativ gut aufgelöstes ¹H-NMR-Spektrum. Erhöht man die Temperatur, so tritt - Indiz für aufkommenden Paramagnetismus - Linienverbreiterung ein, wobei gleichzeitig die Signale der peripheren, vinylicischen Protonen zu höherem und das Signal der Protonen einer CH₂-Gruppe zu tieferem Feld wandern (Tabelle 2). Eine derartige Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums läßt vermuten, daß bei **10** ein auf der NMR-Zeitskala schnelles Gleichgewicht zwischen Molekülen im diamagnetischen Cu^{III}-Grundzustand und solchen in einem höherenergetischen (paramagnetischen) Triplett-Zustand besteht [4c]. Nach einer Röntgenstrukturanalyse ist **10** im Kristall bezüglich der Aldehydgruppe zwar fehlgeordnet, doch konnte eindeutig ermittelt werden, daß das Kupferisocorrolat-Gerüst eine nahezu planare Konformation hat.
- [14] Kristallstrukturdaten von **8**: C₃₅H₄₀N₄ · 0.5 C₆H₆, M_r = 561.81; Kristalle aus Benzol; Kristallabmessungen 0.35 × 0.30 × 0.30 mm; triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, *a* = 12.117(3), *b* = 12.961(3), *c* = 13.373(3) Å, *a* = 64.71(2), *β* = 63.02(2), *γ* = 66.79(2)°, *V* = 1525.0(7) Å³, *Z* = 2, *ρ*_{ber} = 1.138 g cm⁻³; *F*(000) = 610; *μ*_{Mo} = 0.67 cm⁻¹; 5712 gemessene Reflexe; 4380 beobachtete Reflexe (*F*_o² > 2σ*F*_o²); *θ*_{max} = 27°; *R* = 0.044, *R*_w = 0.052. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoK α -Strahlung *λ* = 0.71069 Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und

anschließend verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren). Gerechnet wurde unter Verwendung von MolEN (Enraf-Nonius) auf einem pdp-11/23-plus-Mikrorechner. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100426“ 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@chemcryst.cam.ac.uk).

- [15] H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, D. Crowfoot Hodgkin, *J. Chem. Soc. B.* **1971**, 640.
- [16] Unveröffentlichte Versuche mit B. Binsack, S. Will und C. Erben.
- [17] Die ein- und zweikernigen Fe^{IV}-Isocorrolate entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend den jeweiligen Fe-Corrolat-Pendants [4a], entgegen sich bisher jedoch infolge der Fehlordnung der Kristalle einer genaueren Röntgenstrukturanalyse.

Doppelte C-C-Einfachbindungsaktivierung und -spaltung bei der Umsetzung von Octatetrainen mit Titanocen- und Zirconocenkomplexen**

Paul-Michael Pellny, Normen Peulecke, Vladimir V. Burlakov, Annegret Tillack, Wolfgang Baumann, Anke Spannenberg, Rhett Kempe und Uwe Rosenthal*

Professor Jörg Lorberth zum 60. Geburtstag gewidmet

In der modernen Acetylenchemie^[1a] ist die Synthese neuer Kohlenstoffmodifikationen ein intensiv bearbeitetes Teilgebiet.^[1b,c] Dabei haben metallorganische Derivate von kohlenstoffreichen Polymeren mit konjugierten π -Systemen^[2] besondere Bedeutung erlangt, weil durch sie die Synthese unterschiedlichster Kohlenstoffnetzwerke als Basis für materialwissenschaftlich hochwertige Stoffe ermöglicht wurde. Uns interessierte die Wechselwirkung des „Carbins“ ($-\text{C}\equiv\text{C}-$)_n als der einfachsten Kohlenstoffmodifikation mit ausgewählten Übergangsmetallkomplexen. Da diese Polyalkinkohlenstoffstäbe schwer zu untersuchen sind,^[3] hatten wir uns den „kleineren Homologen“ und dabei zunächst den Butadienen R($-\text{C}\equiv\text{C}-$)₂R^[4] sowie jetzt auch den Octatetrainen R($-\text{C}\equiv\text{C}-$)₄R zugewandt und berichten hier über die Ergebnisse der Umsetzungen letzterer mit Titanocen- und Zirconocenquellen in Abhängigkeit von den Tetraen-Substituenten R und der Stöchiometrie.

Bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)octatetraen **1** mit zwei Äquivalenten des [Cp₂Ti]-Komplexes **2**, der leicht Bis(trimethylsilyl)acetylen freigibt und eine vorzügliche präparative Quelle für das instabile Titanocen „[Cp₂Ti]“ ist,^[4] bildet sich durch Komplexierung an den beiden mittleren Dreifachbindungen von **1** der dunkelgrüne Komplex **3**. Dieser Komplex ist nach seinen spektroskopischen Daten zweifelsfrei identisch mit der Verbindung, die Teuben und Mitarbeiter bereits zuvor bei der Umsetzung von [Cp₂TiCl]₂ mit Li-C \equiv C-C \equiv C-SiMe₃ erhalten und hinsichtlich weiterer Re-

[*] Prof. Dr. U. Rosenthal, Dipl.-Ing. P.-M. Pellny, Dipl.-Chem. N. Peulecke, Dr. A. Tillack, Dr. W. Baumann, Dr. A. Spannenberg, Dr. R. Kempe Abteilung Komplexkatalyse, Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock e. V. Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock Telefax: Int. + 381/4669386 E-mail: urosen@chemie1.Uni-Rostock.de

Dr. V. V. Burlakov Institut für Elementorganische Verbindungen der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau

[**] Der Max-Planck-Gesellschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.