

Ein Dipyrriino-Cryptand – Synthese, Kristallstruktur, Metallkomplexierung

Christian Seel^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 7. August 1991

Key Words: Chromoionophore / Chromoacerand / Cryptand / Dipyririn / Metal complexes

A Dipyrriino Cryptand – Synthesis, Crystal Structure, Metal Complexation

The orange red cryptand **1**, containing a dipyririn chromophore, has been synthesized in seven steps. Its C_2 -symmetrical X-ray structure exhibits a planar dipyririn unit and a twisted but not collapsed crown ring, two of the ether oxygen atoms

projecting outwards. The complexation of alkali and transition metal cations by this concave dyestuff leads to changes of the color and to strong shifts in the UV/Vis spectra.

Aufgrund ihrer ausgeprägten Metallbindungseigenschaften sind zweizählige heteroaromatische Chelatbausteine häufig eingesetzte Struktureinheiten in synthetischen makrocyclischen Liganden. Erste Cryptanden mit Bipyridin-Einheiten als Donorzentren wurden 1978 dargestellt^[1]. Lehn et al.^[2] beschrieben eine Reihe von Cryptanden mit Biheteroaryl-Einheiten. Von besonderem Interesse wegen der photochemischen Eigenschaften ihrer Übergangsmetallkomplexe sind Cryptanden^[3] und Käfigliganden^[4] mit Bipyridin- und Phenanthrolin-Einheiten.

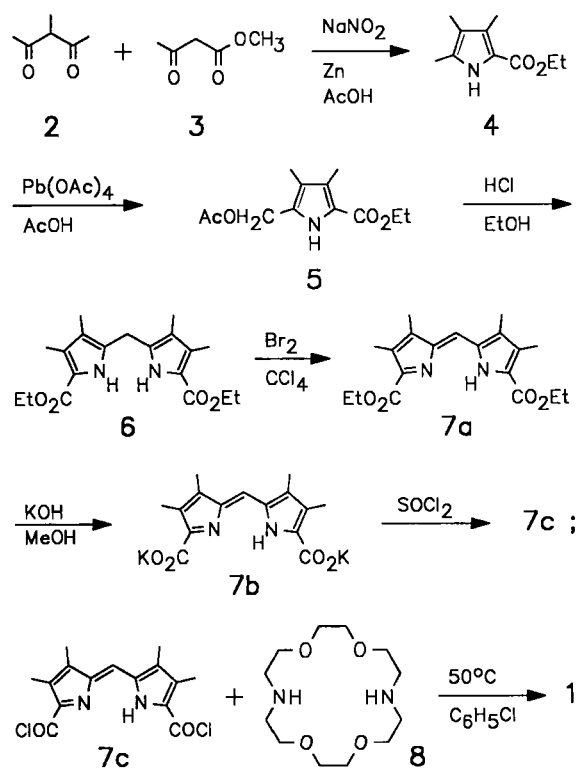
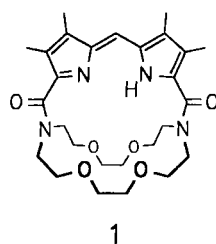
Porphyrine und analoge Oligopyrrol-Makrocyclen sind in der Biochemie und in der Supramolekularen Chemie als Liganden wohlbekannt^[5]. Es schien lohnend, Dipyririne („halbe Porphyrine“) in Liganden einzubauen und die Komplexierungseigenschaften zu untersuchen. Dipyririne sind farbige Verbindungen, deren Absorptionsmaximum empfindlich auf Metallkomplexierung reagiert, so daß sie – auch in Kombination mit anderen Ionophoren – als potentielle Chromoionophore^[6] von Interesse sein könnten. Die früher als Dipyrromethene bezeichneten Substanzen^[7] wurden in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts intensiv untersucht^[8], auch ihre Fähigkeit zur Bildung von Komplexen mit Metallkationen wiederholt beschrieben. Als Bestandteile synthetischer Liganden wurden sie jedoch nur selten eingesetzt^[9].

Wir haben den aciden Chromocryptanden **1** durch Verbrückung von Diaza[18]krone-6 (**8**) mit dem Dipyrriindicarbonsäurechlorid **7c** dargestellt, seine Kristallstruktur bestimmt und die Metallkomplexierung und deren Auswir-

kung auf die Farbe (UV/Vis-Absorption) untersucht. Die farbgebende Gruppe ist hier gleichzeitig auch Metallbindungszentrum. Misumi^[10] prägte für saure Kronenether mit chromophoren Gruppen den Begriff „Chromoacerand“, konsequenterweise müßte man den „konkaven Farbstoff“ **1** als „Cryptochromoacerand“ bezeichnen.

Synthese

Ausgangspunkt der Darstellung von **1** ist der bekannte Dipyrriindiester **7a**. Bei der vierstufigen Reaktionsfolge wird zunächst aus 3-Methyl-2,4-pentandion (**2**) und Acetessigester (**3**) der Trimethylpyrrolester **4** aufgebaut^[11]. Das dar-



aus durch Seitenkettenacetylierung mit Bleitetraacetat in Eisessig zu erhaltende Acetat **5**^[12] wird unter Säurekatalyse zum farblosen Dipyrrromethan **6** dimerisiert^[11,12]. Durch dessen Oxidation mit elementarem Brom in Tetrachlormethan ist das tiefrote Dipyrrin **7a** in Mengen über 10 g zugänglich^[13]. Nach Esterverseifung mit Kaliumhydroxid in Methanol zu **7b** läßt sich das Dicarbonsäuredichlorid **7c** mit Thionylchlorid bei Temperaturen unter 40°C in mäßiger Reinheit darstellen^[14]. Das Chlorierungsreagenz muß tiefgekühlt sein, bevor das Disalz **7b** zugesetzt wird, da es sonst zur Zersetzung der Verbindung kommt. Die Cyclisierung von **7c** mit Kryptofix-2.2® (**8**) gelingt in Chlorbenzol bei 50°C mit katalytischen Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin mit 15proz. Ausbeute. Nach chromatographischer Reinigung kristallisiert **1** aus Essigester unter Dampfphasendiffusion von Petrolether als orangerote Kristalle.

Kristallstruktur

Die Strukturanalyse des freien Cryptanden **1** ergibt, daß das Molekül C_2 -Symmetrie besitzt, mit einer zweizähligen kristallographischen Symmetrieachse, die durch das Methinbrücken-Kohlenstoffatom und das Zentrum der Krone verläuft. Aufgrund des tautomerer Gleichgewichts unterscheiden sich die beiden Pyrrolringe in **1** nicht, wie die Strukturformel vermuten lassen könnte. Die Winkel und die Bindungslängen sind in beiden Ringen gleich (Abb. 1a). Das Wasserstoff-Atom, das an einem der beiden Pyrrol-Stickstoffatome gebunden ist, wurde mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert. Das Dipyrrin-System (einschließlich der beiden Methylgruppen C18 und C18a) ist fast ideal planar ($\sigma = 1.0$ pm).

Die Ebenen der beiden Carbonylgruppen (C1–C6–N8–O17 bzw. C1a–C6a–N8a–O17a, $\sigma = 0.6$ pm) sind mit einem Winkel von 39.5° gegen die Dipyrrin-Ebene gekippt. Das eine Carbonylsauerstoffatom ist 102.8 pm oberhalb, das andere unterhalb der Pyrrolringebenen platziert. Die elektronische Konjugation zwischen den beiden π -Systemen ist folglich eingeschränkt. Durch die Carbonylgruppen werden die C19- und die C19a-Methylgruppen um 3.5 pm in entgegengesetzter Richtung aus der Dipyrrin-Ebene gedrückt.

Das Kollabieren des von der Krone aufgespannten Hohlraums, wie es für nichtkomplexierte Kronenether bekannt ist, wird aufgrund der starren Überbrückung durch die Dipyrrin-Einheit weitgehend unterbunden (Abb. 1b). Die Krone ist jedoch wellenförmig verdreht. Zwei der Kronenether-Sauerstoffatome (O11 und O11a) zeigen nicht zum Ringzentrum, sondern sind nach außen gerichtet.

Interessant ist die Packung der Moleküle im Kristallverband (Abb. 1b). Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Innerhalb der Stapel sind diese abwechselnd um 180° um die Stapelachse gegeneinander verdreht, wobei die Dipyrrin-Einheiten leicht versetzt übereinander liegen. Die Aromaten-Ebenen in allen Stapeln sind parallel zueinander angeordnet und um 44° gegen die Stapelachse gekippt (Winkel zwischen der Verbindungsgeraden der C5-Atome zweier Nachbarmoleküle und der Geraden durch die Atome C4 und C4a).

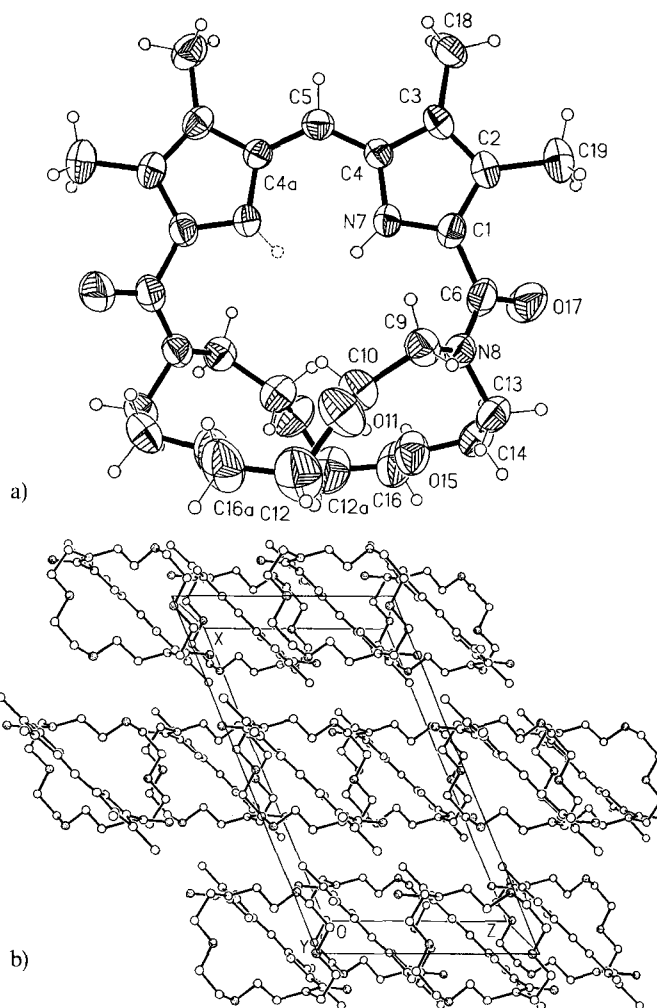


Abb. 1. a) Struktur des Cryptanden **1** im Kristall mit Blickrichtung auf die Dipyrrin-Ebene; b) Molekülstapelung von **1** im Kristall mit Blickrichtung entlang der C_2 -Achse. Man erkennt die Planarität der Dipyrrin-Einheit und die nicht kollabierte Krone

Metallkomplexierung

Die Fähigkeit des neuen Liganden **1** zur Metallkomplexierung läßt sich anhand deutlicher Farbvertiefungen mit bloßem Auge beobachten. Beim Erhitzen von Lösungen des Liganden mit verschiedenen Metallsalzen zeigt sich in Acetonitril meist ein sofortiger Farbumschlag, in Essigester bildeten sich in einigen Fällen farbige Niederschläge [z. B. mit Kobalt(II)-thiocyanat, Nickel(II)-tetrafluoroborat, Kupfer(I)-tetraacetat, Kupfer(I)-tetrafluoroborat]. FABMS- und UV/Vis-Analysen zeigten jedoch, daß unter diesen Bedingungen die Komplexbildung nicht quantitativ abläuft.

Das an einem der beiden Pyrrol-Stickstoffatome von **1** gebundene Proton ist acide (Cryptochromoacera). Der im deprotonierten Zustand einfach negativ geladene Ligand besitzt deutlich bessere Donoreigenschaften. Die Komplexe sind erhältlich, wenn zu einer Lösung des Liganden äquimolare Mengen eines Salzes und der Hilfsbase Triethylamin gegeben werden. Bei Alkalihydroxiden ist die Hilfsbase überflüssig.

Die Lösungen wurden UV/Vis-spektroskopisch untersucht, um den Einfluß unterschiedlicher Metalle auf das Ab-

sorptionsverhalten des Dipyrin-Chromophors zu charakterisieren. Als Solvens wurde Acetonitril eingesetzt, da es sowohl **1** als auch viele Übergangsmetallsalze löst. Bei der notwendigen Verdünnung auf $2.5 \cdot 10^{-5}$ M wurde überraschenderweise beobachtet, daß sich die tiefrote Farbe der Lösungen zum Orangegelb der Wirtlösung hin änderte. Offensichtlich ist die Bindungsstärke des Liganden nicht groß genug, um gegen das konkurrierende (im großen Überschuß vorhandene) Lösungsmittel, das selbst komplexierend wirkt, bestehen zu können. Daraufhin wurde in einem weniger polaren Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril (9:1) mit einem zehnfachen Überschuß an Salz gearbeitet. In den Spektren der Versuche mit Co(II) und Zn(II) ist dennoch neben der Absorption des Komplexes deutlich das Maximum des freien Cryptanden **1** zu sehen (Abb. 2, oben).

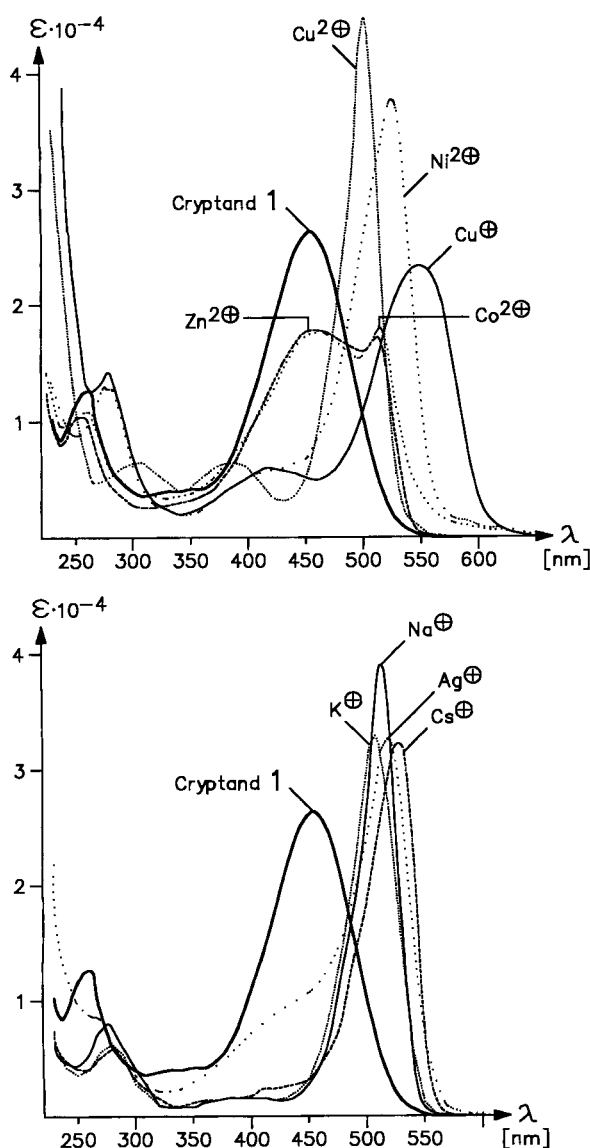


Abb. 2. UV/Vis-Spektren des Cryptanden **1** und seiner Metallcryptaplexe; Lösungen: $2.5 \cdot 10^{-5}$ M Cryptand **1**, $2.5 \cdot 10^{-4}$ M Salz, $2.5 \cdot 10^{-4}$ M Triethylamin (nicht bei Alkalihydroxiden); Salze: CoBr_2 , $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCN})_4\text{ClO}_4$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (oben), NaOH , KOH , CsOH , AgBF_4 (unten)

Das Absorptionsmaximum von **1** liegt bei 456 nm. Abbildung 2 zeigt die Veränderungen, die die Komplexierung in den Spektren hervorruft. Die Maxima liegen meist bei Wellenlängen zwischen 510 und 530 nm (Tab. 1). Der Komplex des einwertigen Kupfers unterscheidet sich in mehrfacher Hinsicht von denen der anderen Ionen. Er absorbiert mit Abstand am längstwelligen (550 nm), das Maximum hat die größte Halbwertsbreite und die intensiv lilafarbene Lösung erscheint visuell als am tiefsten farbig.

Tab. 1. UV-spektroskopische Daten des Cryptanden **1** und seiner Metallcryptaplexe; Bedingungen wie bei Abb. 2

| | 1 | Na^+ | K^+ | Cs^+ | Ag^+ |
|------------------------|------------------|------------------|---------------|------------------|------------------|
| λ_{max} | 455 | 524 | 518 | 529 | 520 |
| $\lg \epsilon$ | 4.415 | 4.591 | 4.519 | 4.505 | 4.519 |
| | Co^{2+} | Ni^{2+} | Cu^+ | Cu^{2+} | Zn^{2+} |
| λ_{max} | 515 | 526 | 550 | 502 | 513 |
| $\lg \epsilon$ | | 4.580 | 4.362 | 4.643 | |

Bei den Lösungen mit zugesetzten Alkalihydroxiden ist zu beobachten, wie sich innerhalb weniger Minuten die Farbe von Rosa nach Gelb ändert. Das UV-Spektrum gleicht danach dem von **1**. Wie es zur Dissoziation der Komplexe kommt, ist schwierig zu deuten. Bemerkenswert ist das Verhalten des Cu(II)-Komplexes: Die Lösung entfärbt sich gerade hinreichend langsam, daß ein Spektrum aufgenommen werden kann. Nach kurzer Zeit ist kaum noch Absorption im Sichtbaren zu erkennen. Offenbar zersetzt sich nicht nur der Komplex, sondern auch der Ligand selbst ist unter diesen Bedingungen nicht stabil. Die Ursache hierfür ist ebenfalls nicht klar. Die Komplexlösungen der anderen Übergangsmetallionen sind dagegen über Wochen haltbar. Der Cu(I)-Komplex ist sowohl in Acetonitril als auch in Dichlormethan oxidationsbeständig. Die THF-Lösung färbt sich jedoch innerhalb einiger Tage grün; offenkundig kommt es zur Oxidation zu Kupfer(II).

Die Komplexe konnten auch massenspektrometrisch nachgewiesen werden, doch war der Molekülpeak des freien Cryptanden jeweils deutlich intensiver.

Da viele Übergangsmetallkationen paramagnetisch sind (z.B. Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), konnten bei deren Salzen keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden. Der Komplex des diatropen einwertigen Kupfers zeigte deutliche Signalverbreiterungen, wohl aufgrund von in Spuren vorhandenen Kupfer(II)-Ionen.

Mit Alkalihydroxiden sind drastische Veränderungen bei den Signalen der Kronenetherprotonen zu verzeichnen. Die Kopplungsmuster, die im Ligand-Spektrum eindeutig zu interpretieren sind, werden in den Komplexen unübersichtlich.

Um die Komplexierungsfähigkeit des Cryptanden zu verbessern, planen wir **1** zum Diamin zu reduzieren, da Amin-Stickstoffatome anders als die beiden Amid-Stickstoffatome zwei zusätzliche Koordinationsstellen für Metalle bieten

würden. Alternativ könnte anstelle des Säurechlorids **7c** die entsprechende Brommethyl-Verbindung als Cyclisierungs-komponente eingesetzt werden^[15].

Experimenteller Teil

¹H-NMR: WH 90 (90 MHz), AC-200 (200 MHz) und WM-250 (250 MHz), Bruker Physik AG. — ¹³C-NMR: AC-200 (50.3 MHz), Bruker Physik AG. — Massenspektren: MS-50, A.E.I.; Concept 1 H, Cratos (FAB). — UV/Vis: CARY-219-Spektrophotometer, Varian Associated. — IR: Infrared Spectrometer, Pye Unicam Ltd.

3,4,5-Trimethylpyrrol-2-carbonsäure-ethylester^[11] (4): Zu einer Lösung von 28.6 g (0.22 mol) Acetessigester (**3**) in 90 ml Eisessig tropft man unter Kühlung eine Lösung von 16.3 g (0.22 mol) NaNO₂ in 55 ml Wasser so langsam zu, daß die Temp. 14°C nicht überschreitet, rührt noch weitere 4 h und läßt dann über Nacht auf Raumtemp. kommen. Zu der gebildeten orangefarbenen Lösung werden zunächst 27.9 g (0.22 mol) 3-Methyl-2,4-pentandion (**4**, 90proz.) und dann 32.6 g (0.5 mol) Zink-Pulver gegeben, letzteres so langsam, daß die Temp. etwa 60°C beträgt. Die gelbliche, dickflüssige Suspension wird noch 1 h auf dem Wasserbad erhitzt und dann in 500 ml Wasser gegeben und einige Stunden im Kühlschrank gekühlt. Überschüssiges Zink wird soweit wie möglich durch Dekantieren der Suspension abgetrennt, das bräunliche Rohprodukt abfiltriert und getrocknet. Es wird in möglichst wenig Ethanol heiß aufgenommen und filtriert. In der Kälte kristallisiert das Produkt als farblose Plättchen aus; Ausb. 19.3 g (48%), Schmp. 120–124°C (Lit.^[11] 128°C). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (t, ³J = 7 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.83 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 4.24 (q, ³J = 7 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 8.4–8.7 (breit, 1H, NH).

5-Acetoxyethyl-3,4-dimethylpyrrol-2-carbonsäure-ethylester^[12] (5) im Gemisch mit 6: Zu einer Lösung von 19.0 g (0.105 mol) **4** in 500 ml Eisessig werden binnen 20 min 46.6 g (0.105 mol) Bleitetracetat gegeben. Die sich leicht erwärmende und die Farbe von Gelb nach Rot ändernde Lösung wird noch 4 h gerührt, dann mit 10 ml Ethylenglycol versetzt, i. Vak. auf 1/4 des Volumens eingeeengt und in 1 l Wasser gegeben. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Man isoliert (entgegen Lit.^[12] dort 87% **5**) 13.0 g eines Gemisches aus **5** und **6**, in einigen Fällen auch nur **6**.

2,3,7,8-Tetramethyldipyrromethan-1,9-dicarbonsäure-diethylester^[11,12] (6): Eine Suspension von 13.0 g des Produktgemisches aus **5** und **6** in 400 ml Ethanol und 10 ml konzentrierter Salzsäure wird 90 min unter Rückfluß erhitzt. Es bildete sich eine grünschwärze Lösung. Der bei Raumtemp. beim Stehen über Nacht gebildete Feststoff wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 9.5 g (52% bez. auf **4**) weiße watteartige Nadelchen, Schmp. 201–203°C (Lit.^[12b] 198°C). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (t, ³J = 7 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 1.90 (s, 6H, CH₃), 2.19 (s, 6H, CH₃), 3.80 (s, 2H, CH₂-Brücke), 4.22 (q, ³J = 7 Hz, 4H, OCH₂CH₃), 9.0 (breit, 2H, NH). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1110 cm⁻¹ (s), 1180 (m), 1265 (vs), 1470 (m), 1670 (s), 1725 (s).

2,3,7,8-Tetramethyldipyrin-1,9-dicarbonsäure-diethylester-Hydrobromid^[13] (7a): 9.5 g (27.4 mmol) des Dipyrromethans **6** werden in 2 l heißem Tetrachlormethan gelöst. Bei 40°C und heftigem Rühren werden alsdann 4.85 g (30.3 mmol) Brom in 50 ml Tetrachlormethan schnell hinzugegeben, woraufhin augenblicklich ein kirschroter Niederschlag ausfällt. Nach Kühlen im Eisbad wird filtriert, mit Tetrachlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 11.4 g (98%), Schmp. 167–168°C (Lit.^[13] 160–165°C). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (t, ³J = 7 Hz, 6H,

OCH₂CH₃), 2.25 (s, 6H, CH₃), 2.35 (s, 6H, CH₃), 4.5 (q, ³J = 7 Hz, 4H, OCH₂CH₃), 7.75 (s, 1H, Methin-H). — ¹³C-NMR (50.323 MHz, CDCl₃): δ = 9.95 (CH₃), 11.01 (CH₃), 14.33 (CH₃), 62.53 (OCH₂), 126.98 (Brücken-CH), 129.51 (C), 129.65 (C), 141.31 (C), 146.07 (C), 159.24 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1130 cm⁻¹ (m), 1230 (s), 1250–1270 (m), 1310 (m), 1630 (s), 1730 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 345.2 (5) [M⁺], 299 (9) [M⁺ – H – OEt], 269 (3) [M⁺ – H – CO₂Et], 43 (100).

Dikalium-2,3,7,8-tetramethyldipyrin-1,9-dicarboxylat (7b): 5.0 g (11.1 mmol) Dipyrindiester **7a** werden mit 2.2 g (33.3 mmol) KOH (85proz.) in 300 ml Ethanol und 10 ml Wasser über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Der abgeschiedene orangefarbene Niederschlag wird abfiltriert, i. Vak. getrocknet und ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt; Ausb. 3.8 g (94%), Schmp. >300°C. — ¹³C-NMR (50.323 MHz, [D₆]DMSO/1 Tropfen DCl 20proz. in D₂O): δ = 9.80 (CH₃), 10.37 (CH₃), 115.16, 117.59, 124.86, 125.41, 134.28, 162.66 (CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1105 cm⁻¹ (m), 1260 (s), 1460 (s), 1490 (m), 1585 (vs), 1630 (s).

2,3,7,8-Tetramethyldipyrin-1,9-dicarbonsäuredichlorid (7c): 2.5 g **7b** werden auf 30 ml mit flüssigem Stickstoff eingefrorenes (andernfalls sofortige, vollständige Zersetzung) Thionylchlorid **7b** gegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt 1 h und erwärmt dann die Suspension kurz auf ca. 40°C, wobei eine undurchsichtige tiefviolette Lösung entsteht. Überschüssiges Thionylchlorid wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand gut i. Vak. getrocknet. Das rohe Produkt wird umgehend und ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

Cryptand 1^[16]: 1 l trockenes Chlorbenzol und 50 mg 4-(Dimethylamino)pyridin werden unter Argon vorgelegt. Das aus 2.5 g (2.5 mmol) Dipyrindikaliumsalz **7b** dargestellte Dipyrindicarbonsäuredichlorid **7c**, gelöst in 250 ml trockenem THF (Ultraschall), sowie 3.6 g (13.72 mmol) Diaza[18]krone-6 (**8**), gelöst in 250 ml trockenem Chlorbenzol, werden synchron über 12 h zugetropft. Die tief rotschwarze Suspension wird filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockene eingeeengt und der erhaltene Rückstand an Kieselgel chromatographiert [CH₂Cl₂/EtOH, 20:1; einziger deutlicher (orangefarbener) Fleck, der im DC läuft: R_f = 0.3]. Umkristallisation aus wenig Essigester mittels Dampfphasendiffusion von Petroether (Siedebereich 40–60°C) ergibt längliche, orangefarbene Kristalle; Ausb. 530 mg (15% bez. auf **7b**), Schmp. 256–257°C. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.06 (2 s, je 3H, CH₃, Δδ = 0.5 Hz), 2.14 (2 s, je 3H, CH₃, Δδ = 0.5 Hz), 3.27 (ddd, ²J = 14.4 Hz, ³J = 7.2 Hz, ³J = 4.5 Hz, 4H, NCH₂), 3.50–3.62 und 3.66–3.78 (2 spiegelbildliche m, je 9 Signale, je 4H, OCH₂CH₂O), 3.72 (ddd, ²J = 10.2 Hz, ³J = 5.2 Hz, ³J = 4.4 Hz, 4H, NCH₂CH₂O), 3.93 (ddd, ²J = 10.2 Hz, ³J = 7.2 Hz, ³J = 4.4 Hz, 4H, NCH₂CH₂O), 4.18 (ddd, ²J = 14.4 Hz, ³J = 5.2 Hz, ³J = 4.5 Hz, 4H, NCH₂), 6.88 (s, 1H, Methin-H). Die Zuordnung der CH₂-Protonen erfolgte durch ¹H-¹³C-Korrelation. — ¹H-NMR (200 MHz, D₃CCN): δ = 1.98 (s, 6H, CH₃), 2.17 (s, 6H, CH₃), 3.23 (dt, ²J = 13.5 Hz, ³J = 6 Hz, 4H, NCH₂), 3.42–3.53 und 3.55–3.66 (2 spiegelbildliche m, je 8 Signale, je 4H, OCH₂CH₂O), 3.68 (2 t, Δδ = 0.5 Hz, ³J = 6 Hz, je 4H, NCH₂CH₂O), 4.03 (dt, ²J = 13.5 Hz, ³J = 6 Hz, 4H, NCH₂), 7.09 (s, 1H, Methin-H). — ¹³C-NMR (50.323 MHz, CDCl₃, gekoppelt): δ = 9.41 (q, ¹J_{CH} = 128 Hz, CH₃), 9.73 (q, ¹J_{CH} = 128 Hz, CH₃), 49.58 (t, ¹J_{CH} = 140 Hz, NCH₂), 69.28 (t, ¹J_{CH} = 145 Hz, NCH₂CH₂O), 71.21 (t, ¹J_{CH} = 145 Hz, OCH₂CH₂O), 119.77 (d, ¹J_{CH} = 160 Hz, Methin-C), 127.76 (m, ³J_{CH} = 5 Hz, CCH₃), 135.53 (m, ³J_{CH} = 5 Hz, CCH₃), 138.81 (d, ³J_{CH} = 5 Hz, C_{quart.}), 146.98 (d, ³J_{CH} = 5 Hz, C_{quart.}), 166.02 (d, ³J_{CH} = 5 Hz, CO). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1080 cm⁻¹ (m), 1100 (m), 1140 (s), 1160 (s), 1240 (m), 1290 (m),

1365 (m), 1490 (m), 1635 (vs). — MS (70 eV): m/z (%) = 514.2 (100) [M^+], 254 (20) [Dipyrin(CO) $_2^+$].

$C_{27}H_{38}N_4O_6$ (514.6) Ber. C 63.02 H 7.51 N 10.89
Gef. C 62.85 H 7.44 N 10.85

Metallkomplexe von 1: Für die UV/Vis-Spektroskopie stellt man folgende Lösungen her: $5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von **1** in Acetonitril, $5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von Triethylamin in Chloroform, $5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung der Metallsalze in Acetonitril. Die Alkalihydroxide werden in sehr wenig Wasser gelöst und dann mit der entsprechenden Menge Acetonitril versetzt. Jeweils 0.5 ml der Lösungen werden zusammengegeben und mit Chloroform auf 10 ml verdünnt. Bei den Alkalihydroxiden wird auf die Hilfsbase verzichtet. Für die Massenspektroskopie werden äquimolare Mengen **1** und Salz eingewogen, in wenig Acetonitril gelöst und mit der entsprechenden Menge einer Triethylamin-Lösung in Acetonitril versetzt und kurz erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. — FABMS (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix) des Cu(I)-Komplexes von **1**: m/z (%) = 576.3 und 578.3 (24) [$I^+ - H + Cu$], 515.3 (100) [$I + H^+$]; FABMS (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix) des Ni(II)-Komplexes von **1**: m/z (%) = 589.3 und 591.3 (35) [$I^+ - H + Ni + H_2O$], 571.3 und 573.3 (67) [$I^+ - H + Ni$], 515.3 (100) [$I^+ + H$].

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 1^[17]: Ein orangeroter Kristall, der durch Dampfphasendiffusion von Petrolether (Siedebereich 40–60 °C) in eine Essigsäure-ethylester-Lösung von **1** erhalten wurde, wurde auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Enraf Nonius, mit graphitmonochromatisierter Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-Plus-Programm-System durchgeführt. Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Riding-Modell verfeinert. Das H-Atom an N(7) bzw. N(7a) wurde mit dem Besetzungsfaktor 0.5 verfeinert, da das Molekül eine zweizählige Symmetrieachse besitzt. Kristallgröße $0.3 \times 0.4 \times 0.6$ mm³; monoklin; Raumgruppe C2/c (Nr. 15); Summenformel $C_{27}H_{38}N_4O_6$, $M = 514.6$; $a = 1753.4(1)$, $b = 1605.0(1)$, $c = 1023.9(1)$ pm; $\beta = 112.59(1)^\circ$; $V = 2.6604(3)$ nm³; $Z = 4$; $\mu(Mo-K_\alpha) = 0.085$ mm⁻¹; $Q_{\text{ber.}} = 1.09$ gcm⁻³; gemessener Bereich $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$; $0 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 19$, $-12 \leq l \leq 11$; 2510 gemessene, 2332

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm² $\cdot 10^{-1}$) von **1**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| C(1) | 1181(2) | 4008(2) | 1312(3) | 46(1) |
| C(2) | 1494(2) | 4776(2) | 1049(3) | 47(1) |
| C(3) | 1082(2) | 5390(2) | 1458(3) | 47(1) |
| C(4) | 535(2) | 4986(2) | 1978(3) | 41(1) |
| C(5) | 0 | 5359(3) | 2500 | 46(2) |
| C(6) | 1346(2) | 3186(2) | 811(3) | 54(1) |
| N(7) | 616(1) | 4128(1) | 1883(3) | 46(1) |
| N(8) | 1396(1) | 2489(2) | 1580(3) | 48(1) |
| C(9) | 1646(2) | 2483(2) | 3116(3) | 51(1) |
| C(10) | 1089(2) | 1971(2) | 3610(3) | 57(1) |
| O(11) | 1572(1) | 1691(2) | 4979(2) | 72(1) |
| C(12) | 1291(3) | 974(3) | 5430(5) | 94(2) |
| C(13) | 1518(2) | 1714(2) | 934(3) | 60(1) |
| C(14) | 762(2) | 1433(2) | -272(4) | 68(2) |
| O(15) | 141(2) | 1220(2) | 216(2) | 72(1) |
| C(16) | -624(3) | 1063(3) | -921(4) | 87(2) |
| O(17) | 1408(2) | 3158(2) | -332(3) | 87(1) |
| C(18) | 1165(2) | 6314(2) | 1351(3) | 60(1) |
| C(19) | 2142(2) | 4895(2) | 450(4) | 66(2) |

unabhängige Reflexe, davon 1561 beobachtete mit $|F| > 4\sigma(F)$; 169 verfeinerte Parameter; $R = 0.054$, $R_w = 0.058$ [$W^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$]; Extinktionskorrektur, $F(000) = 1104$, Restelektronendichte 0.41 eÅ⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1: 137595-90-5 / **7a**: 2541-17-5 / **7b**: 137595-91-6 / **9c**: 137595-92-7 / **8**: 23978-55-4 / Na: 7440-23-5 / K: 7440-09-7 / Cs: 7440-46-2 / Ag: 7440-22-4 / Co: 7440-48-4 / Ni: 7440-02-0 / Cu: 7440-50-8 / Zn: 7440-66-6

- [1] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 200–204.
- [2] J.-C. Rodríguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta.* **1984**, *67*, 2264–2269; A. Caron, J. Guillemin, C. Riche, C. Pascard, B. Alpha, J.-M. Lehn, J.-C. Rodríguez-Ubis, *ibid.* **1985**, *68*, 1577–1582; B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, *ibid.* **1988**, *71*, 1042–1052; J.-M. Lehn, J.-B. Regnouf de Vains, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2209–2212; J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, *Helv. Chim. Acta.* **1990**, *73*, 106–111.
- [3] [3a] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 259–261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 266–268; B. Alpha, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *ibid.* **1987**, *99*, 1310–1312 bzw. **1987**, *26*, 1266. — [3b] H. Dürr, K. Zengerle, H.-P. Trierweiler, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 361–367. — [3c] J. de Mendoza, E. Meza, J.-C. Rodríguez-Ubis, P. Vázquez, F. Vögtle, P.-M. Windscheif, K. Rissanen, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1991**, *104*, 1365–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1331–1333.
- [4] [4a] S. Grammenudi, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1119–1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1119–1121; F. Barigelletti, L. De Cola, V. Balzani, P. Belser, A. v. Zelewsky, F. Vögtle, F. Ebmeyer, S. Grammenudi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4662–4668. — [4b] F. Vögtle, I. Lühr, V. Balzani, N. Armaroli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1367–1369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1333–1336.
- [5] Übersichten: D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, **1973**; J. E. Baldwin, P. Perlmutter, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *121*, 181–220; B. Morgan, D. Dolphin, *Struct. Bonding* **1987**, *64*, 115–203. Vgl. hierzu auch Porphyrinoide, Porphycene und „Expanded Porphyrins“: S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Hönl, H. Borrmann, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1439–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1395–1397; S. Will, A. Rahbar, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1434–1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1390–1393; J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2810–2813.
- [6] H. G. Löhr, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 65–72; F. Vögtle, P. Knops, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 972–974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 958–960.
- [7] G. P. Moss, IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779–832, dort S. 814.
- [8] H. Fischer, H. Orth, *Die Chemie des Pyrrols*, Bd. 2, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1937**.
- [9] F. V. Acholla, K. B. Mertes, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3269–3270; F. V. Acholla, F. Takusagawa, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6902–6908.
- [10] S. Misumi, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 493–498.
- [11] [11a] H. Fischer, B. Walach, *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, *450*, 109–132. — [11b] E. Bullock, A. W. Johnson, E. Markham, K. B. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1430–1440.
- [12] A. W. Johnson, I. T. Kay, E. Markham, R. Price, K. B. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3416–3424.
- [13] K. J. Brunings, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 337–342.
- [14] Das Dünnschichtchromatogramm eines Quenchungsversuches mit Ethanol zeigt als Hauptbestandteil den Fleck des Diesters **7a**, daneben aber auch einen deutlichen farbigen Startfleck.
- [15] Vgl.: F. Ebmeyer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725–1727.
- [16] 4,5,9,10-Tetramethyl-16,19,24,27-tetraoxa-1,13,30,31-tetraazatetracyclo[11.8.1^{3,6}.1^{8,11}]juntiaconta-3,5,7,9,11(30)-pentaen-2,12-dion; Cryptand-Nomenklatur: [N,N',N,N'-Bis(3,6-dioxaocta-

methylen)-1,9-bis(aminocarbonyl)]-2,3,7,8-tetramethyldipyrin;
Phan-Nomenklatur: *14,15,20,21-Tetramethyl-1,12-dioxo-5,8,26,*
29-tetraoxa-2,11-diaza[12.8^{2,11}](1,9)dipyrinophan.

^[17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissen-

schaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55689, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[308/91]