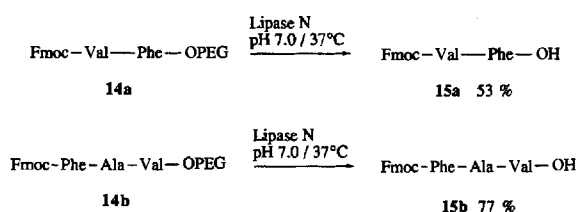


stimmt. Nach ersten Ergebnissen werden die sehr hydrophilen Peptid-PEG-Ester durch Lipasen in praktisch neutralem Milieu hydrolysiert. In den vom Polymer abgelösten Peptiden **15** bleibt die basenlabile Fmoc-Gruppe intakt.

Die Lipase-katalysierte Hydrolyse der polaren, löslichkeitsvermittelnden MEE-Ester und der PEG-Ester eröffnet nach diesen Resultaten neue, interessante Möglichkeiten sowohl in der Peptid- und Glycopeptidsynthese in Lösung als auch in der Synthese an polymergebundenen Substraten. Die Lipasen haben keine Proteaseaktivität und greifen Peptidbindungen nicht an. Die MEE-Ester fördern die Benetzbarkeit und Löslichkeit in Wasser und stellen so die enzymatische Hydrolysierbarkeit der Ester von hydrophoben Peptidsequenzen sicher. Einige dieser polaren Peptidester, z.B. **14a** und **14b**, sind in Wasser klar löslich. Ihre Hydrolyse (siehe oben) stellt die Allgemeingültigkeit des Postulats in Frage, wonach Lipasen ihre Wirkung nur an heterogenen Grenzflächen entfalten<sup>[19]</sup>. Die durch Komplexie-



rung organisierte Exposition hydrophober Oberflächen (siehe Schema 1) dürfte für die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes der Lipasen ausreichen. Da die Hydrolysen durch die Lipasen in neutralem Milieu ablaufen, bleiben in den deblockierten Produkten empfindliche Strukturelemente, wie Schutzgruppen und Glycosidbindungen, vollständig intakt.

#### Arbeitsvorschrift

Allgemeine Vorschrift zur Hydrolyse der MEE-Ester: In 2 mL 0.2 M wäßrigem Natriumphosphat-Puffer (pH 7) werden 200 mg Lipase N oder CE zur Inhibierung von Rest-Proteaseaktivität mit 3.5 mg Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF) 1 h bei 0°C gerührt. Nach Zugabe von weiteren 18 mL Natriumphosphat-Pufferlösung wird bei 37°C nochmals 1 h geschüttelt. (Bei Lipase M ist die Vorbehandlung mit PMSF nicht erforderlich.) Zu einer so hergestellten Lösung von 200 mg Lipase in 20 mL 0.2 M Natriumphosphat-Puffer (pH 7.0) wird eine Lösung von 0.5 mmol Peptidester **5** in 2 mL Aceton getropft. Anschließend wird 24 h bei 37°C kräftig geschüttelt. Nach Sättigen der Lösung mit NaCl wird fünfmal mit 25 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Durch Flash-Chromatographie (Petrolether/Ethylacetat → Ethylacetat) an 30 g Kieselgel erhält man die N-geschützten Peptide **6**, welche in Diethylether gelöst und in ihre Dicyclohexylammonium-Salze überführt werden. Diese Salze fallen laut Elementaranalyse und 200 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren in reiner Form an.

Eingegangen am 23. August,  
veränderte Fassung am 26. Oktober 1993 [Z 6308]

- [1] a) T. Curtius, F. Goebel, *J. Prakt. Chem.* [2] **1888**, 37, 150; b) E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 2893.  
 [2] H. Kunz, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 1223; *Antibiotics and Antiviral Compounds – Chemical Synthesis and Modifications* (Hrsg.: K. Krohn, H. Kirst, H. Maas), VCH, Weinheim, **1993**, 251.  
 [3] R. D. Marshall, A. Neuberger, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1970**, 25, 407.  
 [4] A. Reidel, H. Waldmann, *J. Prakt. Chem.* **1993**, 335, 109.  
 [5] a) P. Braun, H. Waldmann, W. Vogt, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 165; b) P. Braun, H. Waldmann, H. Kunz, *Synlett* **1992**, 39.  
 [6] J. B. West, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1629.  
 [7] C.-S. Chen, C. J. Sih, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 695.  
 [8] G. Braum, P. Braun, D. Kowalczyk, H. Kunz, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3111.  
 [9] H. Kunz, G. Braum, P. Braun, (Hoechst AG), DE-AP4133139.7 (7. Okt. 1991).  
 [10] H. Kunz, C. Unverzagt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 436.

- [11] L. A. Carpino, G. Y. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5748.  
 [12] H. Paulsen, J.-P. Hölck, *Carbohydr. Res.* **1982**, 109, 89.  
 [13] H. Paulsen, M. Rauwald, U. Weichert, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 75.  
 [14] T. Rosen, J. M. Lico, D. T. W. Chu, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1580.  
 [15] H. Kunz, P. Braun, unveröffentlicht.  
 [16] G. Breipohl, W. König (Hoechst AG), EP-A 0460446, A1 (23. Mai 1990).  
 [17] **13**:  $[\alpha]_D^{25} = +71.3$  ( $c = 1.2$ , CHCl<sub>3</sub>);  $R_f = 0.33$  (Ethylacetat/Methanol = 2:1); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 5.33$ –5.24 (m, 2H, H-4, –CH=CH<sub>trans</sub>), 5.20 (dd, 1H,  $J_{gem} = 1.0$  Hz,  $J_{cis} = 10.4$  Hz, –CH=CH<sub>trans</sub>), 5.04 (dd, 1H,  $J_{3,2} = 11.5$  Hz,  $J_{3,4} = 2.9$  Hz, H-3), 4.80 (m, 1H,  $\alpha$ -CH, Phe), 4.72 (d, 1H,  $J_{1,2} = 3.2$  Hz, H-1), 0.82 (2d, 6H, CH<sub>3</sub>, Val); FAB-MS (3-NOBA):  $m/z$ : 763.2 (M-H)<sup>+</sup> (ber. 763.2).  
 [18] a) M. Mutter, E. Bayer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 88; b) V. N. R. Pillai, M. Mutter, E. Bayer, I. Gatfield, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5364.  
 [19] H. L. Brockmann in *Lipases* (Hrsg.: B. Borgström, H. L. Brockmann), Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 3.

## Einfluß der Konformation auf die Redoxpotentiale von Porphyrinen, die in den $\beta$ -Pyrrolpositionen halogeniert sind\*\*

Philippe Ochsenbein, Khadija Ayougou, Dominique Mandon, Jean Fischer, Raymond Weiss\*, Rachel N. Austin, Karupiah Jayaraj, Avram Gold, James Turner und Jack Fajer

Porphyrine mit Alkylsubstituenten an den  $\beta$ -Pyrrolpositionen sind leichter oxidierbar und schwerer reduzierbar als Porphyrine mit Phenylsubstituenten an den *meso*-Positionen<sup>[1]</sup>. Nickel(II)- und Zink(II)-Derivate von  $\beta$ -alkylsubstituierten Tetraphenylporphyrinen, einer Mischform dieser beiden Hauptarten, liegen in Sattelkonformationen vor und werden leichter oxidiert als die entsprechenden Octaethyl- oder Tetraphenylporphyrine. Dies ist in Einklang mit der theoretisch vorhergesagten Destabilisierung des  $\pi$ -Systems, die durch die Deformation in eine Sattelkonformation hervorgerufen wird<sup>[2, 3]</sup>. Im Gegensatz dazu werden Tetraphenylporphyrine, die an den  $\beta$ -Pyrrolpositionen teilweise halogeniert sind, leichter reduziert und schwerer oxidiert als die nichthalogenierte makrocyclische Stammverbindung<sup>[4]</sup>. Wir wollten nun einen Einblick in die Beziehung zwischen den Redoxpotentialen und den durch Substituenten hervorgerufenen Änderungen der Makrocyclus-Konformation von Tetraarylporphyrinen, die an den  $\beta$ -Pyrrolpositionen halogeniert sind, gewinnen. Dazu haben wir die elek-

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, P. Ochsenbein, K. Ayougou, Dr. D. Mandon, Prof. Dr. J. Fischer, Dr. J. Fajer<sup>(†)</sup>  
 Laboratoire de Cristallographie et de Chimie Structurale (UA 424)  
 Université Louis Pasteur, Institut Lc Bel  
 4, rue B. Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)  
 Telefax: Int. + 33/88415363

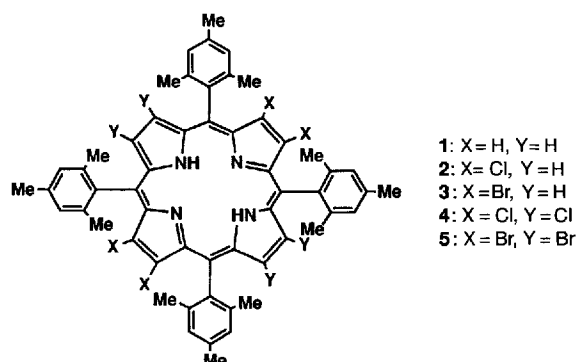
R. N. Austin, Dr. K. Jayaraj, Prof. Dr. A. Gold  
 Department of Environmental Science and Engineering  
 University of North Carolina  
 Chapel Hill, NC 27599-7400 (USA)

Prof. Dr. J. Turner  
 Department of Chemistry, Virginia Commonwealth University  
 Richmond, VA 23284-2006 (USA)

[†] Ständige Adresse: Department of Applied Science, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (UA-424), vom US Public Health Service (Grants ES03433 für A. G. und GM34443 für J. T.), vom US Department of Energy (Contract DE-AC02-76CH00016 für J. F.) und von der NATO (Gemeinschaftsprojekt von R. W. und A. G.) gefördert. J. Fajer dankt dem chemischen Institut der Université Louis Pasteur in Strasbourg für eine Gastprofessur.

trochemischen Eigenschaften und die Kristallstrukturen von 5,10,15,20-Tetramesitylporphyrin **1**<sup>[5]</sup>, den an gegenüberliegenden  $\beta$ -Pyrrolpositionen (7, 8, 17, 18) tetrahalogenierten Derivaten **2** und **3**<sup>[6]</sup> sowie den an allen acht  $\beta$ -Pyrrolpositionen (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18) halogenierten Derivaten **4** und **5**<sup>[7]</sup> untersucht. Die Beobachtung, daß die octahalogenierten Makrocyclen leichter als die tetrahalogenierten oxidiert werden, läßt sich als Folge der Verzerrung des Porphyringerüsts deuten.



Die Porphyrine **2** und **3** weisen im Kristall ein Symmetriezentrum und insofern zumindest  $C_2$ -Symmetrie auf<sup>[8]</sup>. Sie sind demzufolge nicht sattelförmig, sondern nehmen eine etwas verzerrte, sesselähnliche Konformation ein (Abb. 1). Sowohl die haloge-

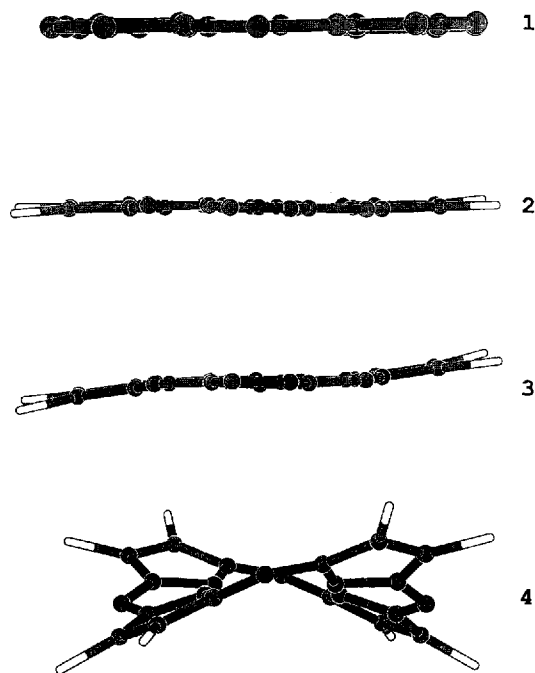


Abb. 1. Seitenansicht der Gerüste von Tetramesitylporphyrin **1**, seinen antipodal tetrasubstituierten Derivaten **2** und **3** sowie seinem Octachlorderivat **4** (die *meso*-Mesitylgruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben).

nierten als auch die nichthalogenierten Pyrrolringe sind um ihre Halbierungslinien verdreht. Die beiden halogenierten Pyrrolringe sind darüber hinaus bezüglich der mittleren Ebene des 24atomigen Porphyringerüsts nach oben bzw. unten geneigt. Beide  $\beta$ -Kohlenstoffatome dieser Pyrrolringe liegen um durch-

schnittlich 0.03(1) Å bei **2** und 0.105(6) Å bei **3** ober- bzw. unterhalb der mittleren Porphyrinebene. Für die  $\beta$ -Kohlenstoffatome der nichthalogenierten Pyrrolringe sind die entsprechenden Werte 0.02(2) Å in **2** und 0.050(6) Å in **3**. Differenzelektronendichtekarten von **3** und <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen von Lösungen von **2** und **3** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergaben, daß sich die beiden NH-Protonen an den nichthalogenierten Pyrrolringen befinden, was mit den Ergebnissen einer früheren Untersuchung von  $\beta$ -tetrahalogenierten Tetraarylporphyrinen in Einklang ist<sup>[6]</sup>.

Im Kristall liegt der Makrocyclen **4**, wie auch **5**<sup>[7]</sup>, auf einer kristallographischen vierzähligen Drehsymmetrieachse und ist dementsprechend  $S_4$ -symmetrisch<sup>[8]</sup>. Da die beiden NH-Gruppen jedoch eine höhere Symmetrie als  $C_2$  ausschließen, müssen zwei tautomere Formen in ungeordneter Folge entlang der  $S_4$ -Achse vorliegen. Des weiteren hat **4** eindeutig eine Sattelform<sup>[8]</sup>, wobei die Pyrrolringe bezüglich der mittleren Ebene des Porphyringerüsts abwechselnd erheblich nach oben oder unten geneigt und zugleich um ihre Halbierungslinien verdreht sind (Abb. 1). Der durchschnittliche Abstand der  $\beta$ -Kohlenstoffatome eines Pyrrolrings von der mittleren Ebene des Porphyringerüsts beträgt bei **4** 0.905(5) Å (zum Vergleich: bei **5** 0.95(2) Å<sup>[7]</sup>). Die Mesitylringe sind etwas in die mittlere Ebene des Porphyringerüsts gedreht, um ungünstige Wechselwirkungen mit den  $\beta$ -Pyrrolsubstituenten zu minimieren. Die durchschnittlichen Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen betragen entsprechend 58.1(1)° in **4** und 58.6(6)° in **5**, während ihre Werte in **2** von 83.6(3)° und in **3** von 84.9(1)° nahe dem Wert von 83.6(1)° in **1** sind. Ungünstige Wechselwirkungen werden bei den tetrahalogenierten Makrocyclen außerdem durch eine Aufweitung des (X-C <sub>$\beta$</sub> )C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$m$</sub> -C <sub>$ph$</sub> -Winkels auf Kosten des Komplementärwinkels (H-C <sub>$\beta$</sub> )C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$m$</sub> -C <sub>$ph$</sub>  minimiert. Die Mittelwerte dieser Winkel betragen 120.8(4) bzw. 113.9(4)° in **2** und 122.2(2) bzw. 112.4(2)° in **3**.

Die kleinste Deplanarisierung des Porphyringerüsts tritt bei **1** auf, in dem der durchschnittliche Abstand der *meso*-Kohlenstoffatome von der mittleren Porphyrinebene nur 0.015(4) Å beträgt (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Die tetrahalogenierten Tetramesitylporphyrine sind etwas stärker deplanarisiert: Bei **2** liegen die *meso*-Kohlenstoffatome 0.04(1) und bei **3** 0.087(6) Å über (und unter) der mittleren Ebene des Porphyringerüsts. Die Deplanarisierung ist bei den octahalogenierten Porphyrinen **4** und **5** am ausgeprägtesten; der Abstand der *meso*-Kohlenstoffatome von der Porphyrinebene beträgt hier 0.322(5) bzw. 0.30(2) Å.

Die experimentellen Einelektronenredoxpotentiale  $E_{ox}^{1/2}$  und  $E_{red}^{1/2}$  der Verbindungen **1**–**5** wurden cyclovoltammetrisch bestimmt (Tabelle 1). Elektronenziehende Substituenten in den  $\beta$ -Pyrrolpositionen führen dazu, daß die Porphyrine leichter zu reduzieren und schwerer zu oxidieren sind als das ursprüngliche Tetramesitylporphyrin. Die Differenzen der Reduktionspotentiale,  $\Delta E_{red}^{1/2}$ , von **1** und **2**, **1** und **3**, **2** und **4** sowie **3** und **5** liegen im Bereich von +0.25 bis +0.32 V. Während die Differenzen der Oxidationspotentiale,  $\Delta E_{ox}^{1/2}$ , von **1** und **2** sowie **1** und **3**

Tabelle 1. Cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale [a].

| Porphyrin | Halogen-substituenten | $E_{red}^{1/2}$ | $\Delta E_{red}^{1/2}$ | $E_{ox}^{1/2}$ | $\Delta E_{ox}^{1/2}$ |
|-----------|-----------------------|-----------------|------------------------|----------------|-----------------------|
| <b>1</b>  | –                     | –1.41           | +0.29                  | +0.91          | +0.24                 |
| <b>2</b>  | 4 Cl                  | –1.12           | +0.27                  | +1.15          | –0.10                 |
| <b>4</b>  | 8 Cl                  | –0.85           |                        | +1.05          |                       |
| <b>1</b>  | –                     | –1.41           | +0.32                  | +0.91          | +0.21                 |
| <b>3</b>  | 4 Br                  | –1.09           | +0.25                  | +1.12          | –0.13                 |
| <b>5</b>  | 8 Br                  | –0.84           |                        | +0.99          |                       |

[a]  $E^{1/2}$  in V; Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Leitsalz NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.1 mol L<sup>–1</sup>, gegen SCE, Scangeschwindigkeit 200 mV s<sup>–1</sup>, T = 25 °C).

positiv, allerdings etwas kleiner als die Werte für  $\Delta E_{\text{red}}^{1/2}$  sind, sind die  $\Delta E_{\text{ox}}^{1/2}$ -Werte für  $2 \rightarrow 4$  ( $-0.10$  V) und  $3 \rightarrow 5$  ( $-0.13$  V) negativ. Das bedeutet, daß die octahalogenierten Porphyrine **4** und **5** trotz der zusätzlichen  $\beta$ -Halogenatome leichter zu oxidieren sind als die tetrahalogenierten Derivate **2** bzw. **3**.

Die Einelektronenredoxpotentiale spiegeln bei Porphyrinen die Energieniveaus von HOMO und LUMO wider<sup>[3]</sup>. Laut INDO-Berechnungen an Tetraphenylporphyrinen, die in den  $\beta$ -Pyrrolpositionen octaalkylsubstituiert sind, verringern Deformationen in Richtung einer Sattelformkonformation durch Anhebung des HOMO-Energieniveaus den energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO<sup>[2]</sup>. Damit wird durch  $\beta$ -Alkylsubstitution das Oxidationspotential  $E_{\text{ox}}^{1/2}$  verringert, während  $E_{\text{red}}^{1/2}$  nahezu unverändert bleibt<sup>[3]</sup>. Die Werte in Tabelle 1 zeigen, daß die elektronenziehenden  $\beta$ -Halogensubstituenten die LUMOs und in einem etwas geringeren Maße die HOMOs stabilisieren. Die negativen  $\Delta E_{\text{ox}}^{1/2}$ -Werte für  $2 \rightarrow 4$  und  $3 \rightarrow 5$  können dann mit der Annahme erklärt werden, daß die Absenkung der HOMO-Energie bei **4** und **5**, die wegen der zusätzlichen elektronenziehenden Halogenatomen zu erwarten ist, durch die Deformation in eine Sattelformkonformation mehr als ausgeglichen wird. Daß die Deformationen, die im festen Zustand nachgewiesen wurden, in Lösung beibehalten werden, wird durch die erheblich rotverschobenen Soret- und Q-Absorptionsbanden von **4** und **5** sowie durch die Verschiebungen der  $\nu_2$ -Markierungsbanden in den Resonanz-Raman-Spektren dieser Verbindungen bewiesen<sup>[9, 10]</sup>.

### Experimentelles

**1** wurde nach Literaturvorschrift hergestellt [5]. Einkristalle der Zusammensetzung  $1 \cdot 2 \text{ CHCl}_3$  wurden durch langsames Eindiffundieren von Hexan in eine Lösung des Porphyrins in Chloroform erhalten. Kristallstrukturdaten ( $-100^\circ\text{C}$ , dunkelblauer Kristall,  $0.30 \times 0.30 \times 0.22$  mm):  $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Cl}_6$ ,  $M = 1021.8$ , tetragonal, Raumgruppe  $I4_1/a$ ,  $a = 27.093(8)$ ,  $c = 14.876(6)$  Å,  $V = 10919.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.246$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418$  Å, 4269 Reflexe ( $3^\circ < \theta < 52^\circ$ ), empirische Absorptionskorrektur, 2337 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden für die Verfeinerung verwendet, 337 Parameter,  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.089$ , GOF = 1.45, Restelektronendichte  $0.21 \text{ e Å}^{-3}$ .

**2**: **1** (100 mg) wurde mit 5.4 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid in siedendem 1,1,2,2-Tetrachlorethan (30 mL) in 60 Stunden zu **2** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch zweimalige Säulenchromatographie an Kieselgel zuerst mit Toluol, dann mit Toluol/Hexan (1/1) gereinigt und durch langsame Zugabe von Methanol zu einer Lösung der Verbindung in Chloroform zur Kristallisation gebracht. Ausbeute: 59%. UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon[\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}]$ ) = 426 (231), 522 (19.5), 598.5 (6.8), 654.5 nm (8.0). – Einkristalle der Zusammensetzung  $2 \cdot 4 \text{ CHCl}_3$  wurden durch langsames Eindiffundieren von Methanol in eine Lösung des Porphyrins in Chloroform erhalten. Kristallstrukturdaten ( $-100^\circ\text{C}$ , purpurroter Kristall,  $0.15 \times 0.20 \times 0.32$  mm):  $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Cl}_{16}$ ,  $M = 1398.4$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.182(3)$ ,  $b = 12.078(3)$ ,  $c = 13.501(4)$  Å,  $\alpha = 74.57(2)$ ,  $\beta = 67.59(2)$ ,  $\gamma = 87.87(2)^\circ$ ,  $V = 1620.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.433$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$  Å, 4475 Reflexe ( $2^\circ < \theta < 23^\circ$ ), empirische Absorptionskorrektur, 1712 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden für die Verfeinerung verwendet, 266 Parameter,  $R = 0.093$ ,  $R_w = 0.116$ , GOF = 2.02, Restelektronendichte  $0.81 \text{ e Å}^{-3}$ .

**3** wurde nach einer Literaturvorschrift für Tetraarylporphyrine [6] hergestellt. UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon[\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}]$ ) = 430 (214), 525.5 (20.3), 604 (8.0), 660.5 nm (9.0). – Einkristalle der Zusammensetzung  $3 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$  wurden durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung des Porphyrins in Dichlormethan erhalten. Kristallstrukturdaten ( $-100^\circ\text{C}$ , schwarzer Kristall,  $0.13 \times 0.20 \times 0.38$  mm):  $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Br}_4\text{Cl}_4$ ,  $M = 1268.5$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.413(3)$ ,  $b = 17.856(5)$ ,  $c = 13.736(4)$  Å,  $\beta = 102.40(2)^\circ$ ,  $V = 2731.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.436$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$  Å, 5189 Reflexe ( $2^\circ < \theta < 25^\circ$ ), empirische Absorptionskorrektur, 3030 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden für die Verfeinerung verwendet, 319 Parameter,  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.075$ , GOF = 1.58, Restelektronendichte  $0.31 \text{ e Å}^{-3}$ .

**4**: Das Zinksalz von **1** (200 mg) wurde mit 70 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid in siedendem Tetrachlorethan (200 mL) in 17 Stunden zum Zinksalz des Octachlorporphyrins **4** umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel, mit Dichlormethan/Hexan (1/1) gereinigt. Der Zn-Komplex wurde durch Rühren in einer 10proz. Lösung von Trifluoressigsäure in Dichlormethan (v/v) in 23 Stunden demetalliert. Ausbeute: 34%. – Einkristalle der Zusammensetzung  $4 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  wurden durch langsames Eindiffundieren von Hexan in eine Lösung des Porphyrins in Dichlormethan/Methanol erhalten. Kristallstrukturdaten ( $-100^\circ\text{C}$ , schwarzer Kristall,  $0.15 \times 0.25 \times 0.40$  mm):  $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{O}_2$ ,  $M =$

1122.7, tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/c$ ,  $a = 15.011(4)$ ,  $c = 13.289(3)$  Å,  $V = 2994.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.206$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$  Å, 4851 Reflexe ( $2^\circ < \theta < 29^\circ$ ), empirische Absorptionskorrektur, 1257 Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  wurden für die Verfeinerung verwendet, 172 Parameter,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.058$ , GOF = 1.12, Restelektronendichte  $0.43 \text{ e Å}^{-3}$ .

Eingegangen am 26. August 1993 [Z 6317]

- [1] R. H. Felton in *The Porphyrins*, Vol. 5 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, S. 53.
- [2] K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566.
- [3] K. M. Barkigia, M. W. Renner, L. R. Furenliid, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3627.
- [4] A. Giraudeau, H. I. Callot, M. Gross, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 201.
- [5] M. Kihn-Botulinski, B. Meunier, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 209.
- [6] M. J. Crossley, P. L. Burn, S. S. Chew, F. B. Cuttance, I. A. Newsom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1564.
- [7] D. Mandon, P. Ochsenbein, J. Fischer, R. Weiss, K. Jayaraj, R. N. Austin, A. Gold, P. S. White, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2044.
- [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57734 angefordert werden.
- [9] UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): **4**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon[\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}]$ ) = 453.5 (211), 548.5 (17), 592.5 (11), 702.5 nm (8); **5**:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon[\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}]$ ) = 463 (177), 559 (14), 606 (9), 717 nm (7).
- [10] Resonanz-Raman-Spektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Anregung mit  $\lambda = 4067$  Å, auf Polarisationsstudien beruhend): **4**:  $\nu_2 = 1537 \text{ cm}^{-1}$ ; **5**:  $\nu_2 = 1513 \text{ cm}^{-1}$ .

## In anorganischen Festkörpern stabilisierte kleine Moleküle: NbI<sub>5</sub>-Monomere in der neuartigen Schichtverbindung Nb<sub>7</sub>S<sub>2</sub>I<sub>19</sub>\*\*

Gordon J. Miller\* und Jianhua Lin

Mit vielen Arten ausgedehnter anorganischer Festkörper können kleine Moleküle, die weder im gasförmigen Zustand noch in Lösung thermodynamisch stabil sind, stabilisiert und auch „gelöst“ werden. Diese Festkörper können auch als Matrizen (heterogene Katalysatoren) für Reaktionen dienen, die ohne Matrix aus kinetischen Gründen nicht möglich sind. Solche Anwendungen von Zeolithen und Tonen, nur zwei Beispiele für viele interessante Materialien, beruhen auf deren Struktur, d. h. den weiten Kanälen oder den „offenen“ Schichten, in die molekulare Einheiten inseriert werden können<sup>[1]</sup>. Wir untersuchen zur Zeit den möglichen Einsatz von Clusterverbindungen früher Übergangsmetalle<sup>[2, 3]</sup>, insbesondere von ternären Niob- und Tantalchalogenidhalogeniden, für solche Fragestellungen.

Wenn kleine Moleküle in einen als Wirt fungierenden Festkörper eingeführt werden, verändert sich die Struktur und insbesondere die Topologie des Wirts häufig nicht (von Änderungen der Gitterparameter abgesehen), oder es findet eine geringfügige displazive Phasenumwandlung statt. Selten beobachtet man stärkere topologische Veränderungen im Festkörper, obwohl sich die Teilstrukturen des ausgedehnten Gerüsts und des eingelagerten Moleküls sicher beeinflussen. Wir haben in Nb<sub>7</sub>S<sub>2</sub>I<sub>19</sub>,

[\*] Prof. G. J. Miller, Dr. J. Lin  
Department of Chemistry, Iowa State University  
Ames, IA 50011 (USA)  
Telefax: Int. + 515/294-0105

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Chemical Sciences Division des Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy (W-7405-Eng-82), sowie den von der American Chemical Society verwalteten Donors of the Petroleum Research Fund gefördert. Wir danken Dr. L. Miller, Ames, für die Messungen des spezifischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität sowie Prof. Dr. U. Müller für Anregungen.