

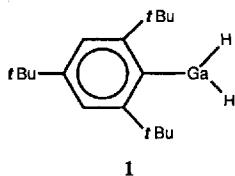
- 2, 667; C. Breutel, H. Landert, A. Schnyder, F. Spindler, A. Togni, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4026; C. Breutel, A. Schnyder, A. Togni, *Chimia* **1993**, *47*, 283; b) (N/P), (N/N): P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566; J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523; c) (N/N): A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 683; V. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143; H. Kubota, M. Nakajima, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8135; d) (N/S): C. G. Frost, J. M. J. Williams, *ibid.* **1993**, *34*, 1785; G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *ibid.* **1993**, *34*, 7793; e) Übersichten: C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089; O. Reiser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 547; A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339.
- [3] H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, A. Wilde, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 234; A. Wilde, A. R. Otte, H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 615; C. Carfagna, R. Galarini, K. Linn, J. A. Lopez, C. Mealli, A. Musco, *Organometallics* **1993**, *12*, 3019; C. Carfagna, L. Mariani, A. Musco, G. Salles, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3924; L. S. Hegedus, W. H. Darlington, C. E. Russel, *ibid.* **1980**, *45*, 5193.
- [4] Die Stereochemie wurde aufgeklärt durch differenzierende NOE-Spektroskopie.
- [5] Übersichten: S. F. Martin, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 419; K. Fuji, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2037.

Basenfreie monomere Organogalliumhydride**

Alan H. Cowley*, Francois P. Gabbaï, Harold S. Isom, Carl J. Carrano und Marcus R. Bond

Über neutrale Galliummono- und -dihydride ist wenig bekannt^[1]. Die Dimere $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2]_2$ ^[2], $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ ^[3], $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-NMe}_2)_2]_2$ ^[4] sowie $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2]_2$ ^[5] und das Monomer $[\text{HGa}(\text{BH}_4)_2]$ mit einem fünffach koordinierten Galliumatom^[6, 7] sind die einzigen strukturell charakterisierten Verbindungen dieses Typs. Kürzlich konnten die dreifach koordinierten Monomere GaHCl_2 und GaH_2Cl in Argon-Matrizes nachgewiesen werden^[8]; dies ließ darauf schließen, daß beim Einsatz von genügend sperrigen Substituenten monomere Organogalliumhydride isolierbar sein könnten.

Bei der Reaktion von $[\text{Ga}(\text{Ar})\text{Cl}_2]_2$ ^[9] ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit LiGaH_4 in Et_2O bei -78°C entsteht die farblose, kristalline Verbindung **1** in 73% Ausbeute. Der intensivste Peak bei m/z 315 im CI-Massenspektrum von **1** ist in Übereinstimmung mit dem hochauflösenden Massenspektrum $[\text{Ga}(\text{Ar})\text{H}]^+$ zuzuordnen^[10]. Daß eine terminale GaH_2 -Einheit im neutralen Molekül vorhanden ist, zeigen die Infrarot-Banden im Bereich von terminalen Ga-H-Streckschwingungen ($\nu_s = 1908\text{ cm}^{-1}$ (sh), $\nu_{\text{as}} = 1887\text{ cm}^{-1}$) sowie die relativen Intensitäten der Resonanzsignale der GaH_2 -Einheit und die des Arylsubstituenten im ^1H -NMR-Spektrum^[10]. Darüber hinaus deutet die entschirmte



1

[*] Prof. A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, H. S. Isom
Department of Chemistry & Biochemistry
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-6822

Prof. C. J. Carrano, Dr. M. R. Bond
Department of Chemistry
Southwest Texas State University
San Marcos, TX 78666 (USA)
Telefax: Int. + 512/245-2374

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

Lage des GaH_2 -Signals ($\delta = 6.41$) auf ein basenfreies Produkt hin, da zum Beispiel Amin-Gallan-Addukte Hydrid-Resonanzsignale im Bereich $\delta = 4.5\text{--}5.0$ aufweisen^[11]. Die monomere Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt^[12]. Die Moleküle von **1** (Abb. 1) sind auf einer kristallogra-

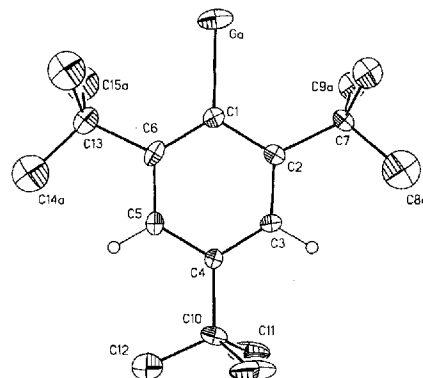
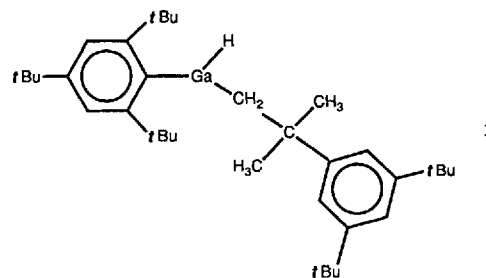


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die $t\text{Bu}$ -Gruppen an C(2) und C(6) sind fehlgeordnet und nur die Methylgruppen mit den höchsten Besetzungsparametern dargestellt. Die Wasserstoffatome am Galliumatom wurden nicht lokalisiert. Ausgewählte Abstände [Å]: Ga-C(1) 1.942(7), Ga \cdots C(8) und Ga \cdots C(14) 2.56(2).

phischen Spiegelebene angeordnet, die sich bei $y = \frac{1}{4}$ in der Raumgruppe $P2_1/m$ befindet; auffallend kurze intermolekulare Abstände treten nicht auf. Die an das C(2)- und C(6)-Atom gebundenen $t\text{Bu}$ -Gruppen sind bezüglich einer 180°C -Drehung um die C(2)-C(7)- bzw. C(6)-C(13)-Bindung fehlgeordnet. Aufgrund dieser Fehlordnung und der schwachen Streuung war es nicht möglich, die am Galliumatom gebundenen Wasserstoffatome in der Fourier-Differenzdichte-Karte zu lokalisieren. Die Ga-C-Bindungen in **1** (1.942(7) Å) sind nahezu gleich lang wie die in $[\text{Ga}(\text{Ar})\text{Cl}_2]_2$ ^[9]; die Abstände Ga \cdots C(8) und Ga \cdots C(14) sind kurz (2.56(2) Å). Verbindung **1** kann bei 80°C (10^{-2} Torr) unzersetzt sublimiert werden; Lösungen von **1** in Benzol werden beim Bestrahen ($\lambda = 254\text{ nm}$) rasch photolysiert, wobei Ga^0 , H_2 und $1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$ entstehen.

Das erwartete Produkt der Umsetzung von $[\text{Ga}(\text{Ar})_2\text{Cl}]_2$ ^[13] mit LiGaH_4 in Et_2O bei -78° war das Monohydrid $[\text{Ga}(\text{Ar})_2\text{H}]$. Wenngleich im CI-Massenspektrum Peaks für $[\text{Ga}(\text{Ar})_2\text{H}]^+$ und $[\text{Ga}(\text{Ar})_2]^+$ sowie im IR-Spektrum Banden für eine terminale Ga-H-Einheit auftreten, ist das Resonanzsignalmuster im ^1H -NMR-Spektrum von **2** im Bereich der aro-



2

matischen und $t\text{Bu}$ -Protonen beträchtlich komplexer als erwartet^[10]. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß das farblose, kristalline Produkt tatsächlich ein Isomer der Zielverbindung ist (Abb. 2)^[12].

Das Hydrid **2** liegt im festen Zustand monomer vor; ungewöhnliche intermolekulare Wechselwirkungen treten nicht auf. Das an das Galliumatom gebundene Wasserstoffatom konnte in der letzten Fourier-Differenzdichte-Karte lokalisiert werden, und obwohl die metrischen Parameter nicht sehr genau sind, ist das Galliumatom eindeutig trigonal-planar umgeben. Für eine terminale Ga-H-Bindung an einem dreifach koordinierten Galliumatom lagen bisher keine experimentellen Werte vor. Die Ga-H-Bindungslänge in **2** (1.43(10) Å) könnte man mit denen durch Elektronenbeugung in der Gasphase^[2–6] ermittelten von vier- und fünffach koordinierten Verbindungen (1.487, 1.586 Å) und mit dem für GaHCl₂ mit ab-initio-Methoden berechneten Wert von 1.527 Å^[8] vergleichen. Die Ga-C(Ar)-Bindung in **2** ist

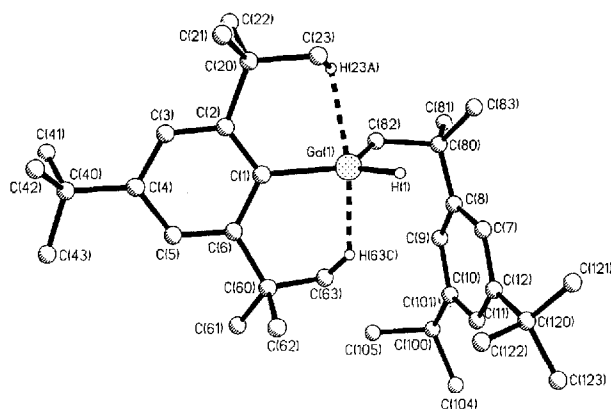
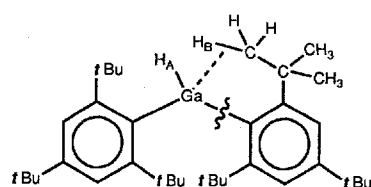


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer H(1), H(23a) und H(36C) sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die *t*Bu-Gruppen an C(4) und C(10) sind fehlgeordnet. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ga(1)–C(1) 1.983(17), Ga(1)–C(82) 1.972(17), Ga(1)–H(1) 1.43(10), C(80)–C(82) 1.551(23) Ga(1)···H(23A) 2.28(2), Ga(1)···H(63C) 2.03(2); C(1)–Ga(1)–C(82) 120.2(6), C(1)–Ga(1) 131(5), C(82)–Ga(1)–H(1) 108(5), Ga(1)–C(82)–C(80) 119.2(11), H(23A)–Ga(1)–H(63C) 168.4(7).

mit 1.983(17) Å ein wenig länger als die in **1** (1.942(7) Å), was offensichtlich auf die größere sterische Hinderung in **2** zurückzuführen ist. Strukturell interessant sind die kurzen Abstände zwischen dem Galliumatom und je einem Wasserstoffatom der beiden *ortho-t*Bu-Gruppen (Abb. 2). Der Ga(1)···H(63C)-Abstand ist mit 2.03(2) Å kürzer als der Ga(1)···H(23A)-Abstand (2.28(2) Å), und die errechnete Position von H(63C) ergibt, daß dieses Atom direkt auf das Galliumzentrum gerichtet ist. Das in der letzten Fourier-Differenzdichte-Karte lokalisierte H(23A)-Atom ist dagegen so positioniert, daß der Mittelpunkt der C(23)–H(23A)-Bindung sich nahe an der quasi-dreizähligen Achse des Galliumatoms befindet, d. h. eine agostische Wechselwirkung nahelegt. Solche Wechselwirkungen könnten tatsächlich die Isomerisierung von [Ga(Ar)₂H], dessen zwei Arylreste über die *ipso*-C-Atome an das Galliumatom gebunden sind, zu **2** erklären. Wie in Schema 1 gezeigt, könnte eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Galliumatom und einer C–H-Bindung von einer der *ortho-t*Bu-Gruppen (C–H_B) zu einem



Schema 1. Postulierter Umlagerungsmechanismus für die Isomerisierung zu **2**.

Transfer des H_B-Atoms auf das Galliumatom sowie zur Bildung einer neuen Ga–C-Bindung unter gleichzeitiger Spaltung einer Ga–C(*ipso*)-Bindung und einer 1,2-Übertragung von H_A auf den Arylring erfolgen.

Meller et al.^[13] haben berichtet, daß sich [Ga(Ar)₂Cl] beim Erhitzen auf 140–160 °C im Hochvakuum in [Ga(CH₂CMe₂C₆H₃{3,5-*t*Bu₂})(Ar)(Cl)] und ein Benzo[*b*]gallolan umwandelt. Vermutlich weist diese Reaktion einen anderen Mechanismus auf, da wir nicht die Bildung eines Gallolans beobachten. Darüber hinaus isomerisiert [Ga(Ar)₂H] zu **2** bei deutlich milderen Bedingungen (Normaldruck und eine Temperatur von maximal 25 °C).

Versuche, die analogen Indiumhydride herzustellen, verliefen bisher erfolglos. Beispielsweise bildet sich aus dem neuen monomeren Indiumchlorid [In(Ar)₂Cl] **3** und LiGaH₄ in Et₂O bei –78 °C durch Arylabsplattung und Transmetallierung **1**.

Experimentelles

1: 8 mmol LiGaH₄ in 20 mL Et₂O wurden bei –78 °C zu einer Lösung von [Ga(Ar)₂Cl] **8** (0.39 g, 1.0 mmol) in 3 mL Et₂O gegeben. Man ließ langsam auf 25 °C erwärmen; die entstandene Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der weiße Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert. Nach 3 h Rühren wurde diese Lösung filtriert und das Volumen dieses Filtrats auf 3 mL eingeeengt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden durch Abkühlung der gesättigten Lösung auf –20 °C erhalten. Ausbeute: 73% (0.23 g, Schmp. 134 °C).

Verbindung **2** wurde auf ähnliche Weise hergestellt. Ausbeute: 42%, Schmp. 180 °C (Zers.).

3: Eine Aufschlämmung von InCl₃ (1.11 g, 5.0 mmol) in 50 mL Hexan wurde zu einer Suspension von ArLi (2.52 g, 10 mmol) in 200 mL Hexan hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der weiße Rückstand dreimal mit 20 mL Pentan gewaschen. Die Pentan-Extrakte wurden über Kieselgur filtriert und das Volumen des Filtrats auf die Hälfte eingeeengt. Nachdem diese Lösung mehrere Tage bei –20 °C aufbewahrt wurde, bildeten sich kleine, farblose Kristalle von **3** (Schmp.) 170 °C. Ausbeute: 18% (0.58 g).

Eingegangen am 20. Januar 1994 [Z 6636]

- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil 1, Organogalliumverbindungen, Teil 1*, Springer, Berlin, 1987.
- [2] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 805.
- [3] M. J. Goode, A. J. Downs, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 768.
- [4] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 807.
- [5] C. R. Pulham, P. T. Brain, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 177.
- [6] M. T. Barlow, C. J. Dain, A. J. Downs, G. S. Laurensen, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 597.
- [7] Interessante Polycyclen mit Galliumhydrid-Einheiten: M. J. Henderson, C. H. Kennard, C. L. Raston, G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1203; J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4868.
- [8] R. Köppe, M. Tacke, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 35; R. Köppe, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3393.
- [9] S. Schulz, S. Pusch, E. Pohl, S. Diekhus, R. Herbst-Irmer, A. Meller, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3343; M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. Rasika Dias, K. Ruhlandt-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehrschulte, *Organometallics* **1993**, 12, 1086.
- [10] ¹H-NMR (300.15 MHz, C₆D₆, 295 K, TMS): **1**: δ = 1.29 (s, 18 H, *o-t*Bu), 1.35 (s, 9 H, *p-t*Bu), 6.41 (br, 2 H, GaH₂), 7.40 (s, 2 H, H-Aryl); **2**: δ = 1.46 (br, 2 H, CH₂), 1.70 (s, 6 H, 2 CH₃), 6.62 (br, 1 H, GaH); 3,5-*t*Bu₂C₆H₃: 1.23 (s, 18 H, *m-t*Bu), 7.40 (t, 1 H, *p-H*-Aryl, *J* = 1.8 Hz), 7.57 (d, 2 H, *o-H*-Aryl, *J* = 1.8 Hz), 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂: 1.34 (s, 9 H, *p-t*Bu), 1.38 (s, 18 H, *o-t*Bu), 7.42 (s, 2 H, H-Aryl); **3**: δ = 1.31 (s, 9 H, *p-t*Bu), 1.58 (s, 18 H, *o-t*Bu), 7.62 (s, 2 H, H-Aryl); IR (KBr): **1**: ν̄[cm^{−1}] = 2961 s, 2905 m, 2867 m, 2818 w sh, 1908 m sh, 1877 s, 1584 s, 1540 m, 1530 w, 1476 m, 1461 m, 1392 s, 1361 s, 1255 m, 1217 m, 1202 w, 1190 w, 1145 m, 1106 s br, 992 w sh, 965 m, 811 m, 767 m; **2**: ν̄[cm^{−1}] = 2963 s, 2905 m, 2867 m, 1843 m, 1596 m, 1477 m, 1460 w, 1393 w, 1362 m, 1261 s, 1245 w sh, 1202 w br, 1099 s, 1023 s, 899 w, 872 m, 802 s, 725 w sh, 714 m br; **3**: ν̄[cm^{−1}] = 2966 s, 2901 m br, 2875 s, 1786 w, 1769 w, 1596 w, 1539 w, 1486 w sh, 1462 s, 1404 s, 1365 s, 1271 m sh, 1258 s, 1210 m, 1128 m, 1101 s, 1022 m br, 930 w, 906 m, 881 s, 811 s, 745 m; MS (Cl, CH₄): **1**: *m/z*: 315 (M⁺ – H, 100%); HR-MS: ber. (C₁₈H₃₀⁶⁹Ga) 315.1603, gef. 315.1590; **2**: *m/z*: 559 (M⁺ – H, 100%), 315 (M⁺ – *t*Bu₃C₆H₂, 47%); HR-MS: ber. (C₃₆H₅₈⁶⁹Ga) 559.3794, gef. 559.3778; **3**: *m/z*: 676 (M⁺ + Cl), 605 (M⁺ – Cl), 395 (M⁺ – Ar); HR-MS: ber. (C₃₆H₅₈InCl₂) 675.2954 (M⁺ + Cl) gef. 675.2945. Die Kristallstruktur von **3** wird an anderer Stelle veröffentlicht.

- [11] C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1829.
- [12] Kristallstrukturdaten für **1**, $C_{13}H_{31}Ga$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, $Z = 2$, $a = 9.927(1)$, $b = 9.694(2)$, $c = 10.273(1)\text{\AA}$, $\beta = 112.58(1)^\circ$, $V = 912.9(3)\text{\AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15\text{ g cm}^{-3}$, $M_{\text{ox.}} = 0.71073\text{\AA}$, $\mu = 1.489\text{ mm}^{-1}$. Bei 173 K wurden auf einem Nicolet-P3-Diffraktometer 1711 unabhängige Reflexe (ω -Scan-Technik, $4.0 < 2\theta < 50.0^\circ$) aufgenommen. 907 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$ wurden zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet; $R = 0.095$. Die *ortho*-ständigen *t*Bu-Gruppen sind fehlgeordnet. Die Besetzungsparameter für C(8) und C(9) betragen 69(1)%; die für C(14) und C(15) betragen 55(1)%. Die an das Ga-Atom gebundenen H-Atome konnten nicht lokalisiert werden und wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt; die anderen Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen berechnet (C-H-Bindung 0.96\AA). Kristallstrukturdaten für **2**, $C_{36}H_{59}Ga$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 9.355(2)$, $b = 27.930(6)$, $c = 14.110(3)\text{\AA}$, $\beta = 107.14(3)^\circ$, $V = 3523.0(1)\text{\AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.059\text{ g cm}^{-3}$, $M_{\text{ox.}} = 0.71073\text{\AA}$, $\mu = 0.801\text{ mm}^{-1}$. Bei 298 K wurden auf einem Siemens-R3 m/V-Diffraktometer 4485 (2θ -Scan-Technik, $3.5 < 2\theta < 45.0^\circ$) aufgenommen. 1567 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$ wurden zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet; $R = 0.0813$. Zwei der *t*Bu-Gruppen sind fehlgeordnet. Die Besetzungsparameter betragen 71(3)% für C(41), C(42) und C(43); die für C(101), C(104) und C(105) betragen 47(2)%. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58075 angefordert werden.
- [13] A. Meller, S. Pusch, E. Pohl, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2255.

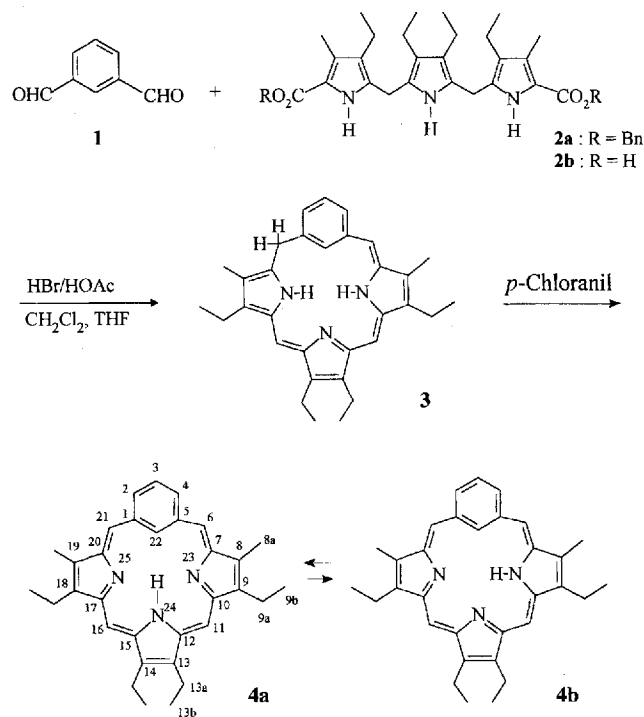
Benziporphyrin, ein Benzol enthaltendes, nicht aromatisches Porphyrinanalogon

Kurt Berlin und Eberhard Breitmaier*

Eine reizvolle Variante, das Grundgerüst des Porphyrins für die vielfältigsten Anwendungen^[1] zu modifizieren, ist der Ersatz des Pyrrolrings durch andere Fünfring-Heteroarene wie Furan und Thiophen^[2] sowie durch Pyridin^[3,4] oder Benzol. Im Falle der 1,3-disubstituierten Sechsringe ist die 18π -Elektronen-Aromatizität des Makrocyclus nur zu Lasten des 6π -aromatischen Systems möglich. Demnach stellt sich die Frage, welcher der beiden Ringe die Konkurrenz um die Aromatizität gewinnt. Kürzlich gelang uns die Synthese eines modifizierten Porphyrinogens, in dem ein Pyrrol- durch einen Pyridinring ersetzt ist^[4]. Die maximal ungesättigte, dem Porphyrin entsprechende Verbindung, ein 18π -aromatisches Tautomer, konnten wir jedoch nicht erhalten. Die Oxidation des Pyriporphyrinogens^[4] führt zum Keton.

Wir berichten hier über den ersten Benzol enthaltenden, dem Porphyrin entsprechenden Makrocyclus, der im Gegensatz zu den Pyriporphyrinen^[4] einfach durch Oxidation seines Porphyrinogens **3** erhältlich ist. Der Isophthalaldehyd **1** wird mit der in situ decarboxylierten Tripyrrandicarbonsäure **2b**^[5] in Dichlormethan/THF mit 33proz. HBr in Eisessig als Katalysator zum Makrocyclus kondensiert, der ebenfalls in situ mit *p*-Chloranil zu **4** oxidiert wird. In Analogie zu Pyriporphyrin schlagen wir für das unsubstituierte Grundgerüst die Bezeichnung Benziporphin und die in **4a** angegebene Bezifferung vor.

Die spektroskopischen Daten der Verbindung ergeben keinerlei Hinweise darauf, daß eine 18π -Aromatizität und damit das cyclisch durchkonjugierte Tautomer vorliegen könnte. So fehlt im UV-Spektrum die für Porphyrine charakteristische Soret-Bande (420 nm , $\lg \epsilon > 4$), und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfahren die Pyrrol-NH-Protonen ($\delta = 8.90$) und das innere benzoide Proton ($\delta = 7.88$) nicht die typische Abschirmung der inneren Protonen eines [18]Annulens. Demnach liegen die Tautomere



4a/b (4:1 in CDCl₃) mit intaktem benzoiden Aren vor. Das aromatische 18π -Elektronen-Tautomer tritt also selbst dann nicht auf, wenn nur ein 6π -Aren dem [18]Annulen geopfert werden muß. Damit zeigt **4** als Prototyp von Makrocyclen, in denen benzoide Ringe die Pyrrolringe des Porphyrins sukzessive ersetzen, daß Porphyrin-Analoga mit mehr als einem 6π -Aren^[6] auf keinen Fall [18]Annulene sein können.

Die Darstellung von **4** klärt auch das überraschende Verhalten des "Pyriporphyrinogens"^[4] gegenüber Oxidationsmitteln als Folge von Nebenreaktionen der reaktiven α -Alkylgruppe des Pyridinrings und nicht als Konsequenz der unerreichbaren 18π -Aromatizität.

Experimentelles

Der Tripyrrandibenzylester **2a** (635 mg, 1 mmol) wird in 80 mL wasserfreiem THF gelöst und mit 200 mg Palladiumkohle (10% Pd) und 0.1 mL Triethylamin versetzt. Es wird 3 h bei Normaldruck hydriert, der Katalysator wird abgesaugt und das Filtrat von **2b** zu einer Lösung von Isophthalaldehyd **1** (134 mg, 1 mmol) in 800 mL Dichlormethan zugegeben. Anschließend wird 15 min Argon eingeleitet und dann mit 1.8 mL einer Lösung von HBr in Eisessig (33%) versetzt. Nach 4 h Rühren unter Ausschluß von Licht werden 750 mg *p*-Chloranil zugesetzt. 15 min später wird mit 2.5 mL Triethylamin neutralisiert und dann ca. 15 h stehengelassen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch unter Argon an neutralem Aluminiumoxid aufgearbeitet: Laufmittel: a) Essigester/Cyclohexan 2:3, b) Dichlormethan/Petrolether (Siedebereich $40-60^\circ\text{C}$) 1:2, $R_f = 0.21$. Aus der dunkelgrünen Fraktion werden 27 mg (58.6 μmol , 5.9%) schwarzblaue Kristalle erhalten. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **4**: Schmp. $135-138^\circ\text{C}$ (Zers.); MS (70 eV): m/z (%): 463.2985 (53), ber. 463.2988 [$M^+ + 2\text{H}$], 462.3 (48) [$M^+ + \text{H}$], 461.2841 (100), ber. 461.2831 [M^+]; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.27, 1.36$ (2 t, 12H; 9 b-H/13 b-H), 2.34, 2.42 (2 s, 6H (1:4); 8 a-H), 2.77, 2.85 (2 q, 8H; 9 a-H 13 a-H), 6.57 (s, 2H; 11-H), 7.25, 7.28 (s, 2H (1:4); 6-H), 7.74 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2\text{ Hz}$, 1H; 3-H), 7.88 (m br, 1H; 22-H), 7.98 (d, 2H; 2-H), 8.90 (s br, 1H; NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃, Daten von **4a**): $\delta = 10.3$ (C-8a), 15.3, 16.0 (C-9b/C-13 b), 18.0, 18.4 (C-9a/C-13a), 92.9 (C-11), 122.4 (C-6), 124.8 (C-22), 128.7 (C-3), 133.9 (C-12), 137.2 (C-2), 140.4 (C-13), 141.0 (C-9), 141.2 (C-8), 147.7 (C-1), 156.9 (C-7), 168.8 (C-10); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 243 nm (4.19), 315 (4.39), 381 (4.49), 610 (3.49), 632 (3.50), 716 (3.24); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3309, 3040, 2960, 2928, 2865, 1618, 1587, 1572, 1434, 1101, 809, 687\text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 9. Februar 1994 [Z 6681]

[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. K. Berlin
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. +228/73-5683

[1] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177-273, zit. Lit.

[2] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1971**, *21*, 3681-3690.