

- [11] C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1829.
 [12] Kristallstrukturdaten für **1**, $C_{12}H_{31}Ga$, monoklin, Raumgruppe $P2/m$, $Z = 2$, $a = 9.927(1)$ Å, $b = 9.694(2)$ Å, $c = 10.273(1)$ Å, $\beta = 112.58(1)$ °, $V = 912.9(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$ g cm⁻³, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 1.489$ mm⁻¹. Bei 173 K wurden auf einem Nicolet-P3-Diffraktometer 1711 unabhängige Reflexe (ω -Scan-Technik, $4.0 < 2\theta < 50.0$ °) 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 Å). Kristallstrukturdaten für **2**, $C_{36}H_{59}Ga$, monoklin, Raumgruppe $P2_{1}/n$, $Z = 4$, $a = 9.355(2)$ Å, $b = 27.930(6)$ Å, $c = 14.110(3)$ Å, $\beta = 107.14(3)$ °, $V = 3523.0(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.059$ g cm⁻³, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.801$ mm⁻¹. Bei 298 K wurden auf einem Siemens-R3 m/V-Diffraktometer 4485 (2θ-θ-Scan-Technik, $3.5 < 2\theta < 45.0$ °) 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.

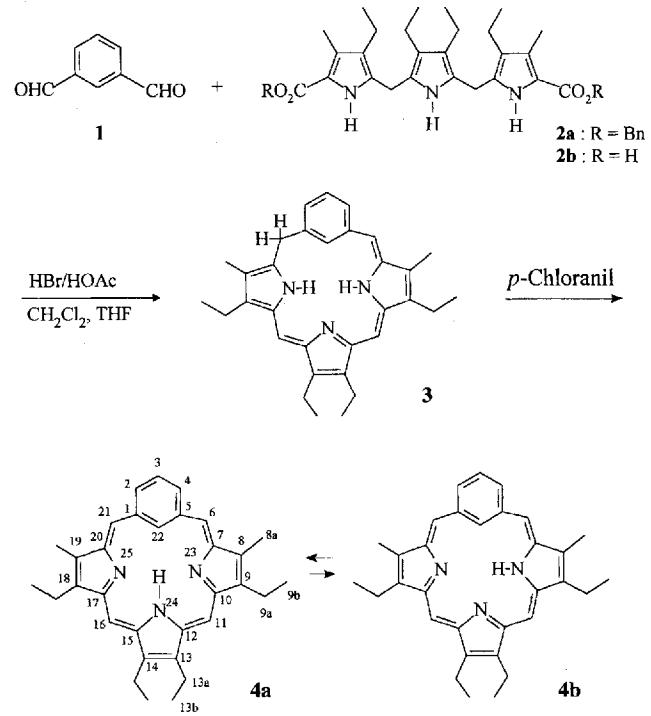
Benziporphyrin, ein Benzol enthaltendes, nicht aromatisches Porphyrinanalogen

Kurt Berlin und Eberhard Breitmaier*

Eine reizvolle Variante, das Grundgerüst des Porphyrins für die vielfältigsten Anwendungen^[11] zu modifizieren, ist der Ersatz des Pyrrolrings durch andere Fünfring-Heteroarene wie Furan und Thiophen^[22] sowie durch Pyridin^[3, 4] oder Benzol. Im Falle der 1,3-disubstituierten Sechsringe ist die 18π-Elektronen-Aromatizität des Makrocycles 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^[4a]. Die maximal ungesättigte, dem Porphyrin entsprechende Verbindung, ein 18π-aromatisches Tautomer, konnten wir jedoch nicht erhalten. Die Oxidation des Pyriporphyrinogens^[4a] führt zum Keton.

Wir berichten hier über den ersten Benzol enthaltenden, dem Porphyrin entsprechenden Makrocycles, der im Gegensatz zu den Pyriporphyrinen^[4a] 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 Makrocycles kondensiert, der ebenfalls in situ mit *p*-Chloranil zu **4** oxidiert wird. In Analogie zu Pyriporphin schlagen wir für das unsubstituierte Grundgerüst die Bezeichnung Benziporphrin und die in **4a** angegebene Bezeichnung vor.

Die spektroskopischen Daten der Verbindung ergeben keinerlei Hinweise darauf, daß eine 18-π-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 ¹H-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 CDCl_3) 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"^[4a] 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 zugetropft. Anschließend wird 15 min Argon eingeleitet und dann mit 1.8 mL einer Lösung von HBr in Eisessig (33%) versetzt. Nach 4 h Röhren 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 stehen gelassen. 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 °C) 1:2, $R_f = 0.21$. Aus der dunkelgrünen Fraktion werden 27 mg (58.6 μ mol, 5.9%) schwarzaublaue Kristalle erhalten. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **4**: Schmp. 135–138 °C (Zers.); MS (70 eV): m/z : 463.2985 (53), ber. 463.2988 [$M^+ + 2H$], 462.3 (48) [$M^+ + H$], 461.2841 (100), ber. 461.2831 [M^+]; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27, 1.36$ (2t, 12H; 9b-H/13b-H), 2.34, 2.42 (2s, 6H (1:4); 8a-H), 2.77, 2.85 (2q, 8H; 9a-H/13a-H), 6.57 (s, 2H; 11-H), 7.25, 7.28 (s, 2H (1:4); 6-H), 7.74 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$ Hz, 1H; 3-H), 7.88 (m br, 1H; 22-H), 7.98 (d, 2H; 2-H), 8.90 (s br, 1H; NH); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3 , Daten von **4a**): $\delta = 10.3$ (C-8a), 15.3, 16.0 (C-9b/C-13b), 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 (CH_2Cl_2): 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): $\bar{\nu} = 3309, 3040, 2960, 2928, 2865, 1618, 1587, 1572, 1434, 1101, 809, 687$ cm⁻¹.

Eingegangen am 9. Februar 1994 [Z 6681]

- [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.

* 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

- [3] D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7025–7026.
 [4] K. Berlin, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1994**, *3*, 229–230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 219–220, zit. Lit.
 [5] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4394–4397.
 [6] G. R. Newkome, Y. J. Joo, D. W. Evans, S. Pappalardo, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 786–790, zit. Lit.

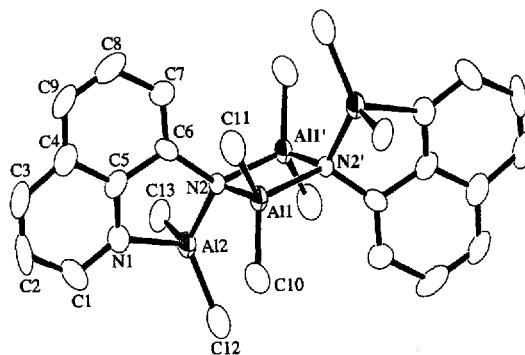
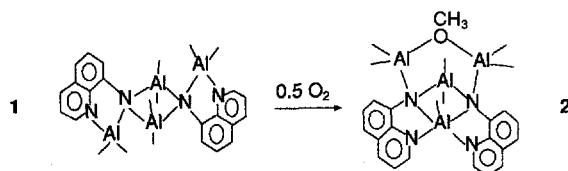


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **1** mit Atomnumerierung (thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1-N2 1.992(7), Al1-N2' 1.941(6), Al1-C10 1.97(1), Al1-C11 1.969(9), Al2-N1 1.993(6), Al2-N2 1.930(7), Al2-C12 1.946(9), Al2-C13 1.98(1); N2-Al1-N2' 89.7(2), C10-Al1-C11 109.3(4), N1-Al2-N2 85.6(3), C12-Al2-C13 117.5(4), C6-N2-Al2 103.8(4), Al1-N2-Al1' 90.3(3).

Strukturänderung beim Organoaluminiumkomplex $[\text{Al}_4(\mu_3\text{-8-chinolylimido})_2(\text{CH}_3)_8]$ durch Oxidation mit Sauerstoff zu $[\text{Al}_4(\mu_3\text{-8-chinolylimido})_2(\text{CH}_3)_7(\mu\text{-OCH}_3)]^{**}$

Steven J. Trepanier und Suning Wang*

Organoaluminiumamido- und -imidokomplexe haben wegen ihrer Struktur- und Bindungsvielfalt und ihres möglichen Einsatzes in Werkstoffen viel Aufmerksamkeit erregt^[1–3]. Die meisten bisherigen Untersuchungen galten der Synthese sowie den Strukturen und thermischen Eigenschaften von Alkylaluminiumverbindungen mit einzähnigen Amido- oder Imidoliganden, doch wurden auch einige Alkylaluminiumkomplexe mit zweizähnigen Amidoliganden beschrieben^[2–4]. Während die Reaktivität von Trialkylaluminiumverbindungen – vor allem wegen ihrer industriellen Anwendungen – bereits eingehend untersucht wurde^[5], ist bisher nur wenig über die Reaktivität von Alkylaluminiumamido- oder -imidokomplexen bekannt. Wir beschreiben nun die Synthese und die Strukturen zweier neuartiger vierkerniger Alkylaluminiumkomplexe mit 8-Chinolylimidoliganden, **1** und **2**, und ihre ungewöhnliche Reaktivität gegenüber Sauerstoff.



Die in Toluol bei 23 °C durchgeführte Umsetzung von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit 8-Chinolylamin im Verhältnis 2:1 ergab die farblose Verbindung **1** in hoher Ausbeute, die durch $^1\text{H-NMR}$ - und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6] vollständig charakterisiert wurde (Abb. 1). Die Struktur von **1** weist ein Inversionszentrum auf. Das Imidostickstoffatom N2 ist tetraedrisch umgeben und verbrückt drei Aluminiumatome mit annähernd gleichen Al-N2-Abständen. Auch der Abstand Al2-N1 liegt im gleichen Bereich. An jedes Aluminiumatom sind außerdem zwei Methylgruppen gebunden, was zu einer tetraedrischen Al-Umgebung führt. Der Al1-Al1'-Abstand ähnelt mit 2.788(5) Å den Abständen in zweikernigen Aluminiumamidokomplexen^[1–3]. Hat Verbindung **1** auch in Lösung diese Struktur, so müssen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Methyldsignale auftreten. Die Tatsache, daß das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** bei 298 K nur zwei Methyldsignale mit annähernd gleicher Intensität enthält, läßt daher darauf

schließen, daß **1** in Lösung C_{2h} -Symmetrie hat, wobei die beiden Chinolinringe in der Spiegelebene liegen.

Reaktionen zwischen Trialkylaluminiumverbindungen und primären Aminen ergeben in der Regel Amidokomplexe^[1–4]. Vierkernige Aluminiumkomplexe mit einzähnigen Imidoliganden und Cubanstruktur wurden typischerweise durch Erhitzen der entsprechenden zweikernigen Amidokomplexe erhalten^[2c, 3b]. Im Gegensatz dazu entstand **1** leicht und direkt aus $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und 8-Chinolylamin bei 23 °C. Möglicherweise begünstigt die Pyridylgruppe diese Reaktion, denn einzähnige primäre aromatische Amine wie 8-Naphthylamin bilden mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ nur zweikernige Aluminiumamidokomplexe^[3a].

Die interessanteste Eigenschaft von **1** ist seine Reaktion mit Sauerstoff zu **2**. Ursprünglich wurde **2** als orangefarbenes Nebenprodukt bei der Synthese von **1** isoliert. Wie NMR- und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[6] zeigten, enthält diese Verbindung einen Methoxyliganden. Dies wurde auch durch eine unabhängige Synthese von **2** bestätigt: **2** ließ sich leicht in etwa 40 % Ausbeute aus $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, 8-Chinolylamin und Methanol im Verhältnis 4:2:1 in Toluol bei 23 °C herstellen. Da in der Originalsynthese von **1** kein Methanol beteiligt sein konnte, nehmen wir an, daß die Methoxygruppe von **2** dort durch die Reaktion des Methylliganden mit im Reaktionsmedium vorhandenen Spuren von Sauerstoff entstanden ist und **1** möglicherweise die direkte Vorstufe von **2** ist. Tatsächlich ergab **1** bei Einwirkung von 0.5 Äquivalenten O_2 in Toluol bei 23 °C innerhalb von 24 h fast quantitativ **2**; die Umwandlung ließ sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen.

Wie in Abbildung 2 gezeigt, führt die Oxidation durch Sauerstoff zu einer drastischen Änderung der Koordinationsumgebung und der Anordnung der vier Aluminiumzentren – von einer Schmetterlingsstruktur bei **1** zu einem Tetraeder bei **2**. Es kommt zwar nicht unerwartet, daß der Ersatz einer Methylgruppe durch eine Methoxygruppe eine signifikante Strukturänderung bewirkt, da ein Methoxyligand leichter als ein Methylligand als Brückenligand fungieren kann; strukturelle Belege für diesen Typ von Umwandlungen – vor allem über eine Oxidation durch Sauerstoff – gibt es jedoch bei Organoaluminiumamido- und -imidokomplexen kaum. Wie in **1** verbrücken auch in **2** die Imidostickstoffatome jeweils drei Aluminiumzentren mit annähernd gleichen Al-N-Abständen. Beide Pyridylstickstoffatome sind an das Al1-Atom koordiniert; die Al-N-Abstände hier sind etwas größer als die Al-Imido-N-Abstände. Der Komplex enthält drei Arten von Aluminiumzentren, ein fünffach durch ein Kohlenstoff- und vier Stickstoffatome koordiniertes Al1, ein

[*] Prof. Dr. S. Wang, S. J. Trepanier

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Windsor
 Windsor, Ontario N9B 3P4 (Kanada)
 Telefax: Int. + 519/973-7098

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.