

## Experimentelles

$\text{K}[\text{iBu}_2\text{C}_5\text{H}_5]$  [6] (0.250 g, 1.16 mmol) wurde mit  $\text{CaI}_2$  (0.170 g, 0.58 mmol) in THF (30 mL) unter Stickstoff bei  $-78^\circ\text{C}$  vermischt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur hatte sich ein weißer Niederschlag und eine gelbe Lösung gebildet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingegengt. Der braungelbe Rückstand wurde zur Entfernung des Tetraen-Nebenproduktes (ca. 20%) zweimal mit Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet, wobei  $\{(\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{thf}\}$  als luftempfindlicher, blaßgelber Feststoff zurückblieb (0.111 g, 41%). Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{CaO}$ : C 76.53, H 11.56; gef. C 67.66, H 10.10. Die C- und H-Werte der Elementaranalyse sind zwar zu niedrig, doch stimmt das molare Verhältnis C:H von 0.56 mit dem vorhergesagten Wert überein.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.11$  (s,  $\text{iBu}$ ), 1.09 (s,  $\text{iBu}$ ), 1.74 ( $\beta\text{-H}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), 3.58 ( $\alpha\text{-H}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), 5.3–5.7 (br). Die Substanz ist in  $[\text{D}_6]\text{THF}$  nicht in ausreichendem Maße löslich, um brauchbare  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten zu erhalten. Versuche, die Verbindung zu sublimieren ( $80\text{--}120^\circ\text{C}$ ,  $10^{-6}$  Torr), führten zur Zersetzung. Geringe Mengen kristallinen Materials wurden aus einer gesättigten Hexanolösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten.

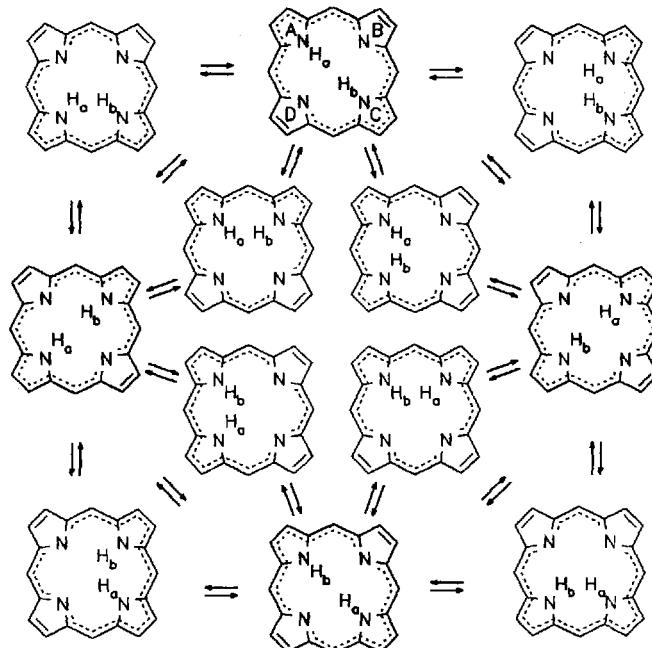
Eingegangen am 13. Mai 1994 [Z 6930]

- [1] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345–1362.
- [2] D. S. Hutchings, P. C. Junk, W. C. Patalinghug, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, *15*, 973–974.
- [3] A. Yanagisawa, S. Habaue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8955–8956.
- [4] P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 125–164.
- [5] R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255–1291.
- [6] R. D. Ernst, J. W. Freeman, P. N. Swopeston, D. R. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 17–25.
- [7] Struktur des Tetraens: J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Acta Crystallogr. Sect C*, im Druck.
- [8] Kristalldaten:  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{CaO}$ ,  $M = 470.84$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.005(5)$ ,  $b = 22.254(8)$ ,  $c = 14.434(6)$  Å,  $\beta = 10.497(3)^\circ$ ,  $V = 3105(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.007$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 1048$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.1$  cm $^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.20 \times 0.41 \times 1.08$ , 6870 beobachtete Reflexe mit  $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , davon 3316 symmetriuneutral, 1856 Reflexe mit  $F > 2\sigma(F)$  wurden für die Verfeinerung verwendet. Es wurden keine Absorptions- oder Zerfallskorrekturen vorgenommen. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHEXL-86 und Fourier-Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen eingesetzt und nicht verfeinert.  $R = 0.079$ ,  $R_w = 0.086$ . 91% der gemessenen Daten waren  $\leq 35^\circ$  in  $2\theta$ , dies führte zu einer schlechteren Verfeinerung und größeren  $R$ -Werten als üblich. Die gleichen Schwierigkeiten zeigten sich bei einem zweiten Kristall. Die Restelektronendichte war gering ( $0.28\text{--}0.24$  e Å $^{-3}$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] H. Yasuda, M. Yamauchi, A. Nakamura, T. Sei, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1089–1100.
- [10] H. Yasuda, Y. Ohnuma, A. Nakamura, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1101–1111.
- [11] P. Jutzi, W. Leffers, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 879–884.
- [12] L. M. Engelhardt, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1500–1501.
- [13] M. J. McCormick, S. C. Sockwell, C. E. H. Davies, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1989**, *8*, 2044–2049.
- [14] R. D. Ernst, C. F. Campana, D. R. Wilson, J. Z. Liu, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2732–2734.
- [15] A. Haaland, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 415–422.
- [16] K. Kunze, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 708–711.

## Die freie Porphyrinsäure und ihr konjugiertes Monoanion \*\*

Jürgen Braun, Christian Hasenfratz, Reinhard Schwesinger und Hans-Heinrich Limbach \*

Porphyrin  $\text{PorH}_2$  und seine Derivate sind amphoter und daher durch eine hohe Mobilität der beiden Protonen zwischen den vier Stickstoffatomen gekennzeichnet (Schema 1). Diese Tautomerie tritt sowohl in Lösung<sup>[1, 2]</sup> als auch im festen Zustand<sup>[3, 4]</sup> auf



Schema 1. Die Tautomerie von Porphyrin  $\text{PorH}_2$  nach Lit. [3c, i, j].

und wird seit langem theoretisch als Modellreaktion für Doppelprotonenübertragungen in vielatomigen Molekülen untersucht<sup>[5]</sup>. Die Basizität von  $\text{PorH}_2$ , die in der häufig verwendeten Bezeichnung „metallfreie Porphyrinbase“ ihren Ausdruck findet, führt bei der Protonierung durch Säuren zum stabilen Dikation  $\text{PorH}_4^{2+}$ <sup>[1c, d]</sup>, wahrscheinlich über die monoprotonierte Zwischenstufe  $\text{PorH}_3^+$ . Der Säurecharakter von Porphyrin manifestiert sich in der Abgabe zweier Protonen bei der Bildung von Metalloporphyrinen. Die Bezeichnung „freie Porphyrinsäure“ war bisher jedoch nicht gerechtfertigt, da das als instabil gelten<sup>[6]</sup> metallfreie konjugierte Monoanion  $\text{PorH}^-$  (Schema 2a) bisher experimentell nicht nachgewiesen werden konnte. Wir zeigen nun, daß  $\text{PorH}^-$  eine stabile Spezies ist, die leicht aus  $\text{PorH}_2$  mit sehr starken organischen Basen in aprotischem Medium erzeugt und NMR- sowie UV/VIS-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Darüber hinaus wird gezeigt, daß  $\text{PorH}^-$  durch eine entartete intramolekulare Tautometrie des verbleibenden inneren Protons gekennzeichnet ist (Schema 2a). Die Dynamik dieses Prozesses wirft neues Licht auf den Mechanismus der Porphyrin-Tautomerie.

[\*] Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dr. J. Braun

Institut für Organische Chemie der Freien Universität

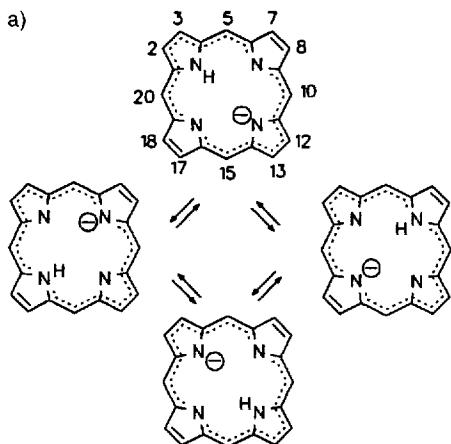
Takustraße 3, D-14195 Berlin

Telefax: Int. + 30/838-5310

Dipl.-Chem. C. Hasenfratz, Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger

Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 2: a) Die Tautomerie des konjugierten Porphyrin-Monoanions  $\text{PorH}^-$ . b) Struktur der protonierten Phosphazenvase t-hept-P4 [9].

Um bei den NMR-Experimenten Komplikationen durch  $^{14}\text{N}$ -Quadrupolrelaxation zu vermeiden, wurde  $^{15}\text{N}$ -markiertes Porphyrin<sup>[7]</sup> als Vorstufe für  $\text{PorH}^-$  verwendet. Ein kritischer Punkt war die Wahl der Base. Konventionelle anorganische Basen führen sofort zur Bildung von Metalloporphyrinen des Typs  $\text{PorM}^- \text{M}^+$  oder  $\text{PorM}^{[8]}$ . Daher waren neutrale organische Basen B notwendig, die einerseits stark genug sind, um ein inneres Proton von  $\text{PorH}_2$  zu entfernen, andererseits aber eine Struktur haben, die einen auf der NMR-Zeitskala schnellen intermolekularen Protonentransfer zwischen  $\text{BH}^+$  und  $\text{PorH}^-$  verhindert. Wir fanden, daß Phosphazenvasen, z.B. die Base t-hept-P4 $\equiv$ 1,1,1,5,5-Hexakis(dimethylamino)-3-(1,1,2,2-tetramethylpropyl)imino-3-[tris(dimethylamino)phosphoranylidien]amino-1 $^5$ ,3 $^5$ ,5 $^5$ -1,4-triphosphazadien, die in Schema 2b in der protonierten Form gezeigt ist, diesen Anforderungen genügen. Die Synthese und die Eigenschaften von Phosphazenvasen wurden kürzlich beschrieben<sup>[9]</sup>.

In Abbildung 1a sind die überlagerten experimentellen und berechneten NMR-Signale der inneren Protonen von  $^{15}\text{N}$ -markiertem, in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöstem Porphyrin aufgeführt<sup>[3j, 10]</sup>. Wegen der schlechten Löslichkeit von  $\text{PorH}_2$  war die Probenkonzentration nur 1 mm. Wie in früheren Untersuchungen gezeigt wurde<sup>[3j, 10]</sup>, erscheint das Signal der inneren Protonen von  $\text{PorH}_2$  bei  $\delta = -3.5$  und besteht bei tiefen Temperaturen wegen der skalaren Kopplung mit einem  $^{15}\text{N}$ -Kern aus einem Dublett, ein Umstand, der eine Lokalisierung der inneren Protonen anzeigen. Die Kopplungskonstante beträgt  $^1J_{\text{H}, 15\text{N}} \approx 98$  Hz und fällt mit steigender Temperatur leicht ab. Eine unterschiedliche Linienbreite der Komponenten des  $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -Dubletts tritt bei tiefen Temperaturen auf und ist auf eine reduzierte molekulare Mobilität, eine Interferenz der dipolaren  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -Kopplungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung zurückzuführen<sup>[11]</sup>. Bei Temperaturerhöhung wird die Rotationsdiffusion schneller und die Asymmetrie verschwindet. Zugleich tritt bei ca. 250 K ein Dublett-Quintett-Übergang auf, der durch die nunmehr schnelle intramolekulare Protonenwanderung zwischen allen vier Stickstoffatomen verursacht wird. Die Signalformen können durch Variation der Geschwindigkeitskonstanten  $2k^{\text{HH}}/s^{10, 3j}$  simuliert werden (glatte Kurven in Abb. 1), die der inversen mittleren Lebensdauer der entarteten *trans*-Tautomere in Schema 1a entsprechen.

In Gegenwart einer Phosphazenvase ist die Löslichkeit von Porphyrin drastisch höher. Die überlagerten experimentellen und berechneten Hochfeldsignale einer 15 mm Lösung von  $\text{PorH}_2$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  mit zweifachem Überschuß an t-hept-P4 zeigt Ab-

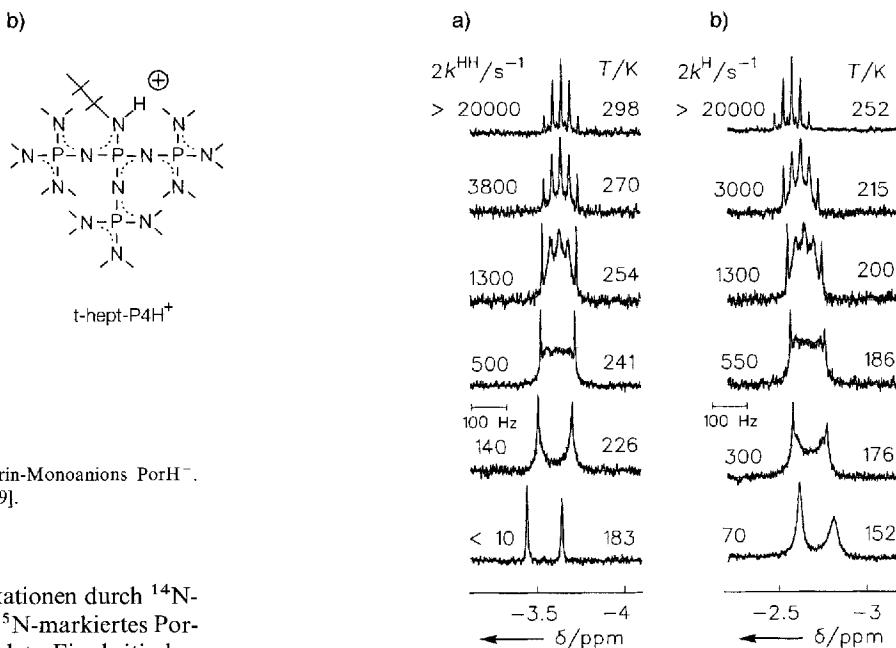


Abbildung 1: Überlagerte experimentelle und berechnete 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der inneren Protonen von  $^{15}\text{N}$ -markiertem  $\text{PorH}_2$ , 1 mm in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  (a) (adaptiert von Lit. [3j]), und  $\text{PorH}^-$  (15 mm), erzeugt durch Auflösen von  $\text{PorH}_2$  mit einem zweifachen Überschuß an t-hept-P4 (b). Die Probe enthielt ca. 34%  $\text{PorH}^-$ , das nicht zu den gezeigten Signalen beiträgt. 6.5  $\mu\text{s} \cdot 60^\circ$ -Pulse, 9 kHz spektrale Weite, 3.5 s Wiederholzeit, bis zu 3000 Akkumulationen im Fall von (a) und 600 im Fall von (b) [10].

bildung 1b. Es treten keine Signale von  $\text{PorH}_2$  mehr auf, dagegen die einer neuen Spezies. Bei 152 K liegt das Hochfeldsignal bei  $\delta = -2.7$  und ist wieder zu einem  $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ -Dublett aufgespalten, wie es typisch für innere Porphyrinprotonen ist. Der Wert der skalaren Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{H}, 15\text{N}}$  ist ähnlich wie der von  $\text{PorH}_2$ . Der Unterschied in den Dublettlinienbreiten ist größer als in Abbildung 1a, da die Spektren bei tieferen Temperaturen aufgenommen wurden. Bei Temperaturerhöhung tritt wieder ein Dublett-Quintett-Übergang auf, der auf eine schnelle intramolekulare Protonenwanderung zurückzuführen ist; die Temperatur des Übergangs liegt jetzt jedoch bei 200 statt 250 K, ein Umstand, der anzeigt, daß die Tautomerie der neuen Porphyrinspezies wesentlich schneller ist als die der Stammverbindung.

Diese Beobachtung läßt sich nur mit der Bildung des stabilen konjugierten Monoanions  $\text{PorH}^-$  erklären, dessen Struktur durch Analyse der Signale der äußeren aromatischen Protonen näher charakterisiert werden konnte. Bei 152 K liefert  $\text{PorH}^-$  zwei verbreiterte Signale bei  $\delta = 9.79$  und 9.73, die von den Methinprotonen 5H/20H und 10H/15H ( $\text{PorH}_2$ :  $\delta = 10.5$ <sup>[11b]</sup>) stammen. Darüber hinaus treten, wie erwartet, vier verbreiterte Signale bei  $\delta = 9.04$ , 8.90, 9.15 und 8.93 für die  $\beta$ -Pyrrolprotonen auf, die wir vorläufig den 7H/18H-, 8H/17H-, 2H/3H- bzw. 12H/13H-Positionen zuordnen. Diese Signale verbreitern sich und koaleszieren bei ungefähr 200 K in ein einziges Singulett. Dagegen gibt  $\text{PorH}_2$  bei tiefen Temperaturen nur zu zwei  $\beta$ -Pyrrolsignalen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren Anlaß<sup>[11b]</sup>. Die NMR-Signale von t-hept-P4 und t-hept-P4 $^+$  wurden nicht näher analysiert. Weiterführende NMR-Experimente zeigen, daß die Bildung des konjugierten Porphyrin-Anions nicht auf die Stammverbindung beschränkt ist, sondern eine allgemeine Eigenschaft auch von substituierten Porphyrinen, z.B. Tetraphenylporphyrin (TPP) und Octaethylporphyrin (OEP), ist.

Die in den UV/VIS- und Fluoreszenzspektren bei der Deprotonierung von  $\text{PorH}_2$  beobachteten Veränderungen sind in Ab-

bildung 2 dargestellt. Die Spektren von  $\text{PorH}_2$  (Abb. 2a, b) wurden von mehreren Autoren aufgenommen und interpretiert<sup>[6, 12]</sup>. Der längstwellige Übergang ( $Q_x$ -Bande,  $S_0 \rightarrow S_1$ ) von  $\text{PorH}_2$  tritt bei 615 nm auf; er ist im Fall von  $\text{PorH}^-$  zu 600 nm verschoben (Abb. 2c). Diese Zuordnung wird durch die Fluoreszenzdaten (Abb. 2d) bestätigt. Das Auftreten einer für 700 nm berechneten Bande<sup>[6]</sup> wurde nicht beobachtet. Dagegen ist die Soret-Bande (B) von 390 nm bei  $\text{PorH}_2$  zu 420 nm beim Monoanion verschoben und intensiviert. Darüber hinaus werden weitere spektrale Veränderungen zwischen 480 und 580 nm beobachtet.

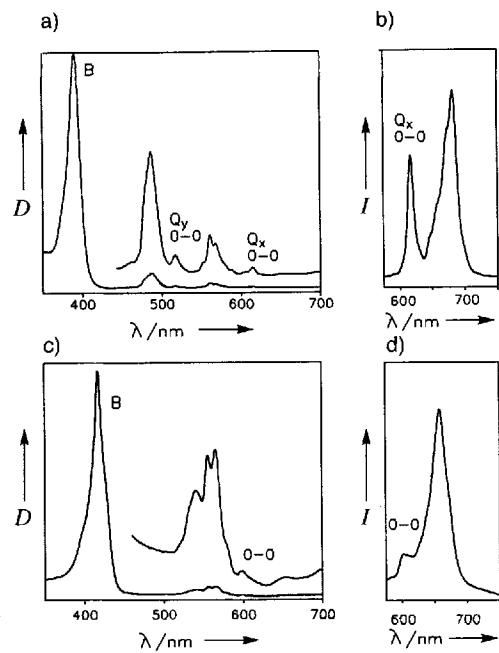


Abb. 2. a) UV/VIS- und b) Fluoreszenzspektren von  $\text{PorH}_2$  in THF, Anregungswellenlänge 570 nm. c) und d) Analoge Spektren von  $\text{PorH}^-$ /t-hept-P4H<sup>+</sup> in THF. D: Optische Dichte, I: Intensität.

Um den  $pK_a$ -Wert der freien Porphyrinsäure abzuschätzen, wurde ein UV/VIS-Experiment mit dem besser löslichen OEP und mit t-bu-P4 ≡ 3-*tert*-Butylimino-1,1,5,5-hexakis(dimethylamino)-3-[tris(dimethylamino)phosphoranylidene]amino-1,2<sup>5</sup>,3<sub>1</sub><sup>5</sup>,5<sub>1</sub><sup>5</sup>-1,4-triphosphazadien<sup>[13]</sup> als Base durchgeführt. Dabei wurde das Protonierungsgleichgewicht über die Verschiebung der Soret-Bande detektiert. Bei einer Konzentration von 0.01 M t-bu-P4 in wasserfreiem THF wurde OEP bei Raumtemperatur zu ca. 85% deprotoniert. Daraus lässt sich nach einem früher beschriebenen Verfahren<sup>[13]</sup> für OEP ein absoluter Acetonitril- $pK_a$ -Wert von 37–38 ableiten. Für die Stammverbindung  $\text{PorH}_2$  erwarten wir einen etwas kleineren Wert von ca. 35–36.

Wir haben gezeigt, daß das konjugierte Monoanion  $\text{PorH}^-$  von Porphyrin eine in aprotischen Lösungsmitteln stabile Spezies ist, die leicht durch Auflösen der Stammverbindung in Gegenwart einer sehr starken metallfreien Base im Überschub erzeugt werden kann. Daher sind die Bezeichnungen „freie Porphyrinsäure“ und „freie Porphyrinsäure“ gleich gut begründet. Die Tautomerie von  $\text{PorH}^-$  ist sehr viel schneller als die von  $\text{PorH}_2$ . Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, daß der Einzelprotonentransfer in  $\text{PorH}^-$  entartet ist (Schema 2a), in  $\text{PorH}_2$  dagegen zu energiereicheren *cis*-Tautomeren führt (Schema 1)<sup>[3j]</sup>. Dadurch ergibt sich im Fall von  $\text{PorH}^-$  bei gleicher Energiebarriere eine gegenüber  $\text{PorH}_2$  erhöhte Tunnelwahr-

scheinlichkeit. Weitergehende Untersuchungen zum Einfluß von H/D-Isotopensubstitution und von Festkörperfereffekten auf die Tautomerie von  $\text{PorH}^-$ , die diese Interpretation stützen könnten, sind zur Zeit in Arbeit.

Eingegangen am 11. Mai 1994 [Z 6928]

- [1] a) C. B. Storm, Y. Teklu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1745; b) C. B. Storm, Y. Teklu, E. A. Sokoloski, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 631; c) R. J. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1483; d) *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1974**, 1483; e) H. J. C. Yeh, M. Sato, I. Morishima, *J. Magn. Reson.* **1977**, *26*, 365; f) D. Gust, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3637; g) C. S. Irving, A. Lapidot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 184; h) H.-H. Limbach, J. Hennig, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1979**, *75*, 752; i) J. Hennig, H.-H. Limbach, *J. Magn. Reson.* **1982**, *49*, 322; j) S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1601; k) H.-H. Limbach, J. Hennig, D. Gerritzen, H. Rumpel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *74*, 822; l) P. Stilbs, M. E. Moseley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1980**, *76*, 729; m) P. Stilbs, *J. Magn. Reson.* **1984**, *58*, 152; n) J. Hennig, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 869; o) H.-H. Limbach, *Dynamic NMR Spectroscopy in the Presence of Kinetic Isotope Effects (NMR Basic Princ. Prog.)* **1990**, *26*, Kap. 2.
- [2] a) M. Schlabach, B. Wehrle, H.-H. Limbach, E. Bunnenberg, A. Knierzinger, A. Y. L. Shu, B. R. Tolf, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3856; b) M. Schlabach, H. Rumpel, H.-H. Limbach, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 78; c) M. Schlabach, H.-H. Limbach, E. Bunnenberg, A. Y. L. Shu, B. R. Tolf, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4554; d) M. J. Crosswell, M. M. Harding, S. Sternhell, *ibid.* **1986**, *108*, 3608; e) M. J. Crosswell, L. D. Field, M. M. Harding, S. Sternhell, *ibid.* **1987**, *109*, 2335.
- [3] a) H.-H. Limbach, J. Hennig, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4059; b) H.-H. Limbach, B. Wehrle, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *ibid.* **1987**, *109*, 929; c) *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 247; d) B. Wehrle, H.-H. Limbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *ibid.* **1987**, *99*, 914 bzw. **1987**, *26*, 934; e) B. Wehrle, H. Zimmermann, H.-H. Limbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 941; f) H.-H. Limbach, B. Wehrle, M. Schlabach, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Magn. Reson.* **1988**, *77*, 84; g) L. Frydman, A. C. Olivieri, L. E. Diaz, B. Frydman, F. G. Morin, C. L. Mayne, D. M. Grant, A. D. Adler, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 336; h) L. Frydman, A. C. Olivieri, L. E. Diaz, B. A. Valasinas, B. Frydman, *ibid.* **1988**, *110*, 5651; i) M. Schlabach, B. Wehrle, J. Braun, G. Scherer, H.-H. Limbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 821; j) J. Braun, M. Schlabach, B. Wehrle, M. Köcher, E. Vogel, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6593.
- [4] a) S. Völker, J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* **1976**, *32*, 1703; b) S. Völker, R. Macfarlane, *IBM J. Res. Dev.* **1979**, *23*, 547.
- [5] a) J. Almlöf, *Int. J. Quantum Chem.* **1974**, *8*, 915; b) H.-H. Limbach, J. Hennig, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3120; c) H.-H. Limbach, J. Hennig, J. Stulz, *ibid.* **1983**, *78*, 5432; d) H.-H. Limbach, *ibid.* **1984**, *80*, 5343; e) V. A. Kusmitsky, K. N. Solovyov, *J. Mol. Struct.* **1980**, *65*, 219; f) A. Sarai, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5554; g) *ibid.* **1984**, *80*, 5431; h) G. I. Bersuker, V. Z. Polinger, *Chem. Phys.* **1984**, *86*, 57; i) K. M. Merz, C. H. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, *90*; j) Z. Smedarchina, W. Siebrand, T. A. Wildman, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 395; k) D. C. Rawlings, E. R. Davidson, M. Gouterman, *Theor. Chim. Acta* **1982**, *61*, 227.
- [6] J. V. Knop, A. Knop, *Z. Naturforsch. A* **1970**, *25*, 1720, 1726.
- [7] <sup>15</sup>N-markiertes Porphyrin wurde ausgehend von <sup>15</sup>NH<sub>4</sub>Cl (95% Anreicherung, Chemotrade, Leipzig) nach leicht modifizierten, für die unmarkierten Verbindungen beschriebenen Vorschriften hergestellt [3d]. Siehe auch R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewicz, S. W. Chaikin, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4485; F. R. Longo, E. J. Thorne, A. D. Adler, S. Dym, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 1305.
- [8] J. Arnold, D. Y. Dawson, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2707.
- [9] R. Schwesinger, C. Hasenfratz, H. Schlemper, L. Walz, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1361.
- [10] Die NMR-Proben wurden wie in Lit. [1o] beschrieben mit Hilfe von Vakuumtechniken hergestellt. [D<sub>6</sub>]THF wurde über Kalium/Natriumlegierung/Anthracen getrocknet.
- [11] a) H. Shimidzu, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3357; b) H. Rüterjans, E. Kaun, W. E. Hull, H.-H. Limbach, *Nucleic Acids Res.* **1982**, *10*, 7027; c) R. H. Griffey, C. D. Poulter, Z. Yamaizumi, S. Nishimura, R. E. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5811; d) M. Guérion, J. L. Leroy, R. H. Griffey, *ibid.* **1983**, *105*, 7262.
- [12] a) A. Gamgee, *Z. Biol. (Munich)* **1897**, *34*, 505; b) M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139; c) *ibid.* **1960**, *33*, 1523; d) *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138; e) R. J. Abraham, *Mol. Phys.* **1961**, *4*, 145; f) H. Kuhn, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 363; g) H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1174; h) G. R. Seely, *ibid.* **1957**, *27*, 125; i) J. E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, **1964**; j) M. Gouterman, G. E. Khalil, *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, *53*, 88.
- [13] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1167.