

Tabelle 1. Physikalische Daten und chemische Ausbeuten der Reaktionsprodukte, die durch die Reaktion zwischen Phosphoroxosäuren, Epoxid (Propylenoxid oder Epichlorhydrin) und Alkoholen (α -Glucose oder DMT [α -Thymidin]) erhalten wurden; sie ergaben zufriedenstellende Phosphoranalysen.

Phosphor-oxosäure	Produkt	$^1\text{H-NMR}$ -Daten [b]			Ausb. [c]
		H	δ	J_{ij} [Hz]	
		H1 β	4.99 (dd)	3.5 (1 2)	85
				12.8 (1 P)	
		H3	3.49 (t)	9.5 (3 4)	
		H4	3.40 (t)	9.5 (3 4)	
		H6a	3.89 (dd)	1.5 (5 6a)	
				12.0 (6a6b)	
		H6b	3.70 (dd)	10.8 (5 6b)	
				12.0 (6a6b)	
		H-P	6.89 (d)	673.1 (P H)	
		H1' α	6.40 (dd)	7.2 (1'2') 6.6 (1'2")	83
		H3'	5.00 (s)		
		H ₃ C	1.35 (m)		
		H ₃ CO	3.80 (s)		
		H-N	7.60 (m)		
		H-P	6.90 (d)	621.0 (P H)	
		H1 β	5.35 (d)	3.6 (1 2)	87
		H3	3.50 (t)	9.5 (3 4)	
		H4	3.40 (m)		
		H5	3.48 (m)		
		H6a	3.89 (dd)	1.5 (5 6a)	
				12.5 (6a6b)	
		H6b	3.64 (dd)	10.5 (5 6b)	
		H1' α	6.40 (dd)	7.2 (1'2') 6.6 (1'2")	85
		H3'	4.65 (s)		
		H ₃ C	1.76 (s)		
		H ₃ CO	3.80 (s)		
		H-N	7.80 (m)		
		H6	7.65 (m)		

[a] 5'-p,p'-Dimethoxytrityl. [b] Auswahl. Gemessen in D_2O bei 250 MHz im FT-Modus auf einem Bruker-WM-250-Spektrometer. [c] An isoliertem Produkt.

gen und ohne die Anwendung aufwendiger Schutzgruppenchemie in guten Ausbeuten zu Zuckerphosphonaten und -phosphaten.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Phosphorylierung/Phosphorylierung: Äquimolare Mengen (0.02 mol) kristalliner Phosphon- oder Phosphorsäure, Glucosid oder Nucleosid und Propylenoxid oder Epichlorhydrin wurden in 20 mL KOH-getrocknetem Pyridin gelöst. Nach einer Phase schwacher Erwärmung (30 min) wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei 40 °C gerührt und anschließend zur Trockne eingeeignet. Der Rückstand (Rohprodukt) wurde im Fall der Glycosylderivate in Wasser gelöst und säulenchromatographisch an Dowex 1W-8X(OH⁻) mit 0.02 M NaCl und anschließend an Dowex 50W-8X(H⁺) (jeweils 1 × 30 cm-Säulen) mit Wasser gereinigt. Im Fall der DMT-Thymidyl-Derivate wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und an Silicagel 60 (2.6 × 20 cm-Säule) mit einer Gradientenelution mit Chloroform-Methanol (0–20%) chromatographisch gereinigt.

Eingegangen am 16. Mai 1994 [Z 6940]

- [1] D. M. Brown, D. I. Magrath, A. H. Nielson, A. R. Todd, *Nature* **1956**, *177*, 1124–1128.
- [2] O. Baily, J. Gaume, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1936**, *2*, 1396–1399.
- [3] M. R. Eftink, R. L. Biltonen, *Biochemistry* **1983**, *22*, 5123–5134.
- [4] L. A. Heppel, P. R. Whitefield, R. Markham, *Biochem. J.* **1954**, *56*, 34–38.
- [5] E. K. Bratovanova, V. Kasche, D. D. Petkov, *Biotechnol. Lett.* **1993**, *15*, 347–352.
- [6] G. M. Tener, H. G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5349–5351.
- [7] D. Herschlag, F. Eckstein, T. R. Cech, *Biochemistry* **1993**, *32*, 8312–8321, 8299–8311.
- [8] E. P. Uhlmann, A. Pcyman, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 544–584.
- [9] A. Kobata, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 319–405.
- [10] J. E. Marugg, M. Tromp, E. Kuyl-Ycheskiy, G. E. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2661–2664.

- [11] O. Sakatsume, H. Yamane, H. Takaku, N. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6375–6378.
- [12] M. M. Sim, H. Kondo, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2260–2267.
- [13] I. Devedjev, V. Ganey, G. Borisov, L. Zabiski, Z. Jedlinski, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *42*, 167–170.
- [14] I. Devedjev, G. Borisov, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *53*, 37–42.
- [15] R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 553–561.
- [16] D. Herschlag, F. Eckstein, T. R. Cech, *Biochemistry* **1993**, *32*, 8312–8321.
- [17] A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, **1983**, S. 3.

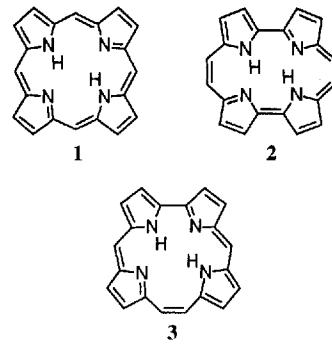
Corrphycen: ein neues Porphyrinisomer**

Jonathan L. Sessler*, Eric A. Brucker,
Steven J. Weghorn, Michael Kisters, Martin Schäfer,
Johann Lex und Emanuel Vogel*

Sir Derek Barton zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Porphyrine, repräsentiert durch die Grundstruktur **1**, [18]Porphyrin(1.1.1.1)^[1], wurden wegen ihrer Bedeutung in Chemie, Biologie und Medizin zum Gegenstand interdisziplinärer Forschung par excellence. Das vielseitige Interesse an diesen Tetrapyrrol-Makrocyclen inspirierte bereits in den sechziger Jahren Woodward^[2] und Johnson^[3] dazu, die Porphyrinchemie durch Design und Synthese von Porphyrin-Strukturvarianten zu erweitern, wobei ihnen das [18]Annulen-Modell des Porphyrins als konzeptioneller Leitfaden diente (Synthese von Sapphyrinen und Corrolen). Es ist zu einem guten Teil den Fortschritten bei den präparativen Methoden – biomimetischen Cyclisierungen^[4], reduktiven Carbonylkupplungen^[5] (McMurry-Reaktion) und anderen – zu verdanken, daß die Zahl neuer porphyrinoider Makrocyclen, von denen nicht wenige für praktische Anwendungen geeignet sein könnten, sich in den letzten Jahren geradezu dramatisch erhöht hat.

Das einfache Konzept, die Bauelemente des Porphyrins – vier Pyrrolkerne und vier Methineinheiten – unter Bildung von bis dahin völlig unbeachteten Porphyrin-Strukturisomeren zu reorganisieren, wurde 1986 mit der Synthese von [18]Porphyrin(2.0.2.0) **2**^[6], dem Corrphycen, erstmals experimentell verwirklicht. Angesichts der durch Spektren, Molekülstruktur und Metallkomplexbildung (Metalloporphycene) ausgewiesenen porphyrinoiden Natur von **2**^[7] stellte sich zwangsläufig



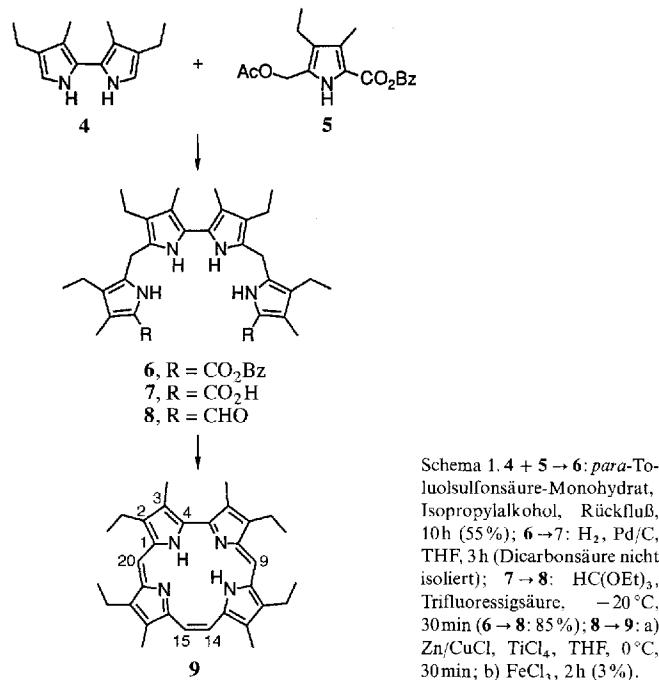
[*] Prof. Dr. J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-7550

Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. M. Kisters, Dipl.-Chem. M. Schäfer, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5102

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9122161), der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (J. L. S.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (E. V.) gefördert. Die Autoren danken den Herren Dr. N. Jux, Dr. L. Neumann und R. Deponte für wertvolle Hinweise bei der Synthese des Corrphycens.

fig die Frage, ob weitere Porphyrinomere existieren. Wie eine von Waluk und Michl^[18] durchgeführte theoretische Analyse der elektronischen Struktur der denkbaren Porphyrinomere mit einer N₄-Koordinationsstelle und [18]Annulen-Konjugation nahelegt, besteht in der Tat die Möglichkeit, daß außer **2** auch andere Isomere porphyrinartige Verbindungen sind. Eine nahe Verwandtschaft mit **1** und **2** sollte insbesondere beim [18]Porphyrin(2.1.0.1)^[19] **3** und [18]Porphyrin(2.1.1.0)^[10–12] gegeben sein, denn aus semiempirischen Rechnungen^[13] folgt, daß die Ringgerüste beider Isomere planar und nur mäßig gespannt sind. Diese Prognose wurde nun für **3** durch die Synthese und die Bestimmung der Eigenschaften des Tetramethyltetraethyl-Derivats („Etio-Verbindung“) **9** eindrucksvoll bestätigt. Da **3** Strukturelemente von Corrol, Porphyacen (Acen-Fragment: C≡CH—CH≡C) und Porphyrin vereinigt, wird für den neuen Tetrapyrrol-Makrocyclus der Name „Corrphycen“ vorgeschlagen.

Die Wahl von **9** als Zielmolekül statt des mutmaßlich besser löslichen Octaethyl-Derivats von **3** resultierte aus dem Bestreben, die sterischen Wechselwirkungen der inneren Alkylgruppen der Bipyrrroleinheit, die eine Deformation des Ringgerüsts hervorrufen könnten, möglichst klein zu halten^[6d]. Bei der Planung der Synthese von **9** (Schema 1) war es hilfreich, sich zu vergegen-



wärtigen, daß im entscheidenden Schritt der Porphyacen-Synthese, in der reduktiven Carbonylkupplung des Bipyrroldialdehyds mit Titan-tetrachlorid/Zink^[5a], wahrscheinlich ein offenkettiger Tetrapyrrol- α,ω -Dialdehyd als eine (bislang nicht gefaßte) Zwischenstufe durchlaufen wird. Als Strategie zur Synthese von **9** bot sich daher an, den α,ω -Dialdehyd **8** herzustellen und in einer Carbonylkupplung umzusetzen. Das hierbei zu erwartende Tetrahydrocorrphycen sollte, wie durch das Verhalten von Porphyrinogenen vorgezeichnet, leicht zu **9** oxidiert werden.

Für die Synthese von **8** wurde der bereits bekannte Tetrapyrrol- α,ω -dibenzylester **6**^[14] verwendet, der durch para-Toluolsulfonsäure-katalysierte Kondensation des in den α -Positionen unsubstituierten Bipyrrols **4** mit dem Acetoxymethyl-aktivierten Pyrrol **5** erhältlich ist. **6** wurde in Tetrahydrofuran an 10% Palla-

dium auf Kohle hydrogenolytisch zur Dicarbonsäure **7** debenzyliert. Nach Entfernen des Solvens wurde **7** im Sinne einer Clezy-Formylierung^[15] bei -20 °C sukzessive mit Triethylorthoformiat und Trifluoressigsäure umgesetzt. Bei anschließender langsamer Zugabe eines Wasser/Aceton-Gemisches (2/1) zum Reaktionsmedium schied sich der Dialdehyd **8** als amorpher, blauer Feststoff ab (Ausbeute 85%, Tabelle 1). Die Verbindung war

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der neuen Verbindungen (¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; ¹³C-NMR: 75.5 MHz, CDCl₃; IR: CsI; MS: EI, 70 eV).

8: Schmp. 188–190 °C (Rohprodukt); ¹H-NMR: δ = 11.19 (br. s; NH), 10.29 (br. s; NH), 8.49 (s; CHO), 3.80, 2.53, 2.46, 2.02, 1.99, 1.15, 1.05; ¹³C-NMR: δ = 175.56, 138.40, 132.79, 128.50, 124.41, 122.03, 121.69, 121.13, 113.98, 22.35, 18.05, 17.02, 16.02, 15.46, 10.75, 8.70; IR: ν = 3300, 2962, 2928, 1617, 1560, 1498, 1377, 1309, 1276, 1154, 1116, 1085, 1062 cm⁻¹; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 272 (24400), 308 (32200) nm (2200); MS: m/z (%): 514 (100) [M⁺]; hochauflösendes MS (FAB): C₃₂H₄₂N₄O₂, ber. 514.330777, gef. 514.328389.

9: Schmp. 270–272 °C (Dichlormethan/n-Hexan); ¹H-NMR: δ = 9.89 (s, 2H; H-9,20), 9.87 (s, 2H; H-14,15), 3.98 (q, 4H; H-11a,18a), 3.95 (q, 4H; H-2a,7a), 3.63 (s, 6H; H-3a,6a), 3.53 (s, 6H; H-12a,17a), 1.81 (t, 6H; H-2b,7b), 1.80 (t, 6H; H-11b,18b), -2.08 (br. s, 2H; NH); ¹³C-NMR: δ = 145.15, 144.62, 142.57, 142.11, 140.01, 139.19, 135.54, 129.26, 109.39, 102.68, 20.92, 20.60, 18.61, 18.48, 15.58, 12.80; IR: ν = 3274, 2961, 2929, 2867, 1594, 1467, 1448, 1207, 1057, 995, 847, 762 cm⁻¹; UV/VIS (Benzol): λ_{max} (ε) = 415 (139400), 511 (13700), 540 (3800), 577 (5600), 584 (4300), 632 nm (1900); MS: m/z (%): 478 (100) [M²⁺], 239 (21) [M²⁺]; hochauflösendes MS (FAB): C₃₂H₃₈N₄ [M + H]⁺, ber. 479.317473, gef. 479.319015; korrekte Elementaranalyse.

11: Schmp. 283–285 °C (Dichlormethan/n-Hexan); ¹H-NMR: δ = 9.65 (s, 2H; H-9,20), 9.54 (s, 2H; H-14,15), 3.88 (q, 4H; H-11a,18a), 3.80 (q, 4H; H-2a,7a), 3.51 (s, 6H; H-3a,6a), 3.43 (s, 6H; H-12a,17a), 1.72 (t, 6H; H-11b,18b), 1.51 (t, 6H; H-2b,7b); ¹³C-NMR: δ = 150.27, 144.52, 143.44, 143.24, 141.26, 137.43, 134.46, 129.19, 106.41, 100.06, 20.33, 19.52, 17.98, 17.78, 14.34, 12.61; IR: ν = 2959, 2927, 2866, 1734, 1465, 1445, 1282, 1258, 1154, 1132, 1121, 1057, 879, 797 cm⁻¹; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 251 (15300), 277 (9700), 330 (8600), 396 (106400), 434 (31200), 455 (20100), 547 (6400), 619 nm (5200); MS: m/z (%): 534 (100) [M²⁺], 267 (23) [M²⁺]; hochauflösendes MS (FAB): C₃₂H₃₆N₄Ni, ber. 534.229345, gef. 534.228709; korrekte Elementaranalyse.

¹H-NMR-spektroskopisch rein, so daß auf eine Umkristallisation (wegen teilweiser Zersetzung von **8** sehr verlustreich) verzichtet werden konnte. Bei der reduktiven Carbonylkupplung von **8** erzielte man das beste Ergebnis, wenn die Reaktion nicht, wie bei Porphyacen-Synthesen üblich, in siedendem Tetrahydrofuran, sondern im gleichen Solvens bei 0 °C durchgeführt wurde und man das Rohprodukt zur Vervollständigung der Oxidation mit wäßriger FeCl₃-Lösung behandelte. Nach Chromatographie des Oxidationsproduktes mit Dichlormethan/Toluol (1/1) (NH₃-gesättigt zur Vermeidung von Protonierungen) an Kieselgel und Kristallisation aus Dichlormethan/n-Hexan (1/1) erhielt man **9** schließlich in feinen violetten Nadeln (Schmp. 270–272 °C, Ausbeute 3%).

Das Corrphycen **9** wird durch seine Spektren überzeugend als eine porphyrinoide aromatische Verbindung ausgewiesen. Das bei Raumtemperatur gemessene ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃; Abb. 1, oben) entspricht hinsichtlich der Resonanzverhältnisse dem des Porphyrins: Die Signale der Protonen des C₂₀-Perimeters liegen bei relativ tiefem Feld (zwei Singulets gleicher Intensität bei δ = 9.89 und 9.87), die der N-gebundenen Protonen bei relativ hohem Feld (breites Signal bei δ = -2.08). Be merkenswerterweise treten die Signale der Perimeterprotonen von **9**, Etioporphycen I **1a** und auch Etioporphycen **2a**^[6d] bei nahezu gleichen chemischen Verschiebungen auf (δ = 10.08 bzw. 9.52). Aus der Einfachheit des Spektrums folgt die formale Gleichheit der beiden Molekülhälften, durch die eine effektive C_{2v}-, C_s- oder C₂-Molekülsymmetrie impliziert wird (planares, schüsselförmiges bzw. verdrilltes Ringgerüst) und die folgendermaßen erklärt werden kann: Entweder liegt ein Corrphycen-

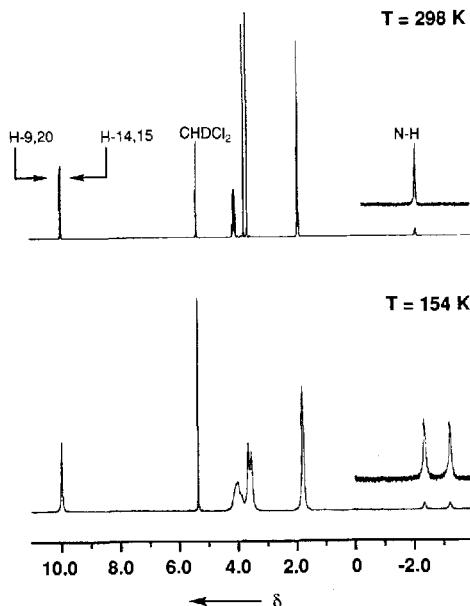
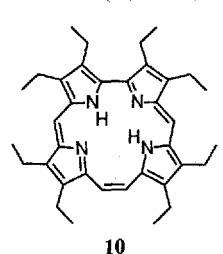


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD₂Cl₂/CF₃Br₂; Al₂O₃-Zusatz, um Wasserdampffreiheit zu gewährleisten) von 9 bei 298 K (oben) und 154 K (unten).

Tautomer mit symmetrischer Anordnung der Imino-Protonen vor oder die Isomere mit diagonal angeordneten N-gebundenen Protonen tautomerisieren auf der NMR-Zeitskala rasch. Da das NH-Signal im Tieftemperatur-Spektrum (Abb. 1, unten) in zwei Signale gleicher Intensität aufgespalten ist, ist die dynamische Tautomerie gegeben. Aus der Koaleszenztemperatur der NH-Signale (185 K) wurde für die NH-Tautomerie von 9 eine Gibbs-Aktivierungsgenergie $\Delta G^\ddagger = 8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt (Vergleichswerte bei Porphyrinen: 10–15 kcal mol⁻¹^[11,16]). Das bei Raumtemperatur gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl₃) bestätigt die Aussagen zur Symmetrie von 9, die aus dem ^1H -NMR-Spektrum erhalten wurden. Ein bei tieferer Temperatur gemessenes ^{13}C -NMR-Spektrum ließ sich wegen Löslichkeitsproblemen und weiterer, die Alkylgruppen betreffender dynamischer Prozesse bisher nicht auswerten. Auf ein ebenes oder annähernd ebenes Ringgerüst von 9 kann vorläufig nur aufgrund der Lage der Signale der Perimeter- und der N-gebundenen Protonen geschlossen werden^[17].

Das UV/VIS-Spektrum (Benzol) von 9 (Abb. 2) weist eine ausgeprägte Soret-Bande bei $\lambda(\epsilon) = 415 \text{ nm}$ (139 400) auf, die gegenüber der im Spektrum des entsprechenden Porphyrins leicht bathochrom verschoben ist, sowie Q-Banden bei $\lambda(\epsilon) = 511$ (13 700), 540 (3800), 577 (5600), 584 (4300) und 632 nm (1900). Im IR-Spektrum findet sich eine Bande für die NH-Streckschwingung bei 3274 cm^{-1} [$\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3300\text{--}3360 \text{ cm}^{-1}$] bei Porphyrinen^[18], während eine solche Schwingungsbande in den IR-Spektren von Porphycenen, bedingt durch starke N–H ··· N-Wasserstoffbrückenbindungen, nicht vorhanden ist. Erwartungsgemäß treten im Massenspektrum (EI, 70 eV) Signale für das Molekülion (m/z 478, 100 %) und das doppelt geladene Molekülion (m/z 239, 23 %) auf.



Eine Kristallstrukturanalyse von 9 war wegen Fehlordnungen im Kristall schwierig, doch konnte Octaethylcorrphycen 10, das analog 9 hergestellt wurde^[19], problemlos analysiert werden (Abb. 3). Octaethylcorrphycen^[20] 10 weist eine angenäherte C_2 -Molekülssymmetrie auf, die maßgeblich durch die Konformation der Ethylgruppen

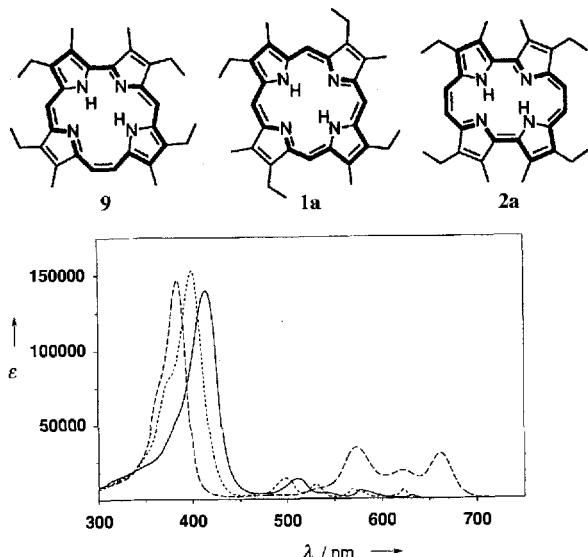


Abb. 2. UV/VIS-Spektren (Benzol) von Etiocorrphycen 9 (—), Etioporphyrin 1a (···) und Etioporphycen 2a (---) (die jeweilige 18π-Elektronenkonjugation ist durch Fettdruck gekennzeichnet).

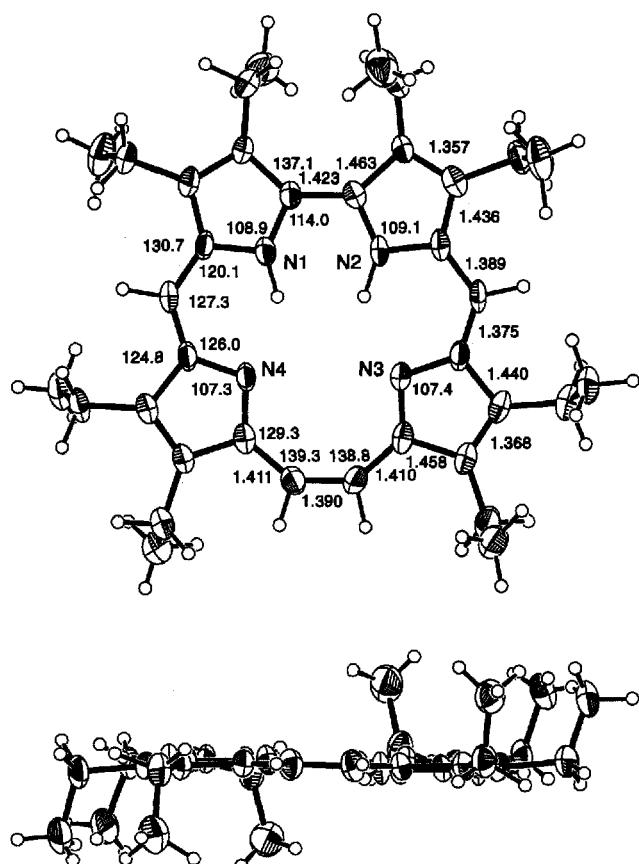


Abb. 3. Struktur des Octaethylcorrphycens 10 im Kristall (oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht). Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit) und ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] (Standardabweichungen ca. 0.006 Å bzw. 0.3°); N1 ··· N2 2.539 Å, N1 ··· N4 2.799 Å, N2 ··· N3 2.804 Å, N3 ··· N4 3.447 Å.

zustandekommt. Die Voraussage, daß das Corrphycen-Ringgerüst planar ist, wird bei 10 bestätigt (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ebene des Ringgerüsts: $\pm 0.082 \text{ Å}$), obwohl bei diesem Corrphycen wegen der van-der-Waals-Abstoßung der Ethylgruppen in 3,6-Stellung mit einer gewissen Verdrillung des Gerüsts gerechnet werden mußte.

Durch die sterische Wechselwirkung der Ethylgruppen wird, wie beim Octaethylporphycen^[6d], die C4-C5-Bindung (von 1.397 Å im Porphycen^[6a] auf 1.423 Å) gestreckt und außerdem die Winkel N1-C4-C5 und C4-C5-N2 kontrahiert (auf 114.0° bezogen auf die im Octaethylporphycen von 118.5°), so daß die betroffenen Pyrrolringe besser zum Zentrum des Moleküls ausgerichtet werden. Hinsichtlich der C—CH—CH—C-Struktureinheit besteht zwischen **10** und Porphycenen insofern ein bemerkenswerter Unterschied, als der C13-C14-C15- und der C14-C15-C16-Winkel um nicht weniger als 6–7° (auf ca. 138°) aufgeweitet wurden; der in dieser Struktureinheit bei Porphycenen festgestellte weitgehende C-C-Bindungslängenausgleich, der als ein Aromatizitätskriterium zu werten ist, wurde aber auch bei **10** festgestellt. Die N-gebundenen Protonen in **10**, die eindeutig lokalisierbar sind, befinden sich überraschenderweise an den Pyrrolkernen der Bipyrrroleinheit, so daß hier eine auffällige Dichotomie bezüglich der NH-Tautomerie in Lösung und im Kristall besteht (das Raum- und Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum von **10** entspricht dem von **9**). Mit der Lokalisation der N-gebundenen Protonen ist konform, daß die Strukturparameter der beiden Bipyrrrol-Pyrrolkerne und die der beiden anderen in guter Näherung denen der Pyrrol- bzw. Pyrrolen-Einheiten in Porphyrinen entsprechen. Während die vier Stickstoffatome der Koordinationsstelle bei Porphyrin und Porphycen ein Quadrat bzw. ein Rechteck bilden, kommt diesen bei **10** eine ausgeprägt trapezförmige Anordnung zu. Starke N—H···N-Wasserstoffbrücken, wie sie für Porphycene^[6b] typisch sind, treten bei **10** nicht auf, da die N1-N4- und N2-N3-Abstände relativ groß sind.

Es ist erstaunlich, daß das Corrphycen **9** trotz der für eine Komplexierung ungünstig erscheinenden Geometrie seines N₄-Kerns zahlreiche Metall-Ionen fest binden kann (Corrphycenate von Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II} und Fe^{III} wurden bereits isoliert). So wird beim Erhitzen von **9** mit Nickelacetat-Tetrahydrat in Dimethylformamid nach konventioneller Aufarbeitung und Kristallisation aus Dichlormethan/n-Hexan (1/1) glatt der stabile Nickelkomplex **11** in Form violetter Nadeln (Schmp. 283–285 °C) erhalten (Ausbeute 75%). Das ¹H-NMR- und das UV/VIS-Spektrum von **11** sind im Vergleich zu denen des freien Liganden in ähnlicher Weise verändert, wie dies in der Porphyrinreihe festgestellt wird, wodurch einmal mehr die enge Verwandtschaft der Tetrapyrrol-Makrocyclen **1** und **3** dokumentiert wird.

Das Ergebnis der Komplexierungsstudien an **9** lädt dazu ein, die Koordinationschemie von Corrphycenen – zumal in der Gegenüberstellung zu der von Porphyrinen, Porphycenen und Hemiporphycenen^[10] – eingehend zu untersuchen. Es verleiht der Erforschung von Porphyrinisomeren zusätzlichen Reiz, daß jüngst Furuta et al.^[21] sowie Latos-Grażyński et al.^[22] einen neuen Typ solcher Isomere, die „Invertierten Porphyrine“, vorstellen, die wegen ihrer ungewöhnlichen Metallkomplexchemie Aufsehen erregen^[23].

Experimentelles

8: Die Reaktionsfolge **6** → **8** wird wegen der Photolabilität von Zwischenprodukten in lichtgeschützten Gefäßen durchgeführt. 7.25 g (10 mmol) Dibenzylester **6**^[14] und 3 g Pd(10%)/C werden in 750 mL absolutem Tetrahydrofuran unter Wasserstoff 3 h gerührt. Darauf filtriert man den Katalysator ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende Feststoff, die Dicarbonsäure **7**, wird mit 33.5 mL (0.2 mol) Triethylorthoformiat versetzt und die Mischung auf –20 °C gekühlt; dann werden unter Rühren in 15 min 50 mL (0.65 mol) Trifluoressigsäure zugegeben. (Die Reagentien für die Formylierung können auch in umgekehrter Folge hinzugefügt werden.) Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 15 min bei –20 °C und dann 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Diese Operationen werden unter Argon durchgeführt. Anschließend wird innerhalb von 30 min ein Gemisch von 300 mL Wasser und 150 mL Aceton zur Reaktionsmischung getropft, wobei das Produkt ausfällt. Nach Filtration, Waschen mit Wasser und Trocknen wird der Dialdehyd **8** in Form eines amorphen, blauen Pulvers erhalten; Schmp.

188–190 °C (Rohprodukt); Ausbeute 5.66 g (85%). Das so gewonnene **8** ist ¹H-NMR-spektroskopisch rein und wird daher unmittelbar bei der reduktiven Kupplung eingesetzt.

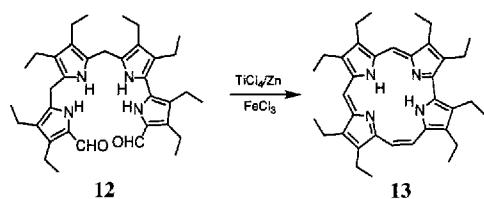
9: In 1.2 L absolutem Tetrahydrofuran legt man unter Argon 50.4 g (0.8 mol) Zinkstaub und 9.9 g (0.1 mol) Kupfer(I)-chlorid vor, versetzt tropfenweise mit 46.2 mL (0.42 mol) Titanetrachlorid und erhitzt die resultierende Mischung 1 h unter Rückfluß. Es wird auf 0 °C gekühlt und dann innerhalb von 30 min eine ebenfalls bei 0 °C gekühlte Lösung von 3.08 g (6 mmol) **8** in 1.5 L Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird noch 5 min gerührt, die Lösung mit 0.5 L konzentrierter wäßriger Ammoniak-Lösung hydrolysiert und die organische Phase mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung neutral gewaschen. Zur Vervollständigung der Oxidation wird die organische Phase 2 h mit 300 mL Sproz. Eisen(III)-chlorid-Lösung gerührt und dann konventionell aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel (Säule: 5 × 50 cm) mit Dichlormethan/Toluol (1/1) (zur Unterbindung von Protonierungen am Säulenmaterial mit NH₃-Gas gesättigt) erhält man **9** als Hauptfraktion. Die Kristallisation aus Dichlormethan/n-Hexan (1/1) liefert Etiocorpphyen **9** in Form feiner violetter Nadeln (Schmp. 270–272 °C); Ausbeute 98.2 mg (3.0%).

11: 48 mg (0.1 mmol) **9** und 90 mg (0.5 mmol) Nickelacetat-Tetrahydrat werden in 10 mL Dimethylformamid 1 h unter Rückfluß erhitzt. Danach versetzt man mit 100 mL Dichlormethan, wäscht zweimal mit je 100 mL Wasser und arbeitet wie üblich auf. Anschließende Chromatographie an Kieselgel (Säule: 1 × 10 cm) mit Hexan/Dichlormethan (3/1) und Kristallisation aus Dichlormethan/n-Hexan (1/1) gibt den Nickelkomplex **11** in Form violetter Nadeln (Schmp. 283–285 °C); Ausbeute 40 mg (75%). Stabilität nach Buchler^[24]: **11**.

Eingegangen am 14. März 1994 [Z 6761]

- [1] Zur Nomenklatur: M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100; T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rotewald, M. Läge, *ibid.* **1993**, *105*, 1201 bzw. **1993**, *32*, 1148.
- [2] R. B. Woodward, *International Symposium on Aromaticity*, Sheffield, 1966; siehe auch M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2111; V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine III, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6429.
- [3] A. W. Johnson in *The Porphyrins, Vol. 1* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 235, zit. Lit.
- [4] D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2601; A. R. Battersby, G. L. Hodgson, M. Ihara, E. McDonald, J. Saunders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1973**, 2923; G. Bringmann, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1272.
- [5] a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; b) J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708; c) J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405; d) *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [6] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557; c) *ibid.* **1993**, *65*, 143; d) E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukuloo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600.
- [7] Photophysik: P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* **1986**, *44*, 555; UV/VIS-Spektroskopie: J. Waluk, M. Müller, P. Swiderk, M. Köcher, E. Vogel, G. Hohlneicher, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5511; ¹⁵N-CPMAS-NMR-Spektroskopie: B. Wehrle, H.-H. Linzbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 934; ESR-Spektroskopie: A. Berman, A. Michaeli, J. Feitelson, M. K. Bowman, J. R. Norris, H. Levanon, E. Vogel, P. Koch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3041; J. Schlüpmann, M. Huber, M. Toporowicz, M. Köcher, E. Vogel, H. Levanon, K. Möbius, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8566; Cyclovoltammetrie: J. P. Gisselbrecht, M. Gross, M. Köcher, M. Lausmann, E. Vogel, *ibid.* **1990**, *112*, 8618; C. Bernard, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, M. Lausmann, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2393.
- [8] J. Waluk, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2729.
- [9] Die im Text verwendete Numerierung von **3** weicht von der des systematischen Namens der Struktur ab. Systematischer Name von **3**: 21,22,23,24-Tetraaza-pentacyclo-[16.2.1.1².⁵.1⁷.¹⁰.1¹³.¹⁶]tetrasa-1(20),2(21),3,5,7,9,11,13(23),14,16,18-undecaen.
- [10] [18]Porphyrin(2.1.1.0) wurden als Nickelkomplexe von zwei regiosomeren Triphenylcarboxyethyl-Derivaten jüngst von H. J. Callot et al. erstmals im Zuge von Entmetallierungs-Metallierungs-Studien an Nickel-Homoporphyrinen als unerwartete Umlagerungsprodukte erhalten. Ein aus seinem Nickelkomplex mit konzentrierter Schwefelsäure freigesetztes [18]Porphyrin(2.1.1.0) ist eine porphyrinähnliche aromatische Verbindung. Die Struktur von [18]Porphyrin(2.1.1.0) nimmt eine Mittelstellung zwischen denen von **1** und **2** ein, was die Autoren beweg, das neue Porphyrinisomer „Hemiporphycen“ zu nennen; H. J. Callot, B. Metz, T. Tscharner, unveröffentlicht. Herrn Professor Callot sei für die Vorabinformationen bestens gedankt.
- [11] Das Prinzip der Synthese von Isocorrolen (E. Vogel, Y. Hellwig, B. Binsack, J. Lex, unveröffentlichte Ergebnisse) und Corrphycenen, die reduktive Carbonylkupplung entsprechender Tetrapyrrol-*α,ω*-dialdehyde, konnte jetzt mit Erfolg auch zur Herstellung von Hemiporphycenen herangezogen werden. Der *α,ω*-

Dialdehyd **12** (Rohprodukt) wurde so zum Octaethylhemiporphycen **13** cyclisiert [violette Kristalle aus Dichlormethan/Methanol (2/1), Schmp. 219–220 °C; UV/VIS (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 360$ (40200), 405 (153700), 512 (7600), 552 (25900), 583 (9200), 632 nm (10800)], das sich in einige Metallocporphycene überführen lässt: E. Vogel, M. Bröring, J. Lex, J. L. Sessler, unveröffentlichte Ergebnisse.

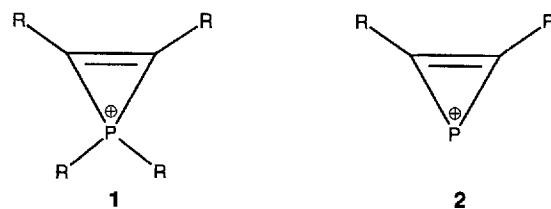


- [12] Durch die reduktive Carbonylkupplung wurden in letzter Zeit weitere neuartige porphyrinoide Makrocyclen zugänglich: G. De Munno, F. Lucchesini, R. Neidlein, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6863; D. C. Miller, M. R. Johnson, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1485; M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4414; D. C. Miller, M. R. Johnson, J. A. Ibers, *ibid.* **1994**, *59*, 2877; Z. Hu, C. Scordis-Kelley, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1879; Z. Hu, M. P. Cava, *ibid.* **1994**, *35*, 3493.
- [13] PM3/UHF-Vorfahren implementiert im Programm paket MOPAC 6.0: J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209. Die Autoren danken Herrn Dipl.-Chem. M. Roeb, Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln, für die Berechnungen.
- [14] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 977; J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177.
- [15] P. S. Clezy, C. J. R. Fookes, A. J. Liepa, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1979.
- [16] a) *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam **1975**; b) H. Scherer, J. J. Katz in Lit. [16a], S. 399.
- [17] Das Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum weist keine Diastereotopie-bedingte Aufspaltung der CH_2 -Protonen-Signale auf, die als Indiz für einen Inversionsprozeß – und damit für ein nichtplanares Ringgerüst mit C_s -Symmetrie – gewertet werden könnte.
- [18] H. Bürger in Lit. [16a], S. 528.
- [19] Octaethylporphycen **10**: violette Rhomben aus Methanol/Dichlormethan (2/1), Schmp. 178–180 °C; UV/VIS (Dichlormethan): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 414$ (151900), 511 (15800), 541 (4000), 576 (6400), 585 sh (4400), 630 nm (2600); E. Vogel, J. L. Sessler, S. Pracht, M. Bröring, unveröffentlichte Ergebnisse. Die Verbindung **10** wird ausführlich im Rahmen einer geplanten Publikation über Metallocporphycene beschrieben.
- [20] Kristallstrukturdaten von **10**: $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4$, Kristalle aus *tert*-Butylmethylether; triklin, Raumgruppe $\bar{P} \bar{I}$, $a = 9.512(2)$, $b = 12.773(3)$, $c = 13.238(3)$ Å, $\alpha = 96.16(2)$, $\beta = 93.68(2)$, $\gamma = 106.36(2)$ °, $Z = 2$, $\rho_{\text{be}} = 1.163 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{\text{Mo}} = 4.70 \text{ cm}^{-1}$; 5359 unabhängige Reflexe, davon 2411 beobachtet; $\theta_{\text{max}} = 25$ °; $R_1 = 0.0873$, $wR_2 = 0.1906$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit F^2 für alle beobachteten Reflexe ($F^2 > 2\sigma F^2$) verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR_2 = [\sum w(F^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturlösung MolEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELLXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); gerechnet auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767.
- [22] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiaik, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779.
- [23] J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1348.
- [24] J. W. Buchler in Lit. [16a], S. 157.

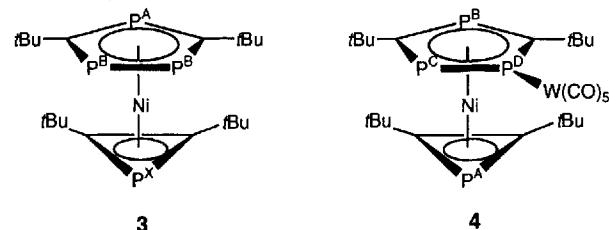
Synthese und Charakterisierung der ersten Verbindungen mit einem stabilen Phosphirenyl-Kation – Struktur von $[\text{Ni}(\eta^3-\text{PC}_2\text{tBu}_2)(\eta^5-\text{P}_3\text{C}_2\text{tBu}_2)\text{W}(\text{CO})_5]^{\bullet\bullet}$

Anthony G. Avent, F. Geoffrey N. Cloke, Kevin R. Flower, Peter B. Hitchcock, John F. Nixon* und David M. Vickers

Die Phosphireniumsalze **1**^[1–3] verhalten sich wahrscheinlich deshalb nicht aromatisch^[4], da die 3dπ-2pπ-Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und der C=C-Bindung genauso schwach ist wie die entsprechende Wechselwirkung im isoelektronischen Siliren^[5]. Für das Phosphirenyl-Kation **2**, das ein-



fachste phosphorhaltige Aren mit zwei π-Elektronen, wurde jedoch eine starke 3pπ-2pπ-Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen Phosphoratom und der C=C-Bindung vorausgesagt^[6]. Bis heute konnte man aber diesen Verbindungstyp nicht synthetisieren^[7, 8]; so führte zum Beispiel die Umsetzung des Chlorophosphirens $\text{CIP}(\text{Ph})=\text{CPh}$ mit Metallsalzen, die $[\text{BF}_4]^-$ - oder $[\text{BPh}_4]^-$ -Ionen enthalten, nur zu den Fluor- bzw. Phenyl-substituierten Phosphirenen $\text{XPC}(\text{Ph})=\text{CPh}$ (X = F, Ph). Einerseits sollten nach theoretischen Berechnungen die hypothetischen Silirenyl-Kationen^[9] nicht aromatisch sein. Andererseits wurde vorgeschlagen, daß Phosphirenyl-Kationen durch eine Delokalisierung im Cyclus zusätzlich stabilisiert werden würden, falls die destabilisierende n-π-Wechselwirkung durch P-Komplexierung unterdrückt wäre^[6, 10].



Wir beschreiben hier die erste Synthese des Phosphirenyl-Kations **2** ($\text{R} = \text{tBu}$) als Ligand im orangefarbenen Nickelkomplex **3**, dessen Struktur durch massenspektrometrische und Multikern-NMR-Untersuchungen aufgeklärt und durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Addukts **4** bestätigt worden ist.

Kürzlich berichteten wir über die erste direkte Reaktion von Metalldampf mit Phosphaalkinen^[11], und zwar der Cokon-

[*] Prof. Dr. J. F. Nixon, Dr. A. G. Avent, Prof. Dr. F. G. N. Cloke, Dr. K. R. Flower, Dr. P. B. Hitchcock, D. M. Vickers
School of Chemistry and Molecular Sciences
University of Sussex
GB-Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 273/677196

[**] Diese Arbeit wurde von der EPSERC gefördert.