



Die Isolierung des recht oxidationsanfälligen $c\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$ war also verlustreich. Bei der Chromatographie wurde es trotz N_2 -Schutzes teilweise, bei der Aufnahme des Schmelzpunktes vollständig zu $(\text{OAP)H}_2$ dehydriert. $t\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$ ist dagegen unter diesen Umständen stabil; dieses war in allen Eigenschaften identisch mit dem Chlorin, das bei der Reduktion des $(\text{OAP)FeCl}$ als Hauptprodukt entstanden war (1).

Bei längerer Einwirkung oder Anwendung konzentrierter Diboran-Lösungen bildeten sich braune Produkte, die nicht charakterisiert werden konnten (5).

$c\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$ wurde - frei von $t\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$ - bei der katalytischen Hydrierung des $(\text{OAP)Zn}$ (180 atü H_2 , Pd/C, Dioxan, 90° , 90 Stdn.), nachfolgender Entmetallierung und chromatographischer Abtrennung von 80 % $(\text{OAP)H}_2$ in 8 % Ausbeute kristallin gewonnen.

Die Isomerie des $c\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$ und des $t\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$ ging eindeutig aus Elementaranalysen und Massenspektren hervor. Die IR-Spektren ("Chlorinbande" bei 1608 bzw. 1605 cm^{-1} (1)) und die Elektronenspektren unterscheiden sich nur geringfügig voneinander; in letzteren sind die meisten Banden des $c\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$ gegenüber entsprechenden Banden des $t\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$ bathochrom verschoben und in ihrer Intensität gemindert (BRUNINGS-CORWIN-Effekt (6)).

TABELLE 1

Hauptbanden im Elektronenspektrum der epimeren Octaäthylchlorine

λ_{max} (in Klammern: $\log \epsilon$), CARY 14, Cyclohexan				
$c\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$	651 (4, 94)	497 (4, 13)	392, 5 (5, 24)	380 (4, 98)
$t\text{-(H}_2\text{OAP)H}_2$	646, 5 (5, 02)	496, 5 (4, 16)	390, 5 (5, 29)	

Im $c\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$ erzeugen die benachbarten Äthylgruppen an C-7 und C-8 offenbar eine größere Raumspannung und damit stärkere Verdrillung des Chromophors als im $t\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$ mit "trans"-ständigen Äthylgruppen.

Die sehr ähnlichen ^1H -Resonanzspektren der beiden Chlorine entsprechen der Erwartung (1, 7), ausgewählte Signale gibt Tabelle 2.

TABELLE 2
Vergleich einiger ^1H -Resonanz-Signale der epimeren Chlorine

	>CH (S)	7, 8- >CH (M)	>NH (breit)	VARIAN HA 100
$c\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$	9, 75; 8, 79	4, 3..4, 45	- 1, 69	int. TMS, C_6D_6
$t\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$	9, 87; 8, 91	4, 2..4, 5	- 1, 84	in ppm (δ)

Der durch Nichtäquivalenz der benachbarten Methylen-Protonen bewirkte Multipllett-Charakter des Signals der zusätzlichen H-Atome an C-7 und C-8 (>CH) vereitelt eine Konfigurations-Zuordnung auf Grund der NMR-Spektren. Der geringfügig kleinere "Ringstromeffekt" des $c\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$ dürfte wie die bathochromen Verschiebungen im Elektronenspektrum auf eine etwas größere Torsion des Chlorin-Chromophors in der cis-Verbindung zurückzuführen sein.

Die bisher genannten besonderen Eigenschaften des $c\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$ sowie seine Bildung durch katalytische Hydrierung (4) stützen seine cis-Konfiguration. Die "trans"-Konfiguration des $t\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$ wird andererseits nahegelegt durch dessen konfigurative Resistenz gegenüber Hydrazin und Natrium-methylat in Pyridin bei 125 bis 185° (1). Unter diesen Bedingungen werden native, optisch aktive trans-Chlorine racemisiert (8), wobei die weniger stabile cis-Konfiguration durchlaufen werden muß.

Durch oxidativen Abbau des $t\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$ nach LINSTeAD (2, 4) wurde als Spaltprodukt des hydrierten Pyrrolrings racemische 2, 3-Diäthylbernsteinsäure gefaßt. Ihr Di-p-bromphenacylester (Schmp. 124°) war in allen Eigenschaften identisch mit authentischem, von H. BROCKMANN jr. (9) hergestelltem Material (10). Damit ist die "trans"-Konfiguration des $t\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$ und indirekt die cis-Konfiguration des $c\text{-(H}_2\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P)H}_2$ bewiesen.

LITERATUR

=====

1. H. H. Inhoffen, J. W. Buchler und R. Thomas, Tetrahedron Letters 1969, vorstehend.
2. G. E. Ficken, R. B. Johns und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1956, 2272.
3. H. H. Inhoffen und C. -D. Mengler, unveröffentlicht.

4. G.E. Ficken, R.P. Linstead, E. Stephen und M. Whalley,
J. Chem. Soc. 1958, 3879.
5. A.H. Jackson, G.W. Kenner, G. McGillivray und K.M. Smith,
J. Chem. Soc. (C) 1968, 294.
6. K.J. Brunings und A.H. Corwin,
J. Am. Chem. Soc. 64, 72 (1942).
7. R. Bonnett, I.A.D. Gale and G.F. Stephenson,
J. Chem. Soc. (C) 1967, 1168.
8. H. Fischer und H. Gibian, Liebigs Ann. Chem. 550, 208 (1942).
9. H. Brockmann jr., unveröffentlicht. Wir danken für das Material.
10. C.A. Bischoff und E. Hjelt, Chem. Ber. 21, 2089 (1888).