Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, XXXVIII [1]

Zur Kenntnis der Alkyl- und Arylimidovanadium(IV)-Porphyrine

Metal Complexes with Tetrapyrrole Ligands, XXXVIII [1]

On the Knowledge of Alkyl- and Arylimidovanadium(IV) Porphyrins

Johann W. Buchler* und Stefan Pfeifer

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt,
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

Herrn Professor Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 1362–1370 (1985); eingegangen am 2. Juli 1985

Imidovanadium(IV) Porphyrins, Vanadium Porphyrins, Titanium Porphyrins

A series of novel alkyl or arylimidovanadium(IV) 5,10,15,20-tetra(*p*-tolyl)porphyrinates, VNR(TTP) (**4a–4g**), is described. They are obtained from the vanadyl complex, VO(TTP) (**2a**) via the reactive intermediate $\text{VCl}_2(\text{TTP})$ (**3b**) which undergoes aminolysis with the respective primary amines RNH_2 ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}, p\text{Tol}, p\text{ClPh}, p\text{Anis}, p\text{Biph}, p\text{tBuPh}$)**. The formulae are proved by elemental analyses and mass spectra. The paramagnetic complexes are stable to water and may thus be purified by chromatography but are hydrolyzed to give **2a** on treatment with acetic acid. The UV/VIS and ^1H NMR spectra of **4a–4g** are of the same type as **2a**, but the former are slightly hypsochromically shifted, and the latter do not show the proton resonances of the organylimide ligands due to the proximity of the paramagnetic metal center.

Pentakoordinierte, in Lösung rote, paramagnetische Oxovanadium(IV)-Porphyrine VO(P) kennt man seit den bahnbrechenden Untersuchungen von A. Treibs [2], der das Oxovanadium(IV)-desoxyphylloerythroätioporphyrintat (**1**) als wesentlichen Bestandteil der sogenannten „Petroporphyrine“ [3] erkannte, deren Anwesenheit im Erdöl dessen direkte Verwendung in Verbrennungsmotoren wegen der korrosiven Wirkung der Verbrennungsprodukte unmöglich macht. Die Kristallstrukturanalyse von **1** erschien 1969 [4]. Die Petroporphyrine werden einmal zur Aufklärung ihrer Genese, zum anderen wegen einer möglichen Verwendung, von Naturstoff- und Erdölchemikern intensiv untersucht [3, 5].

Die Koordinationschemie der auch im Porphyrin-komplex überaus beständigen Vanadylgruppe VO^{2+} ist bisher nur wenig erforscht. Abgesehen von verschiedenen Verfahren zur Darstellung der Vanadiumporphyrine [6] waren bis vor kurzem nur die Elektronenanregungs- (UV/VIS-) und Elektronenspinresonanz- (ESR-)Spektren dieser Verbindungen untersucht worden, z. B. von Vanadyl-tetra(*p*-tolyl)-porphyrinat, $\text{VO}(\text{TTP})^{**}$ (**2a**) [7] und vom entsprechenden Tetraphenylporphyrin-Derivat $\text{VO}(\text{TPP})$ [8], von denen sehr labile Pyridinaddukte, z. B. $\text{VO}(\text{TTP})\text{Py}$ (**3a**), in Lösung nachgewiesen wurden. Erst die von Guilard *et al.* [9] erzielte Chlorierung der Vanadylgruppe mit Thionylchlorid oder Oxalylchlorid bedeutete einen Durchbruch. Aus **2a** läßt sich beispielsweise das sehr reaktionsfähige Dichlorid $\text{VCl}_2(\text{TTP})$ (**3b**) gewinnen. Ausgehend von derartigen Dihalogeniden gelang dann die Darstellung sehr empfindlicher V^{III} - bzw. V^{II} -Porphyrine [10, 11]. Letztere sind sehr interessante Synthone für weitere Vanadium-Porphyrine. So lassen sich aus ihnen Thiovanadyl- oder Selenovanadylporphyrine wie $\text{VS}(\text{TTP})$ (**2b**) oder $\text{VSe}(\text{TTP})$ (**2c**) gewinnen [12].

Nach früheren Studien zur Darstellung von Vanadylporphyrinen [13] wurden wir wieder auf diese Porphyrinkomplexe aufmerksam, als es uns gelungen war, Nitridometall(V)-Porphyrine, z. B.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. W. Buchler.

** *Verwendete Abkürzungen:* $(\text{P})^{2-}$, $(\text{TTP})^{2-}$ oder $(\text{TPP})^{2-}$: Dianionen eines allgemeinen Porphyrins, des 5,10,15,20-Tetrakis(*p*-tolyl)porphyrins oder des 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins; Py: Pyridin; Bu: Butyl; Ph: Phenyl; *p*Tol: *p*-Tolyl; *p*ClPh: *p*-Chlorphenyl; *p*Anis: *p*-Anisyl; *p*Biph: *p*-Biphenyl; *pt*BuPh: *p*-tert-Butylphenyl; TCB: 1,2,4-Trichlorbenzol; HOAc: Essigsäure; TMS: Tetramethylsilan; DC: Dünnschicht-Chromatographie.

mit folgenden Koordinationsgruppen

2

3

4

Nr.	M	X	Nr.	M	X	L	Nr.	M	R**
2a	V	O	3a	V	O	Py	4a	V	<i>t</i> Bu
2b	V	S	3b	V	Cl	Cl	4b	V	Ph
2c	V	Se	3c	Ti	Cl	Cl	4c	V	<i>p</i> Tol
2d	Cr	N					4d	V	<i>p</i> ClPh
2e	Mn	N					4e	V	<i>p</i> Anis
2f	V	N					4f	V	<i>p</i> Biph
2g	Ti	O					4g	V	<i>p</i> <i>t</i> BuPh
							4h	Ti	<i>p</i> Tol

CrN(TTP) (**2d**) [14] oder MnN(TTP) (**2e**) [15], herzustellen. Grundsätzlich erhob sich die Frage, ob es möglich sei, auch ein Nitridovanadium(V)-Porphyrin, z. B. VN(TTP) **2f** zu gewinnen. Eine solche Verbindung wäre nicht nur interessant als bisher unbekanntes Anfangsglied von Übergangsmetall(V)-Komplexen der 3d-Serie, sondern auch als Vertreter der Vanadium(V)-Porphyrine, die mit vollständig eingebautem Zentralmetall bisher unbekannt sind. Lediglich ein Porphyrinderivat $(\text{VOCl}_3)_2[\text{H}_2(\text{TPP})]$ mit 2 an Tetraphenylporphyrin angelagerten Oxotrichlorovanadium(V)-Einheiten ist kürzlich beschrieben worden [16]. Versucht man, Oxovanadium(IV)-Por-

phyrine zu oxidieren, so wird stets der Porphyrinligand, nicht aber die robuste Vanadylgruppe angegriffen. Alle unsere Versuche, die für die Herstellung von CrN(TTP) und MnN(TTP) geeigneten Verfahren [14, 15] auf den Zugang zu VN(TTP) zu übertragen, sind jedoch bisher gescheitert. Allerdings fanden wir auf der Suche nach geeigneten Vorstufen zur Darstellung von VN(TTP) die Organylimido-vanadium(IV)-Porphyrine VNR(TTP) **4a** bis **4g**, über deren Darstellung hier berichtet wird.

Darstellung der Organylimidovanadiumporphyrine

Das zur Darstellung der Organylimidovanadiumporphyrine **4a** bis **4g** erforderliche Vanadylporphyrin **2a** erhielten wir nach Gl. (1) fast quantitativ aus Vanadiumtrichlorid und Tetra(*p*-tolyl)porphyrin in siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB; Versuch 1; in früheren Arbeiten wurde weniger vorteilhaft Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet [9]).

Die reaktive Vorstufe des Dichlorovanadiumporphyrins **3b** wurde nach Guillard [9] aus **2a** mittels Oxalylchlorid erzeugt (Gl. (2), Versuch 2).

Die Organylimidovanadiumporphyrine **4a** bis **4g** erhielt man in guten Ausbeuten durch längeres Rühren einer Suspension von **3b** in Toluol mit dem jeweiligen primären Amin RNH_2 bei Raumtemperatur und chromatographische Reinigung an Aluminiumoxid (Gl. (3), Versuche 3–9). Die Produkte haben einen kleineren R_f -Wert als VO(TTP); offenbar erhöhen die eingeführten axialen Organylimidgruppen die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen und setzen die Polarität des Pigments relativ zu VO(TTP) herab.

Die erhaltenen roten, feinkristallinen Produkte sind luft- und wasserbeständig, werden aber bereits durch schwache Säuren wie Eisessig gemäß Gl. (4)

unter Rückbildung des Vanadylporphyrins **2a** zerlegt (Versuch 10).

Die verschiedenen Arylimidoverbindungen **4b** bis **4g** wurden hergestellt, um den Einfluß der Basizität des Arylimid-Liganden auf die Eigenschaften der neuen Verbindungen zu studieren.

Als diamagnetische Vergleichssubstanz für die Kernresonanz-Spektren der paramagnetischen Verbindungen wurde das Oxotitan(IV)-Porphyrin TiO(TTP) (**2g**) [17, 18] aus TiCl₄ und H₂(TTP) ebenfalls sehr vorteilhaft in TCB hergestellt (Versuch 11). Es lag nahe, auch dem TiO(TTP) entsprechende Organylimidotitan(IV)-Porphyrine, etwa TiNTol(TTP) (**4h**), aus dem bekannten TiCl₂(TTP) (**3c**) [17] zu gewinnen, jedoch führte bisher keiner der zahlreichen in diese Richtung angestellten Versuche zum Erfolg. Immerhin ist es in dieser Arbeit gelungen, die Serie der Metallporphyrine, in denen ein sogenanntes „early transition metal“ in einem Porphyrin-komplex nur mit Stickstoff-Donoratomen umgeben ist, vom Mangan über das Chrom (siehe **2e** und **2d**) auf das Vanadium auszudehnen.

Spektroskopische Charakterisierung von **4a** bis **4g**

UV/VIS-Spektren

Oxovanadium(IV)-Porphyrine gehören zu den seltenen Metallporphyrinen, die ein UV/VIS-Spektrum vom Normaltyp [19] haben und trotzdem eine nicht abgeschlossene d-Elektronenschale besitzen. Bei

Tetra(*p*-tolyl)porphyrin bedeutet der Normaltyp rote Farbe mit wenig ausgeprägter Q(0,0)-Bande um 580 nm („ α -Bande“), starker Q(0,1)-Bande um 550 nm („ β -Bande“) und sehr starker B(0,0)-Bande („Soret-Bande“) um 420 nm; er ist charakteristisch etwa für den Zinkkomplex Zn(TTP) [6]. Dieser Spektraltyp wird auch bei den Organylimidovanadiumporphyrinen **4a–4g** gefunden (s. Abb. 1 und Tab. I) und belegt die große Ähnlichkeit der Oxo- und Organylimido-Systeme.

Beim Studium der Nitridometall(V)-Porphyrine **2d** und **2e** war uns bereits aufgefallen, daß die Q(0,1)-Banden deutlich hypsochrom gegenüber dem Normaltyp verschoben sind, also dem „Hypso-Typ“ zugerechnet werden müssen [14, 15]. Der Hypso-Typ ist charakteristisch für Metall-Ionen, in denen aus einem d_π-Orbital des Metall-Ions Elektronendichte in ein π*-Orbital des Porphyrin-Liganden übertragen wird [19, 20]. Für **2d** und **2e** wurde nun angenommen, daß das axiale Nitrid-Ion als sehr starker π-Donor auf dem Umweg über die an sich leeren d_π-Orbitale des Metall-Ions etwas Elektronendichte in das Porphyrin-π*-Niveau überführt und so den Hypso-Typ verursacht. Da ein Organylimid-Ligand sicher ein stärkerer p_π-Donor als der Oxid-Ligand ist, sollte nach dieser Vorstellung beim Übergang vom Oxid **2a** zu den Organylimiden **4a–4g** eine hypsochrome Verschiebung auftreten. Bei genauem Hinsehen stellt man tatsächlich fest, daß die Arylimide **4b–4g** gegenüber **2a** um 2 nm und das *tert*-Butylimid **4a** um 3 nm hypsochrom verschoben sind. Die hypsochrome Verschiebung ist entspre-

Komplex Nr.	Axial-Ligand X in 2 , R in 4	Absorptionsbanden				
		Jeweils erste Zeile: λ [nm]	Jeweils zweite Zeile: log ε			
2a	O	585	548	508	–	426
		3,43	4,3	3,45	–	5,46
4a	<i>t</i> Bu	579	543	504	–	425
		3,33	4,35	3,46	–	5,42
4b	Ph	579	545	504	–	427
		3,26	4,22	3,48	–	5,26
4c	<i>p</i> Tol	579	546	503	–	426
		3,43	4,38	3,73	–	5,47
4d	<i>p</i> ClPh	579	545	498	477	427
		3,35	4,33	3,77	3,79	5,39
4e	<i>p</i> Anis	580	545	502	476	426
		3,39	4,37	3,69	3,7	5,45
4f	<i>p</i> Biph	578	564	502	478	428
		3,59	4,37	3,83	3,84	5,5
4g	<i>pt</i> BuPh	580	546	506	478	426
		3,55	4,38	3,73	3,73	5,51

Tab. I. UV/VIS-Spektren der Vanadium-(IV)-tetra(*p*-tolyl)porphyrine **2** und **4** in Toluol.

Abb. 1. UV/VIS-Spektrum von VNtBu(TTP) (**4a**) in Toluol (Schichttiefe 1 cm; untere Spur: $c = 7,97 \times 10^{-5}$ mol/l, obere Spur: $c = 7,97 \times 10^{-4}$ mol/l).

chend der geringeren Donorwirkung der Organylimid-Liganden wesentlich kleiner als beim Nitrid-Liganden, in dessen Komplexen **2d** und **2e** sie 12 nm gegenüber **2a** beträgt. Die Verschiebung ist zwar sehr klein, aber ihre Tendenz ist passend, denn der *tert*-Butylimid-Ligand erzeugt mit seiner stärkeren Donorwirkung im Vergleich zu den Arylimid-Liganden auch die größere hypsochrome Verschiebung. Unterschiede zwischen den einzelnen Arylimiden sind nicht feststellbar.

IR-Spektren

Die Valenzschwingung der Vanadylgruppe, die in VO(TTP) (**2a**) bei 1035 cm^{-1} erscheint, ist in den Organylimiden **4a–4g** verschwunden. Eine V=N-Valenzschwingung konnte in ihnen nicht ausgemacht werden. Charakteristische Schwingungen der eingeführten Organylimidgruppen heben sich von den Banden des (TTP)-Gerüsts ab und sind im experimentellen Teil (Versuche 3–9) aufgeführt.

Massenspektren

In den Felddesorptions-Massenspektren der Organylimide **4a–4g** traten die Molekül-Ionen bei den erwarteten Massenzahlen auf (s. experimenteller Teil, Versuche 3–9).

^1H -Resonanzspektren

Die ^1H -Resonanz-Daten der Organylimidovanadiumporphyrine **4a–4g** und der Vergleichssubstan-

zen VO(TTP) (**2a**) und TiO(TTP) (**2g**) sind in Tab. II zusammengestellt; ein Beispiel gibt Abb. 2. Das Spektrum des diamagnetischen **2g** wurde früher von Eaton genauer analysiert [18]. Die Spektren der paramagnetischen Spezies **2a** und **4a–4g** sind sehr ähnlich. Es treten in allen Verbindungen nur relativ geringe isotrope chemische Verschiebungen im Vergleich zum diamagnetischen **2g** auf. Das effektive magnetische Moment des *p*-Tolylimids **4c** wurde nach der Evans-NMR-Methode [21] mit 1,6 B.M. bestimmt, entsprechend einem ungepaarten Elektron. Die Zuordnung der Signale ist in Tab. II vermerkt. Typisch für axial unsymmetrische Systeme des Typs MX(TTP) **2** ist die Diastereotopie der *ortho*- und *meta*-Protonen der *p*-Tolylgruppen, die auf eine eingeschränkte Rotation relativ zur Porphyrinebene deutet [15, 18, 22]. Die *ortho*-Protonen-Signale sind in den V^{IV} -Komplexen jedoch so breit, daß an ihnen die Anisochronie nicht beobachtbar ist.

Das in TiO(TTP) bei 9,14 ppm auftretende Signal der peripheren Pyrrol-Protonen fehlt in sämtlichen Vanadiumporphyrinen. Außerdem findet man in keinem der Organylimide **4a–4g** Signale für die Axial-Liganden (Bereich bis -30 ppm). Am *tert*-Butylimid **4a** (s. Abb. 2) wurde ein 90° -Puls-Experiment mit einer Zeitverzögerung von 5 s pro Puls durchgeführt, ohne irgendein zusätzliches Signal zu entdecken. Um sicherzugehen, daß keine Hydrolyse zu VO(TTP) stattgefunden hatte, wurden die Organylimide in den NMR-Proben nach der Messung mittels Dünnschichtchromatographie identifiziert.

Tab. II. NMR-Daten des Vanadylporphyrins **2a**, der Organylimidovanadium(IV)-Porphyrine **4a–4g** und des Titanylporphyrins **2g** in Deuteriodichlormethan bei 300 MHz (int. TMS, jeweils erste Spalte: δ in ppm, zweite Spalte: Halbwertsbreite $B_{1/2}$ in Hz, Fehler etwa 10%; ein Signal für die peripheren Porphyrin-Protonen erscheint nur in **2g** bei 9,17 ppm).

Komplex Nr.	Axial-Ligand X in 2 , R in 4	<i>p</i> -Methyl-H δ	<i>p</i> -Methyl-H $B_{1/2}$	<i>meta</i> -Tolyl-H δ	<i>meta</i> -Tolyl-H $B_{1/2}$	<i>ortho</i> -Tolyl-H δ	<i>ortho</i> -Tolyl-H $B_{1/2}$
2a	O	2,66	15	7,50 7,69	45 65	8,16	320
4a	<i>t</i> Bu	2,63	12	7,49 7,67	33 36	8,30	228
4b	Ph	2,63	12	7,46 7,76	42 48	8,32	300
4c	<i>p</i> Tol	2,62	12	7,47 7,68	42 48	8,34	348
4d	<i>p</i> ClPh	2,61	12	7,47 7,67	42 42	8,34	324
4e	<i>p</i> Anis	2,61	12	7,47 7,68	36 39	8,34	288
4f	<i>p</i> Biph	2,62	18	7,49 7,68	48 42	8,34	288
4g	<i>p</i> <i>t</i> BuPh	2,59	27	7,47 7,66	60 65	8,33	348
2g	O	2,71	3	7,53* 7,55 7,62* 7,64	12 12 12 12	7,98* 8,01 8,34* 8,36	12 12 12 12

* AB-Dubletts der zur Titanylgruppe *syn*- oder *anti*-ständigen *o*- oder *m*-Tolylprotonen, durch einsetzende Koaleszenz verbreitert [17]. In **4a–4g** sind diese Dubletts nicht aufgelöst.

Abb. 2. ^1H -Resonanzspektrum von VNtBu(TTP) (**4a**) in CD_2Cl_2 (a: *o*-Tolyl-H, b: *m*-Tolyl-H, c: CH_2Cl_2 , d: *p*-Methyl-H, e: H_2O , f: TMS).

Die Halbwertsbreiten der Signale (s. Tab. II) nehmen in der Reihe *p*-Me < *m*-H < *o*-H stark zu: von 12–15 Hz über etwa 40 Hz bis zu 300 Hz. Nimmt man an, daß das ungepaarte Elektron in den Organylimiden **4a–4g** ebenso wie in anderen entsprechenden Systemen, nämlich **2a–2d**, im d_{xy} -Orbital

untergebracht ist [14, 23, 24], und daß der g-Wert wie in **2a–2d** klein ist, so kann man folgende Ergebnisse der Theorie der Kernresonanzspektren paramagnetischer Metallkomplexe [25] berücksichtigen: 1. Eine Kontakt-Wechselwirkung mit dem Porphyrin-System ist nicht zu erwarten. 2. Die Halbwertsbreite der Signale ist bei der hier beobachteten nicht nennenswerten isotropen Verschiebung umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes vom paramagnetischen Zentrum. Man könnte daher versucht sein, die Unauffindbarkeit der in den Spektren fehlenden Signale darauf zurückzuführen, daß die betreffenden Protonen wegen ihrer Nähe zum paramagnetischen Zentrum eine übermäßige Linienverbreiterung erfahren. Eine überschlägige Betrachtung von Molekülmodellen bestätigt dies zumindest für die Protonen der Porphyrin-Peripherie, die sich etwas näher am V^{IV} -Ion befinden als die *ortho*-Tolyl-Protonen, die das breiteste beobachtete Signal verursachen. Da der Effekt mit der sechsten Potenz des Abstandes abnimmt, bedingt eine geringe Verkürzung des Abstandes eine starke Zunahme der Linienbreite und einen Untergang des Signals im Rauschen.

Weniger klar ist die Situation für die Axialligand-Protonen. Ihre Beobachtung ist zunächst allgemein erschwert, da sie im Vergleich zu den Porphyrin-Protonen in viel geringerer Anzahl vertreten sind. Deswegen mögen die Protonen der relativ weit vom V^{IV} -Ion entfernt liegenden äußeren Phenylgruppe im *p*-Biphenylylimid **4f** nicht auffindbar sein. Die immerhin 9 Protonen der *tert*-Butylgruppe im *p-tert*-Butylimid **4g** sollten jedoch gegenüber den je 8 *ortho*- oder *meta*-Tolylprotonen in Erscheinung treten, weil ihr Abstand vom V^{IV} -Ion zwischen dem der *meta*-Protonen und *p*-Methylprotonen der *p*-Tolylgruppe des Porphyrin-Systems liegt, deren Signale gut erkennbar sind (s. Tab. II). Wir sehen drei mögliche Erklärungen für das Untergehen der *tert*-Butyl-Protonensignale:

1. Das Imidovanadium(IV)-Ion hat einen stark anisotropen magnetischen Effekt – sei es auf die dipolare Relaxation, sei es durch einen zunächst nicht erwarteten Delokalisations-Effekt, der nur den Axial-Liganden betrifft. Bei $CrN(TTP)$ war aus den ESR-Daten auf eine gewisse Delokalisierung des d-Elektrons in das d_{z^2} -Orbital des Cr^V -Ions geschlossen worden, die hier auch vorliegen und damit Kontakt-Wechselwirkungen ermöglichen könnte. Zur Aufklärung dieser Situation sind ESR-Messungen an den Organylimidovanadium(IV)-Porphyrinen geplant.

2. Die einzelnen Protonen der *tert*-Butylgruppe sind nicht äquivalent hinsichtlich des Abstandes vom V^{IV} -Ion. Die möglichen Rotationen innerhalb der *tert*-Butylphenylgruppe verteilen deren Protonen auf Flächen, die nicht symmetrisch zum V^{IV} -Ion angeordnet sind, sondern einen weiten Abstandsbereich umfassen. Dies trifft für die Protonen der *p*-Tolylgruppe nicht zu; die Rotation der *p*-Tolylgruppe um die C–C-Bindung zum Porphyrin-System bewegt ihre Protonen auf Kreisen bzw. Kegelflächen, die vom V^{IV} -Ion annähernd gleich weit entfernt sind, wenn man das Herausragen des V^{IV} -Ions aus der Porphyrinebene vernachlässigt. (Es ist anzunehmen, daß das pentakoordinierte V^{IV} -Ion ebenso wie in **1** [4] auch in den Organylimiden **4** um etwa 50 pm aus der Porphyrin-Fläche in Richtung zum Axialliganden verlagert ist.) Die in Formel **4** gezeigte „Schräglage“ des Organylrestes der Imidgruppen, die in Analogie zum Trichloro(iodimido)vanadium(V) [26] angenommen wird, könnte somit die überhöhte Linienbreite der Axialligand-Protonen erklären.

3. Das breite *tert*-Butylprotonen-Signal ist unter

dem *p*-Methylprotonen-Signal verborgen. Diese Möglichkeit prüfen wir zur Zeit durch Synthese des **4g** entsprechenden Tetraphenylporphyrin-Derivats $VNtBuPh(TTP)$, das kein Protonensignal bei 2,6 ppm aufweisen und diesen Bereich zur Beobachtung freigeben sollte.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Chemikalien (Qualität zur Synthese, falls nicht anders vermerkt). – Oxalsäuredichlorid, 4-*tert*-Butylanilin, *p*-Aminobiphenyl (Gold Label, Aldrich). – 4-Methoxyanilin, aus *n*-Hexan umkristallisiert; Anilin p. A.; TCB, über Al_2O_3 super I getrocknet und destilliert; Vanadiumtrichlorid, LAB-Qualität (Merck). – 4-Chloranilin, aus Cyclohexan umkristallisiert (BASF). – 4-Methylanilin, aus Cyclohexan umkristallisiert (Bayer). – Titanatetrachlorid (Merck–Schuchardt). – Aluminiumoxid, neutral und basisch, mit Wasser auf gewünschte Aktiv.-Stufe eingestellt (Woelm/ICN); DC-Aluminiumfolien Al_2O_3 60 F₂₅₄, neutral, Typ E, 0,2 mm (Merck). – Alle Lösungsmittel vor Gebrauch destilliert; Dichlormethan über Al_2O_3 -Säule, super I, basisch, von Säure befreit; Methanol über Al_2O_3 -Säule, super I, neutral, absolutiert; Toluol und *n*-Hexan über Natrium unter Argon destilliert. 5,10,15,20-Tetra-(4-methylphenyl)porphyrin, $H_2(TTP)$, wurde nach Literaturmethoden synthetisiert [27] und von Chlorin befreit [28].

Verwendete Geräte. – UV-VIS-Spektren: Perkin-Elmer 554 in Toluol (Goldmarke/Aldrich); IR-Spektren: Perkin-Elmer 397 (KBr-Preßlinge, 4000–400 cm^{-1}) und 325 (CsI-Preßlinge, 400–200 cm^{-1}); Massenspektren (MS): Varian MAT 311, Direkteinlaß, Ionenquellentemperatur 200–250 °C, Elektronenstoß (EI) oder Feld-Desorption (FD), Massenzahlen A, rel. Intens. in Klammern; NMR-Spektren: Bruker WM 300 (300 MHz).

Die *Elementaranalysen* wurden von Herrn F. Roth, Institut für Organische Chemie und Biochemie der TH Darmstadt, angefertigt. Die *Versuche* 3–9 wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (Reinstargon-Atmosphäre) ausgeführt.

Versuch 1: Oxo-5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinatovanadium(IV), VO(TTP) (2a)

2,01 g (3 mmol) $H_2(TTP)$ und 1,5 g (9,5 mmol) VCl_3 wurden in 125 ml wasserfreiem TCB 2 h in Ar-Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt und das TCB i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und an einer Säule (30×3 cm) aus Al_2O_3 (II, *n*) chromatographiert. Als einzige rote Fraktion lief VO(TTP) aus. Am Kopf

der Säule verblieben grün-schwarze, nicht identifizierte Rückstände. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen i. Vak. erhielt man 2,1 g (96%) feinpulvriges VO(TTP). – UV/VIS: Tab. I, s. Ref. [7]. – IR (KBr): 1035 cm^{-1} (V=O). – MS (EI): A = 738, 737, 736, 735 (2, 13, 56, 100%; M^+); 722, 721, 720, 719 (1, 2, 1, 3%; V(TTP) $^+$); 369, 368, 367 (1, 9, 1%; M^{2+}).

Versuch 2: Dichloro[5,10,15,20-tetrakis-(4-methylphenyl)porphyrinato]vanadium(IV), VCl₂(TTP) (3b)

Eine Lösung von 736 mg (1 mmol) VO(TTP) in 100 ml Toluol wurde mit 0,5 ml Oxalylchlorid versetzt und 16 h gerührt. Das Toluol wurde i. Hochvak. abkondensiert, der trockene Rückstand in *n*-Hexan aufgeschlämmt, filtriert und der Filtrerrückstand getrocknet: 641 mg (81,1%), tiefblaues VCl₂(TTP). – UV/VIS: λ_{max} (log ϵ) = 586 (3,51), 548 (4,24), 507 (3,75), 426 (3,51) nm, s. Ref. [9]. – IR (CsI): 356 cm^{-1} (V–Cl). – MS (EI): A = 791, 789 (M^+). Die Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit einer von Herrn Professor Guillard überlassenen authentischen Probe überein.

Versuch 3: tert-Butylimido[5,10,15,20-tetrakis-(4-methylphenyl)porphyrinato]vanadium(IV), VNtBu(TTP) (4a)

Eine Suspension von 100 mg (0,13 mmol) VCl₂(TTP) in 30 ml Toluol wurde langsam mit 0,2 ml (2,2 mmol) frisch dest. *tert*-Butylamin versetzt und 12 h gerührt. Toluol und *tert*-Butylamin wurden i. Hochvak. entfernt und der Rückstand an einer Säule (30×3 cm) aus Al₂O₃ (II, *n*) chromatographiert. Die erste rote Fraktion enthielt VNtBu(TTP), die zweite rote Fraktion VO(TTP). Die erste Fraktion wurde i. Vak. vom Toluol befreit, das ausgefallene Pulver mit *n*-Hexan gewaschen und aus Benzol/*n*-Hexan (1:4) umkristallisiert: 60 mg (58%) violetter VNtBu(TTP). – IR (KBr): 2960 (C–H/*t*Bu), 1240, 1230 cm^{-1} . – MS (FD): A = 793, 792, 791 (M^+).

*C*₅₂H₄₅N₅V (790,91)

Ber. C 78,97 H 5,74 N 8,86 V 6,44,
Gef. C 79,13 H 5,71 N 8,47 V 6,69
(V: Diff. zu 100%).

Versuch 4: Phenylimido[5,10,15,20-tetrakis-(4-methylphenyl)porphyrinato]vanadium(IV), VNPh(TTP) (4b)

Entsprechend Versuch 3 wurden 100 mg VCl₂(TTP) mit 0,2 ml (2,2 mmol) frisch destilliertem Anilin versetzt, 12 h gerührt. Toluol und restliches

Anilin wurden i. Hochvak. entfernt und der Rückstand mit Toluol gemäß Versuch 3 chromatographiert. Die erste rote Fraktion enthielt VNPh(TTP), die zweite rote Fraktion VO(TTP). Das nach Abziehen des Toluols aus der ersten Fraktion ausgefallene Pulver wurde mit Methanol und *n*-Hexan gewaschen, aus Benzol/*n*-Hexan (ca. 1:3) umkristallisiert und bei 80 °C i. Hochvak. getrocknet: 73 mg (69%) VNPh(TTP). – IR (KBr): 1580, 1570, 1555, 1465, 1320, 1230, 1160, 1020, 750, 683, 490 cm^{-1} . – MS (FD): A = 813, 812, 811 (M^+).

*C*₅₄H₄₁N₅V (810,78)

Ber. C 79,98 H 5,10 N 8,64 V 6,28,
Gef. C 79,58 H 5,05 N 8,48 V 6,89
(V: Diff. zu 100%).

Versuch 5: 4-Methylphenylimido[5,10,15,20-tetrakis-(4-methylphenyl)porphyrinato]vanadium(IV), VNTol(TTP) (4c)

Bei 12 h Rühren einer Lösung von 100 mg VCl₂(TTP) und 50 mg (0,47 mmol) Toluidin in 30 ml Toluol änderte sich die Farbe von braun nach rot, und es schied sich farbloses Toluidinhydrochlorid ab. Aufarbeitung der Lösung und Chromatographie gemäß Versuch 4 lieferte als erste rote Fraktion VNTol(TTP), als zweite VO(TTP). Aus der ersten Fraktion erhielt man wie in Versuch 4 62 mg (58%) VNTol(TTP). – IR (KBr): 1485, 1320, 1230, 1100 cm^{-1} . – MS (FD): A = 826, 825, 824 (M^+).

*C*₅₅H₄₃N₅V (824,92)

Ber. C 80,08 H 5,25 N 8,49 V 6,18,
Gef. C 79,84 H 5,35 N 8,40 V 6,41
(V: Diff. zu 100%).

Versuch 6: 4-Chlorphenylimido[5,10,15,20-tetrakis-(4-methylphenyl)porphyrinato]vanadium(IV), VNpClPh(TTP) (4d)

Entsprechend Versuch 5 wurden 100 mg VCl₂(TTP) mit 50 mg (0,39 mmol) 4-Chloranilin umgesetzt und aufgearbeitet: 60 mg (54%) violetter VNpClPh(TTP). – IR (KBr): 1470, 1088, 825 (C–Cl) cm^{-1} . – MS (FD): A = 848, 847, 846, 845 (M^+).

*C*₅₄H₄₀N₅ClV (845,34)

Ber. C 76,73 H 4,77 N 8,28,
Gef. C 76,65 H 4,68 N 8,18.

Versuch 7: 4-Methoxyphenylimido[5,10,15,20-tetrakis-(4-methylphenyl)porphyrinato]vanadium(IV), VNpAnis(TTP) (4e)

Analog Versuch 5 wurden 100 mg VCl₂(TTP) mit 50 mg (0,41 mmol) 4-Aminoanisol umgesetzt und auf-

gearbeitet: 67 mg (62%) violettes VNpAnis(TTP). — IR (KBr): 2820 (C—H/OMe), 1590, 1555, 1455, 1275, 1238, 1155, 1095, 1032, 825 cm^{-1} . — MS (FD): A = 842, 841, 840 (M^+).

$\text{C}_{55}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{OV}$ (840,78)

Ber. C 78,56 H 5,15 N 8,33,
Gef. C 78,47 H 5,25 N 8,26.

Versuch 8: 4-Phenylphenylimido[5,10,15,20-tetrakis-(4-methylphenyl)porphyrinato]vanadium(IV), VNBiph(TTP) (**4f**)

Analog Versuch 5 wurden 100 mg $\text{VCl}_2(\text{TTP})$ mit 80 mg (0,47 mmol) 4-Phenylanilin umgesetzt und aufgearbeitet: 56 mg (48%) violettes VNBiph(TTP). — IR (KBr): 1472, 1310, 1230, 1165, 835, 762, 697 cm^{-1} . — MS (FD): A = 886, 887, 888 (M^+).

$\text{C}_{60}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{V}$ (887,00)

Ber. C 81,25 H 5,11 N 7,90 V 5,74,
Gef. C 80,34 H 5,01 N 7,70 V 6,95
(V: Diff. zu 100%).

Versuch 9: 4-tert-Butylphenylimido[5,10,15,20-tetrakis(4-methylphenyl)porphyrinato]-vanadium(IV), VnTBuPh(TTP) (**4g**)

Analog Versuch 5 wurden 100 mg $\text{VCl}_2(\text{TTP})$ mit 0,075 ml (0,47 mmol) 4-tert-Butylanilin umgesetzt und aufgearbeitet: 43 mg (38%) violettes VnTBuPh(TTP). — IR (KBr): 2950, 830, 553 cm^{-1} . — MS (FD): 867, 868, 869 (M^+).

$\text{C}_{58}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{V}$ (867,01)

Ber. C 80,35 H 5,70 N 8,08 V 5,87,
Gef. C 79,68 H 5,55 N 7,94 V 6,83
(V: Diff. zu 100%).

Versuch 10: Untersuchung der Stabilität von VNPh(TTP) (**4b**) gegenüber Brönsted-Säuren

Je 5 ml einer Lösung von 5 mg VNPh(TTP) in 25 ml Dichlormethan wurden mit a) 5 ml Wasser, b) 5 ml Eisessig, c) 5 ml 2 N Salzsäure und d) 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Die Mischungen wur-

den jeweils 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde (bei b) und d) nach Zusatz von ca. 20 ml Wasser) die organische Phase abgetrennt und das Laufverhalten der darin enthaltenen Pigmente auf einer DC-Karte mit VNPh(TTP) und VO(TTP) (**2a**) verglichen. Außerdem wurden UV/VIS-Spektren aufgenommen. In a) war keine Reaktion eingetreten, in b) und c) hatte sich quantitativ VO(TTP) gebildet, und in d) wurden nach Zusatz von Pyridin zur Neutralisation der Säure neben metallfreiem $\text{H}_2(\text{TTP})$ grüne, in der DC nur langsam laufende Produkte gefunden, die nicht weiter identifiziert wurden.

Versuch 11: Oxo[5,10,15,20-tetrakis-(4-methylphenyl)porphyrinato]titan(IV), TiO(TTP) (**2g**)

Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 0,34 g (0,5 mmol) $\text{H}_2(\text{TTP})$ in 100 ml TCB tropfte man unter Rühren langsam 0,5 ml (4,5 mmol) TiCl_4 . Nach 2 h Sieden wurde das TCB i. Vak. entfernt und der in Toluol aufgenommene Rückstand an einer Säule (35×3 cm) aus Al_2O_3 (II, *n*) chromatographiert. Zunächst lief eine rote, dann eine braune Fraktion aus. Nach Entfernen des Toluols i. Vak. erhielt man aus der ersten Fraktion 323 mg (88%) TiO(TTP) und aus der zweiten 13 mg einer nicht identifizierten Substanz. — UV/VIS (Toluol): λ_{max} 592 (I), 553 (II), 516 (III), 426 (IV) nm; rel. Intens.: IV > II > I > III, Lit. [17]. — IR (KBr): 980 cm^{-1} .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn Priv.-Doz. Dr. J. J. Veith für die Massenspektren, den Herren Dr. S. Braun und Dipl.-Ing. A. Botulinski für die ^1H -Resonanzspektren, Herrn Prof. Dr. M. Wicholas für Ratschläge zu deren Diskussion sowie Herrn Prof. Dr. R. Guillard (Dijon) für wertvolle Informationen und die Überlassung einer Probe von $\text{VCl}_2(\text{TTP})$.

- [1] Nr. XXXVII: J. W. Buchler und M. Knoff, in G. Blauer, H. Sund (eds.): Optical Properties and Structure of Tetrapyrroles, S. 91, de Gruyter, Berlin 1985.
- [2] A. Treibs, Liebigs Ann. Chem. **509**, 103 (1934); *ibid.* **510**, 42 (1934); *ibid.* **517**, 170 (1935).
- [3] E. W. Baker und S. E. Palmer, in D. Dolphin (ed.): The Porphyrins, Vol. I, S. 485, Academic Press, New York 1978.
- [4] R. C. Pettersen, Acta Crystallogr. **B 25**, 2527 (1969).
- [5] G. Habermehl und G. Springer, Naturwissenschaften **69**, 543 (1982).
- [6] Übersichtsreferate: a) J. W. Buchler, in K. M. Smith (ed.): Porphyrins and Metalloporphyrins, S. 157, Elsevier, Amsterdam 1975;
b) J. W. Buchler, in D. Dolphin (ed.): The Porphyrins, Vol. I, S. 389, Academic Press, New York 1978.
- [7] F. A. Walker, E. Hui und J. M. Walker, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2390 (1975).
- [8] C. S. Bencosme, C. Romero und S. Simoni, Inorg. Chem. **24**, 1603 (1984).
- [9] P. Richard, J. L. Poncet, J.-M. Barbe, R. Guillard, J.

- Goulon, D. Rinaldi, A. Cartier und P. Tola, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1451.
- [10] J. L. Poncet, J.-M. Barbe, R. Guillard, H. Oumous, C. Lecomte und J. Protas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1421.
- [11] H. Oumous, C. Lecomte, J. Protas, J. L. Poncet, J.-M. Barbe und R. Guillard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2677.
- [12] J. L. Poncet, R. Guillard, P. Friant, C. Goulon-Ginet und J. Goulon, *Nouv. J. Chim.* **8**, 583 (1984).
- [13] J. W. Buchler, G. Eikermann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage und D. Weck, *Liebigs Ann. Chem.* **745**, 135 (1971).
- [14] J. W. Buchler, C. Dreher, K. L. Lay, A. Raap und K. Gersonde, *Inorg. Chem.* **22**, 879 (1983).
- [15] J. W. Buchler, C. Dreher und K. L. Lay, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1155 (1982).
- [16] M. Hoch, D. Rehder und C. Weidemann, *Inorg. Chim. Acta* **92**, L5 (1984).
- [17] P. Fournari, R. Guillard, M. Fontesse, J. M. Latour und J. C. Marchon, *J. Organomet. Chem.* **110**, 205 (1976).
- [18] S. S. Eaton und G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6594 (1977).
- [19] M. Gouterman, in D. Dolphin (ed.): *The Porphyrins*, Vol. III, S. 1, Academic Press, New York 1978.
- [20] J. W. Buchler, K. L. Lay und H. Stoppa, *Z. Naturforsch.* **35b**, 433 (1980).
- [21] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [22] J. W. Buchler und M. Folz, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1439 (1977).
- [23] J. M. Assour, *J. Chem. Phys.* **43**, 2447 (1965).
- [24] D. Kivelson und S. K. Lee, *J. Chem. Phys.* **41**, 1896 (1964).
- [25] G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks (Jr.) und R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York 1973.
- [26] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981).
- [27] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour und L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **32**, 476 (1976).
- [28] G. H. Barnett, M. F. Hudson und K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1975**, 1401.