

Zur Synthese des sehr reaktiven **3a** wurde 3,4-Diethylpyrrol **5**^[9] durch eine vinyloge Vilsmeier-Formylierung mit 3-(Dimethylamino)acrolein zu **4a** umgesetzt, das *N*-methyliert (**4b**) und mit NaBH₄ in situ zu **3a** reduziert wurde. Kondensation von **3a** ergab mit 27% Ausbeute das farblose, nicht cyclisch konjugierte [26]Porphyrinogen **6**^[3]. Mit Br₂ wurde **6** zum bisquartären [26]Porphyrin **7a** dehydriert, chromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH₃CN/Trifluoressigsäure = 250:1) und zur Elementaranalyse in das Bis(trifluoracetat) **7b** übergeführt^[11].

Der herausragende Ringstromeffekt des [26]Porphyrins **7** dürfte den vier einebnenden Pyrrolringen zuzuschreiben sein; den beiden kationischen Zentren kommt ein etwas verstärkender, jedoch kein entscheidender Einfluß zu^[11]. Somit enthält **7b** nach dem ¹H-NMR-Kriterium ein „superaromatisches“ π -Elektronensystem. Es zeigt, daß die bisher angenommene Grenze^[6] für aromatisches Verhalten bei höheren cyclisch konjugierten Verbindungen, die etwa bei [26]Annulenen liegen sollte, überschritten werden kann.

Außer dem Ringstromeffekt des [26]Porphyrins **7** verdient dessen hohe Farbtintensität Beachtung. So ist der molare Extinktionskoeffizient ϵ seiner intensivsten Absorptionsbande bei 547 nm mit 909600 mehr als doppelt so groß wie für die entsprechende Soret-Bande der Porphyrine (maximal 400000). Beim [26]Porphyrin **7** erhöht sich der visuelle Farbeindruck gegenüber den Porphyrinen zusätzlich dadurch, daß sich dessen intensivste Bande mitten im sichtbaren Wellenlängenbereich befindet. Dagegen trägt die Soret-Bande der Porphyrine bei 400 nm neben den längerwelligen, um eine Größenordnung kleineren Satellitenmaxima wenig zur sichtbaren Farbtiefe bei.

Eingegangen am 24. Juli 1986 [Z 1874]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

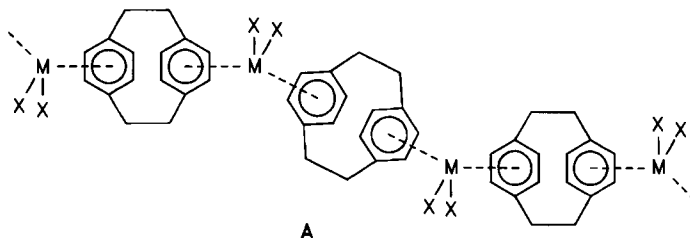
3a: 105140-95-2 / **4a**: 105162-48-9 / **4b**: 105140-94-1 / **5**: 16200-52-5 / **6**: 105140-96-3 / **7a**: 105140-97-4 / **7b**: 105162-50-3 / 3-(Dimethylamino)acrolein: 972-63-9.

- [1] Das 18 π -Elektronensystem der Porphyrine kann als zweifach überbrücktes Diaza[18]annulen oder als Tetraaza[16]annulen-Dianion betrachtet werden. Die Formulierung als Dianion harmonisiert unter anderem mit den spektroskopischen Eigenschaften von Metall-Komplexen der Porphyrine; vgl. H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975; J. Griffiths: *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London 1976.
- [2] J. A. Elvidge, L. M. Jackson, *J. Chem. Soc.* 1961, 859; P. J. Garratt in D. H. R. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1979, S. 224.
- [3] Die Bezeichnung schließt andere aufgeweitete Porphyrine dieses Typs, die wir derzeit bearbeiten [10], ein. Zur genaueren Strukturangabe kann die Zahl der C-Atome zwischen den Pyrrolkernen in den Namen eingefügt werden; das Gerüst von **7** wäre dann ein „[26]Porphyrin-[3.3.3.3]“.
- [4] B. Franck, C. Wegner, *Angew. Chem.* 87 (1975) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 424.
- [5] B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 343.
- [6] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 685; P. J. Garratt: *Aromaticity*, Wiley, New York 1986, S. 51, 84ff; S. Nakatsujii, S. Akiyama, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2623.
- [7] J. M. Gilles, J. F. M. Oth, F. Sondheimer, E. P. Woo, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2177.
- [8] G. H. Cookson, C. Rimington, *Biochem. J.* 57 (1954) 476.
- [9] H. W. Withlock, R. Hanauer, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2169.
- [10] M. Gosmann, *Dissertation*, Universität Münster 1986.
- [11] Die neuen Verbindungen **4a**, **4b**, **6** und **7b** sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten vollständig charakterisiert. **7b**: MS (FD): m/z 697 (100%, $M-2CF_3CO_2^-$), 695 (25%, $M-2CF_3CO_2H$); ¹H-NMR (CDCl₃) (siehe Abb. 1): δ = -11.64 (t, J = 13.7 Hz, 4H), -9.09 (s, 12H), 2.43 (t, J = 7.7 Hz, 24H), 4.99 (q, J = 7.7 Hz, 16H), 13.67 (d, J = 13.7 Hz); UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (einzige Bande im Bereich 300–700 nm) = 547 nm (ϵ = 909600); R_f = 0.20 (CH₃CN/Trifluoressigsäure = 250:1).

Koordinationspolymere Paracyclophan-Komplexe von Kupfer und Silber**

Von Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Bublak, Brigitte Huber, Gabriele Reber und Gerhard Müller

Cyclophane mit kurzen Brücken zwischen den Benzolringen sind hochgespannte Moleküle mit starker Abstoßung zwischen den π -Systemen^[1]. Dies zeigt sich vor allem im [2.2]Paracyclophan in einer starken Deformation der Benzolringe und in einer verstärkten Donorwirkung der Außenseite der Ringe^[2]. Die gegenseitige Durchdringung der π -Systeme führt bei Defizit oder Überschuß an Elektronen zur „Spin-Kommunikation“, die sich in ESR-spektroskopischen oder magnetischen Anomalien ausdrückt^[3].



Die Zahl η^6 -außenkoordinierter Komplexe **A** von Übergangsmetallen^[1,4] oder entsprechend konfigurierten Hauptgruppen-Metallen (d¹⁰s²; Ga^I, Sn^{II}, Bi^{III} etc.)^[5] mit Cyclophanen nimmt rasch zu. Von den Münzmetallen in der Oxidationsstufe +I (d¹⁰s⁰-Konfiguration) sind dagegen aus theoretischen Gründen η^1 - oder η^2 -koordinierte Arenkomplexe zu erwarten^[6], in denen die nichtzentrische Anordnung der Metallatome die Symmetrie der Cyclophan-Arene drastisch verändern sollte. In Gegenwart schwach koordinierender Gegenionen könnten metallorganische Polymere entstehen, die nach partieller Oxidation (oder Reduktion) Halbleiter- oder Leitereigenschaften haben sollten.

Mit dieser Zielsetzung stellten wir aus CuCl, AgCl und AgBr mit GaCl₃ oder GaBr₃ in Benzol die Verbindungen Cu[GaCl₄], Ag[GaCl₄] bzw. Ag[GaBr₄] her und setzten sie in Toluol mit äquimolaren Mengen an [2.2]- und [3.3]Paracyclophan um. Dabei entstanden nahezu quantitativ analysenreine, farblose, kristalline Produkte (**1–4**) mit hohen Schmelz- oder Zersetzungstemperaturen. Analog wurde der AgClO₄-Komplex **5** gewonnen.

	Fp [°C]
1 [Cu(GaCl ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	230 (Zers.)
2 [Cu(GaCl ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	225 (Zers.)
3 [Ag(GaCl ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	223
4 [Ag(GaBr ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	185 (Zers.)
5 [Ag(ClO ₄) · (p-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂) ₂]	> 300

Von **2** und **3** erhält man aus Toluol beim langsamen Abkühlen transparente Einkristalle, deren Struktur röntgeno-

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. W. Bublak, Dipl.-Chem. B. Huber [*], Dipl.-Chem. G. Reber [*], Dr. G. Müller [*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Röntgen-Strukturanalysen.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Professor H. Hopf, Braunschweig, und Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Haenel, Mülheim, für die Cyclophane, Herrn J. Riede für röntgenographische Arbeiten sowie Herrn M. Barth, Frau U. Graf und Frau B. Schuller für die Analysen.

graphisch aufgeklärt wurde^[7]. Sowohl der Kupferkomplex **2** als auch der Silberkomplex **3** sind die erhofften Beispiele für metallorganische Koordinationspolymere. Zunächst überraschend unterscheiden sich die Metalle jedoch in ihrer Haptizität: Während Cu^I an die [3.3]Paracyclophan-Einheiten jeweils η^2 -gebunden ist (Abb. 1a), bevorzugt Ag^I am [2.2]Paracyclophan eine gemischte η^2 -/ η^3 -Koordination (Abb. 1b). Darüber hinaus wird in **2** die Koordinationssphäre des Kupferatoms durch ein chelatisierendes GaCl₄⁻ abgesättigt, während in **3** jedes Silberatom über zwei GaCl₄⁻ mit zwei weiteren Silberatomen verknüpft ist. **2** bildet deshalb schraubenförmig angeordnete Ketten, **3** ein zu Schichten vernetztes Gerüst, das dem bei Ga[GaCl₄]-[3.3]Paracyclophan gefundenen Strukturprinzip nicht unähnlich ist^[5c], nur sind die Ga^I-Zentren gemäß **A** zweifach η^6 -koordiniert.

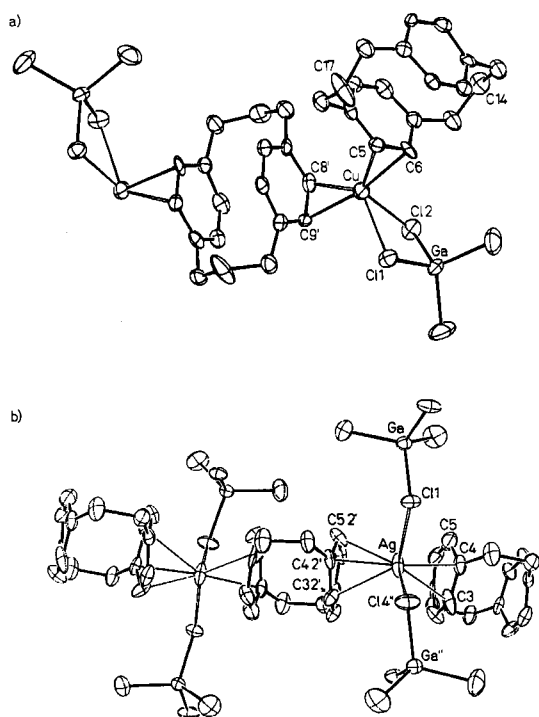


Abb. 1. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen a) von **2** und b) von **3** (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome; für die fehlgeordneten Atome C14/C17 in **2** ist nur eine mögliche Anordnung gezeichnet). Das Kupferatom in **2** ist jeweils über zwei nicht-verbrückende Aren-C-Atome an die Benzolringe koordiniert (η^2); in **3** dagegen sind die Silberatome auch an Brückenkopf-Atome gebunden (η^2/η^3). Wichtige Abstände [Å]: **2**: Cu-C5 2.284(7), Cu-C6 2.139(7), Cu-C8' 2.230(7), Cu-C9' 2.163(7), Cu-C11 2.706(2), Cu-C12 2.718(2); **3**: Ag-C3 2.523(8), Ag-C4 2.434(7), Ag-C5 2.921(9), Ag-C32' 2.642(8), Ag-C42' 2.431(7), Ag-C52' 2.661(8), Ag-C11 2.719(2), Ag-C14' 2.837(2).

Es bleibt offen, ob die voneinander abweichende Aren-Koordination von Cu^I und Ag^I in **2** bzw. **3** auf das Metall oder auf die unterschiedlichen Cyclophane zurückzuführen ist. Man hat bereits mehrfach beobachtet, daß die Geometrie bei der Koordination von Silber an Arene variabler ist als bei der von Kupfer^[8]. In Sonderfällen ist Ag^I sogar nur η^1 -gebunden^[9]. Die in der Struktur von **3** deutlich erkennbare erhebliche Verzerrung der Benzolringe des [2.2]Cyclophans zur Bootform führt sicherlich zu anderen Donor-Eigenschaften als die besser eingehaltene Planarität der Benzolringe in **2**.

Die reine Kupfer(I)-Verbindung **2** ist nicht elektrisch leitend, aber an Luft tritt eine leichte Verfärbung auf, und das Material wird leitend. Man kann eine partielle Oxi-

tion zu Cu^{II} annehmen, die zu einem gemischtvalenten metallorganischen Polymer führt^[10]. Erst eine genaue Kenntnis der Phänomene jedoch wird eine zuverlässige Kontrolle der Eigenschaften solcher Polymere erlauben.

Arbeitsvorschriften

M[GaX₄]: Eine Lösung von wasserfreiem GaCl₃ oder GaBr₃ in Benzol wird mit CuCl, AgCl bzw. AgBr (ca. 10% Überschuß) versetzt und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Filtrieren der noch heißen Lösung fallen beim Abkühlen des Filtrats die Benzolkomplexe M[GaX₄]-C₅H₆ aus, die beim Trocknen im Vakuum in die arenfreien Salze übergehen.

1-4: Lösungen von M[GaX₄] in Toluol werden mit Lösungen äquimolarer Mengen Cyclophan in Toluol versetzt. Dabei fallen bei Raumtemperatur die Komplexe **1-4** als farblose, mikrokristalline, feuchtigkeits- und lichtempfindliche Pulver nahezu quantitativ aus, die mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Durch langsames Abkühlen (1°C/h) klarer Lösungen von 100°C auf Raumtemperatur entstehen Einkristalle.

Eingegangen am 24. Juli,
ergänzte Fassung am 19. August 1986 [Z 1875]

- [1] P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes*, Vol. I + II, Academic Press, New York 1983.
- [2] H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28** (1972) 1733.
- [3] E. Heilbronner, Z. Z. Yang, *Top. Curr. Chem.* **115** (1984) 1; F. Gerson, *ibid.* **115** (1984) 57.
- [4] E. D. Laganis, R. G. Finke, V. Boekelheide, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 2657; R. T. Swann, A. W. Hanson, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3324, zit. Lit.
- [5] a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **97** (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 893; unveröffentlichte Ergebnisse 1986; b) H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 1647; c) *Helv. Chim. Acta* **69** (1986), im Druck.
- [6] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Silber (Teil B5, Silberorganische Verbindungen), Springer, Berlin 1975.
- [7] **2**: monoklin, $P2_1/c$, $a = 12.087(2)$, $b = 11.537(2)$, $c = 13.848(1)$ Å, $\beta = 93.00(1)^\circ$, $V = 1928.4$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.761$ g cm⁻³; $Z = 4$, $F(000) = 1024$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 30.6$ cm⁻¹; 3025 unabhängige Reflexe gemessen, davon 2341 beobachtet mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$, hkl: +13, +13, ± 15 , MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = -40^\circ\text{C}$, Syntex P2₁); L_p und empirische Absorptionskorrektur (relative Transmission: 0.63–1.00). Lösung durch Patterson-Methoden (SHELXS-86), $R = 0.052$, $R_w = 0.057$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (anisotrop, H konstant, 235 Parameter, SHELX-76). $\Delta\rho_{\text{fin}} = +0.63/-0.61$ e Å⁻³, -3: orthorhombisch, $P2_12_12_1$, $a = 11.363(2)$, $b = 11.767(2)$, $c = 13.766(2)$ Å, $V = 1840.6$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.904$ g cm⁻³; $Z = 4$, $F(000) = 1032$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 30.9$ cm⁻¹; 3233 unabhängige Reflexe, 2687 beobachtet (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.595$, hkl: +13, +13, +16 und Friedel-Reflexe, $T = -35^\circ\text{C}$); L_p und empirische Absorptionskorrektur (relative Transmission: 0.68–1.00). Patterson-Methoden, $R = 0.043$, $R_w = 0.037$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (anisotrop, H konstant, 199 Parameter, $R_w = 0.046$ für inversen Koordinatensatz). $\Delta\rho_{\text{fin}} = +1.67/-1.20$ e Å⁻³ an Ag. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52059, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 4046; **88** (1966) 1877.
- [9] K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5955.
- [10] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. M. Weis, Garching, für erste Messungen.

Hexahydrido(pentamethylcyclopentadienyl)rhenium, [(C₅Me₅)ReH₆]⁺

Von Wolfgang A. Herrmann* und Jun Okuda

Bei der Entwicklung der Übergangsmetallpolyhydrid-Chemie^[1] haben die Rhenium-Komplexe K₂[ReH₉] sowie [ReH₇(PR₃)₂] eine überragende Rolle gespielt^[2,3]. In neue-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. J. Okuda
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde vom Hauptlaboratorium der Hoechst Aktiengesellschaft gefördert.