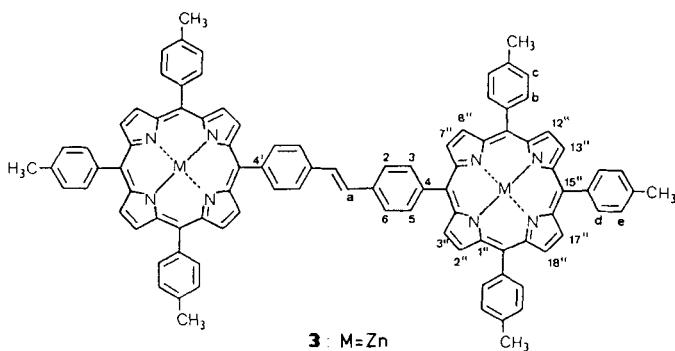


erstmals reversibel bis zum Tetraanion reduziert werden konnte. Die extremen Potentialwerte von -3.08 und -3.25 V für das $4^{2\ominus}/4^{3\ominus}$ - bzw. das $4^{3\ominus}/4^{4\ominus}$ -Redoxpaar belegen zugleich, daß diese Stufen bei chemischer Reduktion nur schwer zugänglich sind.

Die Verknüpfung zweier Porphyrinkörper durch eine Stilbengruppe erscheint als attraktiv, weil Stilben ebenfalls ein guter Elektronenacceptor ist ($E^\ominus = -2.26$ V vs. Ag/AgCl) und weil durch Verdrillung um die formalen Einfachbindungen eine „Entkopplung“ der Untereinheiten sowie eine Minimierung der Coulomb-Abstoßung in den Anionen möglich sind. Die Synthese des Diporphyrinylsystems $4,4'$ -Bis[5-(10,15,20-tris(*p*-tolyl)porphyrinyl)]stilben (als Zinkkomplex **3**) geht von der Monobromverbindung **5**^[2] aus, die mit Butyllithium (9.2 Äquiv., 0°C , Diethylether, 2 h) metalliert und dann durch Umsetzung mit Dimethylformamid (6.8 Äquiv., 0°C , 30 min) und Hydrolyse mit 2.5 M HCl zum Aldehyd **6** formyliert wird^[13] (24% Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1/1). **6** wird durch Reaktion mit Zinkacetatdihydrat^[3] in den Zinkkomplex **7** überführt (98% nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$) und dann einer McMurry-Kupplung^[14] (TiCl_4/Zn , THF, 0°C) unterworfen. Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$) liefern das weinrote, in Chloroform ausreichend (1 mg in 0.14 mL CHCl_3) lösliche Diporphyrinylmercaptid **3** in 32% Ausbeute^[15].



Das cyclovoltammetrische Experiment in Dimethylamin zeigt nun (siehe Abb. 1 und Tabelle 2), daß **3** in zwei formalen „Zweielektronen“-Redoxschritten zum Tetraanion reduziert wird. Für die nächsten Redoxreaktionen beobachtet man zwei potentialgetrennte, reversible Einelektronen-Übertragungen, von denen die erste aufgrund der vergrößerten Konjugation des Gesamtsystems – die Stilbenbrücke muß in diesem Ladungszustand coplanar zu den beiden Porphyringerüsten sein – bereits bei -2.32 V stattfindet. Die Verschiebung des nächsten Elektronentransfers um 350 mV [$E^\ominus(3^{5\ominus}/3^{6\ominus}) = -2.67$ V] erklärt sich aus der Tatsache, daß durch die Coulomb-Wechselwirkung über die coplanare Stilbenbrücke hinweg die Aufladung zum zweiten trianionischen Elektrophor energetisch erschwert ist. Nach Erreichen dieses kritischen Ladungszustandes nimmt das sechsfach geladene Dimer reversibel noch sechs (!) weitere Elektronen bis zum Dodecaanion auf; die letzte Stufe liegt allerdings bereits im Stromanstieg der Elektrolyt-Reduktion. Da die Elektronenübertragungen nunmehr wieder in formalen „Zweielektronen“-Redoxschritten ablaufen, zwingt dies zu dem Schluß, daß die weiteren Aufladungen jeweils lokal in den beiden Porphyrineinheiten erfolgen, ohne daß größere Coulomb-Effekte über die Stilbenbrücken hinweg wirksam werden.

Ein Tetraarylporphyrin ist also ein höchst wirksamer Elektronenacceptor. Eine Verdopplung der Speicherkapazität pro Gesamt molekül kann durch geeignete Verknüpfung zweier Porphyrineinheiten erreicht werden. Arbeiten zur

Entwicklung von analogen Ladungsspeichersystemen mit mehr als zwei Porphyrin-Redoxzentren sind im Gange.

Eingegangen am 4. August 1988,
veränderte Fassung am 12. Januar 1989 [Z 2908]

CAS-Registry-Nummern:

1: 19414-67-6 / $1^{2\ominus}/2\text{K}^\ominus$: 119770-75-1 / $1^{4\ominus}/4\text{Li}^\ominus$: 119770-76-2 / $1^{6\ominus}$: 119787-46-1 / 2: 14527-51-6 / 3: 119787-45-0 / 4: 17632-18-7 / $4^{2\ominus}/2\text{Li}^\ominus$: 119770-77-3 / $4^{4\ominus}$: 119770-79-5 / 5: 119770-80-8 / 6: 119770-81-9 / 7: 119770-78-4.

- [1] Für vergleichbare Untersuchungen an Phthalocyaninkomplexen siehe R. Taube, *Z. Chem.* 6 (1966) 8.
- [2] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 476.
- [3] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [4] A. Botulinski, J. W. Buchler, N. E. Abbes, W. R. Scheidt, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 305; A. Botulinski, J. W. Buchler, K.-L. Lay, H. Stoppa, *ibid.* 1984, 1259.
- [5] M. Gouterman in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 3, Academic Press, New York 1978, S. 1.
- [6] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmidkler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 406, zit. Lit.
- [7] K. Mülen, W. Huber, M. Nakagawa, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5403.
- [8] G. N. Sinyakov, A. M. Shul'ga, G. P. Gurinovich, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 28 (3) (1978) 504; *Chem. Abstr.* 88 (1978) 202315.
- [9] Aus der ladungsinduzierten Verschiebung aller ^{13}C -NMR-Signale des Porphyrinrings (ohne Tolylsubstituenten) in $1^{4\ominus}/4\text{Li}^\ominus$ und der Proportionalitätskonstante $K = 160$ ppm pro Elementarladung schätzt man die Überschlußladung im Porphyringerüst zu 3.2e^\ominus ab; nimmt man für die vier Stickstoffzentren dieselbe Ladungsdichte an wie für die Ringkohlenstoffatome, so ergibt sich die Überschlußladung zu 3.9e^\ominus .
- [10] K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2325. Zur Reinigung wird gasförmiges Dimethylamin (Reinheit 99%) auf aktiviertes Aluminiumoxid kondensiert und dort 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird es bei reduziertem Druck in eine für die Tieftemperaturmessungen geeignete elektrochemische Zelle kondensiert; siehe auch R. P. VanDuyne, C. N. Reiley, *Anal. Chem.* 44 (1972) 142.
- [11] D. W. Clack, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4238.
- [12] G. Peychal-Heiling, G. S. Wilson, *Anal. Chem.* 43 (1971) 545, 551.
- [13] H. Ericsson, O. Wennerström, unveröffentlicht. Wir danken Prof. O. Wennerström für die Überlassung von Resultaten.
- [14] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405.
- [15] Spektroskopische Daten von **3**: $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 228$ nm ($\lg c = 5.96$), 304 (5.23), 402 sh (5.46), 424 (6.36), 550 (5.23), 591 (4.88); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.06, 9.05$ (AB_4 , $J_{\text{A,B}} = 4.5$ Hz, 8H, 2 \times H-2", 3", 7", 8"), 8.96 (s, 8H, 2 \times H-12", 13", 17", 18"), 8.29 (d, 4H, $J = 7.9$ Hz, 2 \times H-3, 5), 8.1 (m, 12H, 2 \times (4 H-b, 2 H-d)), 8.05 (d, 4H, $J = 7.9$ Hz, 2 \times H-2, 6), 7.76 (s, 2H, 2 \times H-a), 7.56 (m, 12 H, 2 \times (4 H-c, 2 \times H-e)), 2.71 (s, 18H, 2 \times (3 Aryl-CH₃)); MS (Zink-Isotopenmuster): m/z ($M^{2\ominus}$) 1469.41 (20.9%), 1468.5 (45.2), 1467.44 (58.3), 1466.47 (75.7), 1465.5 (79.1), 1464.44 (100), 1463.41 (64.4), 1462.44 (83.5), 1461.44 (51.3), 1460.41 (33.0); m/z ($M^{3\ominus}$) 734.2 (65.8), 732.2 (100).

Synthese und Struktur von Digerma- und Distannacyclobutenen **

Von Adolf Krebs*, Andrea Jacobsen-Bauer, Erhard Haupt, Michael Veith* und Volker Huch

Die ersten Germirene (Germacyclopentene) wurden durch Umsetzung von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacyclohept-

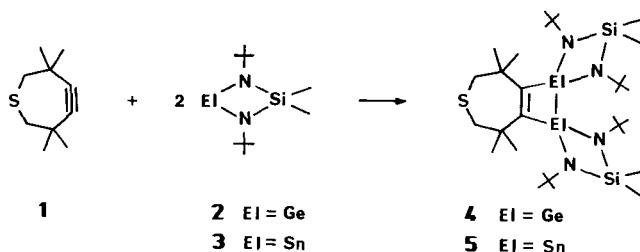
[*] Prof. Dr. A. Krebs, Dipl.-Chem. A. Jacobsen-Bauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
Dr. E. Haupt
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der
Universität Hamburg

Prof. Dr. M. Veith, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken 11

[**] Cyclische Diazastannylene, 29. Mitteilung. – 28. Mitteilung: M. Veith, V. Huch, R. Lisowsky, P. Hobein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

4-in **1** mit geeigneten Vorstufen von Dialkylgermylen (Dialkylgermandiyl) synthetisiert^[11]; **1** vereinigt hohe Reaktivität der C-C-Dreifachbindung mit sterischer Abschirmung der resultierenden Additionsprodukte und ermöglicht daher häufig die Synthese sonst schwer zugänglicher Systeme^[21]. Da bis vor kurzem keine Additionsreaktionen von Stannylenen an C-C-Dreifachbindungen beschrieben waren^[3], setzten wir **1** außer mit dem stabilisierten Diaminogermylen **2**^[4] auch mit dem Diaminostannylen **3**^[4] um und erhielten so neben dem Digermacyclobuten **4** Verbindung **5** als erstes Distannacyclobuten. **4** und **5** liegen als Dispiroverbindungen vor.

Bei Zugabe von **1** zu der roten Lösung von **3** in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, THF, *n*-Hexan, Diethylether) fiel sofort ein gelber Feststoff aus, dessen ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten in konzentrierter Lösung auf die Bildung des 1:2-Addukts **5** schließen ließen. Allerdings zeigten sich in verdünnter Lösung nur die ¹H-NMR-Signale der Edukte, während im ¹³C-NMR-Spektrum von **5** das Signal für die sp-hybridisierten C-Atome in **1** fehlte. Den Beweis für eine Sn-Sn-Bindung lieferte das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum mit einem Signal bei $\delta = +155$ (rel. zu Sn(CH₃)₄; $J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn}) = 3723$ Hz). **4** wurde entsprechend aus **1** und **2** synthetisiert.



Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **4** und **5** sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Sie bestätigen die für **5** in Lösung abgeleitete Struktur. In beiden Fällen findet man einen zentralen Vierring aus zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen und zwei vierfach koordinierten Germanium- bzw. Zinnatomen. Während bei **5** die annähernd planaren peripheren Diazasilastannaverringe senkrecht zum völlig planaren zentralen Distannacyclobutnen stehen (**5** hat im Kristall eine C₂-Achse, wobei der Thiacycloheptenteil fehlgeordnet ist; in Abb. 1 ist nur eine der beiden Varianten gezeigt), sind in **4** die ebenfalls planaren Diazasilagermaverringe gegenüber dem leicht gefalteten Digermacyclobutnen aus der orthogonalen Position herausgedreht. Grund für diese Verdrillung sind die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen beider peripherer Ringe, die sich über die Ge-Ge-Bindung hinweg beeinflussen. **5** ist wegen des 0.344 Å längeren Sn-Sn-Abstandes nicht derartig verdrillt.

Während bei **4** die Bindungslängen und -winkel des Zentralrings im erwarteten Bereich liegen, fällt in **5** die C=C-

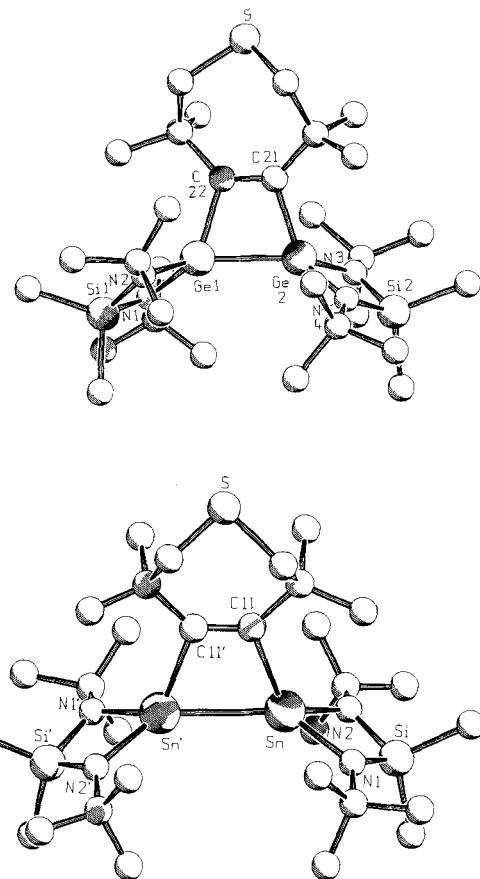
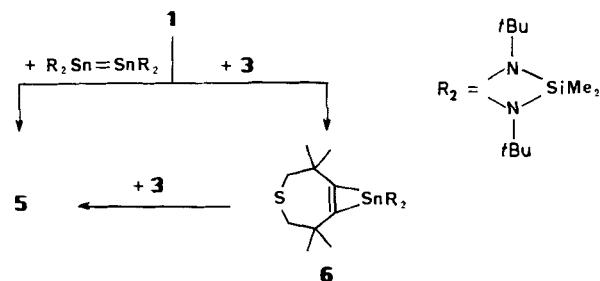


Abb. 1. Strukturen von **4** (oben) und **5** (unten) im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]^[5] in den Dimetallacyclobutenen: **4**: Ge1-Ge2 2.459(1), Ge1-C22 2.030(7), Ge2-C21 2.028(6), C21-C22 1.34(1), C22-Ge1-Ge2 73.3(1), Ge2-C21-C22 105.0(1). – **5**: Sn-Sn' 2.803(1), Sn-C11 2.27(1), C11-C11' 1.31(2), C11-Sn-Sn' 70.7(2), Sn-C11-C11' 109.3(3) [5].

Bindung mit 1.31 Å (erwartet 1.34 Å) recht kurz aus, und die Sn-C-Bindungen sind mit 2.27 Å (erwartet 2.17 Å) sehr lang^[6]. Zum Vergleich: In dem von Sita et al. synthetisierten Stanniren^[3] betragen die Bindungslängen $d(\text{C}=\text{C})$ 1.34 und $d(\text{Sn}-\text{C})$ 2.14 Å. Die Sn-C-Bindung ist also sehr schwach, was auch die in Lösung zu beobachtende Dissoziation in die Ausgangsverbindungen erklärt.

5 kann entweder über das Stanniren **6** und anschließende Insertion von **3** oder durch eine [2 + 2]-Cycloaddition von **1** und einem Dimer von **3** mit Sn-Sn-Doppelbindung entstehen; da derartige Dimere von **3** nicht bekannt sind^[17], ein Stanniren jedoch schon isoliert wurde^[3], halten wir den Weg über **6** für wahrscheinlicher. Bei den Dialkylgermylenen sind beide Wege zum 1,2-Digermacyclobuten möglich^[8], während sich Phosphadistannacyclobutene wahrscheinlich durch [2 + 2]-Cycloaddition bilden^[9].

Arbeitsvorschrift

4, 5: Zu 1.28 g (4.68 mmol) **2** bzw. 1.5 g (4.68 mmol) **3** in 5 mL wasserfreiem Benzol wurden bei +10 °C unter Argon 0.78 g (4.68 mmol) **1** innerhalb von 5 min zugetropft; hierbei fielen gelbe Kristalle aus. Nach Reinigung (**4**: Umkristallisation aus Benzol, **5**: Sublimation bei 40–50 °C/10⁻³ Torr) verblieben 1.43 g (86%) **4** bzw. 1.05 g (56%) **5**.

Eingegangen am 21. Oktober 1988 [Z 3020]

CAS-Registry-Nummern:
1: 26825-18-3 / **2**: 84806-15-5 / **3**: 54724-62-8 / **4**: 119787-85-8 / **5**: 119793-90-7.

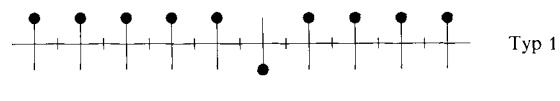
[1] A. Krebs, J. Berndt, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4083; M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, Yu. T. Struchkov, M. Yu. Antipin, S. V. Sereda, O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) C 27.

- [2] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 189.
 [3] L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5208.
 [4] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1375; M. Veith, *Angew. Chem.* 87 (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 263.
 [5] 4: $C_{30}H_{64}N_4SSi_2Ge_2$, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.761(9)$, $b = 31.85(3)$, $c = 12.54(1)$ Å, $\beta = 114.61(7)$ °, $V = 3908$ Å 3 , $Z = 4$, $\varrho_{\text{ber}} = 1.197$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 16.25$ cm $^{-1}$. 4634 unabhängige Reflexe, von denen 1047 als unbeobachtet ($F \leq 3 \sigma(F)$) eingestuft wurden. Reflex/Parameter-Verhältnis = 15. $R = 0.057$. – 5: $C_{30}H_{64}N_4SSi_2Sn_2$, Raumgruppe $C2$, $a = 17.135(9)$, $b = 10.223(5)$, $c = 14.233(7)$ Å, $\beta = 125.63(4)$ °, $V = 2026$ Å 3 , $Z = 2$, $\varrho_{\text{ber}} = 1.305$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 12.52$ cm $^{-1}$. 1410 unabhängige Reflexe, von denen 14 als nicht beobachtet ($F \leq 3 \sigma(F)$) eingestuft wurden. Reflex/Parameter-Verhältnis = 8.2. $R = 0.044$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53454, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [6] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1.
 [7] M. Veith, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1.
 [8] O. M. Nefedov, M. P. Egorov, A. M. Gal'minas, S. P. Kolesnikov, A. Krebs, J. Berndt, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) C21.
 [9] A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.* 100 (1988) 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 838.

Doppelte Stereodifferenzierung bei der Bildung von isotaktischem Polypropylen an chiralen $(C_5H_4CHMePh)_2ZrCl_2$ /Methylalumoxan-Katalysatoren **

Von Gerhard Erker*, Rainer Nolte, Yi-Hung Tsay und Carl Krüger

Die Bildung zweier Arten von isotaktischem Polypropylen an löslichen $(RC_5H_4)_2MX_2$ /Alkylalumoxan-Katalysatoren ($M = Ti, Zr, Hf$) ist bekannt. Isotaktische Blockpolymere (Typ 2, Schema 1) können mit achiralen Übergangsmetallkomponenten (z. B. Cp_2TiPh_2) hergestellt werden^[11]; die Diastereoselektivität der Reaktion wird dabei durch Chiralitätszentren am Ende der wachsenden Kette bewirkt („chain end control“). An Katalysatoren aus den von Brintzinger et al. entwickelten chiralen, Cp -verbrückten Ansatanocen- und -zirconocenkomplexen erhält man isotaktisches Polypropylen vom Typ 1 (Schema 1)^[12]. In diesem Fall ist für die Stereoselektivität das chirale Übergangsmetallzentrum entscheidend („enantiomorphic site control“). Auftretende „Fehler“ bei der Polymerbildung werden sofort korrigiert und nicht wie beim Typ 2 fortgepflanzt.



Schema 1. Isotaktisches Polypropylen Typ 1 („enantiomorphic site control“) und Typ 2 („chain end control“).

[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. R. Nolte
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. Y.-H. Tsay, Prof. Dr. C. Krüger
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Bundesminister für Forschung und Technologie und von der Alfried-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

Es ist eigentlich zu erwarten, daß diese unterschiedlichen Arten diastereoselektiver Steuerung der C-C-Verknüpfung von Propen-Einheiten nicht unabhängig voneinander sind, sondern sich an einem chiralen Katalysator gegenseitig verstärken oder abschwächen. Den Einfluß doppelter Stereodifferenzierung^[13] bei der Bildung von isotaktischem Polypropylen konnten wir jetzt erstmals bei Verwendung eines $rac-(C_5H_4CHMePh)_2ZrCl_2/(AlMeO)_n$ Katalysators experimentell zeigen.

Wir haben die bekannte Verbindung Bis[(1-phenylethyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid **1**^[4] nach einer neuen Variante synthetisiert: Aus 6-Methyl-6-phenylfulven und Isobutyllithium in Ether entstand (1-Phenylethyl)cyclopentadienyl-lithium (60%), das in THF mit Zirconiumtrachlorid im Molverhältnis 2/1 **1** als Diastereomerengemisch (73%) ergab. Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation haben wir daraus *rac*-**1** mit < 1% *meso*-Diastereomer erhalten^[5a].

Die Verbindung *rac*-**1** wurde röntgenkristallographisch untersucht (Abb. 1)^[5b]. Bemerkenswert ist die chirale, annä-

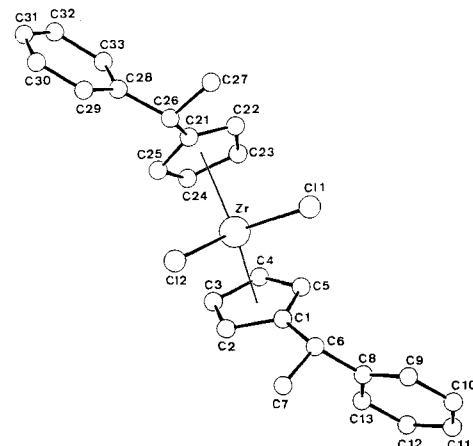
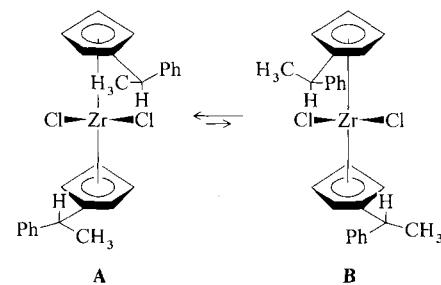


Abb. 1. Struktur von *rac*-**1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Zr-Cl1 2.462(2), Zr-Cl2 2.456(2); Cl1-Zr-Cl2 96.6(1), C1-C6-C7 113(1), C1-C6-C8 111.8(9), C7-C6-C8 111(1).

hernd C_2 -symmetrische Metallocen-Konformation dieses Komplexes im Kristall. Die chiralen Substituenten an den Cyclopentadienyl-Einheiten sind synclinal angeordnet. Die beobachtete Orientierung der Cyclopentadienyl-Einheiten (Methylgruppen an C6 bzw. C26 nach innen, Phenylgruppen nach außen, **A**), dürfte sterisch besonders günstig sein. Vermutlich ist **A** auch in Lösung gegenüber der $R^*C_5H_4$ -M-rotationsisomeren Form **B** begünstigt.



Wir haben das *rac*-**1**/Methylalumoxan-System als Katalysator zur Polymerisation von Propen in Lösung verwendet. In einem typischen Experiment erhielten wir mit *rac*-**1**/($AlMeO$) $_n$ (Verhältnis $Al/Zr = 3400$) in Toluol bei -79 °C isotaktisches Polypropylen (Katalysatoraktivität: 143 g Po-