

der Erwärmung von Dipalmitoylphosphatidylcholin-Vesikeln von 32 °C auf den T_c -Wert von 42 °C zunimmt. Um die Membranpermeabilität zu erhöhen, kann man demnach entweder erwärmen oder alkylieren. Wie früher schon detailliert diskutiert wurde^[2, 3], haben Störungen der Konformation in der Nähe des Kettenmittels einen besonders starken Effekt auf einige Membraneigenschaften; die Permeabilität muß nun dieser Liste hinzugefügt werden.

Auch eine Reihe von C-8-substituierten Lipiden wurde bei einer Temperatur von 20 °C untersucht, bei der alle in ihrer fluiden Phase vorliegen (Abb. 4). Der Ionenfluß ist bei allen viel schneller als bei DSPC, in der Reihe jedoch – unabhängig von der Substituentengröße und -zahl – innerhalb der Fehlergrenzen gleich schnell. Rotationsfehlordnung im kritischen Mittelbereich des Lipids, die durch eine Alkylierung hervorgerufen wird, begünstigt die Ionenbewegung ebenso wie ein einfacher Phasenübergang. Die beiden Prozesse scheinen daher eine gemeinsame molekulare Basis zu haben.

Eingegangen am 13. Januar 1992 [Z 5116]

- [1] G. Gregoriadis, *Liposomes as Drug Carriers: Recent Trends and Progress*, Wiley, Chichester, England, 1988.
- [2] F. M. Menger, M. G. Wood, Jr., Q. Z. Zhou, H. P. Hopkins, J. Fumero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6804.
- [3] F. M. Menger, M. G. Wood, Jr., S. Richardson, Q. Z. Zhou, A. R. Elington, M. J. Sherrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6797; siehe auch die Übersicht F. M. Menger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1086.
- [4] F. M. Menger, D. S. Davis, R. A. Persichetti, J.-J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2451.
- [5] Der Farbstoff war das Trianion von 8-Hydroxy-1,3,6-pyrenyltrisulfonsäure ($pK_a = 7.2$, $\lambda_{abs} = 460$ nm, $\lambda_{em} = 510$ nm).
- [6] Alle Vesikelpräparationen enthielten 10% anionische Distearoylphosphatidsäure, um die Vesikelaggregation zu verhindern.
- [7] N. R. Clement, J. M. Gould, *Biochemistry* **1981**, *20*, 1534.
- [8] G. Krishnamoorthy, P. C. Hinkle, *Biochemistry* **1984**, *23*, 1640.
- [9] D. W. Deamer, J. W. Nichols, *J. Membr. Biol.* **1989**, *107*, 91.
- [10] S. Grzesiek, N. A. Dencher, *Biophys. J.* **1986**, *50*, 265.
- [11] T_c -Werte beziehen sich auf lamellare Phasen [2] und sind somit nur qualitativ auf kleine unilamellare Vesikel anwendbar.
- [12] D. S. Cafiso, *J. Bioenerg. Biomembr.* **1987**, *19*, 444.
- [13] K. Elamrani, A. Blume, *Biochim. Biophys. Acta* **1983**, *727*, 22.

„Reinigungstemplate“: Synthese und Electrospray-Massenspektrometrie eines linearen Porphyrin-Octamers**

Von Sally Anderson, Harry L. Anderson und Jeremy K. M. Sanders*

Wir haben kürzlich berichtet^[1], daß bestimmte Aminliganden beim Aufbau cyclischer Porphyrin-Oligomere als Template fungieren, wobei zwei zueinander komplementäre Wirkungsweisen auftreten: Ein „positives“ Template bewirkt die Annäherung zweier reaktiver Endgruppen in einem Molekül und unterstützt damit die intramolekulare Cyclisierung. Ein „negatives“ Template dagegen hält die reaktiven Endgruppen auf Distanz, inhibiert damit die intramolekulare Cyclisierung und führt bevorzugt zur intermolekularen Reaktion (Abb. 1).

[*] Dr. J. K. M. Sanders, S. Anderson, Dr. H. L. Anderson
Cambridge Centre for Molecular Recognition
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Großbritannien), der Rhone-Poulenc-Rorer Ltd. und dem Magdalene College, Cambridge, gefördert.

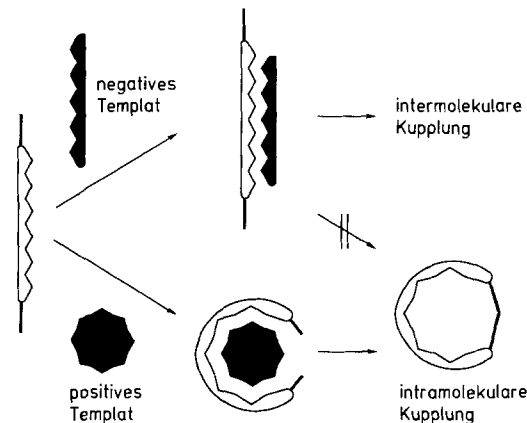
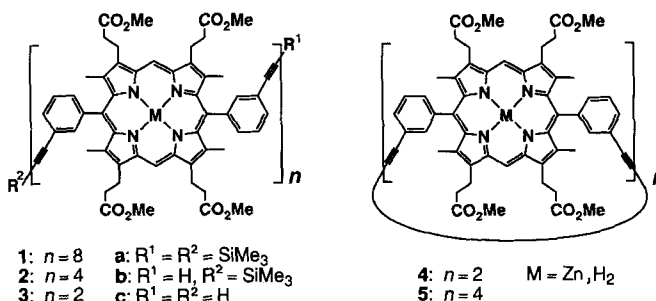


Abb. 1. Reaktionssteuerung durch positive und negative Template.

Wir beschreiben hier eine neue Anwendungsmöglichkeit für positive Template: Sie können die cyclisierbaren Komponenten eines komplexen Gemisches dem Reaktionsgeschehen entziehen und damit die Synthese linearer Oligomere erleichtern^[2]. Im folgenden wird zunächst dieses Konzept der „Reinigungstemplate“ allgemein erläutert und anschließend die Anwendbarkeit mit einer effizienten Synthese des linearen Porphyrin-Octamers **1a** demonstriert. Dieses wird ausgehend vom linearen Dimer **3a** über das lineare Tetramer **2a** erhalten. Es wird ebenfalls gezeigt, wie mit der Electrospray-Massenspektrometrie (ES-MS)^[3] die Bestimmung von Molmasse und Reinheit dieser anders nur schwer charakterisierbaren Verbindungen gelingt.



Ein übliches Vorgehen beim Aufbau linearer Oligomere ist die Abspaltung einer von zwei terminalen Schutzgruppen eines Oligomers mit n Monomereinheiten und anschließende Kupplung des Produkts zu einem Oligomer mit $2n$ Monomereinheiten und zwei terminalen Schutzgruppen. Die partielle Abspaltung der Schutzgruppen führt jedoch in der Regel zu einem statistischen Gemisch aus Produkten mit zwei, einer oder keiner Schutzgruppe und verursacht damit Probleme im anschließenden Kupplungsschritt: Während das verbleibende Ausgangsmaterial mit zwei terminalen Schutzgruppen inert ist und damit vor der weiteren Umsetzung nicht abgetrennt werden muß, kann das „freie“ Oligomer (in dem beide Schutzgruppen abgespalten sind) mit einfach geschütztem Oligomer kuppeln, was zu einem neuen reaktiven Oligomer und letztlich zu einem komplexen Produktgemisch führt. Konventionell wird dieses Problem umgangen, indem man das freie Oligomer vor dem Kupplungsschritt abtrennt. Diese Trennung wird jedoch mit zunehmender Länge der Oligomere schwieriger und ist so der limitierende Faktor für die maximale erreichbare Kettenlänge.

Reinigungstemplate lösen das Problem, indem sie die intermolekulare Reaktion des freien Oligomers inhibieren

(Abb. 2): Sie beschleunigen die intramolekulare Cyclisierung des freien Oligomers derart, daß dessen Lebensdauer unter Kupplungsbedingungen nicht ausreicht, um mit einfach geschütztem Oligomer zu reagieren. Die anschließende Trennung ist problemlos, da das gewünschte lineare Produkt die doppelte Masse des cyclischen Nebenproduktes und des Ausgangsmaterials hat. Da jedes positive Templat im Prinzip auch als Reinigungstemplat wirken kann, ist für das Konzept eine große Anwendungsbreite zu erwarten. Beispielsweise sollten Alkalimetall-Ionen bei der Herstellung linearer Oligoethylenglycole als Reinigungstemplate einsetzbar sein.

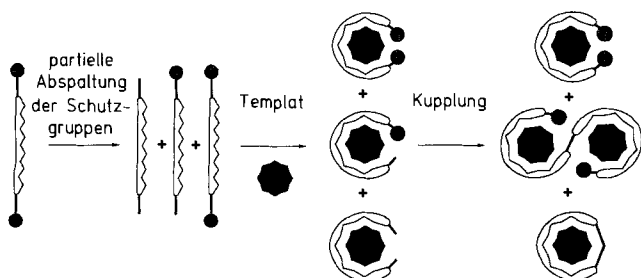


Abb. 2. Reinigungstemplate beschleunigen die intramolekulare Cyclisierung der Moleküle mit zwei reaktiven Endgruppen und ermöglichen so eine effiziente Kupplung des einfach geschützten Edukts. Die schraffierten Kreise symbolisieren Schutzgruppen.

Die templatgestützte Synthese des über Butadiineinheiten verknüpften linearen Porphyrin-Octamers **1a** verläuft – ausgehend vom linearen Porphyrin-Dimer **3a**^[4] – über zwei Reaktionssequenzen mit jeweils der Abspaltung einer terminalen Schutzgruppe und einer Glaser-Kupplung. Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe des Alkynylsubstituenten am Porphyrin wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in Chloroform abgespalten, wobei die besten Resultate erzielt wurden, wenn das Porphyrin als freie Base vorlag und erst anschließend mit Zink metalliert und dann die templatgestützte Glaser-Kupplung durchgeführt wurde. Nach der Kupplung wurde Zink

mit methanolischer Trifluoressigsäure (TFA) wieder entfernt, um die Trennung der Produkte zu erleichtern.

4,4'-Bipyridyl (bpy) ist ein effizientes Templat für den intramolekularen Ringschluß des linearen Porphyrin-Dimers $Zn_2\text{-3c}$ zum cyclischen Dimer $Zn_2\text{-4}^{[4]}$, d. h. es sollte sich als Reinigungstemplat zur Herstellung des linearen Tetramers eignen. Ausgehend vom linearen Dimer $H_4\text{-3a}$ wurde bei statistischer Abspaltung der Hälfte der Schutzgruppen mit einem Äquivalent TBAF eine Mischung aus $H_4\text{-3a, b}$ und **c** erhalten. Dieses Gemisch wurde mit Zinkacetat zu $Zn_2\text{-3a, b}$ und **c** umgesetzt und in Gegenwart eines sechsfachen Überschusses an bpy der Glaser-Kupplung unterworfen. Dabei entstanden nur drei Produkte: das cyclische Dimer **4**, das lineare Dimer **3a** sowie das lineare Tetramer **2a**, das relativ leicht rein isoliert werden konnte (Abb. 3). Dagegen wurden in Abwesenheit von bpy komplexe Produktgemische erhalten, aus denen reines lineares Tetramer nur schwer in nennenswerten Ausbeuten isolierbar war. Die Umsätze und Ausbeuten der Reaktionen sind in Tabelle 1 aufgeführt^[5].

Tabelle 1. Produktverteilung in Prozent für die Kupplungsreaktionen in Gegenwart oder Abwesenheit von Reinigungstemplaten [a].

Edukt	Templat	$H_4\text{-3a}$	$H_4\text{-4}$	$H_8\text{-2a}$	$H_8\text{-5}$	$H_{16}\text{-1a}$
$H_4\text{-3a}$	bpy	25 (20)	24 (15)	48 (29)	2	0
$H_4\text{-3a}$	–	25	7	30	10	0
$H_8\text{-2a}$	$H_2\text{-6}$	–	–	25 (16)	25 (13)	50 (15)
$H_8\text{-2a}$	–	–	–	25	17	36 (0)

[a] Gesamtausbeuten für Abspaltung der Schutzgruppe, Metallierung, Glaser-Kupplung und Abspaltung des Metalls. Die angegebenen Ausbeuten wurden durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des rohen Produktgemisches bestimmt [5]. Die Werte in Klammern geben die Ausbeuten an reinem, umkristallisiertem Produkt an.

In einer zweiten, analogen Reaktionssequenz wurde das lineare Porphyrin-Tetramer in das entsprechende lineare Porphyrin-Octamer überführt: Mit *meso*-Tetra-4'-pyridylporphyrin $H_2\text{-6}$ als positivem Templat wird das freie lineare Tetramer bei intramolekularer Kupplung zu mehr als 90 %

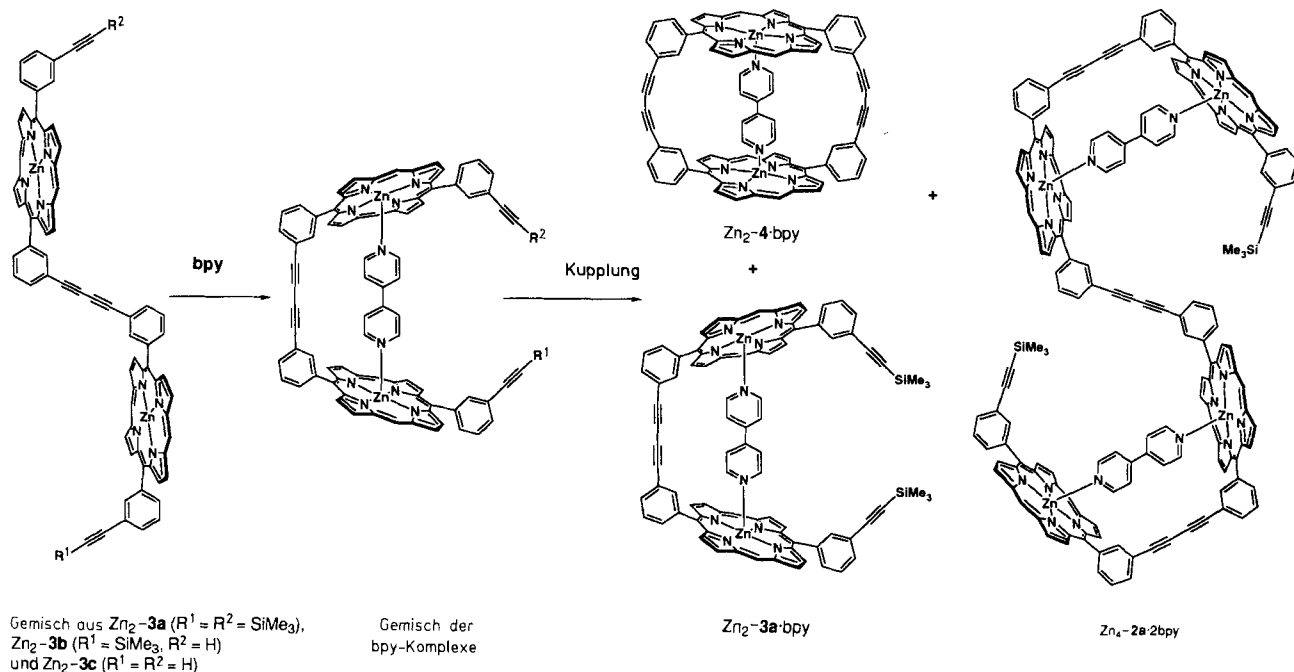


Abb. 3. Bipyridyl (bpy) als Reinigungstemplat bei der Synthese von linearem Tetramer $Zn_4\text{-2a} \cdot 2bpy$. Sämtliche Porphyrin-Seitenketten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

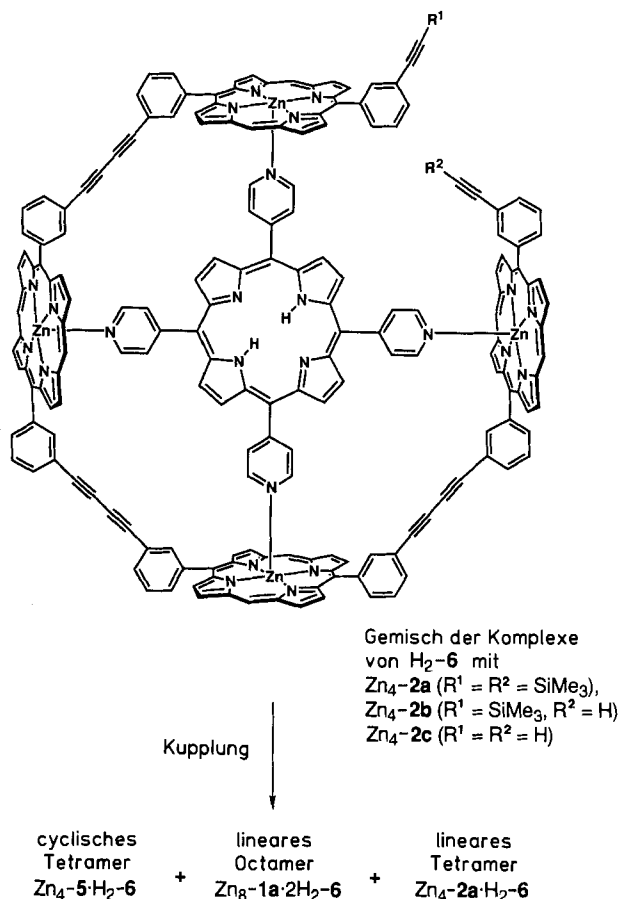


Abb. 4. Tetrapyridylporphyrin $\text{H}_2\text{-6}$ als Reinigungstemplat bei der Synthese von linearem Octamer $\text{Zn}_8\text{-1a} \cdot 2\text{H}_2\text{-6}$. Sämtliche Porphyrin-Seitenketten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

zum korrespondierenden cyclischen Tetramer umgesetzt^[6], d. h. $\text{H}_2\text{-6}$ sollte bei der Herstellung des linearen Octamers **1a** als Reinigungstemplat dienen können (Abb. 4). Dementsprechend wurden vom linearen Tetramer $\text{H}_8\text{-2a}$ in statistischer Verteilung die Hälfte der Schutzgruppen abgespalten. Nach Metallierung mit Zink wurde das Reaktionsgemisch in Gegenwart eines Überschusses an $\text{H}_2\text{-6}$ der Glaser-Kupplung unterworfen. Auch in diesem Fall zeigte die dünn-schichtchromatographische Analyse des Produktgemisches nur drei Komponenten: lineares Tetramer **2a**, cyclisches Tetramer **5** sowie lineares Octamer **1a**. In Kontrollexperimenten ohne Templat entstand wiederum ein nur schwer analysierbares Gemisch, das unter anderem höhere Oligomere enthielt (Tabelle 1). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des mit Templat erhaltenen Produktgemisches zeigte $25 \pm 5\%$ cyclisches Tetramer, d. h. das gesamte einfach geschützte Tetramer (50%) muß zu linearem Octamer umgesetzt worden sein, da ansonsten keine weiteren Produkte gefunden wurden. Dies entspricht der maximal möglichen Ausbeute. Die Ausbeute an reinem, kristallisiertem Produkt war jedoch erheblich geringer, da sich die Trennung des linearen Octamers vom cyclischen Tetramer auch in diesem vergleichsweise einfachen Gemisch als außerordentlich schwierig erwies. Dennoch bringt die Verwendung von Reinigungstemplaten bei den geschilderten Reaktionen zwei entscheidende Vorteile: Zum einen steigt die Rohausbeute an Kupplungsprodukt, zum anderen wird die Zahl an Nebenprodukten, die bei der Trennung stören, deutlich verringert.

Die cyclischen Porphyrin-Oligomere weisen alle charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf, nicht jedoch die linearen Oligomere. Die NMR-spektroskopische Analyse eines Gemisches von mehr als zwei linearen Oligomeren ist daher nur

bedingt aussagekräftig. Massenspektrometrisch werden von den niederen Oligomeren Molekülionen-Signale erhalten (Positiv-Ionen-FAB-MS). Diese sind jedoch schon bei Tetrameren nur sehr schwach und werden bei höheren Oligomeren überhaupt nicht mehr beobachtet. Als Methode der Wahl erwies sich dagegen die Electrospray-Massenspektrometrie (ES-MS), die bereits bei einer Reihe großer Moleküle erfolgreich eingesetzt wurde^[7, 8]. Die Verbindung wird dabei in einem Solvens gelöst und an mehreren Stellen des Moleküls protoniert, bevor man die Lösung ins Spektrometer injiziert und verdampft^[9].

Das lineare Tetramer $\text{H}_8\text{-2a}$ (3784 Da) zeigte im ES-Massenspektrum drei Signale, die auf drei-, vier- und fünffache Protonierung des Moleküls zurückzuführen sind: $[\text{H}_8\text{-2a-H}_3]^{3+}$ (m/z 1262), $[\text{H}_8\text{-2a-H}_4]^{4+}$ (m/z 947) und $[\text{H}_8\text{-2a-H}_5]^{5+}$ (m/z 758). Das cyclische Tetramer dagegen gab Signale für $[\text{H}_8\text{-5-H}_3]^{3+}$ (m/z 1213) und $[\text{H}_8\text{-5-H}_4]^{4+}$ (m/z 909). Falls bei den cyclischen Oligomeren nur Molekül-Ionen mit genau einem Proton je Porphyrineinheit auftraten, wären die ES-Massenspektren unabhängig von der Ringgröße immer identisch. Da man aber auch Signale für Molekül-Ionen mit geringerem Protonierungsgrad beobachtet, werden verschiedene Ringgrößen unterscheidbar. Das ES-Massenspektrum des Octamers $\text{H}_{16}\text{-1a}$ ist in Abbildung 5 dargestellt. Es zeigt Signale für die Anlagerung von vier bis neun Protonen an das Octamer und korreliert mit einer Molekülmasse von 7421 Da für das häufigste Isotopomer des Neutalmoleküls. Die Häufigkeitsverteilung der Molekül-Ionen legt den Schluß nahe, daß die Porphyrineinheiten weit genug voneinander entfernt sind, um eine voneinander unabhängige Protonierung der einzelnen Einheiten zu ermöglichen: Überraschenderweise ist keine bevorzugte Bildung des Ions $[\text{H}_{16}\text{-1a-H}_4]^{4+}$ nachzuweisen, das durch Protonierung alternierender Porphyrineinheiten entstehen sollte.

Das Konzept der Reinigungstemplate kann im Prinzip auf die Synthese beliebiger geradzähliger linearer Oligomere übertragen werden, vorausgesetzt man findet ein wirksames Templat für die intramolekulare Cyclisierung des freien Ausgangs-Oligomers. Dadurch ist das einfach geschützte Oligomer in der Lage, ausschließlich mit sich selbst zu koppeln und das gewünschte höhere Oligomer zu bilden. Die Kettenlänge der nach dieser Methode zugänglichen Oligomere ist nur durch zwei Faktoren begrenzt: den Einfallsreichtum, den wir beim Entwerfen geeigneter Template entwickeln, und die möglichen Probleme bei der Trennung der Endprodukte.

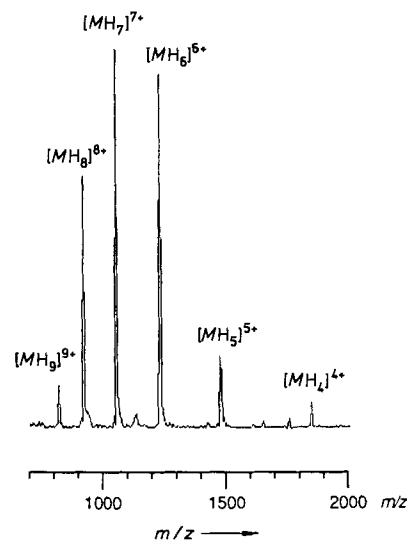


Abb. 5. Electrospray-Massenspektrum des linearen Octamers $\text{H}_{16}\text{-1a}$.

Lineares Tetramer H_8-2a : Von H_4-3a (250 mg, 127 μ mol) wurden mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (1 M in THF, Aldrich) 50 % der Schutzgruppen in statistischer Verteilung abgespalten. Dazu wurde eine Lösung der freien Porphyrinbase in $CHCl_3$ (85 mL, 1.5 mM an Porphyrineinheiten in $CHCl_3$) mit TBAF-Lösung titriert, bis ca. 50 % der Trimethylsilylgruppen abgespalten waren, was in der Regel ein Äquivalent TBAF erforderte. Die Reaktion wurde durch FT-IR-Spektroskopie anhand der relativen Intensitäten der acetylenischen C-H-Bande ($\tilde{\nu} = 3303\text{ cm}^{-1}$) und der C=O-Bande ($\tilde{\nu} = 1732\text{ cm}^{-1}$) verfolgt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und anschließend mit einem Überschuß an Zinkacetat in siedendem Chloroform metalliert. Für die Glaser-Kupplung wurde eine Lösung der Zink-Porphyrine in Dichlormethan (500 mL, 0.5 mM an Porphyrineinheiten) mit Kupferchlorid (1.50 g, 60 Äquivalente), *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (2.30 mL, 60 Äquivalente) sowie bpy (119 mg, 760 μ mol) versetzt und anschließend unter trockener Luft gerührt, bis die dünn-schichtchromatographische Analyse vollständigen Umsatz anzeigte (15–30 min). Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen, anschließend durch Behandlung mit methanolischer Trifluoressigsäure TFA (10 %) demetalliert, erneut mit Wasser gewaschen und schließlich eingengt. H_8-2a wurde aus dem Rohgemisch durch Flash-Säulenchromatographie isoliert und aus $CHCl_3$ /MeOH umkristallisiert. Ausbeute 70 mg (29 %). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -2.50$ (s, 8H), 0.26 (s, 18H), 2.53 (s, 48H), 3.10 (br.t, 32H), 3.63 (Gruppe sehr eng benachbarter Singulets, 48H), 4.33 (br.t, 32H), 7.60–8.30 (m, 32H), 10.26 (s, 8H); IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 3303$ (C–H), 1732 (C=O); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}[nm] = 332, 410, 507, 540, 574, 625$; FAB-MS: m/z 3782 (M^+), 1893 (M^{2+}). Ausbeute an H_4-5 : 36 mg (15 %) und an zurückgewonnenem H_4-3a : 51 mg (20 %).

Lineares Octamer $H_{16}-1a$: Von H_8-2a (170 mg, 45 μ mol) wurden nach obiger Vorschrift die Schutzgruppen partiell abgespalten und das resultierende Gemisch in Gegenwart eines sechsfachen Überschusses an H_2-6 gekuppelt. Die Reaktionsmischung wurde gewaschen, demetalliert, chromatographiert und die Produkte aus $CHCl_3$ /MeOH umkristallisiert. Octamer: Ausbeute 15 mg (15 %). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -2.50$ (s, 16H), 0.25 (s, 18H), 2.49 (s, 96H), 3.12 (br.s, 64H), 3.61 (m, 96H), 4.32 (br.s, 64H), 7.68–8.23 (m, 64H), 10.25 (s, 16H); IR ($CHCl_3$): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1732$ (C=O). UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{max}[nm] = 332, 411, 506, 539, 574, 625$; ES $^+$ -MS: m/z 825 ($[MH_3]^+$), 928 ($[MH_4]^+$), 1061 ($[MH_5]^+$), 1237 ($[MH_6]^+$), 1485 ($[MH_7]^+$), 1856 ($[MH_8]^+$). Ausbeute an cyclischem Tetramer: 22 mg (13 %), und an zurückgewonnenem Ausgangsmaterial: 28 mg (16 %).

Eingegangen am 20. Januar,
veränderte Fassung am 17. März 1992 [Z 5133/5134]

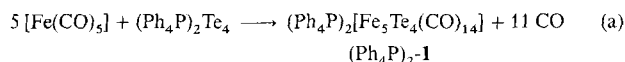
Neue Carbonyleisen-Tellur-Cluster: Synthese und Charakterisierung von $[Fe_5Te_4(CO)_{14}]^{2-}$ und $[Fe_8Te_{10}(CO)_{20}]^{2-}$ **

Von Lisa C. Roof, William T. Pennington und Joseph W. Kolis*

Die Chemie molekularer Polyselenide und Polytelluride wird derzeit wegen der neuartigen koordinationschemischen Eigenschaften dieser Verbindungen^[1] und ihrer Eignung als Ausgangsverbindungen für neue Festkörpermaterien^[2] intensiv untersucht. Das Studium der Reaktionen zwischen Polychalcogeniden und Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen hatte ergeben, daß dabei in Redoxreaktionen eine Vielfalt an neuen Produkten entsteht^[3]. Elektronen werden vom Metallzentrum in der Oxidationsstufe 0 auf das Polychalcogenid-Ion übertragen, so daß es zur oxidativen Decarbonylierung am Metall und zur reduktiven Bindungsspaltung in der Chalcogenidkette kommt. Während Polysulfide und Polyselenide unter Umständen eine vollständige oxidative Decarbonylierung und damit hohe Wertigkeitsstufen des Metalls bewirken^[4], oxidieren Polytelluride die Metallatome anscheinend nur zu den Stufen +I und +II. Auch können sich Metall-Metall-Bindungen bilden, was zu Clustern führt, wie etwa bei der Reaktion von Te_4^{2-} mit $[W(CO)_6]$ zu $\{[W(CO)_3]_6(Te_2)_4\}^{2-}$ ^[5].

Wir beschlossen, die Reaktionen von Polytelluriden mit Pentacarbonyleisen zu untersuchen, da vorangegangene Arbeiten die Carbonyltellurido-eisen-Chemie bereits als extrem reich gezeigt hatten^[6], und berichten nun über zwei derartige Redoxreaktionen, die zur Synthese und Charakterisierung von zwei neuen Carbonyltellurido-eisen-Ionen, nämlich $[Fe_5Te_4(CO)_{14}]^{2-}$ **1** und $[Fe_8Te_{10}(CO)_{20}]^{2-}$ **2**, führten.

Wird $[Fe(CO)_5]$ in fünffachem Überschuß mit $(Ph_4P)_2Te_4$ bei 85 °C in Dimethylformamid (DMF) umgesetzt, so entsteht in akzeptabler Ausbeute **1** als Ph_4P^+ -Salz [Gl.(a)].



Die Röntgenstrukturanalyse^[7] ergab, daß das dunkelbraune, kristalline Produkt ein zentrales $Fe(CO)_2$ -Fragment enthält, das an zwei $Fe_2Te_2(CO)_6$ -, „Schmetterlinge“ gebunden ist (Abb. 1). Die Geometrie am zentralen Eisenatom kann als verzerrt oktaedrisch mit einem Winkel $Te(2)-Fe(1)-Te(2a)$ von $160.7(2)^\circ$ beschrieben werden. Der Abstand $Te(1)-Te(2)$ ist mit $3.152(2)$ Å ähnlich dem in anderen Metallkomplexen mit Schmetterlingsstruktur^[8]. Bei diesem Abstand wird Wechselwirkungen zwischen Telluratomen ein gewisser bindender Charakter zugeschrieben^[9], es mag aber zutreffender sein, diesen kleinen Te-Te-Abstand als Ergebnis der oxidativen Addition der ursprünglichen Te-Te-Bindung an das zentrale Eisenatom anzusehen. Daher wird jedem Telluratom formal die Oxidationsstufe -II zugeordnet, dem zentralen Eisenatom die Oxidationsstufe +II und jedem Eisenatom in den Schmetterlingseinheiten die Oxidationsstufe +I. Mit den Metall-Metall-Bindungen und den Beiträgen der drei CO-Gruppen wird die 18-Elektronenregel für

- [1] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1440.
- [2] Die gezeigten Templat-Wirkungsmechanismen entsprechen vom Typ her dem sogenannten kinetischen Templateffekt; siehe hierzu D. H. Busch, N. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 119.
- [3] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64.
- [4] Das geschützte lineare Porphyrin-Dimer H_4-3a wurde durch Glaser-Kupplung des einfach geschützten Monomers mit sich selbst hergestellt. Das metallierte lineare Dimer Zn_2-3c bildet mit 4,4'-Bipyridyl (bpy) einen 1:1-Komplex dessen Bildungskonstante in $CDCl_3$ ca. 10^6 M^{-1} beträgt. Dieser Komplex tauscht sein „Gastmolekül“ bei Raumtemperatur bezüglich der 1H -NMR-Zeitskala langsam mit überschüssigen Wirtmolekülen in der Lösung aus. Die Bindung von bpy an das lineare Dimer ist zwar sehr viel stärker als die an das lineare Monomer, aber doch ca. hundertmal schwächer als die Bindung an das cyclische Dimer Zn_2-4 . Der Grund liegt möglicherweise in der größeren Flexibilität des linearen Moleküls; bpy ist demnach ein ausgezeichnetes Templat für die Cyclisierung des linearen Dimers: In Abwesenheit von bpy wird bei der Kupplung von Zn_2-3c das cyclische Dimer Zn_2-4 mit ca. 19 % Ausbeute gebildet. Mit bpy dagegen steigt die Ausbeute auf 85 %, was für die Vorstellung spricht, daß bpy das lineare Zwischenprodukt bei der Bildung des cyclischen Dimers Zn_2-4 abfängt und so einer Reaktion mit dem Monomer entzieht [1].
- [5] Die Umsätze wurden durch 1H -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischungen mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmt. Dazu wurden vom Spektrum des Reaktionsgemisches die Spektren reiner cyclischer Oligomere subtrahiert, um den Anteil der jeweiligen cyclischen Komponente zu ermitteln. Die relativen Mengen der linearen Komponenten wurden dann anhand der Integrationsverhältnisse in den Differenzspektren abgeschätzt.
- [6] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] G. J. van Berkel, S. A. McLuckey, G. L. Glish, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1098.
- [8] F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A.-K. Khémis, J.-P. Sauvage, A. van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4023.
- [9] ES-Massenspektren wurden mit einem VG-BIO-Q-Electrospray-Massenspektrometer aufgenommen. Die Verbindungen wurden als ca. 1 mM Lösungen in Methanol mit 0.2 Vol.-% TFA injiziert.

[*] Prof. J. W. Kolis, L. C. Roof, W. T. Pennington
Department of Chemistry
Clemson University
Clemson, SC 29634 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-9102548) gefördert. J. W. K. dankt der Alfred P. Sloan Foundation für ein Stipendium.