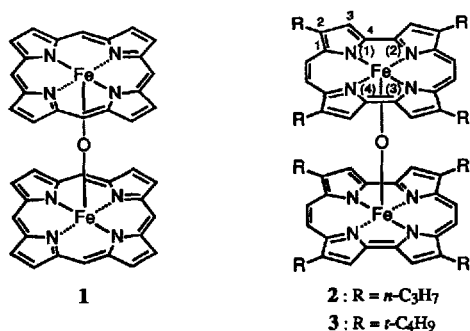


$\mu$ -Oxodieisen(III)-Komplexe von Porphycenen

Michael Lausmann, Ingeborg Zimmer, Johann Lex, Heiko Lueken, Karl Wieghardt und Emanuel Vogel\*

Porphyrin-Komplexe mit zweiwertigem Eisen, die sehr reaktiven Häme, sind als prosthetische Gruppe von Hämoglobin und Myoglobin zur reversiblen Bindung von Sauerstoff befähigt<sup>[1]</sup>. Diese Funktion des Hämprotein-Metallzentrums konnte in den Arbeitskreisen von Collman<sup>[2a]</sup> und Baldwin<sup>[2b]</sup> mit der Konzeption und Synthese der „Picket-Fence“- bzw. „Capped“-Porphyrine erfolgreich simuliert werden<sup>[2c]</sup>. Im Falle einfacher Eisen(II)-porphyrinate vermag die reversible Oxygenierung nicht mit der alternativen irreversiblen Oxidation zu konkurrieren, so daß es zur Bildung der thermodynamisch stabilen  $\mu$ -Oxodieisen(III)-porphyrin-Komplexe **1**<sup>[3]</sup>, der sogenannten  $\mu$ -Oxo-Dimere, kommt. Der Zusammenhang mit der Bindung von Sauerstoff, eine vielseitige Chemie und nicht zuletzt das Interesse an der elektronischen Struktur und den magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Fe<sup>III</sup>-Zentren<sup>[4]</sup> verleihen den  $\mu$ -Oxo-Dimeren den Rang essentieller Eisenporphyrin-Komplexe.



Angesichts der zwischen Metalloporphycenen und den entsprechenden Metalloporphyrinen festgestellten Verwandtschaft<sup>[5]</sup> ist es sehr wahrscheinlich, daß Eisen(II)-porphycenate, die in ihrer molekularen Architektur den Häm-Modellen nachempfunden sind, Sauerstoff ebenfalls reversibel zu binden vermögen. Während derartige Porphycenate noch der Synthese harren, können wir hier über Gewinnung und Eigenschaften der ersten  $\mu$ -Oxodieisen(III)-porphycen-Komplexe, den unter sterischen Aspekten sich ergänzenden Komplexen **2** und **3** von 2,7,12,17-Tetra-*n*-propylporphycen **4**<sup>[5a]</sup> (H<sub>2</sub>TPrPc) bzw. 2,7,12,17-Tetra-*tert*-butylporphycen **5** (H<sub>2</sub>TBPc) berichten.

Die  $\mu$ -Oxodieisen(III)-porphycenate **2** und **3** sind leicht dadurch erhältlich, daß man die Porphycene **4** bzw. **5**, analog einer bewährten Methode zur Darstellung von  $\mu$ -Oxodieisen(III)-porphyrinaten<sup>[3]</sup>, mit Tris(acetylacetonato)eisen(III) in siedendem Phenol umsetzt und die so gebildeten Phenolato-eisen(III)-porphycenate nach Entfernung des Solvens mit wäßriger Natronlauge behandelt. Anschließende Chromatographie und Umkristallisieren liefert **2** und **3** in 81 bzw. 67% Ausbeute (siehe Arbeitsvorschrift) als stabile Verbindungen [**2**: violett-schwarze Quader (aus Benzol/Pentan); Schmp. 266–268 °C; **3**: violette Quader (aus Hexan/Dichlormethan); Zers. >300 °C].

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Lausmann, Dr. I. Zimmer, Dr. J. Lex

Institut für Organische Chemie der Universität

Greinstraße 4, D-50939 Köln

Telefax: Int. + 221/470-5102

Prof. Dr. H. Lueken

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Prof. Dr. K. Wieghardt

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bochum

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) der  $\mu$ -Oxodieisen(III)-Komplexe **2** und **3** zeigen, bedingt durch den Paramagnetismus der Eisen(III)-Ionen, verbreiterte, nicht strukturierte Resonanzsignale mit ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen<sup>[6]</sup>. Es war daher notwendig, die Zuordnungen durch Analyse der Linienbreiten der Signale und unter Hinzuziehung von Referenzverbindungen<sup>[7]</sup> vorzunehmen. Für das Spektrum von **2** (Tabelle 1) folgt hieraus, daß die Resonanzsignale bei  $\delta = 14.4$  und 6.9 den Perimeter-Protonen H-3,6,13,16 bzw. H-9,10,19,20 zukommen, während die bei  $\delta = 6.6$  und 5.4 (Aufspaltung durch Diastereotopie), 2.5 und 1.4 von den  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>- bzw. Methylprotonen herrühren. Da die Spektren von **2** und **3** im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten einander sehr ähnlich sind, ergibt sich aus vorstehender Zuordnung zugleich die des Spektrums von **3**. Ein Indiz dafür, wie eng die Komplexe **2** und **3** in NMR-spektroskopischer Hinsicht mit  $\mu$ -Oxodieisen(III)-porphyrinaten verwandt sind, liefert die Beobachtung, daß die beiden Arten von  $\mu$ -Oxo-Komplexen vergleichbare isotrope Verschiebungen<sup>[6]</sup> aufweisen. In den Elektronenspektren von **2** und **3** findet sich eine Soret-Bande (bei 367 bzw. 370 nm) und eine längerwellige, breite Bande (632 bzw. 628 nm), was den porphyrinoiden Habitus der Spektren belegt. Die Mößbauer-Spektren von **2** und **3**, die bei Raumtemperatur ein annähernd symmetrisches Quadrupoldublett mit einer Isomerieverschiebung  $\delta_{Fe} = 0.24$  bzw. 0.25 mm s<sup>-1</sup> und einer elektrischen Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_q = 0.58$  bzw. 0.52 mm s<sup>-1</sup> zeigen, weisen in die gleiche Richtung wie die übrigen Spektren, denn die beobachteten  $\delta_{Fe}$ - und  $\Delta E_q$ -Werte liegen im Bereich derer von  $\mu$ -Oxoporphyrin-Komplexen ( $0.23 \leq \delta_{Fe} \leq 0.39$  bzw.  $0.54 \leq \Delta E_q \leq 0.74$  mm s<sup>-1</sup> für  $T = 298$  K<sup>[8]</sup>).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der neuen Verbindungen **2**, **3**, **5**, **7–9**. <sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz, Raumtemperatur; <sup>13</sup>C-NMR: 75.5 MHz; MS: EI, 70 eV; IR: CsI; UV/VIS: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Isomerieverschiebungen  $\delta_{Fe}$  sind relativ zu  $\alpha$ -Eisen bei 298 K angegeben.

**2**: Schmp. 266–268 °C (Benzol/Pentan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.4$  (br. s, 8H; H-3,6,13,16), 6.9 (br. s, 8H; H-9,10,19,20), 6.6 (br. s, 8H;  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.4 (br. s, 8H;  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.5 (br. s, 16H;  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 1.4 (br. s, 24H; CH<sub>3</sub>); MS:  $m/z$  (%): 1080 (24) [ $M^+$ ], 532 (100) [ $M^+ - Fe(TPrPc)O$ ]; IR:  $\tilde{\nu} = 2957, 2929, 2868, 1466, 1241, 1044, 968, 913, 844$  [ $\tilde{\nu}_{as}(Fe-O-Fe)$ ], 812 cm<sup>-1</sup>; UV/VIS:  $\lambda_{max}(e) = 342$  (86100) sh, 367 (99600), 427 (23600) sh, 632 nm (55500); Mößbauer-Parameter (298 K):  $\delta_{Fe} = 0.24$  mm s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_q = 0.58$  mm s<sup>-1</sup>

**3**: Zers. >300 °C (Hexan/Dichlormethan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.4$  (br. s, 8H; H-3,6,13,16), 7.3 (br. s, 8H; H-9,10,19,20), 2.5 (br. s, 72H; CH<sub>3</sub>); MS:  $m/z$  (%): 1192 (48) [ $M^+$ ], 588 (100) [ $M^+ - Fe(TBPc)O$ ]; IR:  $\tilde{\nu} = 2963, 2909, 2871, 1464, 1189, 1039, 1010, 976, 902, 823, 805$  cm<sup>-1</sup>; UV/VIS:  $\lambda_{max}(e) = 370$  (123000), 430 (21000) sh, 580 (31600) sh, 628 nm (89000); Mößbauer-Parameter (298 K):  $\delta_{Fe} = 0.25$  mm s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_q = 0.52$  mm s<sup>-1</sup>

**5**: Schmp. >300 °C (Acetonitril/Dichlormethan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10.2$  (s, 4H; H-9,10,19,20), 9.4 (s, 4H; H-3,6,13,16), 3.6 (br. s, 2H; NH), 2.3 (s, 36H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 153.5, 142.5, 132.8, 121.9, 112.6, 34.3, 33.8$ ; MS:  $m/z$  (%): 534 (100) [ $M^+$ ]; IR:  $\tilde{\nu} = 2960, 2867, 1462, 1363, 1228, 1181, 1034, 999, 887, 823, 808$  cm<sup>-1</sup>; UV/VIS:  $\lambda_{max}(e) = 370$  (147000), 384 (96300) sh, 562 (33700), 601 (35300), 632 nm (48500)

**7**: Schmp. 160–162 °C (Methanol); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.55, 7.50, 7.40, 7.17, 5.87$

**8**: Zers. >195 °C (Pentan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.85, 6.50, 6.10, 1.25$

**9**: Schmp. 299–301 °C (Ethanol/Dichlormethan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.40, 10.03, 6.34, 1.46$

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen  $\mu$ -Oxodieisen(III)-porphycenaten und -porphyrinaten tritt hingegen beim cyclovoltammetrisch untersuchten Redoxverhalten zutage. Unterliegen **2** und **3** jeweils vier reversiblen Einelektronen-Oxidationen und vier reversiblen Einelektronen-Reduktionen, so stellt man bei den Porphyrin-Komplexen zwar ebenfalls vier reversible Einelektronen-Oxidationen fest, doch ist nur ein reversibler Einelektronen-Reduktionsschritt auszumachen<sup>[9]</sup>.

Eine Röntgenstrukturanalyse des  $\mu$ -Oxidieisen(III)-porphyrin-Komplexes **2** (Abb. 1) belegt dessen molekulare Struktur<sup>[10]</sup>. Die Eisenatome in **2** sind jeweils quadratisch-pyramidal koordiniert. Der Porphyrin-Ligand weist ein Ringgerüst mit dachförmigem Bau auf und unterscheidet sich somit deutlich von freiem 2,7,12,17-Tetra-*n*-propylporphyrin **4**, in dem – ebenso wie in seinem Nickel(II)-Komplex<sup>[5a]</sup> – das Gerüst planar ist. Wie Abbildung 1 erkennen läßt, sind die mit der Komplexbildung verbundenen geometrischen Veränderungen im Makrocyclen im wesentlichen auf die Tendenz der N-Elektronenpaare bzw. -Bindungen zurückzuführen, sich im Sinne einer Bindungsmaximierung zum Metallzentrum hin auszurichten. Daß es hierbei zu

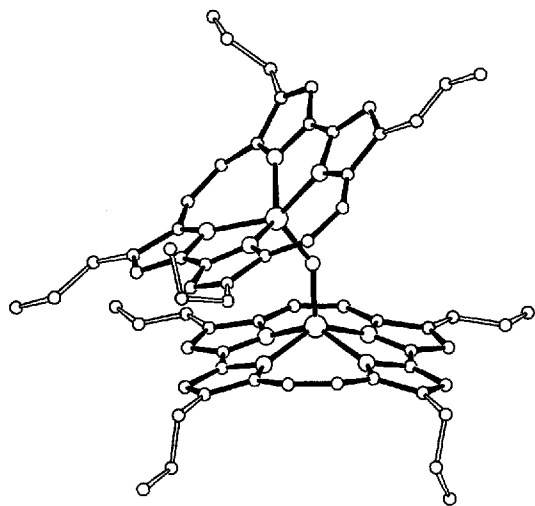


Abb. 1. Struktur des  $\mu$ -Oxidieisen(III)-Komplexes **2** im Kristall. Perspektivische Darstellung (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [Å] (jeweils mittlere Werte) und Bindungswinkel [°]: Fe-O 1.770, Fe-N 2.052, Fe  $\cdots$  N<sub>4</sub>-Ebene 0.670; Fe-O-Fe 145.3.

einer Umkehr der Abstandsverhältnisse im N<sub>4</sub>-Kern kommt [N(1)  $\cdots$  N(2)/N(1)  $\cdots$  N(4): 2.629/2.851 Å; **4**: 2.831/2.651 Å], entspricht den Beobachtungen bei anderen Metallo-2,7,12,17-tetra-*n*-propylporphyrinen (Nickel-Komplex: 2.554/2.801 Å)<sup>[5a, 11]</sup>. Die Abstände der Eisenatome von den mittleren N<sub>4</sub>-Ebenen und von den mittleren Ebenen der Ringgerüste, die 0.67 Å bzw. 0.84 Å betragen (jeweils Mittelwerte), sind gegenüber denen in  $\mu$ -Oxidieisen(III)-porphyrin-Komplexen<sup>[12]</sup> merklich vergrößert (0.50–0.54 Å bzw. 0.42–0.67 Å). Im Falle der Eisen-Stickstoff-Abstände konstatiert man dagegen eine leichte Verkleinerung im Vergleich zu denen in den Porphyrin-Pendants (2.052 bzw. 2.078 Å, Mittelwerte).

Der  $\mu$ -Oxidieisen(III)-Komplex **3** (Abb. 2) des Tetra-*tert*-butylporphyrins **5** weist der Analyse zufolge<sup>[10]</sup> eine kristallographisch zweizählige Achse auf, die den Winkel der verbrückenden Fe-O-Fe-Einheit halbiert. Das Strukturelement, bestehend aus Ligand und inkorporiertem Eisenatom, ist hinsichtlich der das Eisenzentrum betreffenden Abstände und Bindungslängen dem von **2** sehr ähnlich, doch weicht das Ringgerüst weniger stark von der Planarität ab (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ebene:  $\pm 0.26$  Å vs.  $\pm 0.40$  Å bei **2**).

Auffallendstes Ergebnis der Analysen von **2** und **3** ist, daß sich die Fe-O-Fe-Winkel in den beiden Verbindungen erheblich unterscheiden. Während die Fe-O-Fe-Einheit in **2** gebeugt ist (Winkel von 145.3°), wie dies theoretische Betrachtungen nahelegen<sup>[13]</sup>, ist sie in **3** nahezu linear ausgerichtet (178.5°). Im Falle von **3** ist die Abbeugung der Fe-O-Fe-Einheit offensichtlich deshalb unterbunden, weil die sperrigen *tert*-Butylgruppen, die auf Lücke zueinander stehen (Verdrillung der Porphyrin-Liganden

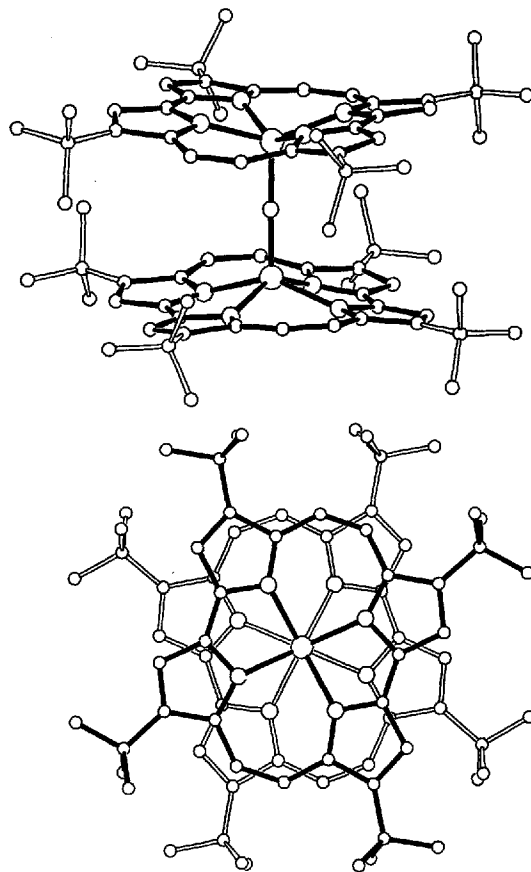


Abb. 2. Struktur des  $\mu$ -Oxidieisen(III)-Komplexes **3** im Kristall. Oben: Perspektivische Darstellung (ohne Wasserstoffatome); unten: Aufsicht (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände (jeweils mittlere Werte) [Å] und Bindungswinkel [°]: Fe-O 1.748, Fe-N 2.056, Fe  $\cdots$  N<sub>4</sub>-Ebene 0.600; Fe-O-Fe 178.5.

in **3** um ca. 39, in **2** ca. 31°), eine Annäherung der beiden Porphyrin-Einheiten sterisch blockieren (Abb. 2)<sup>[14]</sup>. Für die Fe-O-Bindungslängen in **2** und **3** werden Werte von 1.770 Å bzw. 1.748 Å gefunden. Zum Vergleich sei angeführt, daß im  $\mu$ -Oxidieisen(III)-Komplex von Octaethylporphyrin der Fe-O-Fe-Bindungswinkel und die Fe-O-Bindungslängen 171.8° bzw. 1.754 Å und 1.760 Å betragen<sup>[12d]</sup>.

Um die Stärke der Spin-Spin-Wechselwirkung der paramagnetischen d<sup>5</sup>-Eisen(III)-Zentren in den dinuclearen  $\mu$ -Oxo-Komplexen **2** und **3** zu bestimmen, wurde die magnetische Suszeptibilität<sup>[15]</sup>  $\chi_M$  der beiden Komplexe im Temperaturbereich von 3.0 bis 294 K vermessen (Abb. 3)<sup>[16]</sup>. Der Temperaturverlauf beider Meßreihen ließ sich problemlos durch das isotrope Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell mit dem Spin-Hamilton-Operator  $\mathcal{H} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  mit  $S_1 = S_2 = 5/2$  anpassen, wobei  $S_1, S_2$  den Gesamtspin an Ion 1 bzw. 2 und  $J$  die Spinaustauschkopplungskonstante bedeuten. Unter Zugrundelegung des Landé-Faktors  $g = 2.0$  und der Annahme, daß Proben von **2** und **3** einen geringen Anteil  $\alpha$  eines paramagnetischen mononuclearen Eisen(III)-porphyrinats mit  $S = 5/2$  enthalten, ergaben sich folgende numerische Werte für  $J$ : im Falle von **2**:  $-114 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha = 0.1\%$ ) und im Falle von **3**:  $-129 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha = 0.2\%$ ). In **2** und **3** sind die Eisen(III)-Ionen demnach intramolekular antiferromagnetisch gekoppelt (d<sup>5</sup>-High-spin-Elektronenkonfiguration<sup>[17]</sup>). Die Spinaustauschkopplungskonstanten  $J$  für **2** und **3** liegen im Bereich derer, die für zahlreiche Fe<sup>III</sup>-O-Fe<sup>III</sup>-verbrückte Komplexe berichtet werden<sup>[18]</sup>. Theoretischen Überlegungen<sup>[13, 18]</sup> und experimentellen Daten<sup>[19]</sup> zufolge, ist es im wesentlichen der mittlere Fe-O-Abstand, der die Größe von  $J$

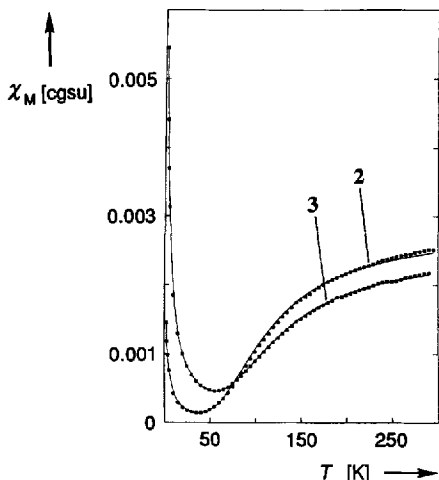
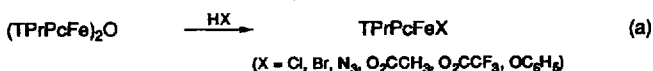


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilitäten der  $\mu$ -Oxidieisen(III)-porphycenate 2 und 3.

beeinflusst; je kürzer der Fe-O-Abstand, desto stärker die Kopplung. Nach den für 2 und 3 gefundenen Fe-O-Abständen (siehe Diskussion der Röntgenstrukturanalysen) ist die Kopplung in 3 gegenüber der in 2 leicht verstärkt.

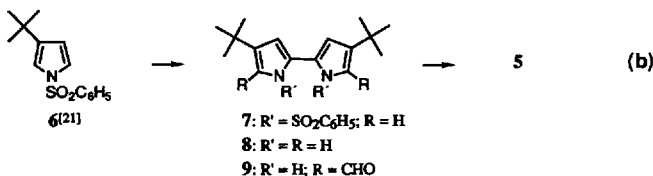
In vorliegender Untersuchung kommt einmal mehr zum Ausdruck, wie weitreichend die Parallelen sind, die zwischen Porphycenen und Porphyrinen, Metallkomplexe eingeschlossen, bestehen.  $\mu$ -Oxidieisen(III)-porphycenate entsprechen den  $\mu$ -Oxidieisen(III)-porphyrinaten nicht nur in den meisten der hier diskutierten physikalischen Eigenschaften, sondern gehen mit ihren Porphyrin-Gegenstücken auch im chemischen Verhalten in hohem Maße konform.

Bezeichnend dafür ist, daß  $\mu$ -Oxidieisen(III)-porphycenate bei Einwirkung von Verbindungen HX in schwachsaurem Medium Solvolyse erfahren, wobei mononucleare Eisen(III)-porphycenate mit axialem Liganden X – Analoga der sogenannten Hämine – entstehen. Über derartige Komplexe, die ausgehend von 2 mit der Modellverbindung 4 ( $H_2TPcPc$ ) als Liganden in größerer Zahl gewonnen wurden [Gl. (a)]<sup>[20]</sup>, wird in anderem Zusammenhang berichtet.



#### Arbeitsvorschriften

5: Der Ligand 2,7,12,17-Tetra-*tert*-butylporphycen 5 wurde nach Gleichung (b) hergestellt.



6  $\rightarrow$  7: *n*-Butyllithium, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 1 h, dann  $\text{CuCl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , 2 h; Aufarbeitung durch Hydrolyse mit wäßriger Glycinslösung (46%); 7  $\rightarrow$  8: KOH, Methanol, Rückfluß, 8 h (89%); 8  $\rightarrow$  9:  $\text{POCl}_3$ , Dimethylformamid, 3 h,  $60^\circ\text{C}$ ;  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 30 min,  $90^\circ\text{C}$  (85%); 9  $\rightarrow$  5:  $\text{TiCl}_4$ , Zn, CuCl, THF, Rückfluß, 1 h; Hydrolyse mit wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung (20%).

2: Eine Mischung aus 120 mg (0.25 mmol) 2,7,12,17-Tetra-*n*-propylporphycen 4 [5a], 265 mg (0.75 mmol) Tris(acetylacetonato)eisen(III) und 2.5 g Phenol erhitzte man 3 h auf  $210^\circ\text{C}$ . Das Phenol wurde bei  $50^\circ\text{C}$  durch Sublimation im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 60 mL Dichlormethan gelöst und mit 60 mL 10proz. wäßriger Natronlauge 30 min gerührt. Nach Extraktion mit Dichlormethan wurde

an Aluminiumoxid (Woelm, neutral, Akt. IV, Säule:  $3.5 \times 30$  cm) chromatographiert. Man eluierte nicht umgesetztes Porphycen 4 mit Hexan/Dichlormethan (4:1), anschließend den  $\mu$ -Oxo-Komplex 2 mit Dichlormethan. Kristallisation aus Benzol/Pentan lieferte 2 als violett-schwarze, längliche Quader; Schmp.  $266 - 268^\circ\text{C}$ ; Ausb. 109 mg (81%).

3: Der  $\mu$ -Oxo-Komplex 3 des Tetra-*tert*-butylporphycens 5 wurde ausgehend von 5 analog der Propyl-Verbindung 2 erhalten. Nach Kristallisation aus Hexan/Dichlormethan (2:1) isolierte man 3 in Form violetter Quader; Zers.  $>300^\circ\text{C}$ ; Ausb. 100 mg (67%). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N).

Eingegangen am 29. November 1993 [Z 6525]

- [1] C. Ho, *Hemoglobin and Oxygen Binding*, Elsevier/North Holland, Amsterdam 1982; R. E. Dickerson, I. Geis, *Hemoglobin: Structure, Function, Evolution and Pathology*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1983; M. F. Perutz, *Q. Rev. Biophys.* 1989, 22, 139; *Annu. Rev. Physiol.* 1990, 52, 1.
- [2] a) J. P. Collman, R. R. Gagne, T. R. Halbert, J.-C. Marchon, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 7868; J. P. Collman, K. S. Suslick, *Pure Appl. Chem.* 1978, 50, 951; J. P. Collman, J. I. Brauman, T. J. Collins, B. L. Iverson, G. Lang, R. B. Pettman, J. L. Sessler, M. A. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 3038; J. P. Collman, J. I. Brauman, B. L. Iverson, J. L. Sessler, R. M. Morris, Q. H. Gibson, *ibid.* 1983, 105, 3052; b) J. Almog, J. E. Baldwin, R. L. Dyer, M. Peters, *ibid.* 1975, 97, 226; J. E. Baldwin, P. Perlmutter, *Top. Curr. Chem.* 1984, 121, 181; J. E. Baldwin, J. H. Cameron, M. J. Crossley, I. J. Dagley, S. R. Hall, T. Klose, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1739; c) siehe auch die Übersichten: T. G. Traylor, *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 102; B. Morgan, D. Dolphin, *Struct. Bonding* 1987, 64, 115.
- [3] a) J. W. Buchler in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, 1975, S. 157; b) J. W. Buchler in *The Porphyrins*, Vol. I (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978, S. 389; c) D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* 1990, 90, 585.
- [4] Zur Bedeutung oxoverbrückter Di- und Polyeisenzentren in der Biologie und Chemie siehe: S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 1988, 100, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 344.
- [5] Zu Vergleichen in den physikalischen Eigenschaften von Metalloporphycenen und Metalloporphyrinen siehe a) E. Vogel, M. Balci, K. Pramod, P. Koch, J. Lex, O. Ermer, *Angew. Chem.* 1987, 99, 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 928; b) E. Vogel, M. Köcher, J. Lex, O. Ermer, *Isr. J. Chem.* 1989, 29, 257; c) M. W. Renner, A. Forman, W. Wu, C. K. Chang, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8618; d) M. Toporowicz, H. Ofir, H. Levanon, E. Vogel, M. Köcher, K. Pramod, R. W. Fessenden, *Photochem. Photobiol.* 1989, 50, 37; e) L. R. Furenli, M. W. Renner, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1634; f) J. Schlüppmann, M. Huber, M. Toporowicz, M. Plato, M. Köcher, E. Vogel, H. Levanon, K. Möbius, *ibid.* 1990, 112, 6463; g) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 557; h) J. P. Gisselbrecht, M. Gross, M. Köcher, M. Lausmann, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8618; i) W. A. Oertling, W. Wu, J. J. López-Garriga, Y. Kim, C. K. Chang, *ibid.* 1991, 113, 127; j) J. Waluk, M. Müller, P. Swiderek, M. Köcher, E. Vogel, G. Hohlneicher, J. Michl, *ibid.* 1991, 113, 5511; k) A. Berman, A. Michaeli, J. Feitelson, M. K. Bowman, J. R. Norris, H. Levanon, E. Vogel, P. Koch, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3041; l) Z.-Y. Li, J.-S. Huang, C.-M. Che, C. K. Chang, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 2670; m) K. M. Kadish, E. Van Caemelbecke, P. Boulas, F. D'Souza, E. Vogel, M. Kisters, C. J. Medforth, K. M. Smith, *ibid.* 1993, 32, 4177.
- [6] G. N. La Mar, F. A. Walker (Jensen) in *The Porphyrins*, Vol. IV (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1979, S. 61; H. M. Goff in *Iron Porphyrins*, Part I (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), Addison-Wesley, Reading/Massachusetts, 1983, S. 237.
- [7] Als Vergleichssubstanzen dienten  $\mu$ -Oxobis[(9,10,19,20-tetra-*n*-propylporphycenato)eisen(III)] (M. Köcher, Dissertation, Universität Köln, 1988) und  $\mu$ -Oxobis[(2,3,6,7,12,13,16,17-octaethylporphycenato)eisen(III)] (P. Koch, Dissertation, Universität Köln, 1990).
- [8] J. R. Sams, T. B. Tsin in *The Porphyrins*, Vol. IV (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1979, S. 425; P. G. Debrunner in *Iron Porphyrins*, Part III (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), VCH, New York, 1989, S. 137. Für die Aufnahme und Interpretation der Mößbauer-Spektren von 2 und 3 danken wir Herrn Dr. A. Hirsch (Universität Tübingen) bzw. Herrn Dr. E. Bill (Medizinische Universität Lüneburg).
- [9] Unveröffentlichte Versuche aus den Arbeitskreisen von M. Gross (Universität Straßburg) und K. M. Kadish (University of Houston); siehe hierzu auch R. Cosmo, C. Kautz, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *Angew. Chem.* 1989, 101, 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 604.
- [10] 2:  $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}$ , Kristalle aus Benzol/Pentan; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.543(3)$ ,  $b = 15.067(4)$ ,  $c = 16.115(4)$  Å,  $\alpha = 108.39(2)^\circ$ ,  $\beta = 111.56(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.19(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.248 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mn}} = 5.53 \text{ cm}^{-1}$ ; 5015 beobachtete Reflexe;  $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ ;  $R1 = 0.074$ ,  $wR2 = 0.114$ . - 3:  $\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}$ , Kristalle aus Dichlormethan/Hexan; monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 18.570(4)$ ,  $b = 13.544(3)$ ,  $c = 27.345(6)$  Å,  $\beta = 103.64(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.186 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu_{\text{Mn}} = 4.79 \text{ cm}^{-1}$ ; 3517 beobachtete Reflexe;  $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$ ;  $R1 = 0.081$ ,  $wR2 = 0.193$ . Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å). Die

Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  für alle unabhängig beobachteten Reflexe ( $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$ ) verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren);  $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ . Benutzte Programme: zur Strukturlösung MoLEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorf, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57964 angefordert werden.

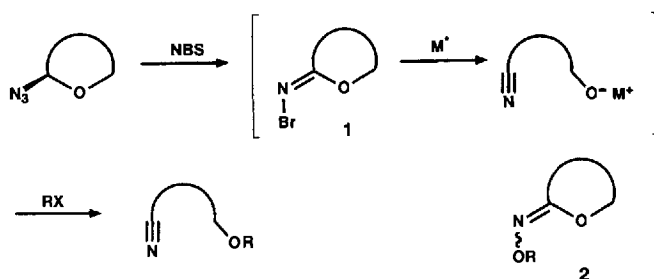
- [11] E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukauloo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600.
- [12] a) W. R. Scheidt, M. Gouterman in *Iron Porphyrins, Part I* (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), Addison-Wesley, Reading/Massachusetts, **1983**, S. 89; b) A. Gold, K. Jayaraj, P. Doppelt, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *150*, 177; c) M. A. Ivanca, A. G. Lappin, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 711; d) W. R. Scheidt, B. Cheng, M. K. Safo, F. Cukiernik, J.-C. Marchon, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4420 (Zitat [8 g]).
- [13] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3328. Nach den von diesen Autoren durchgeführten Berechnungen der potentiellen Energie von  $\mu$ -Oxidieisen(III)-porphyrinaten in Abhängigkeit vom Fe-O-Fe-Winkel ergibt sich für einen Winkel von etwas unter  $150^\circ$  ein sehr flaches Energieminimum (kaum mehr als  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Eine Diskussion der Fe-O-Fe-Winkel in oxoverbrückten dinuclearen Eisen-Komplexen in Proteinen findet sich bei J. Sanders-Loehr, W. D. Wheeler, A. K. Shiemke, B. A. Averill, T. M. Loehr, *ibid.* **1989**, *111*, 8084.
- [14] Von  $\mu$ -Oxobis[(2,3,6,7,12,13,16,17-octaethylporphycenato)eisen(III)] konnte ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Auch hier läßt die intramolekulare sterische Wechselwirkung der Alkylgruppen keine gewinkelte Anordnung der Fe-O-Fe-Einheit zu (Fe-O-Fe-Winkel:  $180^\circ$ ); E. Vogel, M. Kisters, J. Lex, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] S. Mitra in *Iron Porphyrins, Part II* (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), Addison-Wesley, Reading/Massachusetts, **1983**, S. 1.
- [16] Wir danken Herrn Dipl.-Phys. C. Butzlaiff (Medizinische Universität Lübeck) für die Tieftemperaturmessungen der magnetischen Suszeptibilität an dem  $\mu$ -Oxidieisen(III)-Komplex 3.
- [17] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543. Hiermit in Einklang ist die Beobachtung, daß der mononucleare Komplex Phenolato(2,7,12,17-tetra-*n*-propylporphycenato)eisen(III) mit dem relativ starken  $\pi$ -Donor-Phenolato-Liganden in axialer Position das höchste temperaturabhängige magnetische Moment der bisher untersuchten einkernigen Porphycenatoeisen-Komplexe zeigt [ $\mu_{\text{eff}} = 5.2 \mu_B$  (293 K) und  $4.9 \mu_B$  (81 K)]. Chloro(2,7,12,17-tetra-*n*-propylporphycenato)eisen(III) weist dagegen ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $3.5 \mu_B$  (250 K) auf; K. Wieghardt, E. Vogel, M. Lausmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] J. R. Hart, A. K. Rappé, S. M. Gorun, T. H. Upton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5254.
- [19] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625.
- [20] M. Lausmann, Dissertation, Universität Köln, **1993**. Die direkte Synthese von Chloro(tetra-*n*-propylporphycenato)eisen(III) (TPPrPcFeCl) nach der Acetat-Methode mit Eisen(III)-chlorid als Metallcarrier in siedendem Eisessig, über die A. Oertling et al. [5 i] bereits berichteten, bietet gegenüber der via **2** keinen Vorteil.
- [21] H. J. Anderson, C. E. Loader, R. X. Xu, N. Lê, N. J. Gogan, R. McDonald, L. G. Edwards, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 896.

## Von Glycosylaziden über *N*-Bromglycosylimine zu Aldononitrilen

Alois Fürstner\* und Jean-Pierre Praly\*

*N*-Bromsuccinimid (NBS) reagiert mit  $\beta$ -Glycosylaziden in guten Ausbeuten zu *N*-Bromglycosyliminen **1**<sup>[1]</sup>, deren Chemie noch nicht erforscht ist. Ihre Ähnlichkeit mit (*Z*)-Hydroxyiminoglyconolactonen **2**, die z.B. zur Synthese von Spirozuckern, kohlenhydrat-stämmigen Oxazolen, Glycosylidencarbenen und ringerweiterten Strukturen angewendet wurden<sup>[2]</sup>, macht es loh-

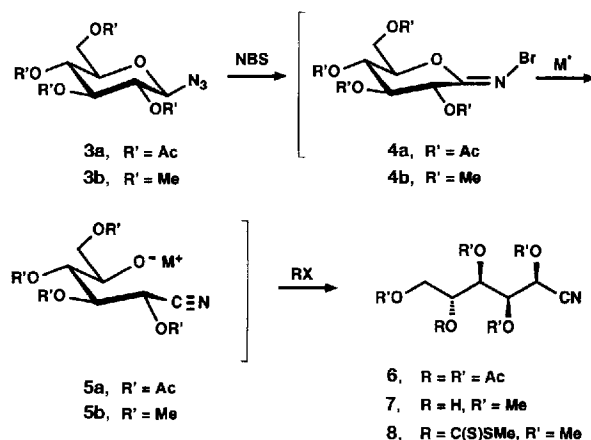
nenswert, die Reaktivität von **1** näher zu untersuchen. Dabei muß ihrer hohen Hydrolyseempfindlichkeit sowie geringen thermischen Stabilität Rechnung getragen werden. Wir berichten hier über eine von aktiven Metallen ausgelöste Reaktion, die diese empfindlichen Verbindungen in substituierte Aldononitrile überführt.



Schema 1. Sukzessive Reaktionen von Glycosylaziden mit NBS und Metall-Graphit ( $M^*$ ) (schematisch). Die strukturelle Analogie zwischen *N*-Bromglycosyliminen **1** und (*Z*)-Hydroxyiminoglyconolactonen **2** ist offenkundig.

Metall-Graphit-Reagentien ermöglichen wegen ihrer hohen Aktivität zahlreiche Reaktionen in aprotischen Lösungsmitteln unter Neutralbedingungen bereits bei tiefen Temperaturen, weshalb sie problemlos auf hydrolyselabile Substrate anwendbar sind<sup>[3]</sup>. Sie sind ferner mit funktionellen Gruppen gut verträglich, so daß sie auch bei komplexen Naturstoffen angewendet werden können<sup>[4]</sup>. So bewirken sowohl  $C_8K$  als auch  $Zn/Ag$ -Graphit z.B. reduktive Eliminierungen von Desoxyhalogenzuckern unter Ringöffnung<sup>[5]</sup>. Auch bei *N*-Bromglycosyliminen sind solche Desalkoxyhalogenierungen denkbar, sofern an diesen Substraten eine saubere N-Metallierung gelingt (Schema 1).

Allerdings gab die Umsetzung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylazid **3a**<sup>[6]</sup> mit NBS und Azobisisobutyronitril (AIBN) in  $CCl_4$  gemäß der Literaturvorschrift<sup>[1]</sup> und die anschließende Reaktion des erhaltenen Bromimins **4a** mit  $Zn/Ag$ -Graphit im Überschuß in THF zunächst keinen sauberen Verlauf. Da NMR-Untersuchungen des Rohproduktes die Anwesenheit von mehreren Aldononitrilderivaten nahelegten, wurde das Gemisch acetyliert ( $Ac_2O$ /Pyridin), wonach Penta-*O*-acetylglucononitril **6**<sup>[7]</sup> in 71 % Ausbeute isoliert werden konnte (Schema 2). Da offensichtlich eine partielle Wanderung der Acetylgruppen im intermediären, ringgeöffneten Zinkalkoholat **5a** ( $M = ZnBr$ ) für diese Beobachtung verantwortlich zeichnet, wählten wir die basenstabilen Azide **3b** und **9**<sup>[8]</sup> (Schema 3) als



Schema 2. Reaktion nach Schema 1 in der Glucosereihe;  $M^* = Zn/Ag$ -Graphit oder  $2 C_8K$  (siehe Tabelle 1).

[\*] Univ.-Doz. Dr. A. Fürstner  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-2980

Dr. J.-P. Praly  
Université Claude Bernard Lyon 1  
Laboratoire de Chimie Organique Associé au CNRS, ESCIL  
43, Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne (Frankreich)