

Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von 8-Iodoctylporphyrinatocobalt(II) 5 (300 MHz, CDCl_3 , $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$; Signalzuordnungen im Hochfeldbereich aus H,H-COSY-Spektren).

und kann einer räumlich kontrollierten Anlagerung von organischen Gastmolekülen dienen. Im Festkörper werden nach orientierenden Untersuchungen^[14a] größere Fremdmoleküle (wie Fullerene) in strukturierte Hohlräume eingebaut^[14b].

Das hier vorgestellte, neuartige Vorgehen beim Aufbau von β,β' -disubstituierten Pyrrolen eröffnet einen rationellen und vielseitig anwendbaren, direkten Zugang zu Porphyrinen mit dreidimensional strukturierter Peripherie. Dadurch sind erstmals biskonkav Metalloporphyrine herstellbar, deren Gerüststruktur interessante katalytische Eigenschaften verspricht.

Experimentelles

1: In eine auf 80 °C erhitze Suspension von 452 mg (1.93 mmol) 2,3,6,7-Tetramethylanthracen [15] in 5 mL Benzol wurden 234 mg Acetylendicarbonitril (3.08 mmol) in 5 mL Benzol in 4 h unter N_2 getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Abkühlen und Einengen des Gemisches, Säulenchromatographie (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Petrolether 1:1) und Kristallisation aus CH_2Cl_2 ergaben 562 mg (1.81 mmol, 94%) 1.

2: Unter N_2 wurden bei -20 °C 12 mmol DIBAH (1 M in Hexan) unter Rühren mit 0.60 g 1 (1.93 mmol) in 20 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 versetzt. Das Gemisch wurde 3.5 h bei -20 °C gerührt, mit 16 mL 0.5 M wäßriger Citronensäure versetzt und bei Raumtemperatur mit je 12 mL 0.5 M wäßriger Citronensäure und CH_2Cl_2 verdünnt. Die organische Phase wurde eingeeignet und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Hexan 1:1). Aus CH_2Cl_2 /Hexan (1:5) kristallisierten 190.5 mg (0.64 mmol, 33%) des farblosen Pyrrols 2.

3: Eine Lösung von 81 mg (0.27 mmol) 2 in 0.6 mL CH_2Cl_2 wurde unter N_2 mit 0.84 mL CH_3OH , 78 μL Essigsäure und 111 μL 30proz. Formaldehydlösung versetzt. Das Gemisch wurde unter N_2 bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß 7 d gerührt und dann eingeeignet. Der Rückstand wurde unter N_2 in 2 mL Benzol gelöst und mit 42.3 mg (0.18 mmol) Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) in 4 mL Benzol versetzt. Nach 2.5 h bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit 2 mL CH_2Cl_2 verdünnt und mit 3 mL 0.1 M Phosphatpuffer (pH 7) geschüttelt. Die organische Phase wurde säulenchromatographisch (CH_2Cl_2) getrennt. Aus der roten Porphyrinfraktion erhielt man nach Einengen und Austälen aus CH_2Cl_2 /Hexan 60 mg (72%) mikrokristallines 3.

4: Unter N_2 wurden 90 mg (72 μmol) 3 in 20 mL wasserfreiem THF gelöst und mit 283 mg (1.3 mmol) wasserfreiem Co^{II} -Bromid und 200 μL (1.4 mmol) Triethylamin in 15 mL THF versetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 6 h gerührt, im Vakuum eingeeignet und der Rückstand mit 200 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wurde wäßrig aufgearbeitet, auf 100 mL eingeeignet und mit CH_2Cl_2 durch eine Aluminiumoxid-Säule filtriert. Die rote Fraktion (4) wurde im Vakuum eingeeignet und getrocknet. Man erhielt 83 mg (88.9%) des Co^{II} -Porphyrinats 4 als rotbraunes Pulver.

5: In 48% Ausbeute durch Reduktion von 4 und Alkylierung mit 1,8-Diodooctan (analog Lit. [16]).

- [1] a) B. Franck, M. Gossmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100; b) B. Frank, G. Knübel, *ibid.* **1988**, *100*, 1203 bzw. **1988**, *27*, 1170.
- [2] a) V. J. Bauer, D. R. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6429; b) H. Furuta, M. J. Cyr, J. Sessler, *ibid.* **1991**, *113*, 6677; c) H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275.
- [3] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143.
- [4] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 265.
- [5] Ausnahmen: Porphyrindimere und -ohigomere: a) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6027; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; c) G. M. Dubowchik, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 293; d) C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1988**, 692.
- [6] a) Dimeren: J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *74*, 18; b) „Chiral-wall“-Porphyrine: S. O’Malley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9116; c) „Gewölbe“-Porphyrine: J. T. Groves, P. Viski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3628; d) „Bispocket“-Porphyrine: K. S. Suslick, M. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3507; e) „Basket-handle“-Porphyrine: M. Momenteau, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1493.
- [7] A. Gossauer, *Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin, **1974**.
- [8] Erste Experimente zu Pyrrolen des Typs 2 durch Cycloaddition: F. Roth-Kutter, B. Kräutler, unveröffentlicht; F. Roth-Kutter, Diplomarbeit, ETH, Zürich, **1987**.
- [9] C. D. Weis, *J. Org. Chem.* **1962**, *28*, 74.
- [10] Kristallstrukturbestimmung von 2. Kristallisation aus *n*-Hexan/ CHCl_3 ; Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 6.972(1)$, $b = 20.611(4)$, $c = 20.864(4)$ Å, $\alpha = 117.73(3)$, $\beta = 90.96(3)$, $\gamma = 90.56(3)$ °. $V = 2652.9(8)$ Å³, $Z = 6$ für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}$, $M_r = 299.4$ (drei Moleküle in der asymmetrischen Einheit), $\rho_{\text{ber.}} = 1.124$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 4.90$ cm⁻¹; Strukturbestimmung mit 9206 gemessenen und 6942 symmetrieunabhängigen Reflexen ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418$ Å, $T = 298$ K); $R = 0.049$ für 5329 Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$) und 713 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) D. O. Cheng, E. Le Goff, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1469; b) A. Treibs, N. Häberle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 183.
- [12] Ähnliche Bedingungen beim Cobalt-Einbau: „Die Porphyrinogen ↔ Pyrrocorphin-Tautomerisierung“: R. Waditschatska, Dissertation, ETH, Zürich, **1985**.
- [13] G. La Mar, F. A. Walker in *The Porphyrins*, Vol. 4 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, S. 61.
- [14] a) R. Schwenninger, J. Mayollo, B. Kräutler, K. Gruber, C. Kratky, unveröffentlicht. b) Die Untersuchung lösungsmittelhaltiger Porphyrin-Einkristalle beschreiben M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tenfick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549.
- [15] D. Bender, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1187.
- [16] H. Oogoshi, E. Watanabe, N. Koketsu, Z. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2529.

Propellerisomerie des Triphenylphosphanliganden in Halbsandwich- Ru^{II} -Komplexen**

Henri Brunner*, Ralf Oeschey und Bernd Nuber

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

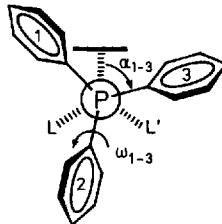
Die Phenytringe von Triphenylphosphan nehmen sowohl im freien als auch im komplexgebundenen Zustand eine propellerartige Anordnung ein^[1, 2]. In Organometallkomplexen wird die Konfiguration der drei Phenytringe im Kristall primär durch

[*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. R. Oeschey
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-93040 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-4439
Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[**] Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe, 105. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF AG für Chemikalienspenden. – 104. Mitteilung: H. Brunner, S. Förster, B. Nuber, *Organometallics* **1993**, *12*, 3819.

Eingegangen am 10. November 1993 [Z 6490]

intramolekulare Wechselwirkungen und nicht durch Packungskräfte bestimmt^[3–6]. Dabei weichen die Phenylringe in Halbsandwichkomplexen von einer gestaffelten Konformation bezüglich der anderen Liganden in charakteristischer Weise dadurch ab (Schema 1), daß sich einer flächenexponiert (Ph 1) und einer kantenexponiert (Ph 3) zum π -gebundenen Arenliganden anordnet^[3–6]. Die *gauche*-Winkel α_{1-3} liegen daher in den Bereichen 24–58°, 145–179° und 262–302°^[3, 4, 6]. Das Vorzeichen der Verdrillungswinkel ω_{1-3} der Phenylringe um die C_{ipso} -P-Achsen bestimmt die Konfiguration der beiden möglichen enantiomeren Propellereinstellungen *M* (Schema 1) oder *P*^[3, 4].

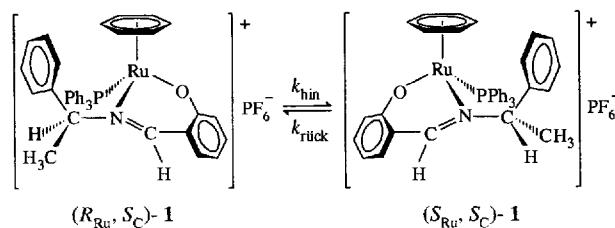


Schema 1. Linkshelical *M*-Konfiguration von PPh_3 am Komplexfragment $[(\text{Aren})\text{MLL}']$.

Die durch temperaturabhängige $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie an den Komplexen $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})\text{PPh}_3]$ ^[5] und $[(\eta^6\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ ^[7] ermittelten Energiebarrieren der Rotation des PPh_3 -Liganden um die M-L-Achse betragen 43.1 bzw. 28.2 kJ mol^{-1} . Komplexfragmente mit einem stereogenen Metallatom gegebener Konfiguration bilden mit Triphenylphosphan Diastereomere, die sich nur im Propellersinn des PPh_3 -Liganden unterscheiden. Obwohl der berechnete Energieunterschied zwischen den beiden Diastereomeren gering ist, tritt in allen bisher beschriebenen Fällen im festen Zustand nur eines der beiden möglichen Diasteromere auf, wahrscheinlich das stabilere^[4–6]. Wir berichten im folgenden über Halbsandwich-Ru^{II}-Komplexe mit dem Triphenylphosphanliganden, bei deren Synthese zunächst kinetisch kontrolliert das Diastereomer mit der instabileren Propelleranordnung entsteht, das sich bei höheren Temperaturen thermodynamisch kontrolliert in das Diastereomer mit der stabileren Propellereinstellung umwandelt. Beide Isomere wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Verbindung **1** enthält im Kation als chiral modifizierten N,O-Chelatliganden das Anion von *S*(+)-1-Phenylethylsalicylaldimin(pesa). In Anlehnung an die Synthese der entsprechenden *p*-Cymolkomplexe^[8] wird **1** aus dem Neutralkomplex $[(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$ durch Halogenid-Abstraktion mit AgPF_6 und nachfolgende PPh_3 -Zugabe bei -35°C erhalten. **1** bildet zwei Diastereomere ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$) und ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$), die sich in der Konfiguration des Rutheniumatoms unterscheiden (Schema 2). Das durch Integration der ^1H -NMR-Signale der η^6 -Arenprotonen bestimmte Gleichgewichtsverhältnis beträgt bei Raumtemperatur in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ 93:7 und in CDCl_3 95:5.

Verbindung **1** kristallisiert diastereomerenrein aus CHCl_3 /Petroether in Form tiefroter, luftstabiler Tetraeder (**1a**), wenn



Schema 2.

man die Lösung nach der Synthese bei -35°C bei 5°C hält. Erwärmst man die anfangs leuchtend rote Lösung von **1a** in CHCl_3 auf höhere Temperaturen, so erfolgt Epimerisierung, die ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgbar ist und nach 1. Ordnung abläuft^[9]. Dabei tritt eine nur in dicker Schicht zu beobachtende Farbänderung nach rotbraun ein. Wird nach Ablauf von mehr als zehn Halbwertszeiten auf 5°C abgekühlt, so kristallisieren rotbraune Tafeln (**1b**)^[9]. Beide Modifikationen, **1a** und **1b**, zeigen in Lösung bis -90°C gleiche ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren^[10]. Auch in ^{31}P -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren (CP/MAS = cross polarization/magic angle spinning) können keine Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale festgestellt werden^[11], und die IR-Spektren von **1a** und **1b** sind sowohl in KBr -Matrix als auch in CHCl_3 -Lösung identisch. Gleiches gilt innerhalb der Fehlergrenzen für die Drehwerte sowie die Circulardichroismus- und UV-Spektren^[12].

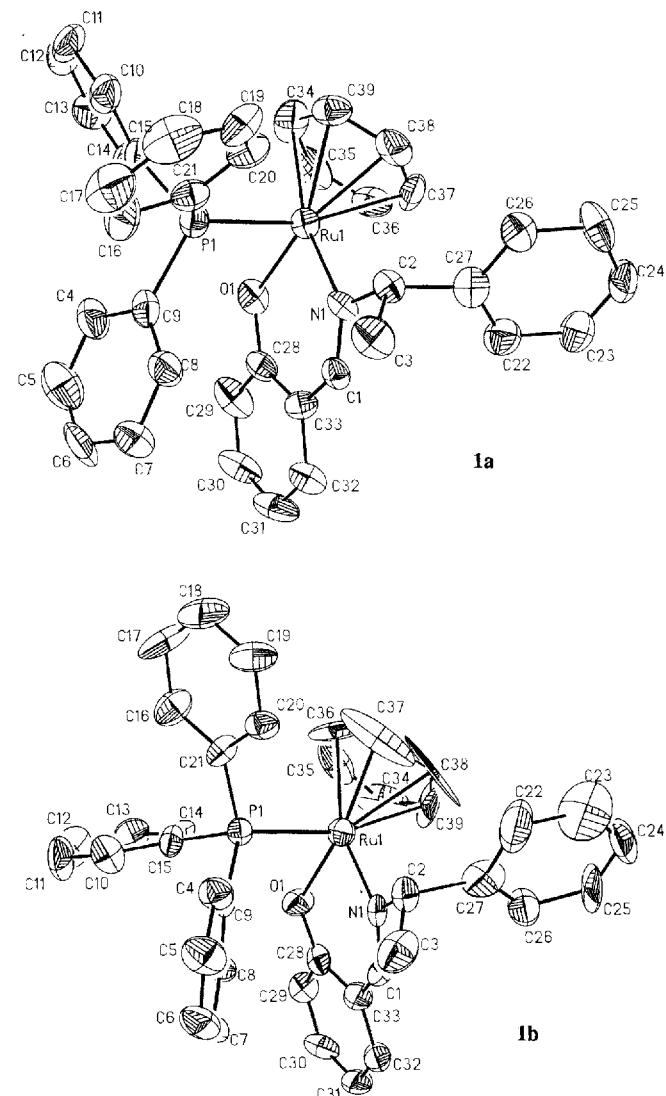


Abb. 1. Strukturen von **1a** und **1b** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die PF_6^- -Anionen sowie die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in **1a**: Ru1-P1 2.392(4), Ru1-O1 2.063(8), Ru1-N1 2.09(1), Ru1-C34 2.22(2), Ru1-C35 2.21(2), Ru1-C36 2.28(2), Ru1-C37 2.27(2), Ru1-C38 2.24(1), Ru1-C39 2.21(1), N1-C1 1.28(2); P1-Ru1-N1 88.8(5), P1-Ru1-O1 82.3(4), O1-Ru1-N1 89.4(4); **1b**: Ru1-P1 2.355(4), Ru1-O1 2.057(9), Ru1-N1 2.13(1), Ru1-C34 2.18(3), Ru1-C35 2.20(3), Ru1-C36 2.18(4), Ru1-C37 2.21(2), Ru1-C38 2.28(3), Ru1-C39 2.17(4); P1-Ru1-N1 90.6(3), P1-Ru1-O1 82.3(2), O1-Ru1-N1 86.8(4).

Die Röntgenstrukturanalysen der Tetraeder- und Tafelmodifikationen **1a** bzw. **1b** ergaben in beiden Fällen (R_{Ru}, S_C)-Konfiguration (Abb. 1). Sie unterscheiden sich nur in der Propellerchiralität des PPh_3 -Liganden; der Rest des Komplexkations ist in beiden Fällen nahezu gleich^[13].

Auffallend an den Strukturen ist, daß in **1a** die P1-Ru1-Bindung 0.037(4) Å länger und die N1-Ru1-Bindung 0.04(1) Å kürzer ist als in **1b**. Außerdem ist in **1b** der P1-Ru1-N1-Winkel 2.6(4)° kleiner als in **1a**. Die Form der thermischen Ellipsoide für die η^6 -Arenkohlenstoffatome in **1b** läßt auf eine Fehlordnung im Sinne einer Drehung um die sechszählige Ru1-Aren-Achse schließen. In **1a** ist der Arenring nicht planar, da die Abstände Ru1-C36 und Ru1-C37 wegen des *trans*-Effekts von PPh_3 bis 0.06(2) Å länger sind als die anderen Ru1-C(Aren)-Abstände^[14].

(R_{Ru}, S_C)-**1a** und (R_{Ru}, S_C)-**1b** unterscheiden sich in der Propellerkonfiguration des PPh_3 -Liganden. Im Vergleich zu **1a** ist das PPh_3 -Fragment in **1b** um 53° im Gegenuhrzeigersinn um die M-L-Achse gedreht. Damit verbunden ist eine Rotation der Phenyl-, „Rotorblätter“ um ihre C_{ipso} -P-Achsen, die die Propellerinversion von *M* in **1a** zu *P* in **1b** bedingt. Die Kantenorientierung des Phenylrings C16–C21 relativ zum Arenliganden in **1a** wechselt dabei in die Flächenanordnung in **1b**; Umgekehrtes gilt für den Phenylring C10–C15. Für die kantenexponierten Phenylringe ist der Diederwinkel C21-P1-Ru1-Aren(Centr) in **1a** mit -82° im Betrag etwas kleiner als der Diederwinkel C15-P1-Ru1-Aren(Centr) von 89° in **1b**^[15]. Somit ist die Entfernung des *ortho*-Protons an C20 in **1a** (2.34 Å) zu den Protonen des Arenliganden etwas geringer als für das entsprechende Proton an C14 in **1b** (2.40 Å). Wesentlich größer ist der Unterschied der minimalen H···H-Abstände der Methylprotonen an C3 zu den nächstgelegenen Protonen der Phenylringe des PPh_3 -Liganden, nämlich 2.43 Å für H3···H8 in **1a** und 3.20 Å für H3···H5 in **1b**^[15]. Diese intramolekularen Wechselwirkungen machen verständlich, warum das zunächst gebildete **1a** gegenüber **1b** thermodynamisch instabil ist.

Die für **1a** und **1b** im Kristall gefundenen Konformationen des stereogenen Zentrums C2 sind auch in Lösung bevorzugt. Dies belegen die ^1H -NMR-Signale der Methylprotonen an C3 und des Methinprotons an C2, die im Vergleich zu denen des ebenfalls (R_{Ru}, S_C)-konfigurierten Edukts [$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}$] um mehr als $\Delta\delta = 0.8$ hochfeldverschoben sind. Aus den Molekülstrukturen im Kristall wird deutlich, daß sich die Methyl- und Methinprotonen im inneren Anisotropiekegel des Phenylrings C16–C21 von **1a** und des Phenylrings C4–C9 von **1b** befinden. Konformationsbestimmend dürfte dabei die schwache Anziehung zwischen dem π -gebundenen Sechsring und dem Phenylrest C22–C27 der 1-Phenylethylgruppe sein, die als „ β -Phenyleffekt“ bezeichnet wird^[16].

Aus einer CHCl_3 -Lösung von **1a**, die mehrere Tage bei -25°C gehalten wird, kristallisieren bei 5°C rote Tetraeder von **1a**. Dabei hat sich also weder die PPh_3 -Helicität noch die Ru-Konfiguration geändert. Kristallisiert man nach Einstellung des Diastereomerengleichgewichtes (R_{Ru}, S_C) \rightleftharpoons (S_{Ru}, S_C), so erhält man rotbraune Tafeln von **1b** mit der thermodynamisch stabileren Propellerkonfiguration des Triphenylphosphasanliganden. Die ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung von Austauschexperimenten mit Tri(*p*-tolyl)phosphoran legt nahe, daß die Epimerisierung von **1a** und **1b**, und damit verbunden auch die Änderung der Propellerkonfiguration, über eine geschwindigkeitsbestimmende Dissoziation des PPh_3 -Liganden verläuft^[9, 17].

Die Inversion der Propellerkonfiguration in den Komplexen $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})\text{PPh}_3]$ ^[5] und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]$ ^[17] verläuft schnell und intramolekular; sie wird durch den Cp- bzw. Arenliganden und, in Abhängigkeit von ihrer Größe, auch

durch die anderen Liganden behindert, jedoch nicht verhindert. In **1a** dagegen blockiert die CHCH_3 -Gruppierung des 1-Phenylethylrestes die intramolekulare Propellerinversion, die erst durch die Triphenylphosphoran-Dissoziation ermöglicht wird.

Experimentelles

[$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}$]: Synthese in Anlehnung an die Herstellung des analogen Cymol-Komplexes [8] (Synthese bei Raumtemperatur, Aufarbeitung durch Umfällen aus CH_2Cl_2 /Aceton/Hexan). Die Verbindung wurde kristallin in 45% Ausbeute diastereomerenrein mit (R_{Ru}, S_C)-Konfiguration [18] im kristallinen Zustand erhalten; in CDCl_3 -Lösung findet man dagegen ein Diastereomerengehältnis von 86:14. ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) (Werte für das (S_{Ru}, S_C)-Diastereomer in Klammern): $\delta = 7.99$ (s, 1H, N=CH), 7.67–6.39 (m, 9H, Aren-H), 5.97 (5.68) (q, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6.9$ Hz, 1H, CH), 5.31 (5.54) (s, 6H, C_6H_6), 1.77 (2.00), (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 6.9$ Hz, 3H, CH_3); korrekte Elementaranalyse.

[$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{PPh}_3\text{PF}_6$ **1**]: Zu einer Suspension von 744 mg (1.7 mmol) [$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}$] in 120 mL Aceton wurden bei -35°C unter Röhren (N_2 -Schutz) zunächst 429 mg (1.7 mmol) AgPF_6 und nach 45 min 525 mg (2.0 mmol) PPh_3 gegeben, wobei sich die Lösung sofort gelb färbte. Nach 30 min Röhren bei -35°C wurde über Celite filtriert, bis auf wenige mL eingeeignet und durch Zugabe von Petrolether gefällt. Mehrfaches Umfällen aus CH_2Cl_2 /Petrolether ergab **1** als orangegelbes, mikrokristallines Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Kristallisation von je 100 mg **1** aus 1.9 mL CHCl_3 /0.4 mL Petrolether bei 5°C lieferte nach 3 d 73% rote, luftstabile Tetraeder von **1a**. Die Tafeln von **1b** bildeten sich nach 50 min Erwärmen einer Lösung von **1** auf 40°C oder 5 h Röhren bei 12°C und nachfolgender Kristallisation bei 5°C (80% Ausbeute an rotbraunen, luftstabilen Tafeln innerhalb von 3 d). ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS) (Werte für (S_{Ru}, S_C)-**1** in Klammern): $\delta = 7.78$ (d, $^4\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 0.7$ Hz, 1H, N=CH), 7.65–6.44 (m, 24H, Aren-H), 5.33 (5.83) (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 0.7$ Hz, 6H, C_6H_6), 5.21 (q, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 1H, CH), 1.04 (1.93) (d, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.0$ Hz, 3H, CH_3); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (161.8 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 25 °C, 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 35.8$ (28.8) (s, 1P), -142.6 (sept, $^1\text{J}(\text{P}, \text{F}) = 707$ Hz, 1P, PF_6); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 165.7$ (s, C1), 164.8 (s, C28), 142.6 (s, C33), 135.9, 134.8 (s, C30, C31), 133.9 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 10$ Hz, C4/8/10/14/16/20), 131.5 (d, $^4\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 2.4$ Hz, C6/12/18), 130.2 (d, $^1\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 47.5$ Hz, C9/15/21), 129.8 (s, C23/25), 129.1 (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 10$ Hz, C5/7/11/13/17/19), 128.5 (s, C24), 125.7 (s, C22/26), 122.6 (s, C32), 121.7 (s, C27), 115.8 (s, C29), 90.3 (90.8) (d, $^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 3$ Hz, C34/35/36/37/38/39), 77.6 (d, $^3\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 1.8$ Hz, C2), 25.0 (s, C3); korrekte Elementaranalyse.

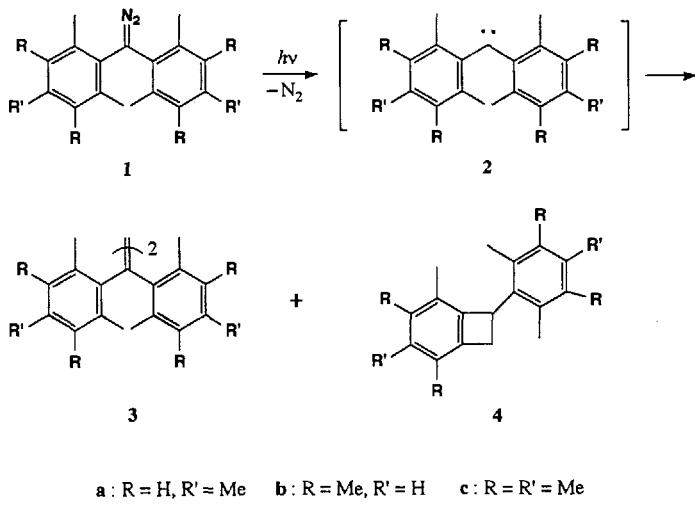
Eingegangen am 22. Juli 1993,
veränderte Fassung am 11. Januar 1994 [Z 6227]

- [1] K. Mislow, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1535; K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro, R. J. Boettcher, *Top. Curr. Chem.* **1974**, *47*, 1; K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 26; F. Strohbusch, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1915.
- [2] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799; M. R. Churchill, T. A. O'Brien, *J. Chem. Soc. Sect. A* **1970**, 161.
- [3] H. Brunner, B. Hammer, C. Krüger, K. Angermund, I. Bernal, *Organometallics* **1985**, *4*, 1063.
- [4] J. Polowin, S. C. Mackie, M. C. Baird, *Organometallics* **1992**, *11*, 3724.
- [5] S. G. Davies, A. E. Derome, J. P. McNally, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2854.
- [6] S. E. Garner, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 533.
- [7] G. Hunter, T. J. R. Weakley, W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1545; J. A. Chudek, G. Hunter, R. L. MacKay, P. Kremminger, K. Schlägl, W. Weissensteiner, *ibid.* **1990**, 2001.
- [8] S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, C59; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1627.
- [9] Die Epimerisierungskinetik wird anhand der Abnahme des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Signals von **1a** in CDCl_3 bei $12 \pm 2^\circ\text{C}$ verfolgt. Die Auswertung liefert $k_{\text{ges}} = (2.28 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, was einer Halbwertszeit $\tau_{1/2} = (30.4 \pm 0.4) \text{ min}$ entspricht. Mit der Gleichgewichtskonstanten $K = [(\text{S}_{Ru}, S_C)\text{-}]\text{[}(R_{Ru}, S_C)\text{-}]/[(R_{Ru}, S_C)\text{-}]\text{[}(S_{Ru}, S_C)\text{-}] = 0.046 \pm 0.003$ lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Hин- und Rückreaktion errechnen: $k_{\text{bin}} = (1.00 \pm 0.08) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_{\text{rück}} = (2.18 \pm 0.03) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Die mit **1b** bestimmten kinetischen Parameter ($k_{\text{ges}} = (2.31 \pm 0.03) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $\tau_{1/2} = (30.1 \pm 0.3) \text{ min}$) entsprechen im Rahmen der Fehlergrenzen den für **1a** ermittelten.
- [10] Beim Abkühlen tritt eine reversible Signalverbreiterung der ^{13}C -Resonanzen des Triphenylphosphasanliganden, insbesondere der C_{ortho} -Signale, ein.
- [11] ^{31}P -CP/MAS-NMR (121.5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 3340$ Hz für **1a**, 3266 Hz für **1b**): **1a**: $\delta = 33.5$ (s, 1P), -143.7 (sept, $^1\text{J}(\text{P}, \text{F}) = 712$ Hz, 1P, PF_6); **1b**: 33.4 (s, 1P), -143.8 (sept, $^1\text{J}(\text{P}, \text{F}) = 712$ Hz, 1P, PF_6). Wir danken Frau Prof. Dr. A. Sebald, Bayreuth, für die Aufnahme der Spektren.
- [12] UV/VIS (-10°C , CHCl_3): **1a**/**1b**: $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 418$ (3000); bei Temperaturerhöhung auf 25°C nach 30 min: 410 (2600); Drehwerte: **1a**/**1b**: $[\alpha]_{D}^{25} = -1076^\circ$, $[\alpha]_{D}^{18} = -1276^\circ$, $[\alpha]_{D}^{14} = -2072^\circ$; CD (-20°C , CH_2Cl_2): **1a**/**1b**: $\lambda_{\text{max}}, \lambda_{\text{o}}$ ($\Delta\epsilon \text{ [L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]\right) 443 (-14.6), 393 (12.2), 352 (-5.8), 305 (5.1); 414, 369, 327.$
- [13] Kristallstrukturanalysen: Syntex-Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL

PLUS-Programm auf einem Microvax-II-Rechner, Strukturlösung durch Patterson-Fourier- und Least-Squares-Methoden. Positionen der H-Atome errechnet mit der Option HFIX. **1a**: $C_{39}H_{35}F_6NOP_2Ru$, $M_r = 810.72$, Kristallhabitus: rote Tetraeder, $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.436(5)$, $b = 19.39(1)$, $c = 10.518(5) \text{ \AA}$, $\beta = 119.62(4)^\circ$, $V = 1850.7 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.45 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.56 \text{ mm}^{-1}$; Transmissionsfaktoren: 0.92–1.00, ω -Scan, $3.0^\circ < 2\sigma_1 < 52.5^\circ$. 2198 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma$, Verfeinerung mit 451 Variablen: $R = 0.051$, $R_w = 0.043$, GOF = 1.63, Restelektronendichte 0.43/–0.38 e \AA^{-3} , Ermittlung der absoluten Konfiguration durch R -Wert-Vergleich der beiden Möglichkeiten. Die Verfeinerung der Variablen η lieferte nach Sheldrick keine sehr zuverlässige Aussage. PF_6^- leicht fehlgeordnet. **1b**: $C_{39}H_{35}F_6NOP_2Ru$, $M_r = 810.72$, Kristallhabitus: rotbraune Tasfeln, $0.02 \times 0.1 \times 0.6 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.01(1)$, $b = 18.073(9)$, $c = 10.472(7) \text{ \AA}$, $\beta = 96.78(7)^\circ$, $V = 1881.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.55 \text{ mm}^{-1}$; Transmissionsfaktoren: 0.92–1.00, ω -Scan, $3.0^\circ < 2\sigma_1 < 42.0^\circ$. 2743 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma$ ($h/k/l$: min: 0/0/–11, max: 11/19/11), Verfeinerung mit 451 Variablen: $R = 0.060$, $R_w = 0.049$, GOF = 1.68, Restelektronendichte 0.50/–0.62 e \AA^{-3} , Ermittlung der absoluten Konfiguration durch Messung eines Teils von Friedel-Paaren ($20.0^\circ < 2\theta < 45.0^\circ$, $h/k/l$: min: 0/–20/–12, max: 11/–1/12) und Verfeinerung bis $\eta = 1.2 \pm 0.2$, da aufgrund der geringen Größe des Kristalls die Reflexintensitäten der kristallographisch unabhängigen Einheit relativ schwach waren. Der Arenligand ist im Sinne einer Rotation um die sechszählige Ru1-Centrale Achse fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57948 angefordert werden.

- [14] M. A. Bennett, G. B. Robertson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, C41.
 [15] Die Torsionswinkel und „nichtbindende“ $\text{H} \cdots \text{H}$ -Abstände wurden aus den Atomparametern [13] mit dem Softwarepaket PCMODEL, Serena Software, Bloomington, IN, berechnet. Wir danken Herrn Dr. W. Leitner für die Überlassung von Rechenzeit mit diesem Programm. Centr entspricht dem Zentrum des Arenliganden.
 [16] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897.
 [17] Das Austauschexperiment wird mit **1a** bei $11 \pm 2^\circ\text{C}$ in CDCl_3 unter Zusatz eines fünffachen molaren Überschusses an Tri(*p*-tolyl)phosphan durchgeführt. Die Abnahme der Konzentration von $(R_{\text{Ku}}, S_{\text{C}})$ -**1** verläuft nach 1. Ordnung und liefert eine Geschwindigkeitskonstante $k = (2.26 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, die gut mit dem geschwindigkeitsbestimmenden k_{kin} der Epimerisierung korreliert [9].
 [18] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, unveröffentlichte Ergebnisse.

bisher wohl beständige derartige Triplet-Carben ist Dimesitylcarben **2a**, das zuerst von Zimmerman und Paskovich^[5] 1964 erzeugt wurde. Vergegenwärtigt man sich den Substitutionsgrad am Carbenzentrum, so weist dieses Carben ungewöhnliche Eigenschaften auf, z.B. dimerisiert es leicht, aber es reagiert nicht mit sekundären Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. **2a** war nicht stabil genug, um isoliert werden zu können, es wurden aber auch keine kinetischen Untersuchungen zur weiteren Charakterisierung durchgeführt. Das Carbenkohlenstoffatom sollte durch vier weitere Methylgruppen in den *meta*-Positionen, die die vier *ortho*-Methylgruppen abstützen können („Buttressing-Effekt“) sterisch noch stärker gehindert sein^[6]. Trotz des in letzter Zeit gewachsenen Interesses für Triplet-Carbene als potentielle organische Ferromagnete^[7], ist dieses Gebiet wenig bearbeitet. Uns reizte die Aufgabe, beständige Triplet-Carbene herzustellen, und wir haben daher die polymethylierten Diphenylcarbene **2a–c** erzeugt und ihre Reaktivität mit Flashphotolysetechniken untersucht. Dabei zeigten sie eine für Diarylcarbene ungewöhnlich lange Lebensdauer, die die Größenordnung von Sekunden erreichen kann.



Die Synthesen der neuen Diazomethanvorläufer **1b**, **c** erfolgte in Anlehnung an das Verfahren^[5, 8] zur Herstellung von Dimesityldiazomethan. Die polymethylierten Diphenylcarbene wurden dann entweder durch Thermolyse oder Photolyse der Diazomethane erzeugt und die Produkte auf üblichem Weg analysiert (Tabelle 1). Die mit Didurylcarben **2b** und Decamethyldiphenylcarben **2c** beobachteten Reaktionen entsprachen im wesentlichen denen vom Dimesitylcarben **2a**. Folglich setzten sich die Carbene nicht mit den Diazomethanvorläufern zu Ketazinen um, sondern reagierten entweder unter Dimerisierung zum Tetraarylethen **3** oder durch Angriff auf eine *ortho*-Methylgruppe zum 1,2-Dihydrocyclobutabenzol („Benzocyclobuten“) **4**. Ein wesentlicher Unterschied wird jedoch bei der Bildung von **4** beobachtet: Im Fall der Verbindung **2a** wurde **4a** nur durch Thermolyse bei 140°C erzeugt, während die Photolyse bei Raumtemperatur hauptsächlich zur Dimerisierung von **2a** führte. Im Gegensatz dazu wurde bei **2b** das Benzocyclobuten **4b** nicht nur bei der Thermolyse, sondern auch bei der Photolyse in Konkurrenz zur Dimerisierung gebildet. Verbindung **2c** schließlich lieferte selbst bei der Photolyse **4c** als Hauptprodukt auf Kosten von **3c**.

Die Bestrahlung ($\lambda > 300 \text{ nm}$) von **1a** in einem 2-Methyltetrahydrofuran(MTHF)-Glas bei 4 K führte zu einer paramagnetischen Spezies, die anhand ihres EPR-Spektrums leicht als Triplet-Didurylcarben **2a** charakterisiert werden konnte. Die

Ein extrem langlebiges Triplet-Carben; Reaktivität, optisches Absorptionsspektrum und Kinetik hochsubstituierter Diarylcarbene**

Hideo Tomioka*, Hidetsumu Okada, Tetsuya Watanabe und Katsuyuki Hirai

Im Gegensatz zur sehr langen Geschichte beständiger Radikale^[1], die mit den Arbeiten von Moses Gomberg im Jahr 1890 beginnt, ist die beständiger Carbene recht kurz: Erst vor wenigen Jahren gelang die Isolierung von „lagerfähigen“ Carbenen^[2, 3], und diese Carbene werden nicht nur durch sperrige Schutzgruppen stabilisiert, sondern zusätzlich durch zwei Heteroatomsubstituenten, die direkt mit dem Carbenkohlenstoffatom verknüpft sind. Sie bewirken, daß diese Carbene einen Singulett-Grundzustand aufweisen. Über ihre elektronische Konfiguration wird allerdings noch kontrovers diskutiert^[4]. Eine Herausforderung war also die Stabilisierung von Carbenen, die einen Triplet-Grundzustand aufweisen, durch Kohlenstoffsubstituenten. Das

[*] Prof. Dr. H. Tomioka, H. Okada, T. Watanabe, K. Hirai
 Chemistry Department for Materials, Faculty of Engineering
 Mie University
 Tsu, Mie 514 (Japan)
 Telefax: Int. + 592/31-9471

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.