

2, 667; C. Breutel, H. Landert, A. Schnyder, F. Spindler, A. Tijani, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4026; C. Breutel, A. Schnyder, A. Togni, *Chimia* **1993**, *47*, 283; b) (N/P), (N/N); P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566; J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1523; c) (N/N): A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 683; V. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143; H. Kubota, M. Nakajima, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8135; d) (N/S): C. G. Frost, J. M. J. Williams, *ibid.* **1993**, *34*, 1785; G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *ibid.* **1993**, *34*, 7793; e) Übersichten: C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089; O. Reiser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 547; A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339.

- [3] H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, A. Wilde, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 234; A. Wilde, A. R. Otte, H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 615; C. Carfagna, R. Galarini, K. Linn, J. A. Lopez, C. Mealli, A. Musco, *Organometallics* **1993**, *12*, 3019; C. Carfagna, L. Mariani, A. Musco, G. Salles, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3924; L. S. Hegedus, W. H. Darlington, C. E. Russel, *ibid.* **1980**, *45*, 5193.
- [4] Die Stereochemie wurde aufgeklärt durch differenzierende NOE-Spektroskopie.
- [5] Übersichten: S. F. Martin, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 419; K. Fuji, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2037.

## Basenfreie monomere Organogalliumhydride \*\*

Alan H. Cowley\*, Francois P. Gabbaï, Harold S. Isom, Carl J. Carrano und Marcus R. Bond

Über neutrale Galliummono- und -dihydride ist wenig bekannt<sup>[1]</sup>. Die Dimere  $[\text{Me}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2]_2$ <sup>[2]</sup>,  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-Cl})_2]$ <sup>[3]</sup>,  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-NMe}_2)]_2$ <sup>[4]</sup> sowie  $[\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2]$ <sup>[5]</sup> und das Monomer  $[\text{HGa}(\text{BH}_4)_2]$  mit einem fünffach koordinierten Galliumatom<sup>[6, 7]</sup> sind die einzigen strukturell charakterisierten Verbindungen dieses Typs. Kürzlich konnten die dreifach koordinierten Monomeren  $\text{GaHCl}_2$  und  $\text{GaH}_2\text{Cl}$  in Argon-Matrizes nachgewiesen werden<sup>[8]</sup>; dies ließ darauf schließen, daß beim Einsatz von genügend sperrigen Substituenten monomere Organogalliumhydride isolierbar sein könnten.

Bei der Reaktion von  $[\text{Ga(Ar)}\text{Cl}]^{[9]}$  ( $\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) mit  $\text{LiGaH}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  entsteht die farblose, kristalline Verbindung **1** in 73% Ausbeute.

Der intensivste Peak bei  $m/z$  315 im CI-Massenspektrum von **1** ist in Übereinstimmung mit dem hochauflösenden Massenspektrum  $[\text{Ga(Ar)}\text{H}]^+$  zuzuordnen<sup>[10]</sup>. Daß eine terminale  $\text{GaH}_2$ -Einheit im neutralen Molekül vorhanden ist, zeigen die Infrarot-Banden im Bereich von

terminalen Ga-H-Streckschwingungen ( $\nu_s = 1908 \text{ cm}^{-1}$  (sh),  $\nu_{as} = 1887 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie die relativen Intensitäten der Resonanzsignale der  $\text{GaH}_2$ -Einheit und die des Arylsubstituenten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>[10]</sup>. Darüber hinaus deutet die entschirmte

\* Prof. A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, H. S. Isom  
Department of Chemistry & Biochemistry  
The University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)  
Telefax: Int. +512/471-6822

Prof. C. J. Carrano, Dr. M. R. Bond  
Department of Chemistry  
Southwest Texas State University  
San Marcos, TX 78666 (USA)  
Telefax: Int. +512/245-2374

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

Lage des  $\text{GaH}_2$ -Signals ( $\delta = 6.41$ ) auf ein basenfreies Produkt hin, da zum Beispiel Amin-Gallium-Addukte Hydrid-Resonanzsignale im Bereich  $\delta = 4.5\text{--}5.0$  aufweisen<sup>[11]</sup>. Die monomere Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt<sup>[12]</sup>. Die Moleküle von **1** (Abb. 1) sind auf einer kristallogra-

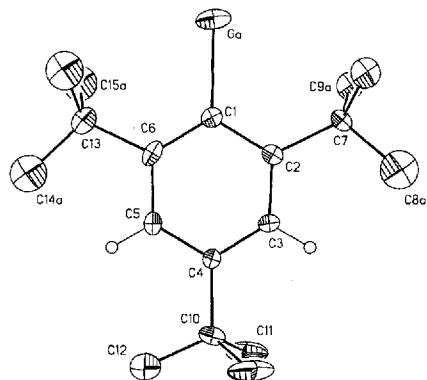
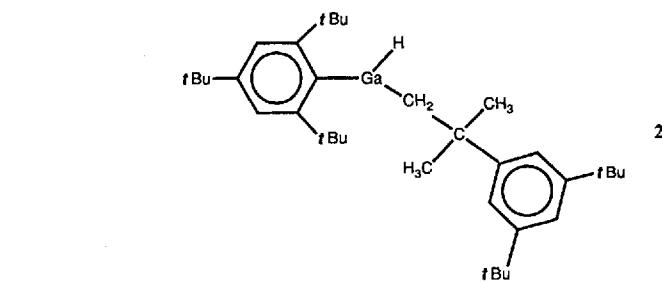


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die  $t\text{Bu}$ -Gruppen an C(2) und C(6) sind fehlgeordnet und nur die Methylgruppen mit den höchsten Besetzungsparametern dargestellt. Die Wasserstoffatome am Galliumatom wurden nicht lokalisiert. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ]: Ga-C(1) 1.942(7), Ga  $\cdots$  C(8) und Ga  $\cdots$  C(14) 2.56(2).

phischen Spiegelebene angeordnet, die sich bei  $y = \frac{1}{4}$  in der Raumgruppe  $P2_1/m$  befindet; auffallend kurze intermolekulare Abstände treten nicht auf. Die an das C(2)- und C(6)-Atom gebunden  $t\text{Bu}$ -Gruppen sind bezüglich einer  $180^\circ\text{C}$ -Drehung um die C(2)-C(7)- bzw. C(6)-C(13)-Bindung fehlgeordnet. Aufgrund dieser Fehlordnung und der schwachen Streuung war es nicht möglich, die am Galliumatom gebundenen Wasserstoffatome in der Fourier-Differenzdichte-Karte zu lokalisieren. Die Ga-C-Bindungen in **1** (1.942(7)  $\text{\AA}$ ) sind nahezu gleich lang wie die in  $[\text{Ga(Ar)}\text{Cl}]^{[9]}$ ; die Abstände Ga  $\cdots$  C(8) und Ga  $\cdots$  C(14) sind kurz (2.56(2)  $\text{\AA}$ ). Verbindung **1** kann bei  $80^\circ\text{C}$  ( $10^{-2}$  Torr) unzersetzt sublimiert werden; Lösungen von **1** in Benzol werden beim Bestrahlen ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) rasch photolysiert, wobei  $\text{Ga}^0$ ,  $\text{H}_2$  und  $1,3,5\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_3$  entstehen.

Das erwartete Produkt der Umsetzung von  $[\text{Ga(Ar)}_2\text{Cl}]^{[13]}$  mit  $\text{LiGaH}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  war das Monohydrid  $[\text{Ga(Ar)}_2\text{H}]$ . Wenngleich im CI-Massenspektrum Peaks für  $[\text{Ga(Ar)}_2\text{H}]^+$  und  $[\text{Ga(Ar)}_2]^+$  sowie im IR-Spektrum Banden für eine terminale Ga-H-Einheit auftreten, ist das Resonanzsignalmuster im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** im Bereich der



matischen und  $t\text{Bu}$ -Protonen beträchtlich komplexer als erwartet<sup>[10]</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß das farblose, kristalline Produkt tatsächlich ein Isomer der Zielverbindung ist (Abb. 2)<sup>[12]</sup>.

Das Hydrid **2** liegt im festen Zustand monomer vor; ungewöhnliche intermolekulare Wechselwirkungen treten nicht auf. Das an das Galliumatom gebundene Wasserstoffatom konnte in der letzten Fourier-Differenzdichte-Karte lokalisiert werden, und obwohl die metrischen Parameter nicht sehr genau sind, ist das Galliumatom eindeutig trigonal-planar umgeben. Für eine terminale Ga-H-Bindung an einem dreifach koordinierten Galliumatom lagen bisher keine experimentellen Werte vor. Die Ga-H-Bindungslänge in **2** (1.43(10) Å) könnte man mit denen durch Elektronenbeugung in der Gasphase<sup>[2-6]</sup> ermittelten von vier- und fünffach koordinierten Verbindungen (1.487, 1.586 Å) und mit dem für  $\text{GaHCl}_2$  mit ab-initio-Methoden berechneten Wert von 1.527 Å<sup>[8]</sup> vergleichen. Die Ga-C(Ar)-Bindung in **2** ist

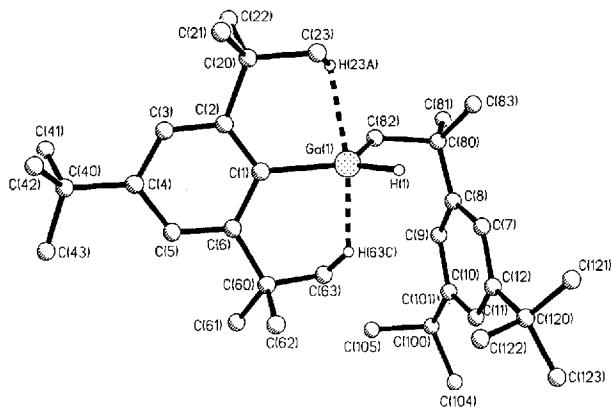
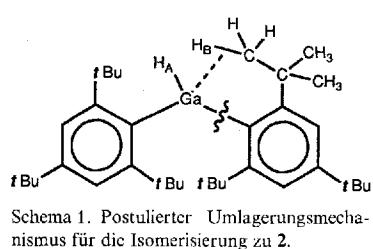


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Alle Wasserstoffatome außer H(1), H(23 a) und H(36 C) sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die *t*Bu-Gruppen an C(4) und C(10) sind fehlgeordnet. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ga(1)-C(1) 1.983(17), Ga(1)-C(82) 1.972(17), Ga(1)-H(1) 1.43(10), C(80)-C(82) 1.551(23), Ga(1) ··· H(23 A) 2.28(2), Ga(1) ··· H(63 C) 2.03(2); C(1)-Ga(1)-C(82) 120.2(6), C(1)-Ga(1) 131(5), C(82)-Ga(1)-H(1) 108(5), Ga(1)-C(82)-C(80) 119.2(11), H(23 A)-Ga(1)-H(63 C) 168.4(7).

mit 1.983(17) Å ein wenig länger als die in **1** (1.942(7) Å), was offensichtlich auf die größere sterische Hinderung in **2** zurückzuführen ist. Strukturell interessant sind die kurzen Abstände zwischen dem Galliumatom und je einem Wasserstoffatom der beiden *ortho*-*t*Bu-Gruppen (Abb. 2). Der Ga(1) ··· H(63 C)-Abstand ist mit 2.03(2) Å kürzer als der Ga(1) ··· H(23 A)-Abstand (2.28(2) Å), und die errechnete Position von H(63 C) ergibt, daß dieses Atom direkt auf das Galliumzentrum gerichtet ist. Das in der letzten Fourier-Differenzdichte-Karte lokalisierte H(23 A)-Atom ist dagegen so positioniert, daß der Mittelpunkt der C(23)-H(23 A)-Bindung sich nahe an der quasi-dreizähligen Achse des Galliumatoms befindet, d. h. eine agostische Wechselwirkung nahelegt. Solche Wechselwirkungen könnten tatsächlich die Isomerisierung von  $[\text{Ga}(\text{Ar})_2\text{H}]$ , dessen zwei Arylreste über die *ipso*-C-Atome an das Galliumatom gebunden sind, zu **2** erklären. Wie in Schema 1 gezeigt, könnte eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Galliumatom und einer C-H-Bindung von einer der *ortho*-*t*Bu-Gruppen ( $\text{C}-\text{H}_B$ ) zu einem

Transfer des  $\text{H}_B$ -Atoms auf das Galliumatom sowie zur Bildung einer neuen Ga-C-Bindung unter gleichzeitiger Spaltung einer Ga-C(*ipso*)-Bindung und einer 1,2-Übertragung von  $\text{H}_A$  auf den Arylring erfolgen.



Schema 1. Postulierter Umlagerungsmechanismus für die Isomerisierung zu **2**.

Meller et al.<sup>[13]</sup> haben berichtet, daß sich  $[\text{Ga}(\text{Ar})_2\text{Cl}]$  beim Erhitzen auf 140–160 °C im Hochvakuum in  $[\text{Ga}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_3\{3,5-t\text{Bu}_2\})(\text{Ar})(\text{Cl})]$  und ein Benzo[b]gallolan umwandelt. Vermutlich weist diese Reaktion einen anderen Mechanismus auf, da wir nicht die Bildung eines Gallolans beobachten. Darüber hinaus isomerisiert  $[\text{Ga}(\text{Ar})_2\text{H}]$  zu **2** bei deutlich milderden Bedingungen (Normaldruck und eine Temperatur von maximal 25 °C).

Versuche, die analogen Indiumhydride herzustellen, verließen bisher erfolglos. Beispielsweise bildet sich aus dem neuen monomeren Indiumchlorid  $[\text{In}(\text{Ar})_2\text{Cl}]$  **3** und  $\text{LiGaH}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei –78 °C durch Arylabbau und Transmetallierung **1**.

### Experimentelles

**1:** 8 mmol  $\text{LiGaH}_4$  in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden bei –78 °C zu einer Lösung von  $[\text{Ga}(\text{Ar})\text{Cl}_2]$  [8] (0.39 g, 1.0 mmol) in 3 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gegeben. Man ließ langsam auf 25 °C erwärmen; die entstandene Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden unter verminderndem Druck entfernt, der weiße Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert. Nach 3 h Röhren wurde diese Lösung filtriert und das Volumen dieses Filtrats auf 3 mL eingeengt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** wurden durch Abkühlung der gesättigten Lösung auf –20 °C erhalten. Ausbeute: 73% (0.23 g, Schmp. 134 °C). Verbindung **2** wurde auf ähnliche Weise hergestellt. Ausbeute: 42%, Schmp. 180 °C (Zers.).

**3:** Eine Aufschämmung von  $\text{InCl}_3$  (1.1 g, 5.0 mmol) in 50 mL Hexan wurde zu einer Suspension von  $\text{ArLi}$  (2.52 g, 10 mmol) in 200 mL Hexan hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden unter verminderndem Druck entfernt, der weiße Rückstand dreimal mit 20 mL Pentan gewaschen. Die Pentan-Extrakte wurden über Kieselgur filtriert und das Volumen des Filtrats auf die Hälfte eingeengt. Nachdem diese Lösung mehrere Tage bei –20 °C aufbewahrt wurde, bildeten sich kleine, farblose Kristalle von **3** (Schmp.) 170 °C. Ausbeute: 18% (0.58 g).

Eingegangen am 20. Januar 1994 [Z 6636]

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Teil 1, Organogalliumverbindungen, Teil 1, Springer, Berlin, 1987.
- [2] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 805.
- [3] M. J. Goode, A. J. Downs, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 768.
- [4] P. L. Baxter, A. J. Downs, M. J. Goode, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 807.
- [5] C. R. Pulham, P. T. Brain, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 177.
- [6] M. T. Barlow, C. J. Dain, A. J. Downs, G. S. Laurensen, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 597.
- [7] Interessante Polycyclen mit Galliumhydrid-Einheiten: M. J. Henderson, C. H. Kennard, C. L. Raston, G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1203; J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4868.
- [8] R. Köppe, M. Tacke, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 35; R. Köppe, H. Schnöckel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3393.
- [9] S. Schulz, S. Pusch, E. Pohl, S. Diekbus, R. Herbst-Irmer, A. Meller, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3343; M. A. Petrie, P. P. Power, H. V. Rasika Dias, K. Ruhland-Senge, K. M. Waggoner, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **1993**, 12, 1086.
- [10]  $^1\text{H-NMR}$  (300.15 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K, TMS): 1:  $\delta = 1.29$  (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 1.35 (s, 9 H, *p*-*t*Bu), 6.41 (br, 2 H,  $\text{GaH}_2$ ), 7.40 (s, 2 H, H-Aryl); 2:  $\delta = 1.46$  (br, 2 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.62 (br, 1 H,  $\text{GaH}$ ); 3,5-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>: 1.23 (s, 18 H, *m*-*t*Bu), 7.40 (t, 1 H, *p*-H-Aryl,  $J = 1.8$  Hz), 7.57 (d, 2 H, *o*-H-Aryl,  $J = 1.8$  Hz), 2,4,6-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>: 1.34 (s, 9 H, *p*-*t*Bu), 1.38 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.42 (s, 2 H, H-Aryl); 3:  $\delta = 1.31$  (s, 9 H, *p*-*t*Bu), 1.58 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.62 (s, 2 H, H-Aryl); IR (KBr): 1:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2961$  s, 2905 m, 2867 m, 2818 w, 1908 m, sh, 1877 s, 1584 s, 1540 w, 1530 w, 1476 m, 1461 m, 1392 s, 1361 s, 1255 m, 1217 m, 1202 w, 1190 w, 1145 m, 1106 s, br, 992 w, sh, 965 m, 811 m, 767 m; 2:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2963$  s, 2905 m, 2867 m, 1843 m, 1596 m, 1477 m, 1460 w, 1393 w, 1362 m, 1261 s, 1245 w, 1202 w, br, 1099 s, 1023 s, 899 w, 872 m, 802 s, 725 w, sh, 714 m, br; 3:  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2966$  s, 2901 m, br, 2875 s, 1786 w, 1769 w, 1596 w, 1539 w, 1486 w, sh, 1462 s, 1404 s, 1365 s, 1271 m, sh, 1258 s, 1210 m, 1128 m, 1101 s, 1022 m, br, 930 w, 906 m, 881 s, 811 s, 745 m; MS (Cl,  $\text{CH}_4$ ): 1:  $m/z$ : 315 ( $M^+ - \text{H}$ , 100%); HR-MS: ber. ( $\text{C}_{18}\text{H}_{30}^{69}\text{Ga}$ ) 315.1603, gef. 315.1590; 2:  $m/z$ : 559 ( $M^+ - \text{H}$ , 100%), 315 ( $M^+ - t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 47%); HR-MS: ber. ( $\text{C}_{24}\text{H}_{32}^{69}\text{Ga}$ ) 559.3794, gef. 559.3778; 3:  $m/z$ : 676 ( $M^+ + \text{Cl}$ ), 605 ( $M^+ - \text{Cl}$ ), 395 ( $M^+ - \text{Ar}$ ); HR-MS: ber. ( $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{InCl}_2$ ) 675.2954 ( $M^+ + \text{Cl}$ ) gef. 675.2945. Die Kristallstruktur von **3** wird an anderer Stelle veröffentlicht.

- [11] C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1829.  
 [12] Kristallstrukturdaten für **1**,  $C_{12}H_{31}Ga$ , monoklin, Raumgruppe  $P2/m$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 9.927(1)$  Å,  $b = 9.694(2)$  Å,  $c = 10.273(1)$  Å,  $\beta = 112.58(1)^\circ$ ,  $V = 912.9(3)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 1.489 \text{ mm}^{-1}$ . Bei 173 K wurden auf einem Nicolet-P3-Diffraktometer 1711 unabhängige Reflexe ( $\omega$ -Scan-Technik,  $4.0 < 2\theta < 50.0^\circ$ ) aufgenommen. 907 Reflexe mit  $I > 4\sigma(I)$  wurden zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet;  $R = 0.095$ . Die *ortho*-ständigen *t*Bu-Gruppen sind fehlgeordnet. Die Besetzungsparameter für C(8) und C(9) betragen 69(1)%; die für C(14) und C(15) betragen 55(1)%. Die an das Ga-Atom gebundenen H-Atome konnten nicht lokalisiert werden und wurden in der Verfeinerung nicht berücksichtigt; die anderen Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen berechnet (C-H-Bindung 0.96 Å). Kristallstrukturdaten für **2**,  $C_{36}H_{59}Ga$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 9.355(2)$  Å,  $b = 27.930(6)$  Å,  $c = 14.110(3)$  Å,  $\beta = 107.14(3)^\circ$ ,  $V = 3523.0(1)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.059 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.801 \text{ mm}^{-1}$ . Bei 298 K wurden auf einem Siemens-R3 m/V-Diffraktometer 4485 ( $2\theta$ - $\theta$ -Scan-Technik,  $3.5 < 2\theta < 45.0^\circ$ ) aufgenommen. 1567 Reflexe mit  $I > 4\sigma(I)$  wurden zur Strukturlösung und Verfeinerung verwendet;  $R = 0.0813$ . Zwei der *t*Bu-Gruppen sind fehlgeordnet. Die Besetzungsparameter betragen 71(3)% für C(41), C(42) und C(43); die für C(101), C(104) und C(105) betragen 47(2)%. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58075 angefordert werden.
- [13] A. Meller, S. Pusch, E. Pohl, L. Häming, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2255.

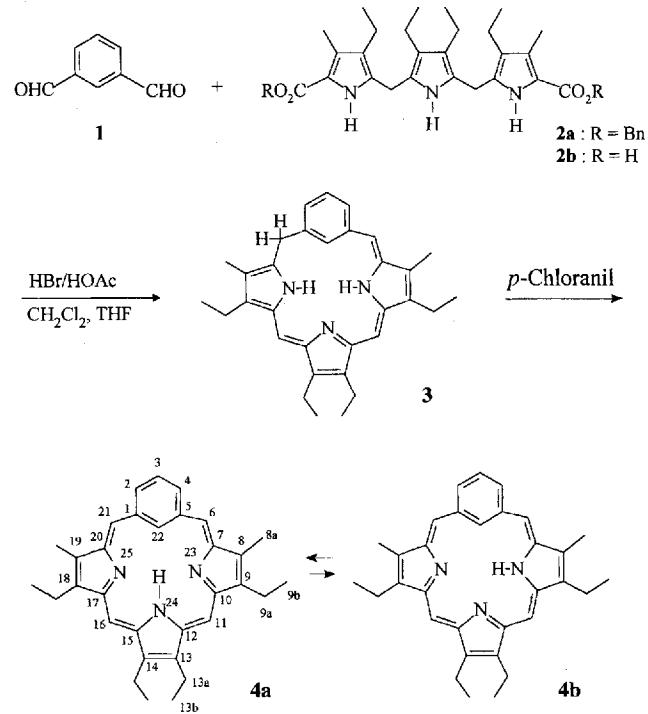
## Benziporphyrin, ein Benzol enthaltendes, nicht aromatisches Porphyrinanalogon

Kurt Berlin und Eberhard Breitmaier\*

Eine reizvolle Variante, das Grundgerüst des Porphyrins für die vielfältigsten Anwendungen<sup>[11]</sup> zu modifizieren, ist der Ersatz des Pyrrolrings durch andere Fünfring-Heteroarene wie Furan und Thiophen<sup>[22]</sup> sowie durch Pyridin<sup>[3, 4]</sup> oder Benzol. Im Falle der 1,3-disubstituierten Sechsringe ist die 18π-Elektronen-Aromatizität des Makrocycles nur zu Lasten des 6π-aromatischen Systems möglich. Demnach stellt sich die Frage, welcher der beiden Ringe die Konkurrenz um die Aromatizität gewinnt. Kürzlich gelang uns die Synthese eines modifizierten Porphyrinogens, in dem ein Pyrrol- durch einen Pyridinring ersetzt ist<sup>[4a]</sup>. Die maximal ungesättigte, dem Porphyrin entsprechende Verbindung, ein 18π-aromatisches Tautomer, konnten wir jedoch nicht erhalten. Die Oxidation des Pyriporphyrinogens<sup>[4a]</sup> führt zum Keton.

Wir berichten hier über den ersten Benzol enthaltenden, dem Porphyrin entsprechenden Makrocyclus, der im Gegensatz zu den Pyriporphyrinen<sup>[4a]</sup> einfach durch Oxidation seines Porphyrinogens **3** erhältlich ist. Der Isophthalaldehyd **1** wird mit der in situ decarboxylierten Tripyrrandicarbonsäure **2b**<sup>[5]</sup> in Dichlormethan/THF mit 33proz. HBr in Eisessig als Katalysator zum Makrocyclus kondensiert, der ebenfalls in situ mit *p*-Chloranil zu **4** oxidiert wird. In Analogie zu Pyriporphin schlagen wir für das unsubstituierte Grundgerüst die Bezeichnung Benziporphrin und die in **4a** angegebene Bezifferung vor.

Die spektroskopischen Daten der Verbindung ergeben keinerlei Hinweise darauf, daß eine 18-π-Aromatizität und damit das cyclisch durchkonjugierte Tautomer vorliegen könnte. So fehlt im UV-Spektrum die für Porphyrine charakteristische Soret-Bande (420 nm,  $\lg \epsilon > 4$ ), und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erfahren die Pyrrol-NH-Protonen ( $\delta = 8.90$ ) und das innere benzoide Proton ( $\delta = 7.88$ ) nicht die typische Abschirmung der inneren Protonen eines [18]Annulens. Demnach liegen die Tautomere



**4a/b** (4:1 in  $\text{CDCl}_3$ ) mit intaktem benzoiden Aren vor. Das aromatische  $18\pi$ -Elektronen-Tautomer tritt also selbst dann nicht auf, wenn nur ein  $6\pi$ -Aren dem [18]Annulen geopfert werden muß. Damit zeigt **4** als Prototyp von Makrocyclen, in denen benzoide Ringe die Pyrrolringe des Porphyrins sukzessive ersetzen, daß Porphyrin-Analoga mit mehr als einem  $6\pi$ -Aren<sup>[6]</sup> auf keinen Fall [18]Annulene sein können.

Die Darstellung von **4** klärt auch das überraschende Verhalten des "Pyriporphyrinogens"<sup>[4a]</sup> gegenüber Oxidationsmitteln als Folge von Nebenreaktionen der reaktiven  $\alpha$ -Alkylgruppe des Pyridinrings und nicht als Konsequenz der unerreichbaren  $18\pi$ -Aromatizität.

### Experimentelles

Der Tripyrrandibenzylester **2a** (635 mg, 1 mmol) wird in 80 mL wasserfreiem THF gelöst und mit 200 mg Palladiumkohle (10% Pd) und 0.1 mL Triethylamin versetzt. Es wird 3 h bei Normaldruck hydriert, der Katalysator wird abgesaugt und das Filtrat von **2b** zu einer Lösung von Isophthalaldehyd **1** (134 mg, 1 mmol) in 800 mL Dichlormethan zugetroppft. Anschließend wird 15 min Argon eingeleitet und dann mit 1.8 mL einer Lösung von HBr in Eisessig (33%) versetzt. Nach 4 h Röhren unter Ausschluß von Licht werden 750 mg *p*-Chloranil zugesetzt. 15 min später wird mit 2.5 mL Triethylamin neutralisiert und dann ca. 15 h stehen gelassen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch unter Argon an neutralem Aluminiumoxid aufgearbeitet: Laufmittel: a) Essigester/Cyclohexan 2:3, b) Dichlormethan/Petrolether (Siedebereich 40–60 °C) 1:2,  $R_f = 0.21$ . Aus der dunkelgrünen Fraktion werden 27 mg (58.6  $\mu$ mol, 5.9%) schwarzaublaue Kristalle erhalten. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **4**: Schmp. 135–138 °C (Zers.); MS (70 eV):  $m/z$ : 463.2985 (53), ber. 463.2988 [ $M^+ + 2H$ ], 462.3 (48) [ $M^+ + H$ ], 461.2841 (100), ber. 461.2831 [ $M^+$ ]; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27, 1.36$  (2 t, 12H; 9b-H, 13b-H), 2.34, 2.42 (2 s, 6H (1:4); 8a-H), 2.77, 2.85 (2 q, 8H; 9a-H 13a-H), 6.57 (s, 2H; 11-H), 7.25, 7.28 (s, 2H (1:4); 6-H), 7.74 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.2$  Hz, 1H; 3-H), 7.88 (m br, 1H; 22-H), 7.98 (d, 2H; 2-H), 8.90 (s br, 1H; NH); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Daten von **4a**):  $\delta = 10.3$  (C-8a), 15.3, 16.0 (C-9b/C-13b), 18.0, 18.4 (C-9a/C-13a), 92.9 (C-11), 122.4 (C-6), 124.8 (C-22), 128.7 (C-3), 133.9 (C-12), 137.2 (C-2), 140.4 (C-13), 141.0 (C-9), 141.2 (C-8), 147.7 (C-1), 156.9 (C-7), 168.8 (C-10); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 243 nm (4.19), 315 (4.39), 381 (4.49), 610 (3.49), 632 (3.50), 716 (3.24); IR (KBr):  $\bar{\nu} = 3309, 3040, 2960, 2928, 2865, 1618, 1587, 1572, 1434, 1101, 809, 687 \text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 9. Februar 1994 [Z 6681]

- [1] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177–273, zit. Lit.  
 [2] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1971**, *21*, 3681–3690.

\* Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. K. Berlin

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
 Telefax: Int. +228/73-5683