

Abb. 1. UV/VIS-Spektren von 1 in Chloroform (11 µM) bei 25 °C (---) und 50 °C (—).

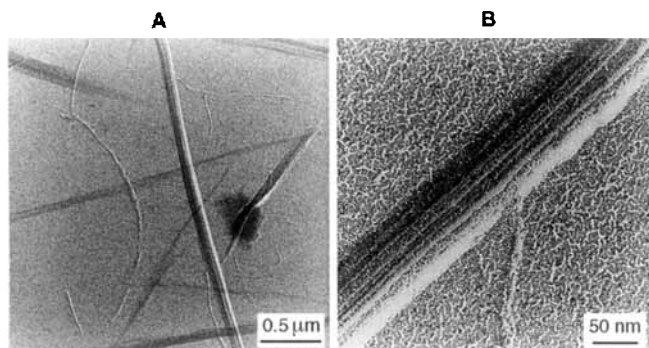


Abb. 2. TEM-Aufnahmen eines Gels von 1 in Chloroform. A) Isolierte Einzelstränge und Bündel paralleler Stränge von 1. B) Die Vergrößerung zeigt individuelle Stränge aus Molekülen 1 mit Durchmessern von 60 Å.

tative Aufnahmen wiedergegeben. Bei geringer Vergrößerung lassen sich Fasern mit einer Länge von einigen Mikrometern beobachten, die ein Netz bilden. Bei stärkerer Vergrößerung läßt sich erkennen, daß diese Fasern aus Bündeln einzelner, paralleler Stränge bestehen. Die Dicke dieser Stränge entspricht dem Durchmesser eines Moleküls 1, der anhand eines Kalottenmodells zu 50–60 Å geschätzt wurde. Es lassen sich mehrere isolierte Stränge mit dem gleichen Durchmesser erkennen. Bei niedrigeren Konzentrationen von 1 in Chloroform, d. h. ohne Gelbildung, liegen weiterhin Fasern vor, sie sind jedoch kleiner und bilden kein Netz.



Abb. 3. Schematische Darstellung des mehradrigen molekularen Kabels, das durch Selbstorganisation des Kronenether-Phthalocyanins 1 gebildet wird. In der Mesophase rotieren die individuellen Moleküle vermutlich um ihre Stapelachse [10].

Aus diesen Beobachtungen läßt sich der Schluß ziehen, daß das Kronenether-Phthalocyanin 1 durch Selbstorganisation extrem hohe Stapel von molekularer Dicke bildet, die mehr als 10^4 Moleküle enthalten. Solche großen Phthalocyanin-Aggregate waren unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. Offensichtlich sind die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen so groß, daß deren vollständige Solvation bei Raumtemperatur verhindert wird. Wie Abbildung 3 schematisch zeigt, kann ein Stapel aus

Molekülen 1 als mehradriges molekulares Kabel angesehen werden. Angesichts der strukturellen Ähnlichkeit mit den von uns früher untersuchten Kronenether-substituierten Phthalocyaninpolymeren^[7] ist es gerechtfertigt anzunehmen, daß dieses molekulare Kabel Ionen und Elektronen leiten kann. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, daß der Übergang von 1 vom festen Zustand in die Mesophase mit einer Änderung der Ionen- und Elektronenleitfähigkeit einhergeht. Diese Vorgänge werden von uns derzeit detailliert untersucht, ebenso wie die Polymerisation eines Dihydroxysilylderivats von 1 zu einem polymeren molekularen Kabel.

Eingegangen am 26. März, veränderte Fassung am 21. Juni 1994 [Z 6799]

- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304.
- [3] A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, 364, 516.
- [4] J. Simon, P. Bassoul in *Phthalocyanines, Properties and Applications*, Vol. 2 (Hrsg.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH, New York, **1993**, S. 223–299.
- [5] P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, J. F. van der Pol, J. W. Zwicker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9028.
- [6] M. F. M. Roks, R. J. M. Nolte, *Macromolecules* **1992**, 25, 5398.
- [7] O. E. Sielcken, L. A. van de Kuil, W. Drenth, J. Schoonman, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3086.
- [8] M. Matsumoto, H. Kobayashi, Y. Hotta, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4740.
- [9] H. Zimmer, D. C. Lankin, S. W. Horgan, *Chem. Rev.* **1971**, 71, 229.
- [10] A. P. M. Kentgens, B. A. Markies, J. F. van der Pol, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8800.

Synthese und Struktur des „offenen“ Calcocens [(tBu₂C₅H₅)₂Ca · thf]**

Jason S. Overby und Timothy P. Hanusa *

Auf dem Gebiet der Organometallverbindungen der schweren Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium konzentrierten sich die Aktivitäten bisher auf Komplexe mit alkylsubstituierten Cyclopentadienylliganden^[1]. Über Verbindungen mit anderen anionischen ungesättigten Liganden ist dagegen weit weniger bekannt^[2,3], und keine dieser Verbindungen wurde bisher strukturell charakterisiert. Als Alternative zum Cyclopentadienylliganden wäre sein acyclisches Analogon Pentadienyl am interessantesten, da dieser Ligand auf mehrere, grundsätzlich ineinander überführbare Arten an Metalle binden kann (η^1 -, η^3 -, η^5 -Koordination)^[4,5]. Pentadienylkomplexe vieler Übergangsmetalle sowie einiger f- und p-Elemente sind vor allem von Ernst et al. beschrieben worden^[6]. Wir stellen nun Synthese und Struktur des ersten Bis(pentadienyl)-Komplexes von Calcium vor. Dieser weist sowohl überraschende Ähnlichkeiten als auch Unterschiede zu seinen Übergangsmetallanaloga auf.

Die Umsetzung zweier Äquivalente K[2,4-tBu₂C₅H₅] mit CaI₂ in THF bei niedrigen Temperaturen ergibt den gelben Komplex [(2,4-tBu₂C₅H₅)₂Ca · thf]. Die Verbindung ist in THF mäßig und in Kohlenwasserstoffen nur in Spuren löslich. Außerdem wird eine beträchtliche Menge (ca. 20 %) des dimerisierten Liganden, 2,4,7,9-Tetra-tert-Butyl-1,3,7,9-decatetraen, gebildet, was beweist, daß in diesem System die Radikalreaktion mit der

[*] Prof. T. P. Hanusa, J. S. Overby
Department of Chemistry, Vanderbilt University
Nashville, TN 37235 (USA)
Telefax: Int. + 615/322-4936

[**] Diese Arbeit wurde vom Petrol Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.

Halogenmetathese konkurriert^[7]. Das ^1H -NMR-Spektrum des Calciumkomplexes in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigt eine leichte Aufspaltung des Resonanzsignals der *tert*-Butylgruppe und verbreiterte Signale für die Pentadienylprotonen. Dies könnte auf fluktuierende Prozesse in Lösung hindeuten, doch schränkt die geringe Löslichkeit der Substanz den Informationswert des NMR-Spektrums ein.

Die Struktur des Calciumkomplexes im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse eines gelben Kristalles bestimmt, der langsam aus einer gesättigten Lösung der Verbindung in Hexan gezüchtet wurde^[8]. Die Verbindung liegt als Monomer mit zwei planaren, η^5 -Pentadienylliganden (wie die geringen Ca-C-Abstände von 2.74(1)–2.81(2) Å zeigen) und einem einfach koordinierten THF-Molekül vor (Abb. 1). Damit ist sie das erste Beispiel

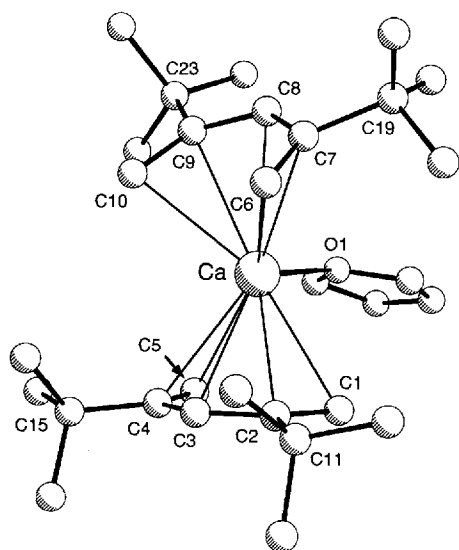


Abb. 1. Struktur von $[(t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{Ca} \cdot \text{thf}]$ im Kristall (Pluto-Darstellung, nur die Nichtwasserstoffatome sind gezeigt). Die Ca-C-Abstände variieren in der C1-C5-Pentadienyleinheit von 2.74(2) bis 2.81(2) Å, in der C6-C10-Einheit von 2.74(1) bis 2.77(2) Å. Die mittleren Entfernungen der Pentadienyl-Kohlenstoffatome von der besten Ebene betragen 0.015 Å für C1-C5 und 0.0098 Å für C6-C10. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.38(1), C2-C3 1.37(2), C2-C11 1.57(2), C3-C4 1.44(2), C4-C5 1.37(1), C4-C15 1.52(2), C6-C7 1.37(2), C7-C8 1.46(2), C7-C19 1.58(3), C8-C9 1.42(2), C9-C10 1.38(2), C9-C23 1.55(2), C1-C2-C3 127(1), C2-C3-C4 133(1), C3-C4-C5 125(1), C6-C7-C8 126(2), C7-C8-C9 128(2), C8-C9-C10 128(2).

für ein „offenes Metallocen“ eines Erdalkalimetalls, vergleichbar den offenen Metallocenen von Übergangsmetallen^[5]. Der einzige bisher strukturell aufgeklärte Pentadienyl-Hauptgruppenelementkomplex $[(\text{C}_7\text{H}_{11})_2\text{Mg}(\text{tmeda})]$ ^[9] (*tmeda* = *N,N,N,N*-Tetramethylethylenediamin), hat, wie die entsprechenden Zn-Komplexe $[(\text{C}_5\text{H}_7)\text{ZnCl} \cdot \text{tmeda}]$ ^[10] und $[(2,4\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{Zn}]$ ^[6] monohapto gebundene Liganden. In dieser Hinsicht verhält sich das Ca^{II} -Zentrum wie ein d- oder f-Metall, deren strukturell charakterisierte Pentadienylkomplexe normalerweise pentahapto gebundene Liganden haben.

Abgesehen von der Koordinationsweise des Pentadienylliganden zeigt der Calciumkomplex jedoch mehrere Strukturmerkmale, die äußerst untypisch für Pentadienyl-Übergangsmetallkomplexe sind. Die mittlere Ca-C-Bindungslänge von 2.76(2) Å ist etwas länger als die in anderen Organocalciumverbindungen mit formal siebenfach koordiniertem Zentralatom (z.B. 2.678(9) Å in $[\{1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{Ca} \cdot \text{thf}]$ ^[11,12] und 2.67(1) Å in $[\{\text{Cp}^*\text{CaI} \cdot (\text{thf})_2\}_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ^[13]). Im Gegensatz dazu sind die M-C-Abstände in Pentadienyl-Übergangsmetallkomplexe gewöhnlich

gleich lang oder etwas kürzer als die entsprechenden Abstände der verwandten M-Cp-Komplexe (z.B. 2.211(2) Å in $[\{2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{V}]$ ^[14] gegenüber 2.280(5) Å in $[\text{Cp}_2\text{V}]$ ^[15]. Der Ca-O(thf)-Abstand von 2.439(9) Å ist für ein siebenfach koordiniertes Ca-Zentrum ebenfalls mäßig lang, die vergleichbaren Ca-O-Abstände in $[\{1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{Ca} \cdot \text{thf}]$ ^[11] und $[\{\text{Cp}^*\text{CaI} \cdot (\text{thf})_2\}_2]$ ^[13] betragen 2.329(3) Å bzw. 2.40(1) Å.

Die beiden Pentadienylliganden nehmen eine nahezu perfekte „*anti*-ekliptische“ Konformation ein: Die Ebene durch die Atome Ca, C3 und den Mittelpunkt zwischen C1 und C5 bildet mit der Ebene durch Ca, C8 und den Mittelpunkt zwischen C6 und C10 einen Winkel von 174.4°. Ein solch großer Winkel in einem offenen Metallocen ist präzedenzlos; typische Winkel liegen nahe 60°, dem Winkel der „*gauche*-ekliptischen“ Konformation, obwohl auch Winkel von bis zu 89.8° gefunden worden sind (Abb. 2)^[14]. Die Anwesenheit des thf-Liganden erschwert zwar die eindeutige Bestimmung der möglicherweise die Geometrie bestimmenden Faktoren, die *anti*-ekliptische Konformation könnte teilweise jedoch den Versuch widerspiegeln, ungünstige sterische Wechselwirkungen zwischen den *t*Bu₂C₅H₅-Einheiten zu vermeiden. Der kürzeste Abstand zwischen *t*Bu-Gruppen liegt bei 4.28 Å und damit außerhalb der van-der-Waals-Wechselwirkungen.

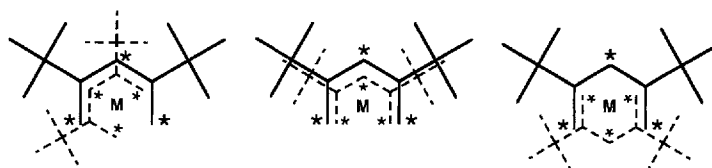


Abb. 2. Mögliche *gauche*-ekliptische (links), *syn*-ekliptische und *anti*-ekliptische (rechts) Konformationen des Calocens; die formal negativ geladenen Atome sind mit Sternchen versehen. Die Titelverbindung liegt in der *anti*-ekliptischen Form vor.

Obwohl zweifellos wichtig, ist die Orientierung der Pentadienylliganden wahrscheinlich nicht allein auf sterische Effekte zurückzuführen. Im Calocen $[\{1,3\text{-(SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{Ca} \cdot \text{thf}]$ sind die Cyclopentadienylliganden nur um 29.2° gegeneinander verdreht, obwohl sich an jedem Ring zwei sterisch anspruchsvolle Trimethylsilylgruppen befinden^[11,12]. Da die Ebenen der Cyclopentadienylliganden einen relativ kleinen Winkel von 133.2° einschließen, beträgt der geringste Abstand zwischen den SiMe₃-Gruppen 4.3 Å. Der Winkel zwischen den C₅-Ebenen im Pentadienylkomplex ist dagegen mit 146.5° deutlich größer. Daher scheint es, als ob der Pentadienylkomplex eine nahezu „*syn*-ekliptische“ Konformation hätte annehmen können, die starke sterische Abstoßungen vermeiden würde. Bei der *anti*-ekliptischen Konformation sind dagegen die formal geladenen C-Atome der Pentadienylliganden (1, 3, 5, 6, 8, 10) oktaedrisch um das Zentralatom angeordnet; damit wird die elektrostatische Bindung zwischen Ligand und Zentralatom maximal verstärkt wird. Auch eine *gauche*-ekliptische Konformation führt zu einer oktaedrischen Ladungsverteilung, dabei wären jedoch die sterischen Abstoßungen zwischen den Liganden sehr viel größer.

Die durch den *t*Bu₂C₅H₅-Liganden bedingte eingeschränkte Löslichkeit schließt dessen Verwendung bei Komplexen mit den größeren Zentralatomen Strontium und Barium aus. Für Komplexe mit diesen Metallen werden Pentadienylliganden wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_5$ ^[16] benötigt, die eine bessere Löslichkeit gewährleisten.

Experimentelles

K₂[Bu₂C₅H₃] [6] (0.250 g, 1.16 mmol) wurde mit CaI₂ (0.170 g, 0.58 mmol) in THF (30 mL) unter Stickstoff bei -78 °C vermischt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur hatte sich ein weißer Niederschlag und eine gelbe Lösung gebildet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedunstet. Der braungelbe Rückstand wurde zur Entfernung des Tetraen-Nebenproduktes (ca. 20%) zweimal mit Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet, wobei [tBu₂C₅H₃]₂Ca · thf als luftempfindlicher, blaßgelber Feststoff zurückblieb (0.111 g, 41%). Elementaranalyse: ber. für C₃₀H₅₄CaO: C 76.53, H 11.56; gef. C 67.66, H 10.10. Die C- und H-Werte der Elementaranalyse sind zwar zu niedrig, doch stimmt das molare Verhältnis C:H von 0.56 mit dem vorhergesagten Wert überein. ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 20 °C): δ = 0.11 (s), 1.04 (s, tBu), 1.09 (s, tBu), 1.74 (β-H, C₄H₅O), 3.58 (α-H, C₄H₅O), 5.3–5.7 (br). Die Substanz ist in [D₈]THF nicht in ausreichendem Maße löslich, um brauchbare ¹³C-NMR-Daten zu erhalten. Versuche, die Verbindung zu sublimieren (80–120 °C, 10⁻⁶ Torr), führten zur Zersetzung. Geringe Mengen kristallinen Materials wurden aus einer gesättigten Hexanlösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten.

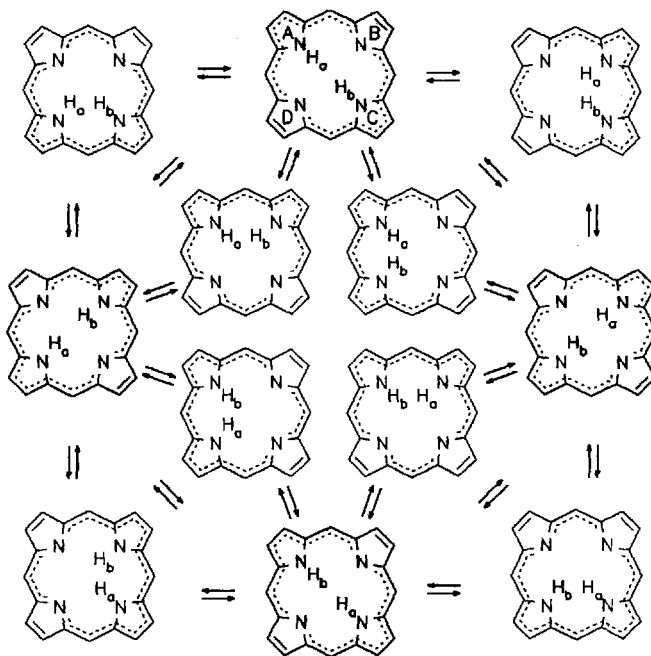
Eingegangen am 13. Mai 1994 [Z 6930]

- [1] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345–1362.
- [2] D. S. Hutchings, P. C. Junk, W. C. Patalinghug, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, *15*, 973–974.
- [3] A. Yanagisawa, S. Habaue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8955–8956.
- [4] P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 125–164.
- [5] R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255–1291.
- [6] R. D. Ernst, J. W. Freeman, P. N. Swepston, D. R. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 17–25.
- [7] Struktur des Tetraens: J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [8] Kristalldaten: C₃₀H₅₄CaO, *M* = 470.84, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 10.005(5), *b* = 22.254(8), *c* = 14.434(6) Å, β = 10.497(3)°, *V* = 3105(4) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.007 g cm⁻³, *F*(000) = 1048, λ = 0.71069 Å, *T* = 20 °C, μ(MoKα) = 2.1 cm⁻¹, Kristallabmessungen: 0.20 × 0.41 × 1.08, 6870 beobachtete Reflexe mit 6° ≤ 2θ ≤ 45°, davon 3316 symmetrieunabhängig, 1856 Reflexe mit *F* > 2σ(*F*) wurden für die Verfeinerung verwendet. Es wurden keine Absorptions- oder Zerfallskorrekturen vorgenommen. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELX-86 und Fourier-Methoden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in ihre berechneten Positionen eingesetzt und nicht verfeinert. *R* = 0.079, *R*_w = 0.086. 91% der gemessenen Daten waren ≤ 35° in 2θ, dies führte zu einer schlechteren Verfeinerung und größeren *R*-Werten als üblich. Die gleichen Schwierigkeiten zeigten sich bei einem zweiten Kristall. Die Restelektronendichte war gering (0.28/–0.24 e Å⁻³). 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.
- [9] H. Yasuda, M. Yamauchi, A. Nakamura, T. Sei, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1089–1100.
- [10] H. Yasuda, Y. Ohnuma, A. Nakamura, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1101–1111.
- [11] P. Jutz, W. Leffers, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 879–884.
- [12] L. M. Engelhardt, P. C. Junk, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1500–1501.
- [13] M. J. McCormick, S. C. Sockwell, C. E. H. Davies, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1989**, *8*, 2044–2049.
- [14] R. D. Ernst, C. F. Campana, D. R. Wilson, J. Z. Liu, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2732–2734.
- [15] A. Haaland, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 415–422.
- [16] K. Kunze, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, *130*, 708–711.

Die freie Porphyrinsäure und ihr konjugiertes Monoanion**

Jürgen Braun, Christian Hasenfratz,
Reinhard Schwesinger und Hans-Heinrich Limbach*

Porphyrin PorH₂ und seine Derivate sind amphoter und daher durch eine hohe Mobilität der beiden Protonen zwischen den vier Stickstoffatomen gekennzeichnet (Schema 1). Diese Tautomerie tritt sowohl in Lösung^[1, 2] als auch im festen Zustand^[3, 4] auf



Schema 1. Die Tautomerie von Porphyrin PorH₂ nach Lit. [3c,i,j].

und wird seit langem theoretisch als Modellreaktion für Doppelprotonenübertragungen in vielatomigen Molekülen untersucht^[5]. Die Basizität von PorH₂, die in der häufig verwendeten Bezeichnung „metallfreie Porphyrinbase“ ihren Ausdruck findet, führt bei der Protonierung durch Säuren zum stabilen Dikation PorH₂²⁺ [1c,d], wahrscheinlich über die monoprotonierte Zwischenstufe PorH₃⁺. Der Säurecharakter von Porphyrin manifestiert sich in der Abgabe zweier Protonen bei der Bildung von Metalloporphyrinen. Die Bezeichnung „freie Porphyrinsäure“ war bisher jedoch nicht gerechtfertigt, da das als instabil geltende^[6] metallfreie konjugierte Monoanion PorH⁻ (Schema 2a) bisher experimentell nicht nachgewiesen werden konnte. Wir zeigen nun, daß PorH⁻ eine stabile Spezies ist, die leicht aus PorH₂ mit sehr starken organischen Basen in aprotischem Medium erzeugt und NMR- sowie UV/VIS-spektroskopisch charakterisiert werden kann. Darüber hinaus wird gezeigt, daß PorH⁻ durch eine entartete intramolekulare Tautomerie des verbleibenden inneren Protons gekennzeichnet ist (Schema 2a). Die Dynamik dieses Prozesses wirft neues Licht auf den Mechanismus der Porphyrin-Tautomerie.

[*] Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dr. J. Braun
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-5310

Dipl.-Chem. C. Hasenfratz, Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger
Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.