

Abb. 1. UV/VIS-Spektren von **1** in Chloroform ($11 \mu\text{M}$) bei 25°C (---) und 50°C (—).

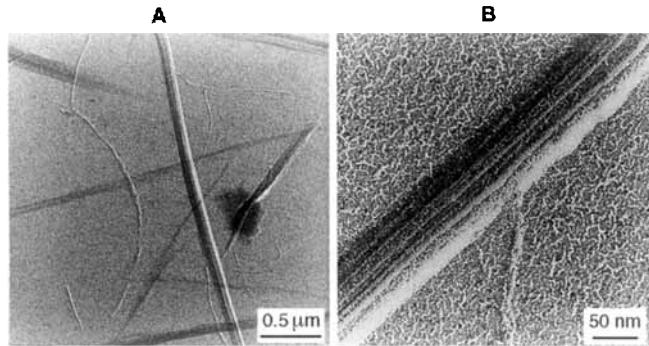


Abb. 2. TEM-Aufnahmen eines Gels von **1** in Chloroform. A) Isolierte Einzelstrände und Bündel paralleler Stränge von **1**. B) Die Vergrößerung zeigt individuelle Stränge aus Molekülen **1** mit Durchmessern von 60 \AA .

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 $50\text{--}60 \text{ \AA}$ 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.

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 Solvatation bei Raumtemperatur verhindert wird. Wie Abbildung 3 schematisch zeigt, kann ein Stapel aus



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].

Molekülen **1** als mehradriges molekulares Kabel angesehen werden. Angesichts der strukturellen Ähnlichkeit mit den von uns früher untersuchten Kronenether-substituierten Phthalocyanin-polymeren^[17] 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. Zwikker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9028.
- [6] M. F. M. Roks, R. J. M. Nolte, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5398.
- [7] O. E. Sielken, L. A. van de Kuil, W. Drent, 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. Larkin, 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 $[(t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{thf}]^{**}$

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 $\text{K}[2,4-t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5]$ mit CaI_2 in THF bei niedrigen Temperaturen ergibt den gelben Komplex $[(2,4-t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{thf}]$. 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 Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert.

Halogenmetathese konkurriert^[7]. Das ¹H-NMR-Spektrum des Calciumkomplexes in [D₈]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

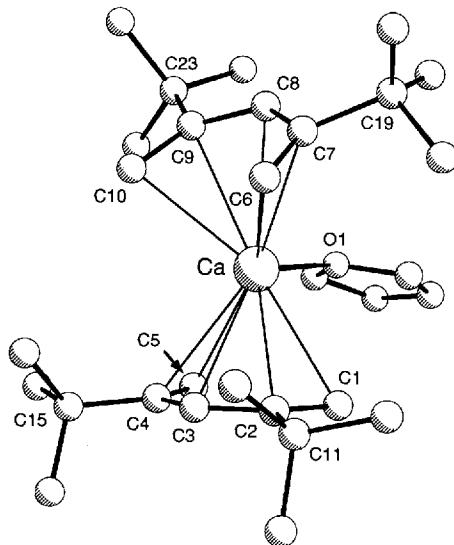


Abb. 1. Struktur von [(tBu₂C₅H₅)₂Ca · thf] im Kristall (Pluto-Darstellung, nur die Nichtwasserstoffatome sind gezeigt). Die Ca-C-Abstände variieren in der C1-C5-Pentadienyleinheit von 2.74(2) bis 2.81(2) Å, in der C6-C10-Einheit von 2.74(1) bis 2.77(2) Å. Die mittleren Entfernung der Pentadienyl-Kohlenstoffatome 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 1.27(1), C2-C3-C4 1.33(1), C3-C4-C5 1.25(1), C6-C7-C8 1.26(2), C7-C8-C9 1.28(2), C8-C9-C10 1.28(2).

für ein „offenes Metallocen“ eines Erdalkalimetalls, vergleichbar den offenen Metallocenen von Übergangsmetallen^[5]. Der einzige bisher strukturell aufgeklärte Pentadienyl-Hauptgruppenelementkomplex [(C₇H₁₁)₂Mg(tmeda)]^[9] (tmeda = *N,N,N,N*-Tetramethylethylenediamin), hat, wie die entsprechenden Zn-Komplexe [(C₅H₇)ZnCl · tmeda]^[10] und [(2,4-tBu₂C₅H₅)₂Zn]^[16] 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 Pentadienylligan- den 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-(SiMe₃)₂C₅H₃}₂Ca · thf]^[11,12] und 2.67(1) Å in [{Cp*CaI · (thf)₂}₂] (Cp* = C₅Me₅^[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-(CH₃)₂C₅H₅}₂V]^[14] gegenüber 2.280(5) Å in [Cp₂V]^[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-(SiMe₃)₂C₅H₃}₂Ca · thf]^[11] und [{Cp*CaI · (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 tBu₂C₅H₅-Einheiten zu vermeiden. Der kürzeste Abstand zwischen tBu-Gruppen liegt bei 4.28 Å und damit außerhalb der van-der-Waals-Wechselwirkungen.

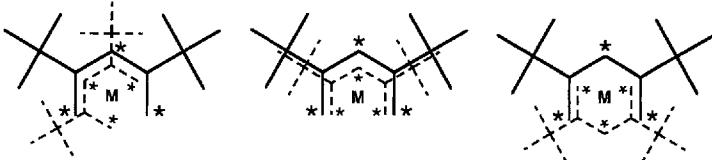


Abb. 2. Mögliche gauche-ekliptische (links), syn-ekliptische und anti-ekliptische (rechts) Konformationen des Calcocen; die formal negativ geladenen Atome sind mit Sternchen versehen. Die Titelverbindung liegt in der anti-ekliptischen Form vor.

Obwohl zweifellos wichtig, ist die Orientierung der Pentadienylliganden wahrscheinlich nicht allein auf sterische Effekte zurückzuführen. Im Calcocen [{1,3-(SiMe₃)₂C₅H₃}₂Ca · 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. Daraus 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 tBu₂C₅H₅-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 (Me₃Si)₂C₅H₅^[16] benötigt, die eine bessere Löslichkeit gewährleisten.

Experimentelles

$\text{K}[\text{iBu}_2\text{C}_5\text{H}_5]$ [6] (0.250 g, 1.16 mmol) wurde mit CaI_2 (0.170 g, 0.58 mmol) in THF (30 mL) unter Stickstoff bei -78°C vermischt. Nach 12 h Röhren bei Raumtemperatur hatte sich ein weißer Niederschlag und eine gelbe Lösung gebildet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingegengt. Der braungelbe Rückstand wurde zur Entfernung des Tetraen-Nebenproduktes (ca. 20%) zweimal mit Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet, wobei $[(\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca} \cdot \text{thf}]$ als luftempfindlicher, blaßgelber Feststoff zurückblieb (0.111 g, 41%). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{CaO}$: 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. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 20°C): $\delta = 0.11$ (s, iBu), 1.09 (s, iBu), 1.74 ($\beta\text{-H}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 3.58 ($\alpha\text{-H}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 5.3–5.7 (br). Die Substanz ist in $[\text{D}_6]\text{THF}$ nicht in ausreichendem Maße löslich, um brauchbare $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten zu erhalten. Versuche, die Verbindung zu sublimieren ($80\text{--}120^\circ\text{C}$, 10^{-6} Torr), führten zur Zersetzung. Geringe Mengen kristallinen Materials wurden aus einer gesättigten Hexanolösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten.

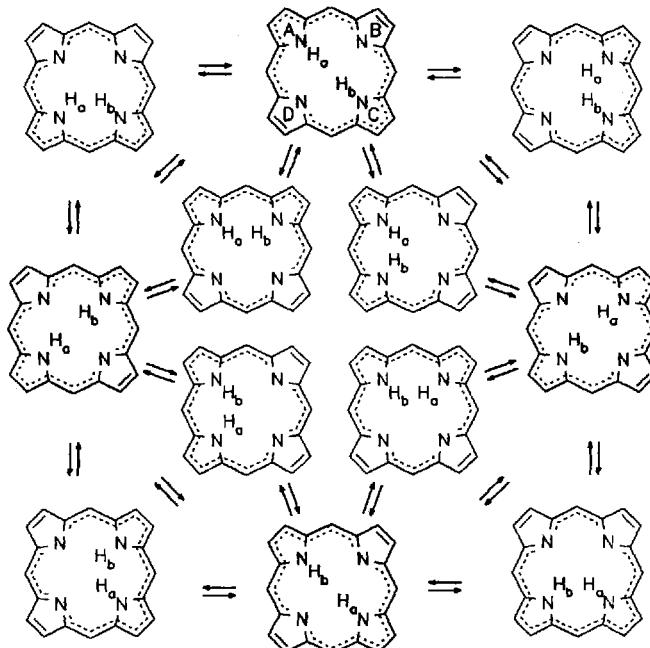
Eingegangen am 13. Mai 1994 [Z 6930]

- [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. Swopeston, 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: $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{CaO}$, $M = 470.84$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.005(5)$, $b = 22.254(8)$, $c = 14.434(6)$ Å, $\beta = 10.497(3)^\circ$, $V = 3105(4)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.007$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1048$, $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 20^\circ\text{C}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.1$ cm $^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.20 \times 0.41 \times 1.08$, 6870 beobachtete Reflexe mit $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, davon 3316 symmetriuneunabhängig, 1856 Reflexe mit $F > 2\sigma(F)$ wurden für die Verfeinerung verwendet. Es wurden keine Absorptions- oder Zerfallskorrekturen vorgenommen. Strukturlösung und -verfeinerung mit SHEXL-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 $\leq 35^\circ$ 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 ($0.28\text{--}0.24$ e Å $^{-3}$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-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. Jutzi, 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 PorH_2 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 PorH_2 nach Lit. [3c,i,j].

und wird seit langem theoretisch als Modellreaktion für Doppelprotonenübertragungen in vielatomigen Molekülen untersucht^[5]. Die Basizität von PorH_2 , die in der häufig verwendeten Bezeichnung „metallfreie Porphyrinbase“ ihren Ausdruck findet, führt bei der Protonierung durch Säuren zum stabilen Dikation PorH_4^{2+} ^[1c,d], wahrscheinlich über die monoprotonierte Zwischenstufe PorH_3^+ . 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 gelten^[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 PorH_2 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 Tautometrie 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.