

Im Verlauf des ersten Reaktionsschrittes ist für die Bildung der Bindung zwischen C3 und C8 in **9** eine transoide Verzerrung der Alkineinheiten erforderlich, so daß der c-d-Abstand verringert wird. Dieser Prozeß wurde für Acetylen bereits eingehend untersucht<sup>[9]</sup>. Wir vermuten, daß diese Verzerrung in **9** durch eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen und den  $\pi$ - sowie  $\pi^*$ -Orbitalen der Dreifachbindungen unterstützt wird. Diese Wechselwirkung erniedrigt die Aktivierungsenergie für die transanuläre Kupplung. Erste quantenchemische Rechnungen stützen diese Annahme. Das 1,4-Didehydrobutadien **14** weist bezüglich **9** einen Energiegewinn hinsichtlich der  $\sigma$ -Bindungen und aufgrund partieller Konjugation auch der  $\pi$ -Bindungen auf: Aus dem monocyclischen Diin bildet sich ein bicyclisches *trans*-Butadien mit zwei anellierten Sechsringen. Zusätzlich tritt über die zentrale  $\sigma$ -Bindung eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalzentren auf. In Tabelle 2 werden die Reaktionsenthalpien der Reaktionen **1**  $\rightarrow$  **2**, **5**  $\rightarrow$  **6** und **9**  $\rightarrow$  **14** verglichen. Die angegebenen Werte sind der Literatur<sup>[2, 5]</sup> entnommen oder entstammen eigenen AM1<sup>[10a]</sup>- und MNDO<sup>[10b]</sup>-Rechnungen<sup>[11]</sup>.

Tabelle 2. Vergleich der Reaktionsenthalpien  $\Delta_R H^\circ$  [kcal mol<sup>-1</sup>] der Reaktionen **1**  $\rightarrow$  **2**, **5**  $\rightarrow$  **6** und **9**  $\rightarrow$  **14**.  $\Delta_R H^\circ = \Delta_f H^\circ$  (Diradikal) –  $\Delta_f H^\circ$  (Alkin). Die verwendeten  $\Delta_f H^\circ$ -Werte wurden durch Triplett- bzw. Singulett-AM1/MNDO-Rechnungen ermittelt.

Reaktion	$\Delta_R H^\circ$ (AM1)	$\Delta_R H^\circ$ (MNDO)	$\Delta_R H^\circ$ (Experiment)
<b>1</b> $\rightarrow$ <b>2</b>	11	12	$13 \pm 3$ [2c]
<b>5</b> $\rightarrow$ <b>6</b>	–18	–18	$-15 \pm 3$ [5]
<b>9</b> $\rightarrow$ <b>14</b>	27	24	

Wie erwähnt, beinhalten sowohl die Bergman- als auch die Myers-Cyclisierung den elektrocyclischen Ringschluß eines konjugierten  $6\pi$ -Elektronensystems zu einem Aren-Diradikal. Mit der Bildung des 1,4-Didehydrobutadiens **14** gelang zum ersten Mal eine vergleichbare Reaktion an nicht konjugierten Diinen, wobei die Aktivierung des Diins auf homokonjugative Wechselwirkungen mit einem Elektronendonator zurückzuführen ist.

Zur Zeit führen wir weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen an diesem und ähnlichen Systemen durch, um die Grenzen sowie den Anwendungsbereich dieser Reaktion auszuloten.

Eingegangen am 22. Juli 1994 [Z 7160]

- [1] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660; T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *ibid.* **1981**, *103*, 4082; T. P. Lockhart, R. G. Bergman, *ibid.* **1981**, *103*, 4091.  
 [2] a) E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929; R. Lindh, J. Persson, *ibid.* **1994**, *116*, 4963; b) P. G. Wenthold, J. A. Paulino, R. R. Squires, *ibid.* **1991**, *113*, 7414; c) S. G. Wierschke, J. J. Nash, R. R. Squires, *ibid.* **1993**, *115*, 11958; d) A. Nicolaides, W. T. Borden, *ibid.* **1993**, *115*, 11951; e) ein revidierter Wert für  $\Delta_R H^\circ$  nach R. R. Squires, Purdue University, West Lafayette, IN, persönliche Mitteilung, vgl. Lit. [2a, c, d].  
 [3] Eine Übersicht findet man bei K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.  
 [4] A. G. Myers, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4493; A. G. Myers, P. J. Proteau, T. M. Handel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7212; A. G. Myers, P. J. Proteau, *ibid.* **1989**, *111*, 1146.  
 [5] a) A. G. Myers, P. S. Dragovich, E. Y. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9369; b) P. G. Wenthold, S. G. Wierschke, J. J. Nash, R. R. Squires, *ibid.* **1993**, *115*, 12611.  
 [6] Siehe Lit. [3] S. 1466 bzw. 1391, zit. Lit.  
 [7] Weitere Beispiele zu analogen Cyclisierungsreaktionen konjugierter  $(4n + 2)\pi$ -Elektronensysteme: a) J. Mayer, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 602; b) K. Grohmann, F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3121; c) H. A.

Saab, A. Nissen, J. Ipaktschi, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 226; d) H. W. Whitlock, Jr., J. K. Reed, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 874; e) R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2141; f) H. A. Staab, A. Nissen, J. Ipaktschi, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1182; g) K. N. Bharucha, R. M. Marsh, R. M. Minto, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3120; h) A. G. Myers, N. S. Finney, *ibid.* **1992**, *114*, 10986.

- [8] a) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 27; b) R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 735; c) R. Gleiter, D. Kratz, V. Schellmann, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2813; d) R. Gleiter, J. Ritter, H. Irngartinger, J. Lichtenthaler, *ibid.* **1991**, *32*, 2883; e) *ibid.* **1991**, *32*, 2887; f) R. Gleiter, S. Rittinger, H. Langer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 357; g) R. Gleiter, R. Merger, B. Nuber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8921.  
 [9] C. E. Dykstra, A. J. Arduengo, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6007; O. Eisenstein, G. Proctor, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2539; R. W. Strozier, P. Carmella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1340.  
 [10] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; b) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *ibid.* **1977**, *99*, 4899.  
 [11] Die auf AM1/MNDO-Rechnungen basierenden  $\Delta_R H^\circ$ -Werte für die Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2** (Programm MOLEK 9000) stimmen gut mit den Ergebnissen kürzlich veröffentlichter ab-initio-Untersuchungen überein: Lit. [2c, d].

## $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)_4[\text{W}_{18}\text{P}_2\text{O}_{62}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ein mikroporöser Festkörper aus Dawson-Anionen und Hexamethyldiamin\*\*

Markus Hölscher, Ulli Englert, Bodo Zibrowius und Wolfgang F. Hölderich\*

Die Herstellung von Feststoffen mit definierten Hohlräumen steht momentan im Mittelpunkt vieler Forschungsvorhaben. Dabei richtet sich das Augenmerk derzeit vor allem auf die Herstellung von mikroporösen Materialien, die Übergangsmetallatome enthalten. Die Metalle könnten beispielsweise als aktive Zentren für Oxidationsreaktionen dienen und in Verbindung mit der definierten Porenstruktur des Trägers formselektive Umsetzungen bewirken, wie das von Zeolithen bekannt ist<sup>[1, 2]</sup>.

Aus diesem Grund wurde die isomorphe Substitution von Silicium in Zeolithen durch andere Elemente intensiv erforscht. So konnten Taramasso et al. 1983 erstmals von titanhaltigen ZSM-5-Zeolithen berichten, die eine katalytische Aktivität in Oxidationsreaktionen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigten<sup>[3]</sup>. Im Falle der mit den Zeolithen verwandten mikroporösen Alumophosphate, in denen alternierende  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{PO}_4$ -Tetraeder ein dreimensionales Netzwerk bilden, kann sowohl Phosphor durch Silicium als auch Aluminium durch viele Metalle isomorph substituiert werden<sup>[4]</sup>.

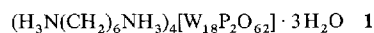
Ein anderer Weg wurde mit der Herstellung dreidimensionaler mikroporöser Strukturen beschritten, deren Gerüste aus Phosphor-, Sauerstoff- und Übergangsmetallatomen bestehen. Hier wurden keine isomorphen Substitutionen an bekannten Zeolith- oder  $\text{AlPO}_4$ -Phasen durchgeführt, sondern grund-

[\*] Prof. W. F. Hölderich, Dipl.-Chem. M. Hölscher, Dr. B. Zibrowius  
 Institut für Brennstoffchemie und physikalisch-chemische Verfahrenstechnik  
 der Technischen Hochschule  
 Worringer Weg 1, D-52074 Aachen  
 Telefax: Int. + 241/873238  
 Dr. U. Englert  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Land Nordrhein-Westfalen gefördert. Wir danken Herrn F. D. Scherberich und Herrn Dr. J. Glinemann vom Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule Aachen für die Durchführung der Röntgenpulverdiffraktometrie sowie für viele wertvolle Hinweise bei der Strukturklärung.

sätzlich neue Strukturen und Stoffklassen entwickelt. So berichteten Haushalter et al. über mikroporöse Molybdänphosphate<sup>[5]</sup> und Zubieta, Haushalter et al. über die Herstellung eines Vanadiumphosphats mit elliptischen Hohlräumen<sup>[6]</sup>. Ein mikroporöses Cobaltphosphat konnte unlängst von Thomas et al. synthetisiert werden<sup>[7]</sup>.

Die gut untersuchten Heteropolyoxometallate von Molybdän und Wolfram werden technisch als Katalysatoren eingesetzt<sup>[8, 9]</sup>, daher könnte es sich als interessant erweisen, solche Verbindungen so herzustellen, daß sie Teil eines mikroporösen Festkörpers sind. Diese neuartige Variante hatten wir uns zum Ziel gesetzt. Klassische Beispiele für Heteropolyoxometallate sind die Keggin-Ionen  $M_{12}XO_{40}^-$  und die Dawson-Ionen  $M_{18}X_2O_{62}^-$  ( $X = P, Si, As, Ge$ ;  $M = Mo, W$ ;  $n = 3, 4$ ,  $m = 6$ ). Unseres Wissens sind Heteropolyoxometallate zwar mit den unterschiedlichsten Kationen kristallisiert worden, aber keine der bekannten Strukturen zeigte definierte Mikroporen in der Größe, die für eine formselektive Katalyse geeignet wäre<sup>[10]</sup>. Im Zuge unserer Untersuchungen zur Herstellung solcher Materialien haben wir erstmals einen derartigen Festkörper erhalten. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von **1**, einem reduzierten Dawson-Anion, das Bestandteil eines mikroporösen Feststoffs ist.



Die Hydrothermalreaktion von Wolfram, Wolframoxid, Hexamethyldiamin, Phosphorsäure und Wasser lieferte dunkelblaue Kristalle von **1** in ca. 90 % Ausbeute<sup>[11]</sup>. Eine Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>[12]</sup> zeigte das Vorhandensein von isolierten Dawson-Ionen, die von Hexamethyldiamin so umgeben sind, daß die protonierten Aminogruppen eines Moleküls jeweils zwei Dawson-Einheiten miteinander verbinden. Insgesamt befinden sich acht Alkylammoniumgruppen in der Nähe eines Anions (Abb. 1). Entlang der kristallographischen *c*-Achse öffnen sich auf diese Weise Hohlräume, deren kürzeste O-O-Abstände 7.6 und 8.4 Å betragen (Durchmesser des Hohlraums von Atomkern zu Atomkern). Blickt man entlang der kristallographischen *b*-Achse, so ist der schichtartige Aufbau von **1** zu erkennen (Abb. 2). Die Polyanionen bilden parallele und in Richtung der *a*-Achse verlaufende Zickzackketten, in denen je-

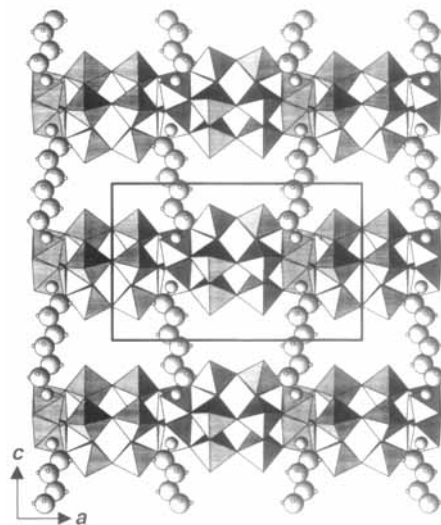


Abb. 2. Ausschnitt aus der Struktur von **1** entlang der kristallographischen *b*-Achse. Man erkennt die Zickzackketten der Polyanionen, die parallel zur *a*-Achse verlaufen. In *c*-Richtung wirken die  $H_3N(CH_2)_6NH_3$ -Ionen als Abstandhalter (C-Atome große Kugeln, H-Atome kleine Kugeln, N-Atome ohne Wasserstoff, Atomradien willkürlich).

des übernächste Anion auf gleicher Höhe liegt. Zwischen den Schichten wirken die Hexamethyldiamin-Moleküle als Spacer, deren Anordnung ebenfalls zu Kanälen führt. Diese sind in der Projektion mit kürzesten O-O-Abständen von 3.6 Å und C-C-Abständen von 9.1 Å zu klein für organische Verbindungen, sie enthalten jedoch Wassermoleküle, deren Sauerstoffatome in der Strukturanalyse lokalisiert werden konnten. Das gilt ebenso für die Öffnungen in *a*-Richtung, die Abmessungen von ca.  $3.6 \times 8.7$  Å haben. Das Dawson-Ion ist ein aus kanten- und eckenverknüpften Oktaedern aufgebautes Polyanion, das zwei Phosphoratome einschließt. In **1** ist das  $\alpha$ -Isomer kristallisiert<sup>[17]</sup>. Es wurden M-O-Abstände von 1.69–1.71 Å zu terminalen Sauerstoffatomen, Abständen von 1.91–2.08 Å zu  $\mu_2$ -verbrückenden und von 2.34–2.38 Å zu  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatomen ermittelt. Für die P-O-Abstände wurden Werte zwischen 1.54 und 1.59 Å gemessen. Die von uns bestimmte Struktur des Anions von **1** stimmt mit den von Dawson<sup>[18]</sup> und von d'Amour<sup>[19]</sup> ermittelten Strukturen für Dawson-Anionen gut überein. Die Bindung zwischen dem Anion und dem organischen Dikation in **1** besteht aus Wasserstoffbrückenbindungen, und die Gruppierung von acht N-Atomen um das Anion herum legt den Schluß nahe, daß es sich um den zweifach reduzierten  $[W_{18}P_2O_{62}]^{8-}$ -Baustein handelt. Zur Klärung der Frage, ob diese Ionenladung korrekt ist, wird derzeit versucht, cyclovoltammetrische Messungen durchzuführen. Bindungswertsummenberechnungen<sup>[20]</sup> lassen nicht auf das Vorliegen weiterer Protonierungen schließen. Sowohl das FT-IR-Spektrum<sup>[21]</sup> als auch die  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -MAS-NMR-Spektren<sup>[22]</sup> entsprechen den Erwartungen<sup>[23]</sup>. Der Vergleich des experimentellen und simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms zeigte, daß **1** einphasig kristallisiert ist. Die DSC/TG-Analyse unter Luft zeigte, daß die Verbindung ab ca. 200 °C die Kristallinität verliert und röntgenamorph wird. Dabei zersetzt sich im Temperaturintervall von 200–500 °C einerseits die organische Komponente, was sich durch einen Gewichtsverlust von 11 % bemerkbar macht (berechnet für Hexamethyldiamin und Kristallwasser: 10.7 %), andererseits wird das Anion oxidiert, was sich durch ein Aufhellen der Farbe von dunkelblau nach gelb-grün zeigt. Um zu untersuchen, ob das Mikroporenvolumen auch zugänglich ist, wurde versucht, Adsorptionsiso-

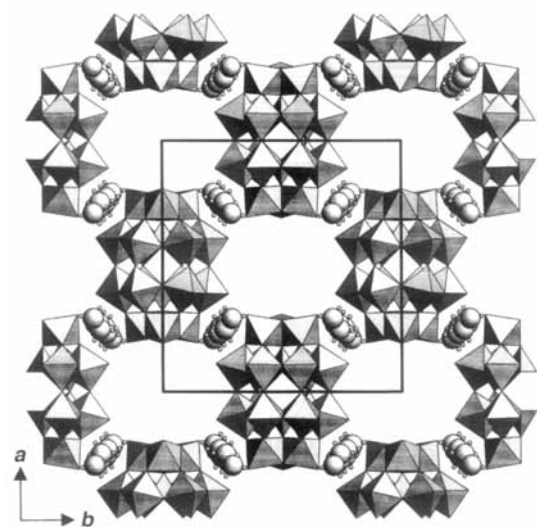


Abb. 1. Ansicht der Kristallstruktur von **1** entlang der kristallographischen *c*-Achse. Durch die Anordnung der Anionen (Polyederdarstellung) und Kationen (Atomradien willkürlich) öffnen sich rechteckige Kanäle.

thermen sowohl mit Stickstoff als auch mit Wasser als Adsorptiv aufzunehmen. Dazu wurden gemörstete Proben bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C und einem Vakuum von  $10^{-5}$  Torr 12 Stunden lang entgast und anschließend vermessen. Unter den von uns gewählten Bedingungen wurden keine merklichen Mengen Stickstoff oder Wasser von den Proben adsorbiert. Diesen Befund können wir momentan nicht erklären.

Derzeit wird untersucht, ob der organische Spacer hauptsächlich die Struktur der ganzen Verbindung bestimmt oder ob sich durch Variation des Diamins auch andere Polyoxo-Anionen in mikroporöser Umgebung herstellen lassen. Weiterhin sind Versuche zur Katalyse von Oxidationsreaktionen in Bearbeitung. Wir glauben, durch den überraschend einfachen präparativen Zugang zu **1** einen Weg zu einer Reihe interessanter neuer Verbindungen gefunden zu haben.

Eingegangen am 29. Juli 1994 [Z 7187]

- [1] W. F. Hölderich, H. van Bekkum in *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Stud. Surf. Sci. Catal. **1991**, 58, 631–727).
- [2] S. M. Csicsery, *Zeolites* **1984**, 4, 202–213.
- [3] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari (Snamprogetti S.p.A., Mailand, Italien), US-A 4410 501, **1983**.
- [4] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson in *New Developments in Zeolite Science and Technology* (Proc. Int. Conf. Zeolites 7th. Tokyo **1986**, 103–112).
- [5] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 31–48.
- [6] V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 601–603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 610.
- [7] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 667–668; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 639–640.
- [8] M. Misono in *New Frontiers in Catalysis* (Proc. Int. Congr. Catal. 10th Part A **1992**, 69).
- [9] W. F. Hölderich in *New Frontiers in Catalysis* (Proc. Int. Congr. Catal. 10th Part A **1992**, 127).
- [10] M. T. Pope in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 1023–1058.
- [11] In einem mit einem Teflonbecher (250 mL Volumen) versehenen Autoklaven wurden  $\text{WO}_3$ , W, Hexamethyldiamin (50% in  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Molverhältnis 8:1:27:42:4400 vier Tage lang auf 200 °C erhitzt (Füllvolumen ca. 45%). Nach dem Filtrieren verblieben quaderförmige dunkelblaue Kristalle von **1**, die mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Die Ausbeute bezogen auf W lag zwischen 85 und 95%.
- [12] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung (0.5609 Å), Graphitmonochromator, empirische Absorptionskorrektur (PSI [13]), Intensitätsdaten mit  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan bei 291 K gesammelt. Dunkelblaues Parallelepiped  $0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm, orthorhombische Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59),  $a = 19.839(5)$ ,  $b = 18.682(4)$ ,  $c = 12.605(4)$  Å,  $V = 4671(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 3.476$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{AgK}\alpha) = 121.69$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 4320$ ; 8324 Reflexe mit  $2 < \theta < 24^\circ$ , 3652 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $I > 3 \sigma(I)$  in Strukturlösung [14] einbezogen, Verfeinerung [15] für 255 Parameter; Molekülsymmetrie des Heteropolywolframat(8-) - Ions *mm2*; außer dem Sauerstoffatom eines fehlgeordneten Wassermoleküls wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Extinktionskoeffizient [16] verfeinert zu  $2.6 \times 10^{-7}$ ,  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.053$ ,  $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_o)$ ; H-Atome unverfeinert in Strukturfaktorrechnung. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401200 angefordert werden.
- [13] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 351–359.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1986**.
- [15] B. A. Frenz, The Enraf-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Universität Delft, SDP-PLUS, Version 1.1 (**1984**) und VAXSDP, Version 2.2 (**1985**).
- [16] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 1139–1144.
- [17] R. Contant, R. Thouvenot, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 41–50.
- [18] B. Dawson, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 113–126.
- [19] H. d'Amour, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 729–740.
- [20] N. E. Breese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192–197.

- [21] IR (KBr-Preßling, charakteristische Banden):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3449$  (m,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ), 3130 (m,  $\nu(\text{NH}_3^+)$ ), 2930, 2860 (m,  $\nu(\text{CH}_2)$ ), 1080 (m,  $\nu(\text{PO}_4)$ ), 943, 912, 819 (vs,  $\nu(\text{W}-\text{O})$ ).
- [22] Die <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektren wurden an einem MSL300- bzw. MSL500-Spektrometer bei einer Resonanzfrequenz von 75.5 MHz bzw. 202.5 MHz unter Protonenentkopplung aufgenommen. Für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurde das Kreuzpolarisationsverfahren bei einer Kontaktzeit von 1 ms verwendet. Die im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum beobachteten Signale bei  $\delta = 27.8$  und  $41.8$  ( $\pm 0.1$  ppm) können protoniertem Hexamethyldiamin zugeordnet werden. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum werden drei Signale bei  $\delta = -1.2$ ,  $-7.2$  und  $-13.0$  ( $\pm 0.2$  ppm) sowie eine Schulter bei  $\delta = -14.2$  beobachtet. Das intensitätsstärkste Signal ( $\geq 70\%$  der Gesamtintensität) bei  $\delta = -13.0$  kann eindeutig den Phosphorkernen im Dawson-Anion  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  zugeordnet werden. Das Signal bei  $\delta = -1.2$  wird durch überschüssige Phosphorsäure und/oder einem Addukt aus Phosphorsäure und Hexamethyldiamin hervorgerufen.
- [23] R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2916–2921.

## Sterisch gespannte Porphyrine – Einfluß der Kernprotonierung und der peripheren Substituenten auf die Konformation bei tetra-meso-, octa- $\beta$ - und dodecasubstituierten Porphyrin-Dikationen\*\*

Mathias O. Senge\*, Timothy P. Forsyth, Liem T. Nguyen und Kevin M. Smith

Die Untersuchung nichtplanarer Porphyrine findet gegenwärtig starke Beachtung, da unterschiedliche Makrocycliskonformationen möglicherweise eine Rolle in biologischen Prozessen wie Atmung, Elektronentransfer, Photosynthese und Enzymkatalyse spielen<sup>[1a]</sup>. Die Synthese von Porphyrinen mit großen und sterisch anspruchsvollen Substituenten an der Porphyrinperipherie lieferte hierbei erfolgreich Tetrapyrrole mit signifikant nichtplanaren Ringsystemen<sup>[1, 2]</sup>. Diese Verbindungen zeichneten sich meist durch eine sterische Überladung der Porphyrinperipherie, z.B. durch Dodecasubstitution der meso-Kohlenstoff- und  $\beta$ -Pyrrolpositionen, aus. Auch Substitutionen im Zentrum des Porphyrins – durch Protonierung der beiden wasserstofffreien Pyrrolstickstoffatome (unter Bildung von Porphyrin-Dikationen)<sup>[3]</sup> oder durch Herstellung von *N*-Alkyl- oder *N*-Arylporphyrinen<sup>[4]</sup> – führen aufgrund der sterischen Überfüllung zu stark verbogenen Makrocyclen. Unser Interesse galt nun der Frage, wie sehr die Verbiegung in dodecasubstituierten Porphyrinringen durch eine Kombination beider Strategien, d.h. durch Substitution im Zentrum und an der Peripherie, gesteigert werden kann. Aus spektroskopischen Untersuchungen war uns bereits bekannt, daß Verbindungen mit dem 22,24-Dihydrododecaphenylporphyrin-Dikation in Lösung nicht planar sind<sup>[2b]</sup>; genaue Strukturuntersuchungen fehlten jedoch bisher. Auch standen nur wenige Kristallstrukturanalysen von tetra-meso- oder octa- $\beta$ -substituierten Porphyrin-Dikationen für einen Vergleich mit denen von dodecasubstituierten Porphyrinen zur Verfügung. So weist  $[\text{H}_4\text{tpp}]^{2+}$  ( $\text{H}_2\text{tpp}$  = Tetraphenylporphyrin; Schema 1) eine nichtplanare Sattelkonformation mit Winkeln zwischen den Pyrrolringebenen und der mittleren

\* Dr. M. O. Senge<sup>[1, 2]</sup>, T. P. Forsyth, L. T. Nguyen, Prof. Dr. K. M. Smith  
Department of Chemistry, University of California  
Davis, CA 95616 (USA)

[<sup>†</sup>] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Freien Universität (WE 02)  
Takustraße 3, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/8384248

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der National Science Foundation (CHE-93-05577) unterstützt.