

thermen sowohl mit Stickstoff als auch mit Wasser als Adsorptiv aufzunehmen. Dazu wurden gemörsernte 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'Keeffe, *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\*\*

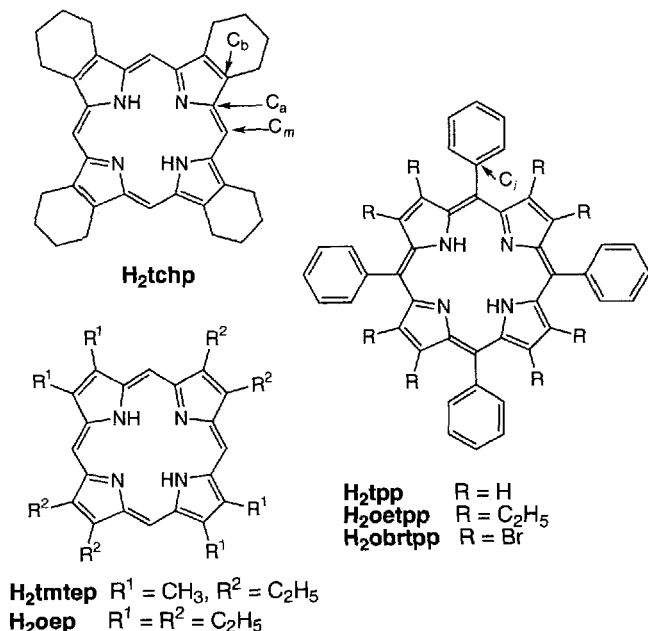
Mathias O. Senge\*, Timothy P. Forsyth, Liem T. Nguyen und Kevin M. Smith

Die Untersuchung nichtplanarer Porphyrine findet gegenwärtig starke Beachtung, da unterschiedliche Makrocycluskonformationen 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.



Schema 1. Strukturen der untersuchten Porphyrine.

Porphyrinringebene von 33° und Auslenkungen der  $\beta$ -Pyrrol-Atome aus dieser Ebene von 0.9–1.16 Å auf<sup>[3a]</sup>. Im Unterschied dazu ist das Porphyringerüst in [H<sub>4</sub>oep][RhCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>oep = Octaethylporphyrin) planar<sup>[3b]</sup>.

Die Verbindung [H<sub>4</sub>tchp][CF<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub> · 2CF<sub>3</sub>COOH · 2H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>tchp = Tetracyclohexa[*b,g,l,q*]porphyrin) weist überraschend einen fast planaren Makrocyclus auf (Abb. 1)<sup>[5, 6a]</sup>. Zwei

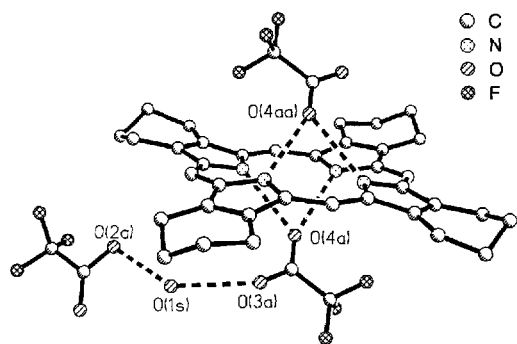


Abb. 1. Molekülstruktur von [H<sub>4</sub>tchp][CF<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub> · 2CF<sub>3</sub>COOH · 2H<sub>2</sub>O im Kristall. Die assoziierte Lösungsmittelkette ist nur für eine Porphyrinseite gezeigt. Gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Ausgewählte Abstände [Å]: N(21)-O(4a) 2.727, N(22)-O(4a) 2.760, O(3a)-O(1s) 2.778, O(1s)-O(2a) 2.510.

Trifluoracetat(TFA)-Ionen sind als einzähnige Liganden über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Pyrrolwasserstoffatomen so koordiniert, daß das Carboxysauerstoffatom jeweils mit zwei benachbarten NH-Einheiten auf einer Porphyrinseite wechselwirkt. Dabei kommt es zu der Besonderheit, daß die benachbarten Pyrroleinheiten paarweise über oder unter die Ringebene ausgelenkt sind. Auf der Grundlage früherer Strukturdaten wurde die abwechselnde Auslenkung der NH-Einheiten nach oben und unten für alle Porphyrin-Dikationen angenommen. In einer solchen Orientierung wären die sterischen Wechselwirkungen zwischen den vier N-gebundenen Wasserstoffatomen minimiert<sup>[3, 7]</sup>. Die 24 Makrocyclusatome sind durchschnittlich

0.129 Å von der mittleren Porphyrinringebene entfernt. Diese Auslenkung entspricht denen bei einigen sterisch ungespannten, freien Porphyrinbasen<sup>[8]</sup>.

In der Verbindung [H<sub>4</sub>tmtp][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>OH (H<sub>2</sub>tmtp = Tetraethyltetramethylporphyrin)<sup>[6b, 9]</sup> sind die 24 Makrocyclusatome durchschnittlich 0.173 Å und die C<sub>b</sub>-Atome 0.37 Å von der mittleren Porphyrinringebene entfernt. Dies ist ein relativ moderater Grad an Verbiegung. Demgegenüber liegt [H<sub>4</sub>oep][CF<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub> · 2CF<sub>3</sub>COOH (Abb. 2)<sup>[6c]</sup> in einer ausge-

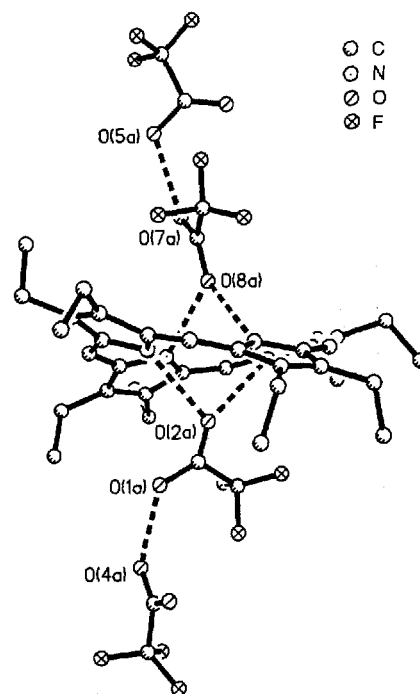


Abb. 2. Molekülstruktur von [H<sub>4</sub>oep][CF<sub>3</sub>COO]<sub>2</sub> · 2CF<sub>3</sub>COOH im Kristall. Gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Ausgewählte Abstände [Å]: N(21)-O(8a) 2.871, N(23)-O(8a) 2.802, N(22)-O(2a) 2.798, N(24)-O(2a) 2.862, O(1a)-O(4a) 2.501, O(5a)-O(7a) 2.523.

prägten Sattelkonformation vor: Die 24 Makrocyclusatome sind durchschnittlich 0.333 Å und die C<sub>b</sub>-Atome 0.72 Å von der mittleren Porphyrinringebene entfernt; dieser Abstand ist etwa 30 % kleiner als der entsprechende in [H<sub>4</sub>tpp]<sup>2+</sup><sup>[3b]</sup>. Auf jeder Porphyrinseite ist ein TFA-Ion als einzähniger Ligand durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Carboxysauerstoffatom und zwei gegenüberliegenden NH-Protonen koordiniert. Die Pyrrolringe sind um 30.7° gegeneinander gekippt, der entsprechende Winkel in [H<sub>4</sub>tchp]<sup>2+</sup> beträgt 17.0°. Die Porphyrinringe von octa- $\beta$ -alkylsubstituierten Porphyrin-Dikationen sind also in Abhängigkeit von der Geometrie der zentralen NH-Einheiten unterschiedlich stark verbogen, während alle bisher untersuchten Tetra-*meso*-arylporphyrin-Dikationen in einander ähnlichen nichtplanaren Sattelkonformationen mit C<sub>b</sub>-Auslenkungen von 1–1.2 Å vorliegen<sup>[10]</sup>.

[H<sub>4</sub>oetpp][CH<sub>3</sub>COO]<sub>3/2</sub>[CF<sub>3</sub>COO]<sub>1/2</sub> · 4CH<sub>3</sub>COOH · H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>oetpp = Octaethyltetraphenylporphyrin) ist ein Beispiel für ein dodecasubstituiertes Porphyrin-Dikation, das sowohl die Strukturcharakteristika von oep und tpp als auch eine Substitution im Porphyrinzentrum aufweist (Abb. 3)<sup>[6d]</sup>. Der Makrocyclus des Dikations ist stark verzerrt, wobei die C<sub>b</sub>-Atome durchschnittlich 1.357 Å von der mittleren Porphyrinringebene entfernt sind (0.612 Å für alle Makrocyclusatome). Die Pyrrolringe sind um 39.2° aus der Makrocyclusebene und 53.1° gegen-

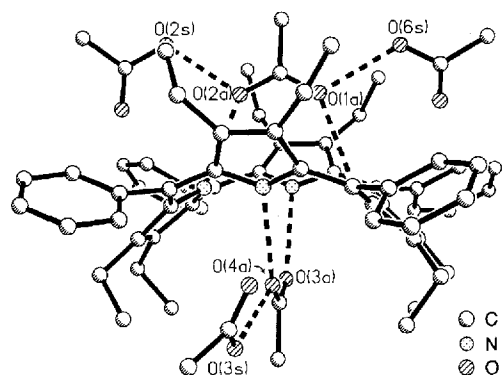


Abb. 3. Struktur von  $[H_4oetpp][CH_3COO]_{3/2}[CF_3COO]_{1/2} \cdot 2 CH_3COOH \cdot H_2O$  im Kristall. Die Unterschub-TFA-Komponente, die wahrscheinlich auf eine Verunreinigung aus vorhergegangenen Kristallisationen zurückzuführen ist, ist nicht gezeigt. Gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Ausgewählte Abstände [Å]: N(21)-O(1a) 2.744, N(23)-O(2a) 2.759, N(22)-O(4a) 2.781, N(24)-O(3a) 2.758, O(4a)-O(3s) 2.596, O(1a)-O(6s) 2.592, O(2a)-O(2s) 2.559. Die Verbindung enthält zusätzlich noch ein Essigsäure- und ein Wassermolekül (nicht gezeigt), die miteinander durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind: O(8')-O(9s) 2.288 Å.

einander gedreht. Auf jeder Porphyrinseite wechselwirkt ein Acetat-Ion zweizählig mit zwei gegenüberliegenden NH-Protonen. Aus ersten Untersuchungen von anderen oetpp-Dikationen folgt, daß der Anionentyp und die Geometrie der Wasserstoffbrückenbindungen zu den NH-Protonen keinen wesentlichen Einfluß auf die Konformation der Porphyrin-Dikationen haben<sup>[10]</sup>.

Dodecasubstituierte freie Basen und Metalloporphyrine weisen Konformationen auf, die so stark wie oder stärker als die von tpp-Dikationen verbogen sind. Daher könnte man erwarten, daß in den entsprechenden Dikationen keine weitere Verbiegung notwendig ist, um die vier Pyrrolwasserstoffatome unterzubringen. Der Porphyrinring in  $[H_4oetpp]^{2+}$  ist jedoch etwa 30 % stärker verzerrt als der in  $H_2oetpp$ <sup>[11, 12]</sup>. Möglicherweise werden Porphyrine, die aufgrund sterischer Spannung an der Peripherie bereits verbogen sind, bei Protonierung leichter weiter verzerrt als „normale“, planare Porphyrine. Eine besondere Eigenschaft der *meso*-Arylporphyrin-Dikationen ist das Ausmaß, in dem die *meso*-Arylgruppen in die Porphyrinringebene gedreht sind (z. B. 21° in  $[H_4tpp]^{2+}$ <sup>[13a, 10]</sup>). Dies wurde als Ursache für die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden von tpp-Dikationen gegenüber denen von oep-Dikationen interpretiert, indem eine stärkere Resonanzwechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Elektronensystem des Porphyrinrings und denen der *meso*-Arylgruppen auftritt<sup>[13a, 13]</sup>. Die Untersuchung der Dikationen mit *meso*-Arylgruppen<sup>[10]</sup> gab jedoch keinen Hinweis auf eine Verkürzung der  $C_m-C_f$ -Bindungen im Vergleich zu denen im planaren  $H_2tpp$ <sup>[18c]</sup>. Daher können die spektroskopischen Unterschiede zwischen den tpp- und den oep-Dikationen nur auf den elektronischen Effekten der Substituenten und/oder auf den Makrocycluskonformationen beruhen. Interessanterweise ist der Kippwinkel zwischen Phenylring- und Porphyrinringebene in  $[H_4oetpp]^{2+}$  (39.2°) größer als der in  $[H_4tpp]^{2+}$ , das weniger stark verbogen ist. In Verbindungen wie  $[Cu(oetpp)]$  beträgt der entsprechende Kippwinkel ca. 46°<sup>[12e]</sup>. Der *meso*-Arylkippwinkel und die Nichtplanarität des Porphyrinrings sind nach den vorliegenden Daten somit nicht linear korreliert. Im allgemeinen gilt jedoch, daß in stark von der Planarität abweichenden Porphyrinen die Arylringe eher coplanar angeordnet sind und dies durch Kernprotonierung noch signifikant gesteigert werden kann.

Die am stärksten von der Planarität abweichende Porphyrinkonformation, die bisher festgestellt wurde, liegt im  $[H_4obrtp][CF_3COO]_2 \cdot 0.5 CHCl_3$  vor ( $H_2obrtp$  = Octabromtetraphenylporphyrin; Abb. 4)<sup>[16e]</sup>. Im Großen und Ganzen ähnelt die Struktur der von  $[H_4oetpp]^{2+}$ : Zwei TFA-Ionen

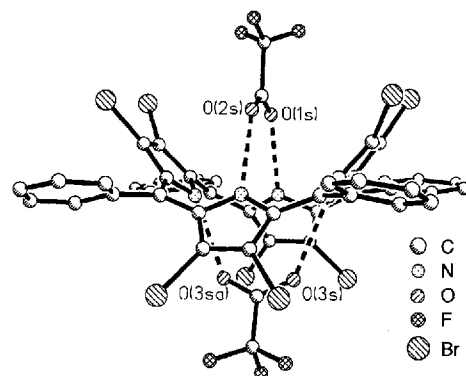


Abb. 4. Molekülstruktur von  $[H_4obrtp][CF_3COO]_2 \cdot 0.5 CHCl_3$  im Kristall. Gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Ausgewählte Abstände [Å]: N(21)-O(2s) 2.744, N(23)-O(1s) 2.648, N(22)-O(3s) 2.685, N(22')-O(3s') 2.658. Die Verbindung enthält zwei Chloroformmoleküle (nicht gezeigt) pro Elementarzelle.

sind als zweizählige Liganden jeweils über gegenüberliegende NH-Wasserstoffatome koordiniert. Die durchschnittliche Abweichung der 24 Makrocyclusatome von der mittleren Ebene beträgt 0.689 Å und die der  $C_b$ -Atome 1.521 Å. Die Verbindung ist damit etwa 63 % stärker verbogen als die entsprechende freie Base des Octabromtetramesitylporphyrins<sup>[2e]</sup>. Die Zunahme der Ringverzerrung durch Protonierung von  $H_2obrtp$  ist damit noch größer als die, die beim Übergang von  $H_2oetpp$  nach  $[H_4oetpp]^{2+}$  bestimmt wurde. Das extreme Ausmaß der Verbiegung spiegelt sich auch in den Winkeln zwischen den Pyrrolringen von 62.1° und dem zwischen den Pyrrolringen und der Porphyrinringebene von 46.3° wider. Sehr überraschend ist die starke Drehung der Phenylringe in die Porphyrinringebene. Der kleinste Phenylkipwinkel beträgt 8.8° (Durchschnittswert 10.9°), womit die Arylringe und die Porphyrinringebene fast coplanar sind. Allerdings führt die Coplanarität nicht zu einer  $C_m-C_f$ -Bindungsverkürzung. Daher kann angenommen werden, daß die Drehung der Phenylringe in nichtplanaren Porphyrinen die spektroskopischen Eigenschaften nicht signifikant beeinflußt. Unter Vernachlässigung elektronischer Effekte unterschiedlicher Substituenten oder Gegenionen, müssen die bathochromen Verschiebungen der Absorptionsbanden allein als Folge der stärkeren Verbiegung der Makrocyclen angesehen werden.

Auch zwischen der Verbiegung des Makrocyclen und anderen geometrischen Parametern bestehen Zusammenhänge: Während sich die meisten Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu denen bei planaren Porphyrinen nicht ändern, führt die stärkere Verbiegung zu einer Verkleinerung der  $N-C_a-C_m$ - und der  $C_a-C_m-C_a$ -Winkel sowie zu einer Zunahme der  $C_m-C_a-C_b$ - und der  $C_a-C_m-C_f$ -Winkel. Diese Korrelationen hängen nicht davon ab, wie die Verbiegung herbeigeführt wird, denn sie treten sowohl bei octa- $\beta$ -substituierten Porphyrin-Dikationen, deren Struktur maßgeblich von der sterischen Spannung im Zentrum des Porphyrins bestimmt werden, als auch bei Porphyrinen, die sterische Spannung nur an der Porphyrinperipherie aufweisen<sup>[2b, d, g-f, 11]</sup>, sowie bei dodecasubstituierten Porphyrin-Dikationen, in denen eine sterische Spannung im Zentrum und an

der Peripherie vorliegt, gleichermaßen auf. Da alle hier beschriebenen nichtplanaren Porphyrine den gleichen sattelförmigen Verbiegungstyp aufweisen, müssen die beschriebenen Trends ausschließlich auf die Makrocyclenverzerrung und nicht auf einen lokalen Effekt einzelner Substituenten zurückzuführen sein, unabhängig davon, ob es sich dabei um Wasserstoffatome im Zentrum oder sterisch anspruchsvolle Substituenten an der Peripherie handelt.

Die Strukturen der bisher untersuchten dodecasubstituierten Porphyrin-Dikationen sind – anders als bei einigen oep-Derivaten – stärker verbogen als die der entsprechenden freien Basen. Sterisch gespannte Porphyrine, die  $\beta$ -Alkyl- und *meso*-Arylsbstituenten tragen, verhalten sich also bei Protonierung konformativ wie die sterisch ungespannten Tetraphenylporphyrine und nicht wie Octaalkylporphyrine. Eine genaue Bestimmung der Position der NH-Wasserstoffatome und ihres Einflusses auf die Konformation, besonders bei den Octaethylporphyrinen, sollte durch Neutronenbeugungsexperimente möglich sein.

Eingegangen am 16. Juni 1994 [Z 7040]

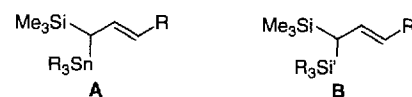
- [1] a) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566; b) M. O. Senge, *J. Photochem. Photobiol. B* **1992**, *16*, 3.
- [2] a) K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851; b) C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *ibid.* **1992**, *114*, 9859; c) D. Mandon, P. Ochsenbein, J. Fischer, R. Weiss, K. Jayaraj, R. N. Austin, A. Gold, P. S. White, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2044; d) M. O. Senge, C. J. Medforth, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, K. M. Smith, *ibid.* **1993**, *32*, 1716; e) L. D. Sparks, C. J. Medforth, M.-S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581; f) K. M. Barkigia, M. W. Renner, L. R. Furenlid, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *ibid.* **1993**, *115*, 3627; g) M. O. Senge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3539.
- [3] a) A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2735; b) E. Cctinkaya, A. W. Johnson, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1236.
- [4] D. K. Lavallec, *The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [5] Porphyrin-Dikationen können einfach durch Protonierung der entsprechenden freien Porphyrinbasen [2] mit verdünnter Säure in Lösung erhalten werden. Alle Verbindungen gaben zufriedenstellende Elementaranalysen.
- [6] Daten der Kristallstrukturen: a)  $[H_4tchp][CF_3COO]_2 \cdot 2CF_3COOH \cdot 2H_2O$ :  $[C_{36}H_{40}N_4][C_2F_3O_2]_2 \cdot 2CF_3COOH \cdot 2H_2O$ , rote Plättchen aus  $CHCl_3/CH_3OH + 1\%$  Trifluoressigsäure, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.482(2)$ ,  $b = 10.877(2)$ ,  $c = 12.718(2)$  Å,  $\alpha = 83.64(2)$ ,  $\beta = 79.61(2)$ ,  $\gamma = 78.43(2)^\circ$ ,  $V = 1127.2(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , 2526 beobachtete Reflexe mit  $F > 4.0\sigma(F)$ ,  $\mu = 0.783$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.067$ . – b)  $[H_4tmtp][ClO_4]_2 \cdot CH_3OH$ :  $[C_{32}H_{44}N_4][ClO_4]_2 \cdot CH_3OH$ , rote Plättchen aus  $CH_2Cl_2/CH_3OH + 3\%$   $HClO_4$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.377(4)$ ,  $b = 11.538(4)$ ,  $c = 16.406(7)$  Å,  $\alpha = 73.96(3)$ ,  $\beta = 87.56(3)$ ,  $\gamma = 80.97(3)^\circ$ ,  $V = 1684.8(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , 3149 beobachtete Reflexe mit  $F > 3.0\sigma(F)$ ,  $\mu = 2.244$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.093$ ,  $R_w = 0.103$ ; Fehlordnung in einem Perchlorat-Ion. – c)  $[H_4oep][CF_3COO]_2 \cdot 2CF_3COOH$ :  $[C_{36}H_{40}N_4][C_2F_3O_2]_2 \cdot 2CF_3COOH$ , violette, blockförmige Kristalle aus  $CH_2Cl_2/CH_3OH + 1\%$  Trifluoressigsäure, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.647(4)$ ,  $b = 12.167(5)$ ,  $c = 17.954(7)$  Å,  $\alpha = 82.39(3)$ ,  $\beta = 72.61(3)$ ,  $\gamma = 89.27(3)^\circ$ ,  $V = 2405.6(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , 4700 beobachtete Reflexe mit  $F > 4.0\sigma(F)$ ,  $\mu = 1.088$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.114$ ,  $R_w = 0.122$ ; alle TFA-Ionen stark fehlgeordnet. – d)  $[H_4oetpp][CH_3COO]_2[CF_3COO]_{1/2} \cdot 4CH_3COOH \cdot H_2O$ :  $[C_{60}H_{54}N_4][C_2H_3O_2]_{3/2}[C_2F_3O_2]_{1/2} \cdot 4CH_3COOH \cdot H_2O$ , grüne, blockförmige Kristalle aus  $CH_2Cl_2/CH_3OH + 5\%$  Essigsäure, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 13.219(6)$ ,  $b = 13.667(5)$ ,  $c = 20.144(4)$  Å,  $\alpha = 91.29(2)$ ,  $\beta = 98.61(3)$ ,  $\gamma = 108.11(3)^\circ$ ,  $V = 3411(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , 6768 beobachtete Reflexe mit  $F > 4.0\sigma(F)$ ,  $\mu = 0.699$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.081$ ,  $R_w = 0.086$ ; ein Essigsäurerest fehlgeordnet. – e)  $[H_4obrtpp][CF_3COO]_2 \cdot 0.5CHCl_3$ :  $[C_{44}H_{28}Br_8N_4][C_2F_3O_2]_2 \cdot 0.5CHCl_3$ , grüne, hexagonförmige Kristalle aus  $CHCl_3/CH_3OH + 1\%$  Trifluoressigsäure, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a = 16.358(2)$ ,  $b = 19.437(3)$ ,  $c = 17.629(3)$  Å,  $V = 5604(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 2971 beobachtete Reflexe mit  $F > 4.0\sigma(F)$ ,  $\mu = 7.07$  mm<sup>-1</sup>,  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.069$ ; ein TFA- und das Lösungsmittelmolekül fehlgeordnet. Verwendete Instrumente und Bedingungen: a), b), c) und e): Siemens-P4-Diffraktometer mit Drehanode, 120 K,  $2\theta$ - $\theta$ -Scans,  $2\theta_{max} = 112^\circ$ ,  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å); d): Syntex-P21-Diffraktometer, 130 K,  $2\theta$ - $\theta$ -Scans,  $2\theta_{max} = 115^\circ$ ,  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung. Für verwendete Programme und Verfeinerungsstrategien siehe Lit. [2 g]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58475 angefordert werden.

- [7] Auf der Basis von Strukturdaten von Porphyrin-Monokationen wurde eine partielle  $sp^2$ -Hybridisierung der Pyrrolstickstoffatome als weiterer Mechanismus zur Entspannung im Porphyrinkern vorgeschlagen: N. Hirayama, A. Takenaka, Y. Sasada, E.-I. Watanabe, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 998; C. P. Hsung, M. Tsutsui, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., C. N. Morimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6068. Einen Hinweis auf diesen Mechanismus erhielten wir in der Form der Restelektronendichte, die etwa 0.8–1 Å von den Pyrrolstickstoffatomen entfernt und außerhalb der Pyrrolebene liegt. Wegen der limitierten Auflösung bei den NH-Protonen sind jedoch noch keine endgültigen Schlussfolgerungen möglich.
- [8] a) W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1; b) J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148; c) S. Silvers, A. Tulinsky, *ibid.* **1964**, *86*, 927; M. J. Harmor, T. A. Harmor, J. L. Hoard, *ibid.* **1964**, *86*, 1938.
- [9] L. T. Nguyen, M. O. Senge, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [10] Wir haben mehrere andere Salze mit den tpp- und oetpp-Dikationen hergestellt, die ähnliche Konformationen aufweisen.
- [11] A. Regev, T. Galili, C. J. Medforth, K. M. Smith, K. M. Barkigia, J. Fajer, H. Levanon, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2520.
- [12] Die verwandte Verbindung  $[H_4(oetpp)][CH_3COO]_2$  wurde ebenfalls kristallin erhalten und weist ähnliche Charakteristika auf: K. M. Barkigia, J. Fajer, M. R. Renner, K. M. Smith, M. D. Berber, *Acta Crystallogr. C*, im Druck.
- [13] N. Datta-Gupta, T. J. Bardos, *J. Heterocycl. Chem.* **1966**, *3*, 495; E. B. Fleischer, A. L. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 332.

## Regioselektive Palladium-katalysierte Reduktion von 3,3-heterodimetallierten Allylacetaten – Synthese und Reaktivität von dimetallierten Allylverbindungen\*\*

Mark Lautens\* und Patrick H. M. Delanghe

Dimetallverbindungen werden in der organischen Synthese häufig als Kupplungsreagentien eingesetzt<sup>[1]</sup>, insbesondere dann, wenn die unterschiedliche Reaktivität der beiden metallhaltigen Substituenten die selektive Reaktion nur eines der beiden ermöglicht<sup>[2]</sup>. Wir beschäftigen uns seit längerem mit der Synthese und Reaktivität von Homo- und Heterodimetall-Zinn- und Siliciumverbindungen<sup>[3,4]</sup>, da stannylsilylierte und disilylierte Allylreagentien vom Typ A bzw. B nützliche Bausteine in der organischen Synthese sein könnten.



Sowohl Allylsilane<sup>[5]</sup> als auch Allylstannane<sup>[6]</sup> sind für die regio-, diastereo- und enantioselektive Knüpfung von C-C-Bindungen ausgesprochen nützliche Reagentien. Da Allylstannane reaktiver gegenüber Elektrophilen als Allylsilane sind<sup>[7]</sup>, sollten in einer Sn-Si-Verbindung selektive Reaktionen an der Allylzinneneinheit möglich sein. Einen allgemeinen Zugang zu diesen einfachen Dimetallverbindungen gibt es bislang jedoch nicht<sup>[2c]</sup>. Ein reizvoller und direkter Weg zu A über ein Allyltrimethylsilyl-Anion führt vorwiegend zu einem Regioisomer<sup>[8]</sup>.

Der Pd-katalysierte nucleophile Austausch des Acetatrests in Allylacetaten durch ein Hydrid führte nun zum Ziel. Allyl-

[\*] Prof. M. Lautens, P. H. M. Delanghe  
Department of Chemistry, University of Toronto  
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)  
Telefax: Int. + 416/978-6083

[\*\*] Fördermittel: E. W. R. Steacie Fellow, Alfred P. Sloan Foundation Fellow, NSERC (Canada) University Research Fellow, Bio-Mega Young Investigator, Eli Lilly Grant. P. H. M. D. dankt der Provinz Ontario für ein Ontario-Graduate-Scholarship und der Universität Toronto für ein Simcoe Scholarship.