

gesetzten N-heterocyclischen Carbenliganden ab. **1** hat bei Raumtemperatur eine höhere Aktivität als der chirale Komplex (*R,R*)-**3**. Bei höheren Temperaturen ermöglichen schließlich alle Katalysatoren inklusive der chiralen Derivate quantitative Ausbeuten an Cyclohexen.

Unsere Ergebnisse belegen, daß Alkylidenkomplexe des Rutheniums mit N-heterocyclischen Carbenen als Steuerliganden die bekannten Phosphankomplexe als Katalysatoren in der Olefinmetathese nicht nur ergänzen, sondern dank ihrer Variationsbreite auch deutlich übertreffen können.^[11] Der einfache Zugang zu chiralen Metathesekatalysatoren ist vielversprechend für ihren Einsatz in enantioselektiven Metathesen mit prochiralen Olefinen.^[13]

Experimentelles

1–5 (allgemeine Arbeitsvorschrift): Zu einer Lösung mit 1.0 mmol [RuCl₂(PR₃)₂(=CH-p-C₆H₄X)] (R = Ph oder Cy; X = H oder Cl) in 20 mL Toluol wurde eine Lösung des entsprechenden 1,3-Dialkylimidazolin-2-ylidens (2.2 mmol) in 5 mL Toluol gegeben und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und auf etwa 2 mL eingeengt. Durch Zugabe von Pentan (20 mL) wurde ein Feststoff ausgefällt, der von der Mutterlauge abgetrennt, in 2 mL Toluol aufgenommen und erneut mit 20 mL Pentan ausgefällt wurde. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, bevor der Komplex abschließend mit Pentan gewaschen wurde.

1: Ausbeute: 86%; C,H,N-Analyse: ber. für C₂₅H₃₈Cl₂N₄Ru: C 53.00, H 6.76, N 9.89; gef.: C 53.21, H 6.83, N 9.94.

2: Ausbeute: 82%; C,H,N-Analyse: ber. für C₃₇H₅₄Cl₂N₄Ru: C 61.14, H 7.49, N 7.71; gef.: C 61.23, H 7.56, N 7.87.

(R,R)-3: Ausbeute: 83%; C,H,N-Analyse: ber. für C₄₅H₄₆Cl₂N₄Ru: C 66.33, H 5.69, N 6.88; gef.: C 66.48, H 5.90, N 6.73.

(R,R)-4: Ausbeute: 78%; C,H,N-Analyse: ber. für C₆₁H₅₄Cl₂N₄Ru: C 72.18, H 5.36, N 5.52; gef.: C 72.34, H 5.46, N 5.45.

5: Kristalle wurden durch Diffusion von Hexan in eine Lösung von **5** in Et₂O/THF (5/1) erhalten. Ausbeute: 89%; C,H,N-Analyse: ber. für C₂₄H₃₈Cl₃N₄Ru: C 47.96, H 6.37, N 9.32; gef.: C 48.13, H 6.33, N 9.24.

Eingegangen am 30. April 1998 [Z11799]

Stichwörter: Alkene • Carbene • Homogene Katalyse • Metathese • Ruthenium

- [1] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, 1996.
- [2] Aktuelle Übersicht siehe: M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036–2056.
- [3] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859; c) A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127–1128. d) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039–2041; e) W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1169–1170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1087–1088. f) A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3127–3136.
- [4] Allgemeine Übersicht siehe: a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187; b) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725–728.
- [5] a) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154–155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141–142; b) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42; c) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.

- [6] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602–2605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371–2374; b) W. A. Herrmann, L. J. Goosen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2980–2982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2805–2807.

- [7] **5** wurde auf analogem Weg ausgehend von [RuCl₂(PPh₃)₂(=CH-p-C₆H₄Cl)] hergestellt.

- [8] Kristallstrukturanalyse von **5**: C₂₅H₃₇Cl₃N₄Ru; *M_r* = 601.02; monoklin; Raumgruppe *P21/n* (Nr. 14); *a* = 9.8856(1), *b* = 17.3298(4), *c* = 16.5954(3) Å; β = 94.3395(12)°; *V* = 2834.90(9) Å³; *Z* = 4; *F(000)* = 1240; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.408 g cm⁻³; $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 8.6 cm⁻¹ (Kristallgröße: 0.15 × 0.10 × 0.02 mm); *T* = 193 K; $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71073 Å; Detektor: Kappa CCD (Nonius); 9603 gemessene Reflexe (4.6° < θ < 25.1°), 4911 unabhängige Reflexe; 3894 beobachtete Reflexe [*I* > 2.0σ(*I*)]; Wasserstoffatome verfeinert (*U*_{iso}); *N_{ref}* = 4911, *N_{par}* = 446; *R_I* = 0.049, *wR₂* = 0.081, *GOF* = 1.021; *w* = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0.0379P)^2 + 1.3899P$] mit *P* = (*F_o²* + 2*F_c²*)/3; Restelektronendichte = -0.39, +0.39 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101497“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [10] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [11] W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, T. Weskamp (Hoechst R&T), DE 19815275.2, **1998**.
- [12] a) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166–168; b) D. Meng, D. S. Su, A. Balog, P. Bertinato, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, Y. H. Zheng, T. C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2733–2734; c) D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 543–544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 523–524; d) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792–803.
- [13] a) O. Fujimura, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499–2500; b) J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041–4042.

Höhere Homologe der Calixpyrrole: meso-substituierte Calix[6]pyrrole**

Boaz Turner, Mark Botoshansky und Yoav Eichen*

Calix[n]pyrrole, die man durch Umsetzung von Pyrrol mit einfachen Ketonen erhält, werden in jüngster Zeit intensiv untersucht. Hierbei steht die Entwicklung neuartiger Liganden^[1] oder molekularer Wirtverbindungen für anionische^[2–4] sowie für ungeladene Spezies wie einfache Alkohole, Amine und Amide im Mittelpunkt.^[5] Die leicht zugänglichen Oc-

[*] Dr. Y. Eichen, B. Turner, M. Botoshansky
Department of Chemistry and Solid-State Institute
Technion – Israel Institute of Technology
Technion City, 32000 Haifa (Israel)
Fax: (+972) 4-8233735
E-mail: chryoav@techunix.technion.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation (verwaltet durch die Israel Academy of Sciences and Humanities) und vom Fund for the Promotion of Sponsored Research am Technion gefördert.

taalkylcalix[4]pyrrole sind sowohl in Lösung als auch im Festkörper Wirte für Chlorid- und Fluorid-Anionen. Einige dieser Wirte weisen eine bemerkenswerte Selektivität für Fluorid gegenüber anderen Halogeniden auf, obwohl der anionische Gast außerhalb des Hohlraumes gebunden wird.^[3]

Man nimmt an, daß größere Calix[n]pyrrole mit größeren Hohlräumen andere anionische und ungeladene Spezies selektiv und effektiv komplexieren können. Trotz der relativ einfachen Synthese von *meso*-Alkylcalix[4]pyrrolen ist Calix[5]pyrrol-calix[5]aren bisher das einzige bekannte höhere Calix[n]pyrrol; es wird durch Kondensation von Pyrrol mit Tetra(*p*-*tert*-butyl)calix[5]arylketonen erhalten.^[4] Alle bisher bekannten Calix[4]pyrrole sind Produkte von Kondensationen zwischen Pyrrol und einfachen aliphatischen Ketenen mit aciden Protonen am C_α-Atom. Hier berichten wir über eine neue Zweistufensynthese zur Herstellung *meso*-substituierter Calix[6]pyrrole und einiger neuer, dissymmetrischer *meso*-substituierter Calix[4]pyrrole.

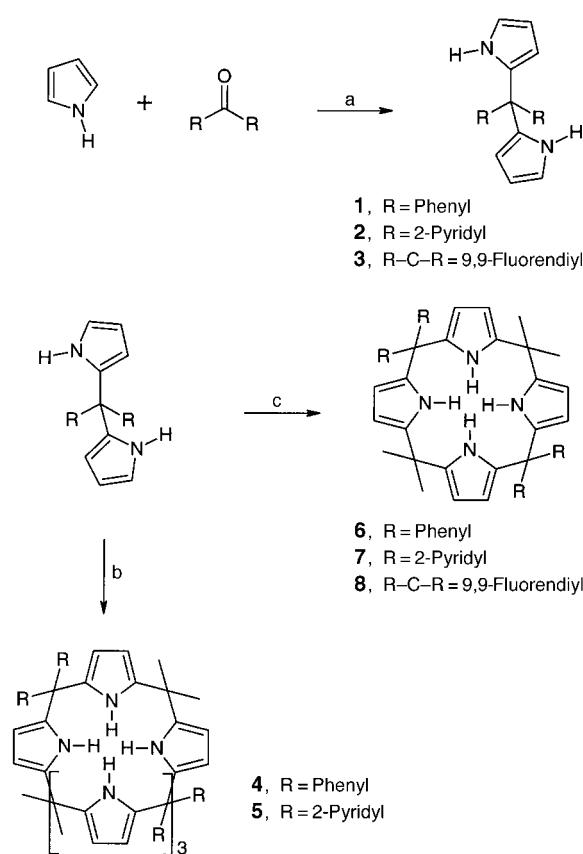
Die säurekatalysierte Kondensation von Pyrrol mit aromatischen Ketonen wie Benzophenon, Di-(2-pyridyl)keton und Fluorenon liefert die entsprechenden Diaryl-di-(2-pyrrolyl)methane **1–3** in mäßigen bis guten Ausbeuten (Reaktion a in Schema 1). Im Unterschied zu den Reaktionen von Pyrrolen mit den meisten aliphatischen Ketenen^[6] gelang eine Umsetzung von **1**, **2** und **3** mit den entsprechenden aromatischen Ketenen zu linearen Polymeren oder cyclischen Produkten jedoch auch bei höheren Temperaturen und

längerer Reaktionszeiten nicht. Mit aromatischen Ketenen, die elektronenliefernde oder elektronenziehende Substituenten in *para*-Position tragen (z.B. 4,4'-Dichlor-, 4,4'-Dimethoxy- oder 4,4'-Dinitrodiphenylketone), reagierte Pyrrol eigenartigerweise nicht. Ausgewählte experimentelle Ergebnisse der säurekatalysierten Reaktion von Diarylketonen mit Pyrrolen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Kondensationsreaktionen zwischen Ketenen und Pyrrolen.

Keton	Pyrrol	Produkt	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
Benzophenon	Pyrrol	1	22 ^[a] , 39 ^[b] — — ^[c, d]	263–264
4,4'-Dimethoxybenzophenon	Pyrrol	—	— ^[a–d]	
4,4'-Dichlorbenzophenon	Pyrrol	—	— ^[a–d]	
9-Fluorenon	Pyrrol	3	58 ^[a] — — ^[b–d]	238–239
2,7-Dinitro-9-fluorenon	Pyrrol	—	— ^[a–d]	
Di-(2-pyridyl)keton	Pyrrol	2	25 ^[a] , 35 ^[b] — — ^[c, d]	165–166
Cycloheptanon	Pyrrol	—	— ^[a–d]	
Aceton	1	6 4	20 ^[a] , 56 ^[b] , 25 ^[c] 9 ^[b] , 25 ^[c]	243–244 247–248
Aceton	2	— 7 5	— ^[a] 20 ^[b] , 9 ^[c] 2 ^[c]	302–303 307–308
Aceton	3	8	38 ^[a] — — ^[b]	302–303

[a] Methansulfonsäure als Katalysator. [b] BF₃·Et₂O als Katalysator. [c] Trifluoressigsäure als Katalysator. [d] Keine Reaktion unter den angegebenen Bedingungen.



Schema 1. Synthese der *meso*-substituierten Calix[4]- und Calix[6]pyrrole.
 a) Keton/Pyrrol = 1/2, BF₃·Et₂O, Ethanol, RT, 7 d; b) Pyrrole aus Reaktion (a) in Ethanol/Aceton (1/1), Trifluoressigsäure, RT, 7 d; c) Pyrrole aus Reaktion (a) in Ethanol/Aceton (1/1), BF₃·Et₂O, RT, 7 d.

Obwohl Diaryl-di-(2-pyrrolyl)methane nicht mit aromatischen Ketenen reagieren, können sie in Gegenwart katalytischer Mengen an Trifluoressigsäure (Reaktion b in Schema 1) problemlos mit einfachen aliphatischen Ketenen, z.B. Aceton, zu den entsprechenden *meso*-1,1,3,3,5,5-Hexaaryl-*meso*-2,2,4,4,6,6-hexamethylcalix[6]pyrrolen **4** und **5** umgesetzt werden. Bei Verwendung von BF₃·Et₂O oder Methansulfonsäure als Katalysator (Reaktion c in Schema 1) wurden die entsprechenden *meso*-1,1,3,3-Tetraaryl-*meso*-2,2,4,4-tetramethylcalix[4]pyrrole **6–8** als Hauptprodukte erhalten. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1 a, b) geeignete Kristalle von *meso*-1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-*meso*-2,2,4,4,6,6-hexamethylcalix[6]pyrrol **4** erhielt man in Form des Adduktes **4**·3CH₃COCH₃·H₂O·CHCl₃ aus einer Chloroform/Aceton-Lösung (1/1) durch langsames Verdampfen des Lösungsmittelgemisches. Die asymmetrische, konusartige Struktur des Makrocyclus resultiert daher, daß sich die drei Diphenylmethyleninheiten auf der einen und die Dimethylmethyleninheiten auf der anderen Seite des Makrocyclus befinden (Abb. 1 a). Von den Phenylringen der Diphenylmethylengruppen ist je einer senkrecht zur Ebene des Makrocyclus orientiert, während der andere in Richtung des Hohlraums zeigt. Im Unterschied zu den häufig vorkommenden *cone*-

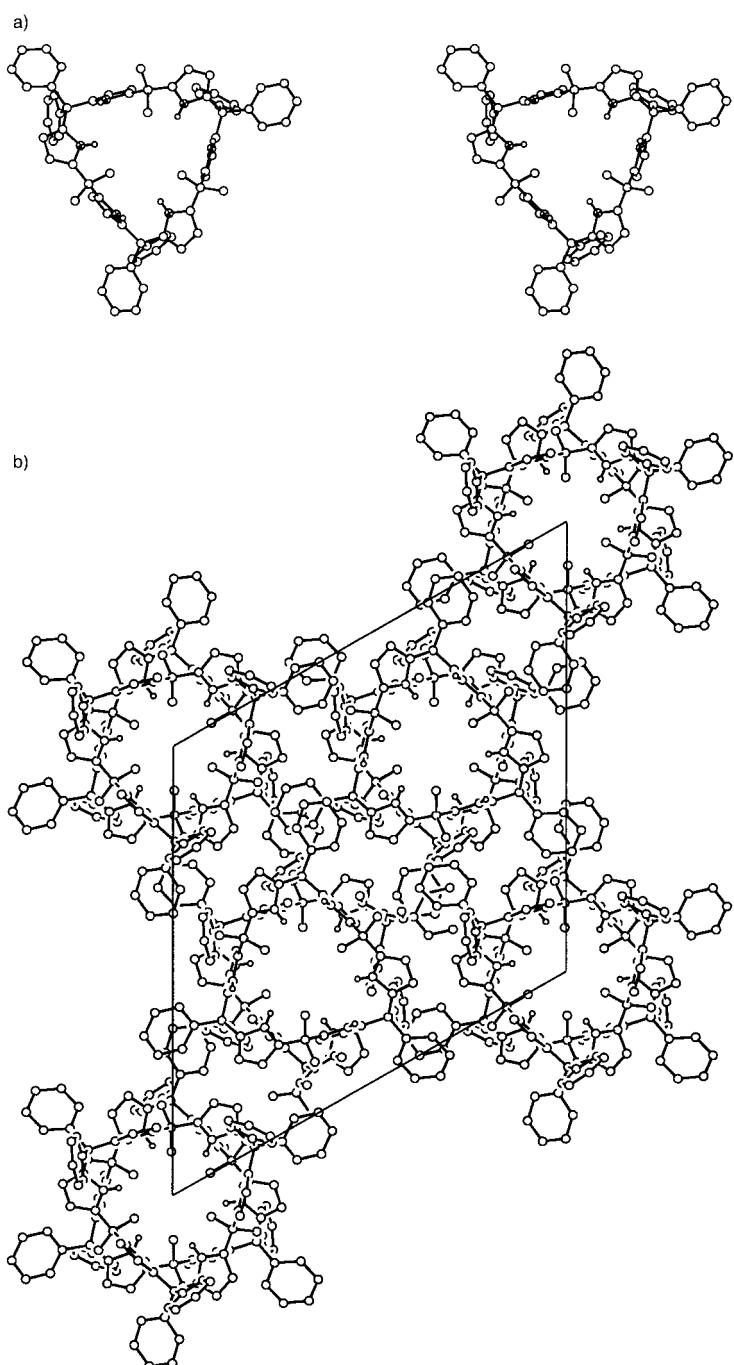


Abb. 1. a) Molekülstruktur von 4 (Stereodarstellung). b) Anordnung der Moleküle von 4 im Kristall (Blickrichtung entlang einer Elementarzellachse). In beiden Abbildungen wurden Solvensmoleküle und nichtacide Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Konformationen der Calix[6]arene^[7] und den selteneren 1,2,3-alternate-Konformationen^[8] weisen die Pyrrolringe in 4 eine 1,3,5-alternate-Konformation auf. Die N-H-Gruppen der Pyrrolringe in 1-, 3- und 5-Position zeigen in Richtung der meso-Dimethylengruppen und nehmen eine nahezu senkrechte Orientierung bezüglich der Ebene des Makrocyclus ein. Die N-H-Gruppen der anderen drei Pyrrolringe sind zum Zentrum des Hohlraums hin orientiert. Der Abstand $d(H \cdots H)$ zwischen den H-Atomen dieser drei Pyrrolringe beträgt 4.93 Å,

der Hohlraum hat eine Querschnittsfläche von ca. 60 Å². Der Makrocyclus setzt sich aus drei verschiedenen Regionen zusammen: a) einem aromatischen Teil, der aus drei Phenylringen der meso-Diphenylmethyleneinheiten gebildet wird; b) einem zentralen Teil mit den aciden H-Atomen der drei zum Zentrum des Hohlraums hin orientierten Pyrrolringe; c) einem aliphatischen Teil, der aus drei Methylgruppen der meso-Dimethylmethyleneinheiten sowie aus den drei N-H-Gruppen der Pyrrolringe besteht, die vom Hohlraum abgewendet sind. Unterschiedliche Größen von Hohlraum und Solvensmolekülen sind vermutlich der Grund dafür, daß sich im Kristall alle Solvensmoleküle außerhalb des Hohlraums befinden. Die Anordnung der Makrocyclen im Kristall ist in Abbildung 1b verdeutlicht.

Abbildung 2 zeigt die Struktur des Dihydrat-Dietherat-Komplexes von 1,1,3,3-meso-Tetramethyl-2,2,4,4-meso-tetraphenylcalix[4]pyrrol 6. Kristalle von $6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ wurden aus einer Diethylether/Dichlormethan-Lösung (1/1) durch langsames Verdampfen des Lösungsmittelgemisches erhalten. Offenbar wurden die in der Kristallisationslösung in geringer Zahl vorhandenen Wassermoleküle vom makrocyclischen Wirt eingefangen, was zur Bildung eines Festkörperkomplexes führte. Der Calix[4]pyrrol-Wirt 6 liegt in der für Calix[4]arene^[9] und Calix[4]pyrrole^[4] selteneren 1,2-alternate-Konformation vor. Die Wassermoleküle sind auf beiden Seiten der Makrocyclen-Ebene durch zwei nahezu identische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und zwei aciden H-Atomen von NH-Gruppen benachbarter Pyrrolringe fixiert ($d(\text{NH} \cdots \text{O}) = 2.170(5)$ und $2.144(4)$ Å, $\alpha(\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}) = 161.1$ und 160.1°). Jeweils ein Wasserstoffatom der beiden Wassermoleküle bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom eines Diethylethermoleküls ($d(\text{OH} \cdots \text{OEt}_2) = 1.753(5)$ Å, $\alpha(\text{O}-\text{H} \cdots \text{OEt}_2) = 177.9^\circ$). Das andere Wasserstoffatom ist jeweils „sandwichartig“ zwischen zwei benachbarten elektronenreichen Pyrrolringen eingeschlossen, wahrscheinlich eine Folge von Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen und den π -Elektronen ($d(\text{X} \cdots \text{HO}) = 2.84$ und 2.93 Å, X = Zentrum des Pyrrolrings; $\alpha(\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}) = 127.8$ und 116.2°). Die Hohlraumquerschnittsfläche beträgt ca. 30 Å² und ist damit sterisch überladener als im analogen Calix[6]pyrrol. Die beiden Komplexe 4 und 6

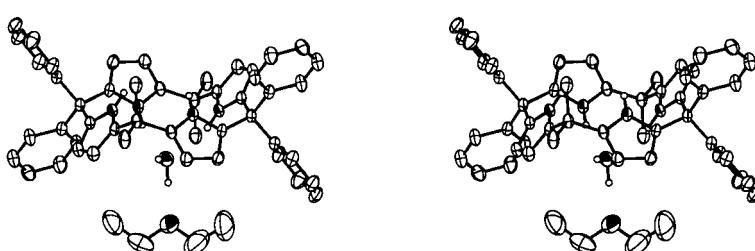


Abb. 2. Molekülstruktur von 6 (Stereodarstellung). Alle nichtaciden Wasserstoffatome sowie ein Teil der Solvensmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

sind monomer und bilden im Kristallgitter keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Vorläufige Studien legen nahe, daß *meso*-arylsubstituierte Calix[*n*]pyrrole in Lösung sowie im Festkörper als effiziente Wirte für neutrale und ionische Moleküle fungieren können. Die Wirt-Gast-Chemie dieser neuen Verbindungen, z.B. der ditopen *meso*-Tetra- und *meso*-Hexapyridincalixpyrrole, wird gegenwärtig untersucht.

Experimentelles

Allgemeines: NMR-Spektren wurden mit einem AC-200F-Spektrometer (Bruker) aufgenommen. Massenspektren mit einem Dreifach-Quadrupol-TSQ-70-Spektrometer (Finnigan MAT). Schmelzpunkte wurden mit einer PL-DSC-Apparatur (Polymer Laboratories) bestimmt. Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Analyser (Perkin Elmer) durchgeführt. Soweit nicht anders angegeben wurden alle käuflichen Reagenzien und Lösungsmittel ohne weitere Reinigung eingesetzt. Wasserfreie Solventien wurden nach Standardmethoden getrocknet, als Katalysatoren verwendete Säuren sowie Pyrrole wurden frisch destilliert.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Diaryldi-(2-pyrrolyl)methane: Das Keton (2.5 mmol) und das frisch destillierte Pyrrol (5 mmol) wurden in 45 mL wasserfreiem Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 0.3 mL $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und röhrt das Reaktionsgemisch eine Woche bei Raumtemperatur. Das Solvens wurde im Vakuum entfernt, der viskose Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Ammoniakwasser gewaschen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Chromatographie an Silicagel (an neutralem Aluminiumoxid für Pyridinderivate) gereinigt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der *meso*-1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-*meso*-2,2,4,4,6,6-hexa-(2-aryl)calix[6]pyrrole und der *meso*-1,1,3,3-Tetramethyl-*meso*-2,2,4,4-tetraarylcyclax[4]pyrrole: Zu einer Mischung aus 30 mL wasserfreiem Aceton und 30 mL wasserfreiem Ethanol wurde das Di-(2-aryl)di-(2-pyrrolyl)methan (1.1 mmol) gegeben. Nach Zugabe von 0.3 mL Trifluoressigsäure (im Fall der Calix[6]pyrrole) oder 0.15 mL $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (im Fall der Calix[4]pyrrole) wurde das Reaktionsgemisch eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt, der viskose Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Ammoniakwasser gewaschen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und durch Chromatographie an Silicagel (an neutralem Aluminiumoxid für Pyridinderivate) gereinigt.

1: 40%; Schmp. 263–264 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.93$ (br. s, 2 H, NH), 7.25 (m, 6 H, Phenyl-H), 7.10 (m, 4 H, Phenyl-H), 6.73 (s, 2 H, Pyrrol-H_a), 6.15 (m, 2 H, Pyrrol-H_β), 5.94 (s, 2 H, Pyrrol-H_β); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.0, 135.4, 129.3, 127.9, 126.8, 117.4, 109.6, 108.1, 65.8$; HR-MS: m/z : ber. für $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2]^+$ 298.1470, gef. für $[M]^+$ 298.1490; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$: C 84.53, H 6.08, N 9.39, gef.: C 84.32, H 6.13, N 9.34.

2: 35%; Schmp. 165–166 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.70$ (br. s, 2 H, NH), 8.53 (d, 2 H, Pyridin-H), 7.60 (dt, 2 H, Pyridin-H), 7.14 (m, 2 H, Pyridin-H), 6.81 (m, 2 H, Pyridin-H), 6.77 (s, 2 H, Pyrrol-H_a), 6.18 (m, 2 H, Pyrrol-H_β), 5.94 (s, 2 H, Pyrrol-H_β); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.9, 148.3, 136.7, 133.1, 123.6, 121.5, 117.6, 109.9, 107.8, 58.2$; HR-MS: m/z : ber. für $[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4]^+$ 300.1375, gef. für $[M]^+$ 300.1374; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4$: C 75.98, H 5.37, N 18.65; gef.: C 75.63 H 5.53 N 18.48.

3: 58%; Schmp. 238–239 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.97$ (br. s, 2 H, NH), 7.74 (d, 2 H, Fluoren-H), 7.36 (m, 6 H, Fluoren-H), 6.61 (s, 2 H, Pyrrol-H_a), 6.09 (m, 2 H, Pyrrol-H_β), 6.04 (s, 2 H, Pyrrol-H_β); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.2, 139.6, 132.8, 128.0, 127.9, 125.3, 120.3, 117.3, 108.3, 107.2, 55.9$; HR-MS: m/z : ber. für $[\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2]^+$ 296.1313, gef. für $[M]^+$ 296.1327; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$: C 85.11, H 5.44, N 9.45; gef.: C 84.83, H 5.48, N 9.36.

4: 25%; Schmp. 247–248 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.69$ (br. s, 6 H, NH), 7.20 (m, 18 H, Phenyl-H), 6.99 (m, 12 H, Phenyl-H), 5.71 (t, 6 H, Pyrrol-H_β), 5.58 (t, 6 H, Pyrrol-H_β), 1.46 (s, 18 H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$

(50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.3, 138.7, 134.1, 129.0, 127.6, 126.6, 109.5, 103.4, 55.5, 35.3, 29.6$; MS (CI): m/z : 1014.6 $[M]^+$; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{66}\text{N}_6$: C 85.17, H 6.55, N 8.28; gef.: C 85.44, H 6.66, N 8.51.

5: 2%; Schmp. 307–308 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.21$ (br. s, 6 H, NH), 8.58 (d, 6 H, Pyridin-H), 7.58 (m, 6 H, Pyridin-H), 7.21 (m, 6 H, Pyridin-H), 6.64 (m, 6 H, Pyridin-H), 5.86 (m, 6 H, Pyrrol-H_β), 5.06 (m, 6 H, Pyrrol-H_β), 1.56 (s, 18 H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.5, 148.4, 138.6, 136.0, 134.0, 124.1, 121.6, 107.5, 102.7, 58.2, 35.2, 28.9$; MS (CI): m/z : 1021.7 $[M+\text{H}]^+$; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{60}\text{N}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 76.28, H 6.01, N 16.17; gef.: C 76.56, H 6.06, N 15.71.

6: 56%; Schmp. 243–244 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.39$ (br. s, 4 H, NH), 7.17 (m, 12 H, Phenyl-H), 6.97 (m, 8 H, Phenyl-H), 5.89 (t, 4 H, Pyrrol-H_β), 5.65 (t, 4 H, Pyrrol-H_β), 1.63 (s, 12 H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.6, 139.3, 134.1, 128.9, 127.6, 126.3, 109.4, 102.9, 55.5, 35.3, 29.4$; MS (CI): m/z : 677.0 $[M+\text{H}]^+$; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 80.87, H 6.79, N 7.86; gef.: C 80.50, H 6.66, N 7.88.

7: 20%; Schmp. 302–303 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.21$ (br. s, 4 H, NH), 8.58 (d, 4 H, Pyridin-H), 7.58 (m, 4 H, Pyridin-H), 7.21 (m, 4 H, Pyridin-H), 6.64 (m, 4 H, Pyridin-H), 5.86 (m, 4 H, Pyrrol-H_β), 5.06 (m, 4 H, Pyrrol-H_β), 1.56 (s, 12 H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.5, 148.4, 138.6, 136.0, 134.0, 124.1, 121.6, 107.5, 102.7, 58.2, 35.2, 28.9$; MS (CI): m/z : 681.1 $[M+\text{H}]^+$; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_8$: C 77.62, H 5.92, N 16.46; gef.: C 77.58, H 6.05, N 16.08.

8: 38%; Schmp. 306–307 °C; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.90$ (br. s, 4 H, NH), 7.73 (d, 4 H, Fluoren-H), 7.38 (m, 12 H, Fluoren-H), 5.89 (t, 4 H, Pyrrol-H_β), 5.53 (t, 4 H, Pyrrol-H_β), 1.49 (s, 12 H, CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.03 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.4, 140.1, 139.7, 132.6, 127.8, 127.4, 124.7, 120.4, 106.3, 103.7, 55.6, 35.9, 29.8$; MS (CI): m/z : 673.0 $[M+\text{H}]^+$; C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 83.45, H 6.13, N 8.11; gef.: C 83.56, H 6.15, N 8.0.

Kristallstrukturanalysen: Die Daten wurden auf einem PW-1100-Vierkreis-Diffraktometer (Philips) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter Mo_{Ka} -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) im $\omega/2\theta$ -Scanmodus (1.2° pro Scan, 3° pro min) gesammelt. Die Parameter der Elementarzelle wurden anhand von 25 zentrierten Reflexen bestimmt. Die Intensitäten von drei ausgewählten Reflexen wurden während der Datensammlung nach jeweils 120 min überprüft. Absorptionskorrekturen wurden nicht durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und gegen $|F_0|^2$ verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert (SHELXL-93), Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos.“ CCDC-101785 (6) und CCDC-101786 (4) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Kristallstrukturanalyse von **4**: 293 K, farblose Kristalle, $0.45 \times 0.35 \times 0.30 \text{ mm}^3$, trigonal, $R\bar{3}$, $a = 23.75(3)$, $b = 23.75(3)$, $c = 24.20(3) \text{ \AA}$, $V = 11822(26) \text{ \AA}^3$, $Z = 18$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.083 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.13 \text{ mm}^{-1}$, $I > 2\sigma(I)$, $F(000) = 4092$, $2\theta = 4.3 - 24.08^\circ$, 4329 gesammelte Reflexe, 2718 unabhängige, 289 verfeinerte Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.205$, $wR = 0.1807$, $R_{\text{obs.}} = 0.092$.

Kristallstrukturanalyse von **6**: 298 K, farblose Kristalle, $0.3 \times 0.22 \times 0.15 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 12.080(4)$, $b = 14.320(4)$, $c = 14.690(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.51(3)^\circ$, $V = 2480.8(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.153 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.072 \text{ mm}^{-1}$, $I > 2\sigma(I)$, $F(000) = 928$, $2\theta = 4.0 - 48.0^\circ$, 3898 gesammelte Reflexe, 3258 unabhängige, 402 verfeinerte Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.243$, $wR = 0.1912$, $R_{\text{obs.}} = 0.068$.

Eingegangen am 1. April 1998 [Z11671]

Stichwörter: Calixpyrrole • Porphyrinoide • Porphyrinogene • Supramolekulare Chemie

[1] a) C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257–1263, zit. Lit.; b) S. Isoz, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1996**,

- 15, 337–344; c) J. Jubb, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2503–2504; d) C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257–1263, zit. Lit.; e) U. Piarulli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3634–3642.
- [2] P. A. Gale, J. L. Sessler, W. E. Allen, N. A. Tvermoes, V. M. Lynch, *Chem. Commun.* **1997**, 665–666.
- [3] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5140–5141.
- [4] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, *Chem. Commun.* **1998**, 1–8.
- [5] W. E. Allen, P. A. Gale, C. T. Brown, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12471–12472.
- [6] B. Turner, Y. Eichen, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. Lit. [2–4].
- [7] a) C. D. Gutsche, *Calixarenes: Monographs in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**, zit. Lit.; b) P. Thuery, N. Keller, M. Lance, J.-D. Vigner, M. Nierlich, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, 20, 373–379.
- [8] J. L. Atwood, D. L. Clark, R. K. Juneja, G. W. Orr, K. D. Robinson, R. L. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7558–7559.
- [9] a) P. D. J. Grootenhuis, P. A. Kollman, L. C. Groenen, D. N. Reinhoudt, G. J. van Hummel, F. Uguzzoli, G. D. Andreetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4165–4176; b) A. Arduini, L. Domiano, A. Pochini, A. Secchi, R. Ungaro, F. Uguzzoli, O. Struck, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1997**, 53, 3767–3776.

Reaktionen selektierter Bismutoxidcluster-Kationen mit Propen**

Markus Kinne, Andreas Heidenreich und Klaus Rademann*

In den letzten Jahren gelang es, viele chemische und physikalische Eigenschaften von Metalclustern zu bestimmen.^[1] Neben der Grundlagenforschung ist die Hoffnung, über diese Verbindungen einen tieferen Einblick in die bei katalytischen Vorgängen ablaufenden Prozesse zu erhalten, einer der Hauptgründe, sich mit ihnen zu beschäftigen.^[2] Zu diesem Zweck wurden Reaktionen von auf Oberflächen deponierten reinen Metalclustern und von freien Teilchen in der Gasphase untersucht.^[3] Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Experimenten zur Bildung und Stabilität von Metallocidclustern; über deren Reaktionen ist dagegen sehr wenig bekannt.^[4] Dies ist um so erstaunlicher, da gerade die Metallocide einen breiten Einsatz als Katalysatoren in der chemischen Industrie finden. Bismutoxidverbindungen werden z.B. bei der Oxidation von Propen und Buten eingesetzt.

[*] Prof. Dr. K. Rademann, Dipl.-Chem. M. Kinne
Walther-Nernst-Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Universität
Bunsenstraße 1, D-10117 Berlin
Fax: (+49) 30-20935559

Dr. A. Heidenreich
School of Chemistry, Tel Aviv University
69978 Tel Aviv (Israel)
Fax: (+972) 3-6415054

[**] Diese Arbeit wurde vom Humboldt-Forschungsfond und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Professor Joshua Jortner für sein Interesse und seine Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Dem Inter University Computation Center der Tel Aviv University danken wir für Hilfestellung und für die Gewährung von Rechenzeit.

Wir haben Bismutoxidcluster mit einer modifizierten Gasaggregationsquelle gebildet und chemische Reaktionen mit ihnen durchgeführt. Dazu wird das reine Metall in einen Strom aus gekühltem Helium hinein verdampft. Durch die dabei auftretende Übersättigung kommt es zur Clusterbildung. Mischt man nun Sauerstoff in den Bismutdampf, bilden sich Bismutoxidcluster. Diese werden dann mit einem Kurzpuls-Excimer-Laser (Fa. ATL, Pulslänge 2–4 ns, Wellenlänge 248 nm, Laserenergie 10 mJ) ionisiert, und die Ionen werden mit einem Wiley-McLaren-Massenspektrometer nachgewiesen. Die Oxidation resultiert nicht in einer breiten Verteilung verschiedener gemischter Oxide, sondern in einer Clusterreihe der Formel $\text{BiO}^+(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n$.^[5] Abbildung 1 a–c und 2 a, b zeigen die Strukturen der Isomere von Bi_3O_4^+ - und Bi_5O_7^+ , die durch Ab-initio-Geometrieeoptimierungen auf MP2-Niveau erhalten wurden.^[6] Für Bi_3O_4^+ wurden zwei geschlossene Isomere (Abb. 1 a, b) gefunden. Versuche, Strukturen mit terminalen O-Atomen zu formulieren, führten, sofern für sie überhaupt lokale Minima auf der Potentialhyperfläche auffindbar sind, stets zu deutlich höheren Energien. Strukturen mit endständigem O-Atom können unter experimentellen Bedingungen deshalb ausgeschlossen werden. Das offene Isomer (Abb. 1 c) liegt mit 4.6 eV energetisch deutlich höher als das Isomer in Abbildung 1 a. Bei allen drei Strukturen ist

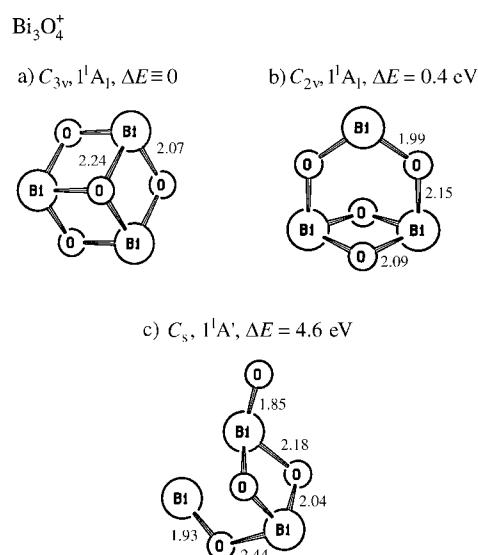


Abb. 1. Optimierte Strukturen (Ortep-Darstellungen) der Bi_3O_4^+ -Isomere mit Angabe der Punktkuppe, des Termsymbols, der Energiedifferenz ΔE relativ zum Isomer unter a) und den Bindungslängen [\AA].

der Grundzustand ein Singulett-Zustand, die entsprechenden vertikalen Singulett-Triplett-Aufspaltungen betragen 4.6, 3.5 und 1.8 eV. Bei den geschlossenen Strukturen zeichnen sich für Bi_3O_4^+ und Bi_5O_7^+ zwei Isomerentypen ab. In Typ 1 (Abb. 1 a und 2 a) weisen alle Bi-Atome die Koordinationszahl 3 auf; ferner ist eines der O-Atome dreifach koordiniert. Clustertyp 2 (Abb. 1 b und 2 b) enthält dagegen ein zweifach koordiniertes und damit koordinativ ungesättigtes Bi-Atom. Das dreifach koordinierte O-Atom in Typ 1 lässt sich als Ergebnis einer Donor-Acceptor-Bindung zwischen Lewis-Säure- und Lewis-Base-Zentren innerhalb des Clusters auffassen.