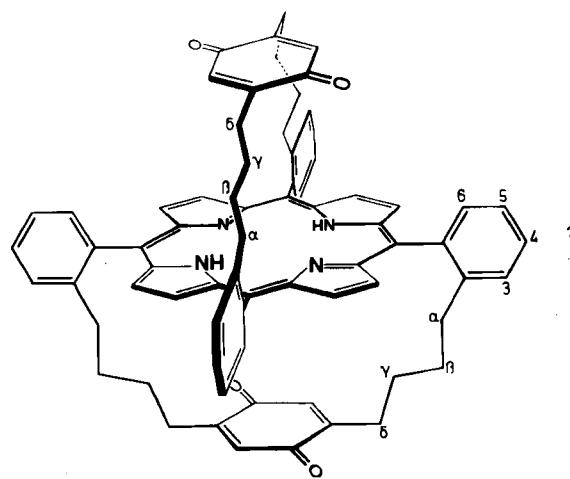


- P1-Ni-P2 90.5(1), P1-Ni-C11 167.1(1), P2-Ni-C11 88.7(1), P1-Ni-C12 89.2(1), P2-Ni-C12 167.7(1), C11-Ni-C12 94.3(1).
- [11] A. R. Katritzky, *Chimia* 24 (1970) 134; H. Plieninger, M. Decker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 598 (1956) 198.
- [12] **5** (180 K): $a = 1465.3(6)$, $b = 1863.4(7)$, $c = 2308.6(9)$ pm; Raumgruppe Pbca, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7.6 \text{ cm}^{-1}$; Syntex R3, MoK_α , bis $2\theta = 50^\circ$, 5805 Reflexe, davon 4116 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Atome (H isotrop) führt zu $R_1 = 0.058$, $R_2 = 0.054$. – Wichtigste Bindungsängen [pm] (Numerierung der Atome Δ 3 in Abb. 1): Ni-P 214.0(2), Ni-C1 219.6–220.8(2), C1-C2 153.7(9), C2-C3 151.8(9), C3-N1 138.0(9), N1-C4 138.1(8), C4-C1 153.0(9), C3-O1 121.1(8), C4-O2 120.5(8), C1-HC1 96.0(30), C2-HC2 99.0(35); wichtigste Bindungswinkel [$^\circ$]: P1-Ni-P2 89.6(1), P1-Ni-C11 89.0(1), P2-Ni-C11 169.0(1), P1-Ni-C12 169.9(1), P2-Ni-C12 88.4(1), C11-Ni-C12 94.9(1).
- [13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50908, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese eines sandwichartig zwischen zwei *p*-Benzochinon-Einheiten gebundenen Porphyrins

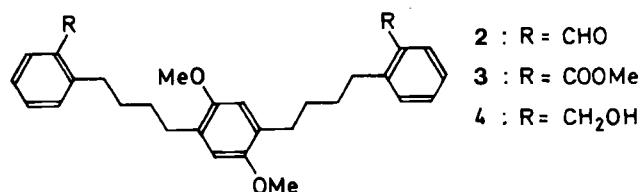
Von Jürgen Weiser und Heinz A. Staab*

Ausgelöst durch die große biochemische Bedeutung von Elektron-Transfer-Reaktionen zwischen Porphyrinen und *p*-Benzochinonen wurden kürzlich mehrere intramolekulare Porphyrin-Chinon-Modellsysteme mit dem Ziel synthetisiert, die räumlichen Voraussetzungen dieser Elektron-Transfer-Reaktionen aufzuklären^[1]. Bei den meisten dieser Systeme waren Porphyrin und Chinon jedoch nur durch eine einzige Kette oder durch zwei relativ lange heteroatomhaltige Brücken kovalent verknüpft; eine klar definierte Molekülgeometrie war in diesen Fällen nicht gewährleistet. Wir berichten nun über Verbindung **1**, deren Synthese wir unabhängig bei Untersuchungen über intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen begonnen hatten^[2]. **1** ist gegenüber bisherigen Porphyrin-Chinon-Systemen dadurch ausgezeichnet, daß zwei *p*-Benzochinon-Einheiten durch vier Kohlenwasserstoff-Brücken in einer relativ starren Anordnung sandwichartig über und unter dem Zentrum des Porphyrins gebunden sind.



Die wichtigste Vorstufe zur Synthese von **1** war 2,2'-(2,5-Dimethoxy-1,4-phenylenbis(tetramethylene))dibenzaldehyd **2**, dessen Herstellung wie folgt gelang: 3,3'-(2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen)di-1-propanol^[3] wurde zum Dialdehyd

oxidiert (Pyridinium-chlorochromat, Dichlormethan, 3 h, 20°C; 68% Ausbeute; $F_p = 85\text{--}87^\circ\text{C}$)^[4]. Doppelte Wittig-Reaktion mit (2-Methoxycarbonylbenzyl)triphenylphosphonium-bromid (MeONa, MeOH, 60°C; 65%) ergab 2,2'-(2,5-Dimethoxy-1,4-phenylenbis(3-butenylen))dibenzoesäure-methylester (*Z/E*-Gemisch)^[4], der zum Diester **3** hydriert wurde (Pd/C, Methanol/Essigsäureethylester; quantitativ; $F_p = 79\text{--}81^\circ\text{C}$)^[4]. Reduktion (LiAlH₄, Tetrahydrofuran, 3 h Rückfluß; 92%) führte zum Dialkohol **4** ($F_p = 128\text{--}130^\circ\text{C}$)^[4], aus dem durch Oxidation der Dialdehyd **2** erhalten wurde (Pyridinium-chlorochromat, Dichlormethan, 3 h, 20°C; 90%; $F_p = 90\text{--}92^\circ\text{C}$)^[4].

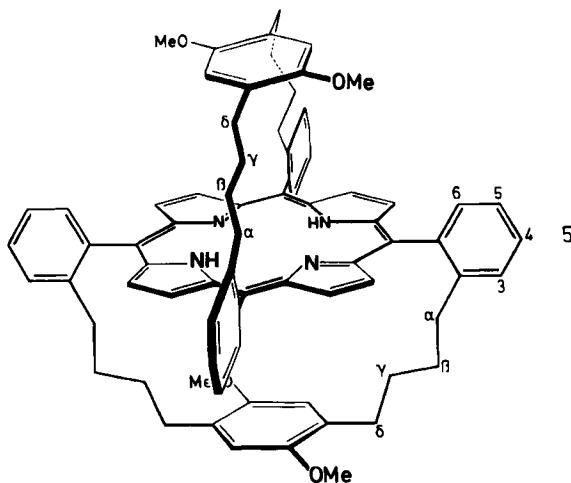


In Analogie zur Synthese von Tetraphenylporphyrin (TPP)^[5] wurde **2** in siedender Propionsäure mit Pyrrol (Molverhältnis 1:2, 4 h) umgesetzt. Angesichts der Difunktionalität von **2** war es nicht unerwartet, daß die Hauptprodukte dieser Reaktion Oligomere und Polymere sind, die jedoch aufgrund ihrer Unlöslichkeit und durch Chromatographie (Silicagel, Toluol) abgetrennt werden konnten. Bei der Porphyrin-Fraktion zeigte ein Dünn-schichtchromatogramm (Silicagel, Toluol/Cyclohexan 3:1) die Anwesenheit von drei Produkten, die offenbar den drei Kondensationsmöglichkeiten^[6] entsprechen. Durch wiederholte Säulenchromatographie (Silicagel, Toluol/Cyclohexan, 3:1) wurde Fraktion A ($R_F \approx 0.27$) rein erhalten (Ausbeute ca. 0.1%), während von den Fraktionen B und C bisher nur C ($R_F \approx 0.15$) mit etwa 95proz. Reinheit angereichert werden konnte (Ausbeute ca. 0.5%)^[7].

Verbindung A bildet violette Mikrokristalle ($F_p = 267\text{--}269^\circ\text{C}$, aus Dichlormethan/Methanol). Elementaranalyse, UV-Spektrum (sehr ähnlich dem von TPP) und Massenspektrum [$m/z = 1106$ (M^+ , 100%), 1092 (8), 1091 (8), 1079 (16), 1078 (19), 553 ($M^+ / 2$, 40)] stützen die Struktur eines doppelt überbrückten Porphyrins. ¹H-NMR-Daten bestätigen darüber hinaus, daß A von den drei Möglichkeiten tatsächlich die Struktur **5** hat, in der die beiden Brücken jeweils zwei gegenüberliegende *meso*-Positionen des Porphyrins verbinden und infolgedessen auf entgegengesetzten Seiten der Porphyrin-Ebene angeordnet sein müssen [¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = -2.79$ (s, 2 H, NH), 0.09–0.14 (dd', 8 H, δ -CH₂), 0.40–0.47 (m, 8 H, γ -CH₂), 0.78–0.84 (m, 8 H, β -CH₂), 1.97 (s, 12 H, OCH₃), 2.07–2.09 (dd', 8 H, α -CH₂), 4.31 (s, 4 H, dimethoxy-subst. Ring), 7.52–7.54 (d', $J = 7.5$ Hz, 4 H, 3-H), 7.57–7.61 (dd', $J \approx 7.4$ Hz, 4 H, 5-H), 7.67–7.71 (dd', $J \approx 7.4$ Hz, 4 H, 4-H), 8.18–8.20 (d', $J \approx 7.3$ Hz, 4 H, 6-H), 8.55 (s, 8 H, β -Pyrrol-H)]. Von diesen Daten sind die folgenden für die Strukturzuordnung besonders aufschlußreich: Für die acht β -Pyrrol-Protonen wird nur ein Singulett gefunden; einander entsprechende Methylen-Protonen der vier Brücken sind äquivalent und im Vergleich zu denen in **2** – von den α - zu den δ -Protonen zunehmend – aufgrund der Porphyrin-Anisotropie abgeschirmt; die je zwei aromatischen Protonen der Ringe ober- und unterhalb der Porphyrin-Ebene sind äquivalent und ergeben ein Singulett, das gegenüber dem Signal der entsprechenden Protonen in **2** um $\Delta\delta = 2.33$ hochfeldverschoben ist; die vier Methoxy-Gruppen zeigen ebenfalls nur ein einziges Singulett mit einer Hochfeld-

* Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. J. Weiser
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

Verschiebung von $\Delta\delta = 1.79$ gegenüber dem entsprechenden von **2**. Diese Daten sind starke Argumente für die hochsymmetrische Struktur **5** mit paralleler Anordnung der aromatischen Ringe auf beiden Seiten der Porphyrin-Ebene (vgl. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Verbindung **C**^[7]).



Demethylierung von **5** unter milden Bedingungen (BBr_3 , Dichlormethan, 3 h, -40°C , Lichtausschluß) und nachfolgende Oxidation mit 1,2-Dichlor-4,5-dicyan-p-benzochinon (Dichlormethan/Methanol 1:1, 1 h, 20°C) ergaben nach Chromatographie (neutrales Aluminiumoxid Brockmann-Aktivitätsstufe 2-3, Toluol) und Kristallisation aus Toluol/Hexan in 41% Ausbeute das Bis(chinon) **1**.

1 bildet violette Nadeln vom $\text{Fp} = 281-282^\circ\text{C}$ ^[4]. Im Massenspektrum ergibt das Molekülion bei $m/z = 1046$ den Basispeak; anders als bei **5** werden jedoch, offenbar durch die Labilität der Chinonringe, ausgeprägtere Fragmentierungen gefunden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht weitgehend dem von **5** und stützt daher die vorgeschlagene räumliche Struktur dieser Systeme [$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.82$ (s, 2 H, NH), 0.13-0.16 (dd', 8 H, δ -CH₂), 0.28-0.30 (m, 8 H, γ -CH₂), 0.84-0.86 (m, 8 H, β -CH₂), 2.29-2.31 (dd', 8 H, α -CH₂), 4.04 (s, 4 H, Chinon-H), 7.54-7.56 (d', $J \approx 6.8$ Hz, 4 H, 3-H), 7.61-7.64 (dd', $J \approx 6.8$ Hz, 4 H, 5-H), 7.68-7.70 (dd', $J \approx 6.8$ Hz, 4 H, 4-H), 8.41-8.43 (d', $J \approx 6.3$ Hz, 4 H, 6-H), 8.64 (s, 8 H, β -Pyrrol-H)].

Die Umwandlung von **1** in Metalloporphyrine sowie optische und ESR-Untersuchungen von Elektron-Transfer-Reaktionen, an denen aufgrund der Struktur von **1** Chinon-Porphyrin-Wechselwirkungen beteiligt sein müssen, sind in Angriff genommen.

Eingegangen am 10. Mai 1984 [Z 827]

- [1] I. Tabushi, N. Koga, M. Yanagita, *Tetrahedron Lett.* 1979, 257; J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 609; J. L. Y. Kong, P. A. Loach, *J. Heterocycl. Chem.* 17 (1980) 737; S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, M. Migita, T. Okada, N. Mataga, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2099; K. Nagappa Ganesh, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1982, 1611; K. Nagappa Ganesh, J. K. M. Sanders, J. C. Waterton, *ibid.* 1982, 1617; J. S. Lindsey, D. C. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4498; A. R. McIntosh, A. Siemianczuk, J. R. Bolton, M. J. Stillman, T.-F. Ho, A. C. Weedon, *ibid.* 105 (1983) 7215; A. Siemianczuk, A. R. McIntosh, T.-F. Ho, M. J. Stillman, K. J. Roach, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, *ibid.* 105 (1983) 7224; S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, A. Karen, T. Okada, N. Mataga, *ibid.* 105 (1983) 7771; T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Benasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature (London)* 307 (1984) 630; J. E. Baldwin, P. Perlmuter, *Top. Curr. Chem.* 121 (1984) 181; zit. Lit.
- [2] J. Weiser, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1983.
- [3] G. Schill, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 691 (1966) 79.

[4] Elementaranalysen und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

- [5] A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3145; A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 476.

- [6] M. Momenteau, B. Loock, J. Mispelter, E. Bisagni, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 77.

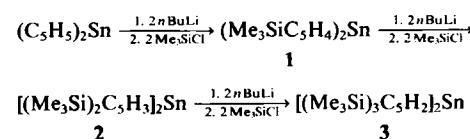
- [7] Verbindung C: violette Mikrokristalle, $\text{Fp} = 296-297^\circ\text{C}$ (aus Dichlormethan/Methanol); MS: m/z 1106 (M^+ , 100%), 1092 (2), 1078 (7), 553 (M^+ /2, 30); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.81$ (s, 2 H), 0.78-1.44 (m, 14 H), 1.73-1.89 (m, 4 H), 2.25 (s, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 2.40-2.52 (m, 2 H), 2.56-2.73 (m, 10 H), 2.75-2.85 (m, 2 H), 3.67 (s, 6 H), 5.40 (s, 1 H), 5.43 (s, 1 H), 6.23 (s, 2 H), 7.39-7.48 (dd', $J \approx 7.5$ Hz, 4 H), 7.68-7.80 (m, 12 H), 8.46 (s, 4 H), 8.49 (s, 4 H).

Stufenweise Lithiierung und Silylierung von Stannocen**

Von Alan H. Cowley*, Peter Jutzi, Franz X. Kohl, Jonathan G. Lasch, Nicholas C. Norman und Ewald Schlüter

Die Eigenschaften Me_3Si -substituierter Cyclopentadienylliganden sind komplementär zu denen des bekannten Pentamethylcyclopentadienyl-Analogons^[1]. Zur Einführung der silylierten Liganden wurde bisher z. B. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Li}$ mit Metallhalogeniden umgesetzt. Wir berichten über einen neuen Syntheseweg zu polysilylierten Cyclopentadienylverbindungen, der vom unsubstituierten Metallocen ausgeht.

Reaktion von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ mit $n\text{BuLi}$ (Molverhältnis 1:2, Tetrahydrofuran, -78°C) führt zu 1,1'-Dilithiostannocen^[2], das mit Me_3SiCl in $(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{Sn}$ **1** umgewandelt werden kann. Bei Wiederholung dieser Sequenz bilden sich schrittweise 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)stannocen **2** und 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)stannocen **3**.



2 wurde durch Elementaranalyse und hochaufgelöstes Massenspektrum identifiziert (M_r (ber.) 536.1381; M_r (gef.) 536.1392). Außerdem konnte **2** auch aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{Li}$ und SnCl_2 erhalten werden. NMR-Untersuchungen zeigen^[3], daß wie bei Lanthanoid-Komplexen^[1] jeder η^5 -Cyclopentadienylring in 1,3-Stellung silyliert ist.

Von **3**, das sich auch aus $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li}$ und SnCl_2 herstellen läßt, fertigten wir eine Röntgen-Strukturanalyse an (Abb. 1)^[4]. Obwohl nur Kristalle minderer Qualität isoliert werden konnten, so daß die geometrischen Parameter nicht sehr genau sind, werden doch zwei Aspekte deutlich: 1. Die 1,2,4-Substitution der Cyclopentadienylringe entspricht der in den Komplexen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2\text{Li} \cdot \text{Base}^{[5]}$. 2. Der Winkel Ringzentrum-Sn-Ringzentrum ist mit $162(2)^\circ$ beträchtlich größer als die entsprechenden Winkel (Durchschnittswerte) in $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sn}$ (145.8°)^[6] und $(\eta^5\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sn}$ (144.1°)^[7].

[*] Prof. Dr. A. H. Cowley, J. G. Lasch, Dr. N. C. Norman
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

Prof. Dr. P. Jutzi, F. X. Kohl, E. Schlüter
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[**] Diese Arbeit wurde durch den von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.