

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **2–8** und **13–19**; als Siedepunkt ist jeweils die Temperatur des Kugelrohrdestillationsapparats angegeben; die Zuordnung der Banden in den NMR-Spektren stützt sich auf NOE-Effekte und ^1H - ^{13}C -Korrelationen.

<p>2: Kp = 30–50 °C/0.05 Torr. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 1713 cm^{-1} (C=O). – ^1H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.45 (s; 8-CH_3), 2.12 (dtt, $J(3,4)$ = 8.8, $J(2,4)$ = $J(4,5)$ = 1.8, $J(1,4)$ = $J(4,6)$ = 1.0 Hz; 4-H), 2.17 (br.dt, $J(2,3)$ = $J(3,5)$ = 1.7 Hz; 3-H), 2.25 (s; CO-CH_3), 2.31 (br.dq, $J(2,5)$ = 4.5, $J(1,2)$ = 1.7 Hz; 2-H), 2.54 (dq, $J(5,6)$ = 1.8 Hz; 5-H), 2.69 (ddd, $J(1,6)$ = 6.0 Hz; 1-H), 4.71 (br.dd; 6-H). – ^{13}C-NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 1.2 (C-4), 8.8 (C-3), 24.8 und 25.2 (2 CH_3), 35.8 (C-2), 40.5 (C-5), 49.8 (C-1), 80.1 (C-6), 87.2 (C-8), 213.6 (C=O)</p> <p>3: Kp = 30–50 °C/0.05 Torr. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm^{-1} (C=O). – ^1H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.40 (s; 3-CH_3), 2.05 (dddd, $J(2,8)$ = 6.6, $J(1,8)$ = 6.0, $J(7,8)$ = 2.4, $J(6,8)$ = 0.6 Hz; 8-H), 2.17 (s; CO-CH_3), 2.27 (ddd, $J(1,2)$ = 7.7, $J(2,6)$ = 0.6 Hz; 2-H), 2.96 (dddd, $J(1,5)$ = 4.9, $J(1,6)$ = 0.5 Hz; 1-H), 5.19 (ddd, $J(5,6)$ = 2.0, $J(5,7)$ = 0.6 Hz; 5-H), 5.46 (ddq, $J(6,7)$ = 5.4 Hz; 6-H), 5.84 (ddd; 7-H). – ^{13}C-NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 25.8 und 26.5 (2 CH_3), 31.7, 36.6 und 46.0 (C-1, C-2, C-8), 87.0 (C-5), 90.2 (C-3), 130.0 und 135.9 (C-6, C-7), 215.1 (C=O)</p> <p>4: Fp = 85–86 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm^{-1} (C=O)</p> <p>5: Fp = 62–63 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1735 cm^{-1} (C=O)</p> <p>6: Fp = 72–73 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1667, 1661 (C=O), 1627, 1602 cm^{-1} (C=C)</p> <p>7: Fp = 140–142 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1678 (C=O), 1600, 1568 cm^{-1} (C=C)</p> <p>8: Fp = 163–165 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1680 (C=O), 1607, 1574 cm^{-1} (C=C). – ^1H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.19 (dddd, $J(2,5)$ = 4.7, $J(2,3)$ = 4.5, $J(2,4)$ = 3.2, $J(1,2)$ = 2.6 Hz; 2-H), 1.70 (tdd, $J(3,5)$ = 4.5, $J(3,4)$ = 3.2, $J(3,6)$ = 2.2 Hz; 3-H), 1.98 (td, $J(4,5)$ = 1.0 Hz; 4-H), 2.14 (dd, $J(1,5)$ = 4.5 Hz; 1-H), 2.60 (quint.d, $J(5,6)$ = 4.7 Hz; 5-H), 4.58 (dd; 6-H). – ^{13}C-NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 15.5 und 17.3 (C-2, C-3), 22.3 (C-4), 48.6 (C-5), 59.7 (C-1), 82.4 (C-6), 87.3 (C-8), 128.8 und 131.1 (C-3', C-5'), 153.4 und 153.7 (C-2', C-6'), 169.9 (C-4')</p> <p>13: Fp = 155–156 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1665 (C=O), 1592, 1585 cm^{-1} (C=C)</p> <p>14: Fp = 108–110 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1679 (C=O), 1594, 1578 cm^{-1} (C=C). – ^1H-NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 1.86 (br.s, 5-H, 7-H), 1.94 (dq, $J(4,6)$ = 4.3, $J(6,6a)$ = $J(5,6)$ = $J(6,7)$ = 1.7 Hz; 6-H), 2.29 (dq, $J(4,5)$ = $J(3b,4a)$ = $J(4,7)$ = 1.7 Hz; 4-H), 2.38 (ddd, $J(3b,6a)$ = 7.3, $J(3a,3b)$ = 3.8 Hz; 3b-H), 3.11 (br.d; 6a-H), 3.86 (\approx tt, $J(3,3a)$ = 3.5, $J(2,3a)$ \approx $J(3a,6a)$ \approx 1.1 Hz; 3a-H), 5.63 (dd, $J(2,3)$ = 5.9 Hz; 3-H), 6.09 (dd; 2-H), 7.47 (m-H), 7.54 (p-H), 7.91 (o-H). – ^{13}C-NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 0.9 (C-7), 6.6 (C-5), 37.3 (C-6), 38.3 (C-4), 45.9 (C-3b), 52.7 (C-3a), 55.8 (C-6a), 63.0 (C-6b), 123.7 (C-3), 124.9 (C-2), 128.6 (m-C), 128.9 (o-C), 133.0 (p-C), 135.1 (ipso-C), 195.3 (C=O)</p> <p>15: Kp = 50–80 °C/0.01 Torr. – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1705 cm^{-1} (C=O)</p> <p>16: Kp = 80 °C/0.01 Torr. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 1711 cm^{-1} (C=O). – ^1H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.35 (dtd, $J(1,3)$ = 4.5, $J(1,2)$ = $J(1,9)$ = 1.8, $J(1,7a)$ = 1.0 Hz; 1-H), 1.63 (dtt, $J(2,9)$ = 8.3, $J(3,9)$ = 1.8, $J(3a,9)$ = $J(7a,9)$ = 1.2 Hz; 9-H), 1.68 (dt, $J(2,3)$ = 1.8 Hz; 2-H), 1.84 (\approx dq, $J(3,3a)$ = 1.1 Hz; 3-H), 2.07 (s; CH_3), 2.53 (dt, $J(3a,7a)$ = 8.1 Hz; 3a-H), 2.58 (dtd, $J(7,7a)$ = 4.6 Hz; 7a-H), 4.39 (dd, $J(6,7)$ = 1.7 Hz; 7-H), 5.81 (dd, $J(5,6)$ = 5.7 Hz; 6-H), 6.20 (d; 5-H). – ^{13}C-NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 5.6 und 9.3 (C-2, C-9), 25.9 (CH_3), 33.3 und 33.8 (C-1, C-3), 49.8 (C-7a), 51.9 (C-3a), 80.4 (C-7), 94.4 (C-4), 132.6 und 134.2 (C-5, C-6), 207.6 (C=O)</p> <p>17: Kp = 140 °C/0.01 Torr. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 1711 cm^{-1} (C=O)</p> <p>18: Fp = 128–130 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1676 cm^{-1} (C=O)</p> <p>19: Öl. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu}$ = 1708 cm^{-1} (C=O)</p>

wandelt wurde (Di- π -Methan-Umlagerung). Ausgewählte physikalische Daten von **13–19** siehe Tabelle 1.

Kein Cycloaddukt erhielten wir aus **1** und Cyclopent-2-en-1-on (E_T = 74 kcal mol $^{-1}$ [2a]). Als Schlußfolgerung ergibt sich somit, daß auch **1** photochemische Cycloadditionen eingehen kann, vorausgesetzt, der Reaktionspartner hat eine Triplettenergie E_T < 65 kcal mol $^{-1}$.

Eingegangen am 7. Dezember 1988 [Z 3078]

[1] C. A. Renner, T. J. Katz, J. Pouliquen, N. J. Turro, W. H. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2568.

[2] a) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978; b) W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York 1984.

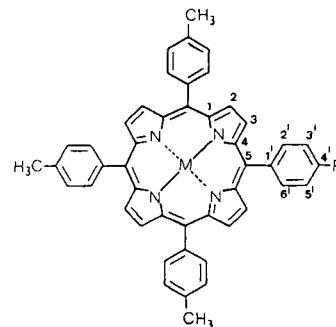
[3] a) M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529, zit. Lit.; b) M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendörfer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 373.

- [4] Lichtquellen: Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia, 450 W) im Pyrex-Tauchschacht, wobei im Falle der farbigen Substrate die Strahlung mit $\lambda \leq 400$ nm herausgefiltert wurde. Im Rayonet®-Reaktor RPR 100 wurden 1,4-Naphthochinon und 1-Acetylnaphthalin durch Bestrahlen mit 350-nm- bzw. 300-nm-Licht umgesetzt.
- [5] Wir verwenden **1** als Lösung in Hexan, die mit der ein- bis fünffachen Menge Benzol (Versuche bei Raumtemperatur) oder Toluol (Versuche bei –30 °C) verdünnt wurde. Die Lösungen, die vor der Photolyse mit Stickstoff gesättigt wurden, waren ca. 0.10 M an **1** und 0.05 M an Carbonylverbindung.
- [6] a) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4537; b) P. Longin, A.-M. Lambert, M. A. Rousset, *C.R. Acad. Sci. Ser. B* 273 (1971) 599; c) G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3197.
- [7] Die Isolierung gelang durch Blitzzchromatographie mit Petrolether/Essigester an SiO_2 (**4–8**, **13–15**) bzw. basischem Al_2O_3 , Aktivitätsstufe III (**17–19**), präparative Gaschromatographie an Carbowax 20M auf Volaspher® A 2 (**2**, **3**) oder an Silicon SE 30 auf Chromosorb® W (**16** und Diastereomer). Elementaranalysen, Massen-, IR- und NMR-Spektren stützen die vorgeschlagenen Strukturen. Außer bei **13** wurden die Konfigurationen aus den charakteristischen Größen der Kopplungskonstanten oder aus NOE-Effekten bestimmt.
- [8] Analyse durch ^2H -NMR-Spektroskopie.
- [9] M. Christl, B. Mattauch, H. Irngartinger, A. Goldmann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 950.
- [10] a) J. Mattay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 825; b) C. J. Abelt, H. D. Roth, M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4148.
- [11] T. S. Cantrell, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2242.

Hoch reduzierte Porphyrine**

Von Robert Cosmo, Christian Kautz, Klaus Meerholz, Jürgen Heinze* und Klaus Müllen*

Kann ein organisches π -System durch sukzessive Aufnahme von Elektronen als Ladungsspeicher dienen, und wird die Speicherkapazität beim Übergang zu höhermolekularen Analoga mit mehreren Redoxzentren größer? Wir überprüfen dies erstmals für Porphyrine^[1] und weisen nach, daß der Zinkkomplex **1** des meso-Tetratolylporphyrins **2** reversibel sechs Elektronen aufnimmt. Die NMR-Spektren der intermediär auftretenden Di- und Tetraanionen belegen deren annulenähnliches Bindungsverhalten. Wir „verdoppeln“ den Porphyrin-Zink-Komplex **1** zum stilbenverbrückten Diporphyrinylsystem **3** und untersuchen dessen Redoxverhalten in Analogie zu dem von **1**. Der Komplex **3** bildet ein Dodecaanion!



- 1:** M=Zn, R=CH₃
2: M=2H, R=CH₃
5: M=2H, R=Br
6: M=2H, R=CHO
7: M=Zn, R=CHO

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. R. Cosmo, Dipl.-Chem. C. Kautz
 Institut für Organische Chemie der Universität
 J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1

Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Meerholz
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 Albert-Strasse 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. C. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Reduziert man $1^{[2,3]}$ in $[D_8]THF$ bei $-78^\circ C$ mit aktivem Lithium oder Kalium, so beobachtet man mehrere Farbwechsel; die Charakterisierung eines diamagnetischen Primärprodukts (grün-rot) und eines Sekundärprodukts (schwarz) durch hochaufgelöste NMR-Spektren gelingt jedoch nur, wenn der Fortgang der Reaktion spektroskopisch verfolgt und die Konzentration der intermediären Radikalanionen minimiert wird. Die Zahl und die ladungsinduzierten Verschiebungen der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der diamagnetischen Spezies (Tabelle 1) sowie Abfangexperimente mit Dimethylsulfat^[4] und massenspektrometrische Charakterisierung der Addukte zeigen, daß ein Dianion und ein Tetraanion mit intaktem Porphyringerüst gebildet werden.

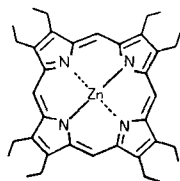
Tabelle 1. 1H - und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen ($[D_8]THF$) der Porphyrine **1** und **4** sowie der entsprechenden Anionen.

	1	$1^{2\ominus}/2 K^\oplus$	$1^{4\ominus}/4 Li^\oplus$	4	$4^{2\ominus}/2 Li^\oplus$
H-2,3	8.95	-0.9	6.70	—	—
H-2',6'	8.10	4.95	7.85	—	—
H-3',5'	7.55	6.05	6.59	—	—
CH ₃	2.70	1.50	2.14	1.94	-0.60
H-5 (meso-H)	—	—	—	10.13	-3.9
CH ₂	—	—	—	4.17	-1.53

	1	$1^{4\ominus}/4 Li^\oplus$	$\Delta\delta_c$
C-5 (meso-C)	121.1	92.8	+28.3
C-1,4	150.4	121.8	+28.6
C-2,3	131.9	110.0 [a]	+21.9
CH ₃	21.5	23.4	- 1.9
C-1'	140.0	148.8	- 8.8
C-2',6'	134.4	127.4 [a]	- 7.0
C-3',5'	127.2	130.2 [a]	- 3.0
C-4'	137.0	142.4	- 5.4

[a] Signalzuordnung durch selektive Entkopplung.

Herausragende Merkmale der 1H -NMR-Spektren sind die Resonanzen der β -Protonen der Pyrroleinheiten bei hohem Feld ($\delta_H = -0.9$) im Dianion und bei tiefem Feld ($\delta_H = 6.70$) – trotz ladungsbedingter Abschirmung – im Tetraanion. Wenn die Bindungssituation in der Neutralverbindung **1** mit der in einem diatropen Diaza[18]annulen verwandt ist^[5,6], folgt nun zwingend, daß das entsprechende Dianion (Tetraanion) einen paratropen (diatropen) 20π (22π)-Perimeter ausbildet. Entsprechende Redoxexperimente unter Dianion- und Tetraanionbildung konnten wir mit einem [18]Annulen durchführen^[7]. Die Paratropie eines zweifach geladenen Porphyrinperimeters wird besonders deutlich durch die Resonanz des meso-Protons ($\delta_H = -3.9$) im Dianion (Lithiumsalz) des Octaethylzinkporphyrins **4**^[8].



Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $1^{4\ominus}/4Li^\oplus$ gibt Auskunft über die Ladungsverteilung. Während sämtliche Kohlenstoffzentren des Porphyrinrings bei der Tetraanionbildung erwartungsgemäß eine beträchtliche Abschirmung erfahren (siehe Tabelle 1), werden die Zentren der Phenylringe entschirmt. Man muß folgern, daß die Phenylgruppen aufgrund einer Verdrillung nicht signifikant in die Ladungsdelokalisierung einbezogen sind^[9].

Die cyclovoltammetrische Messung der Reduktion von **1** in absolut wasserfreiem Dimethylamin^[10] mit Tetrabutylammoniumbromid als Leitelektrolyt bei Temperaturen $< -20^\circ C$ (Abb. 1, Tabelle 2) bestätigt, daß ein stabiles Te-

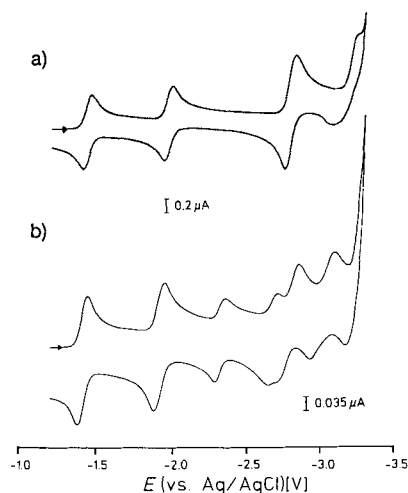


Abb. 1. Cyclovoltammogramme a) von **1**; b) von **3**; jeweils 10^{-3} M in $Me_2NH/0.1$ M NBu_4Br .

traanion gebildet wird. Sie zeigt darüber hinaus, daß sich **1** reversibel bis zum Hexaanion reduzieren läßt. Bis zum Dianion wird **1** in potentialgetrennten Einelektronen-Schritten bei $E^0(1/1^\ominus) = -1.44$ und $E^0(1^\ominus/1^{2\ominus}) = -1.98$ V reduziert, wohingegen sowohl das Tetraanion wie auch das Hexaanion in formalen „Zweielektronen“-Übertragungsreaktionen bei $E^0(1^{2\ominus}/1^{4\ominus}) = -2.78$ und $E^0(1^{4\ominus}/1^{6\ominus}) = -3.20$ V gebildet werden. Eine Auswertung anhand von Simulationsrechnungen ergibt, daß der Normalpotentialabstand zwischen dem $1^{2\ominus}/1^{3\ominus}$ ($1^{4\ominus}/1^{5\ominus}$)- und dem $1^{3\ominus}/1^{4\ominus}$ ($1^{5\ominus}/1^{6\ominus}$)-Redoxpaar lediglich 40 (50) mV beträgt.

Daß bei der Reduktion von **1** tatsächlich nur der Ladungszustand des Porphyringerüsts, nicht aber der des $Zn^{2\oplus}$ -Ions verändert wird, ergibt sich unabhängig von den NMR-Daten auch aus cyclovoltammetrischen Messungen am Zn-freien Porphyrinsystem **2**. Auch hier werden sechs Redoxschritte beobachtet (Tabelle 2). Allerdings sind die Anionen

Tabelle 2. Redoxpotentiale E_0 [V] der Verbindungen **1**–**4** [a].

	1	2	3	4
R/R^\ominus	-1.44	-1.19	—	-1.68
$R^\ominus/R^{2\ominus}$	-1.98	-1.54	-1.42 (10) [b]	-2.27
$R^{2\ominus}/R^{3\ominus}$	—	-2.60	—	-3.08
$R^{3\ominus}/R^{4\ominus}$	-2.78 (44) [b]	-2.71	-1.92 (20) [b]	-3.25 [c]
$R^{4\ominus}/R^{5\ominus}$	—	-3.00	-2.32	—
$R^{5\ominus}/R^{6\ominus}$	-3.20 (50) [b]	-3.09	-2.67	—
$R^{6\ominus}/R^{8\ominus}$	—	—	-2.73 (40) [b]	—
$R^{8\ominus}/R^{10\ominus}$	—	—	-3.02 (70) [b]	—
$R^{10\ominus}/R^{12\ominus}$	—	—	-3.27 [c]	—

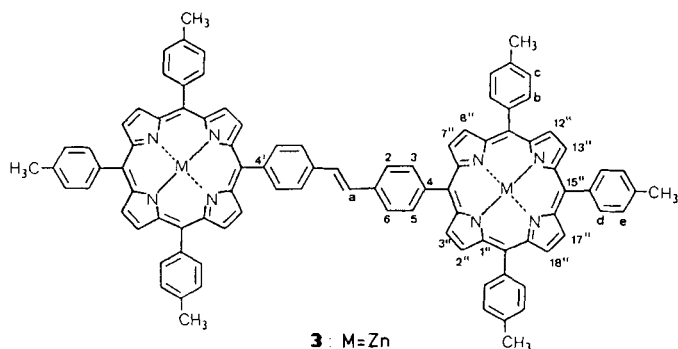
[a] Alle Potentiale wurden cyclovoltammetrisch mit 10^{-3} M Lösungen von **R** in $Me_2NH/0.1$ M NBu_4Br bestimmt; Bezug auf $Ag/AgCl$ -Elektrode (Kalibrierung mit Cp_2Co^\oplus/Cp_2Co); $T = -65^\circ C$. [b] „Zweielektronen“-Redoxschritte (Einelektronen-Potentialabstände [mV] in Klammern). [c] $T = -85^\circ C$.

von **2** wesentlich weniger stabil als die Anionen von **1**, so daß bereits bei mäßig schnellen Vorschubgeschwindigkeiten trotz tiefer Temperaturen Folgereaktionen eintreten.

Soweit die Bildung höher geladener Porphyrine voltammetrisch untersucht wurde^[11,12], zeigte sich, daß ab der Trianionstufe stets protonierte Folgeprodukte entstehen^[12]. Dies gilt auch für das Octaethylzinkporphyrin **4**, das von uns

erstmalig reversibel bis zum Tetraanion reduziert werden konnte. Die extremen Potentialwerte von -3.08 und -3.25 V für das $4^{2\ominus}/4^{3\ominus}$ - bzw. das $4^{3\ominus}/4^{4\ominus}$ -Redoxpaar belegen zugleich, daß diese Stufen bei chemischer Reduktion nur schwer zugänglich sind.

Die Verknüpfung zweier Porphyrinkörper durch eine Stilbengruppe erscheint als attraktiv, weil Stilben ebenfalls ein guter Elektronenacceptor ist ($E^0 = -2.26$ V vs. Ag/AgCl) und weil durch Verdrillung um die formalen Einfachbindungen eine „Entkopplung“ der Untereinheiten sowie eine Minimierung der Coulomb-Abstoßung in den Anionen möglich sind. Die Synthese des Diporphyrinylsystems 4,4'-Bis[5-(10,15,20-tris(*p*-tolyl)porphyrinyl)]stilben (als Zinkkomplex **3**) geht von der Monobromverbindung **5**^[12] aus, die mit Butyllithium (9.2 Äquiv., 0°C , Diethylether, 2 h) metalliert und dann durch Umsetzung mit Dimethylformamid (6.8 Äquiv., 0°C , 30 min) und Hydrolyse mit 2.5 M HCl zum Aldehyd **6** formyliert wird^[13] (24% Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1/1). **6** wird durch Reaktion mit Zinkacetatdihydrat^[3] in den Zinkkomplex **7** überführt (98% nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$) und dann einer McMurry-Kupplung^[14] (TiCl_4/Zn , THF, 0°C) unterworfen. Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$) liefern das weinrote, in Chloroform ausreichend (1 mg in 0.14 mL CHCl_3) lösliche Diporphyrinylderivat **3** in 32% Ausbeute^[15].



Das cyclovoltammetrische Experiment in Dimethylamin zeigt nun (siehe Abb. 1 und Tabelle 2), daß **3** in zwei formalen „Zweielektronen“-Redoxschritten zum Tetraanion reduziert wird. Für die nächsten Redoxreaktionen beobachtet man zwei potentialgetrennte, reversible Einelektronen-Übertragungen, von denen die erste aufgrund der vergrößerten Konjugation des Gesamtsystems – die Stilbenbrücke muß in diesem Ladungszustand coplanar zu den beiden Porphyringerüsten sein – bereits bei -2.32 V stattfindet. Die Verschiebung des nächsten Elektronentransfers um 350 mV [$E^0(3^{5\ominus}/3^{6\ominus}) = -2.67$ V] erklärt sich aus der Tatsache, daß durch die Coulomb-Wechselwirkung über die coplanare Stilbenbrücke hinweg die Aufladung zum zweiten trianionischen Elektrophor energetisch erschwert ist. Nach Erreichen dieses kritischen Ladungszustandes nimmt das sechsfach geladene Dimer reversibel noch sechs (!) weitere Elektronen bis zum Dodecaanion auf; die letzte Stufe liegt allerdings bereits im Stromanstieg der Elektrolyt-Reduktion. Da die Elektronenübertragungen nunmehr wieder in formalen „Zweielektronen“-Redoxschritten ablaufen, zwingt dies zu dem Schluß, daß die weiteren Aufladungen jeweils lokal in den beiden Porphyrineinheiten erfolgen, ohne daß größere Coulomb-Effekte über die Stilbenbrücken hinweg wirksam werden.

Ein Tetraarylporphyrin ist also ein höchst wirksamer Elektronenacceptor. Eine Verdopplung der Speicherkapazität pro Gesamtmolekül kann durch geeignete Verknüpfung zweier Porphyrineinheiten erreicht werden. Arbeiten zur

Entwicklung von analogen Ladungsspeichersystemen mit mehr als zwei Porphyrin-Redoxzentren sind im Gange.

Eingegangen am 4. August 1988,
veränderte Fassung am 12. Januar 1989 [Z 2908]

CAS-Registry-Nummern:

1: 19414-67-6 / **1**²⁺/2 K⁺: 119770-75-1 / **1**⁴⁺/4 Li⁺: 119770-76-2 / **1**⁶⁺: 119787-46-1 / **2**: 14527-51-6 / **3**: 119787-45-0 / **4**: 17632-18-7 / **4**²⁺/2 Li⁺: 119770-77-3 / **4**⁴⁺: 119770-79-5 / **5**: 119770-80-8 / **6**: 119770-81-9 / **7**: 119770-78-4.

- [1] Für vergleichbare Untersuchungen an Phthalocyaninkomplexen siehe R. Taube, *Z. Chem.* **6** (1966) 8.
- [2] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 476.
- [3] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 2443.
- [4] A. Botulinski, J. W. Buchler, N. E. Abbes, W. R. Scheidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 305; A. Botulinski, J. W. Buchler, K.-L. Lay, H. Stoppa, *ibid.* **1984**, 1259.
- [5] M. Gouterman in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins*, Vol. 3, Academic Press, New York 1978, S. 1.
- [6] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **100** (1988) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 406, zit. Lit.
- [7] K. Müllen, W. Huber, M. Nakagawa, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5403.
- [8] G. N. Sinyakov, A. M. Shul'ga, G. P. Gurinovich, *Zh. Prikl. Spektrosk.* **28** (3) (1978) 504; *Chem. Abstr.* **88** (1978) 20 23 15j.
- [9] Aus der ladungsinduzierten Verschiebung aller ¹³C-NMR-Signale des Porphyrinrings (ohne Toly substituenten) in **1**⁴⁺/4 Li⁺ und der Proportionalitätskonstante $K = 160$ ppm pro Elementarladung schätzt man die Überschußladung im Porphyringerüst zu $3.2 e^\ominus$ ab; nimmt man für die vier Stickstoffzentren dieselbe Ladungsdichte an wie für die Ringkohlenstoffatome, so ergibt sich die Überschußladung zu $3.9 e^\ominus$.
- [10] K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2325. Zur Reinigung wird gasförmiges Dimethylamin (Reinheit 99%) auf aktiviertes Aluminiumoxid kondensiert und dort 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird es bei reduziertem Druck in eine für Tieftemperaturmessungen geeignete elektrochemische Zelle kondensiert; siehe auch R. P. VanDuyne, C. N. Reiley, *Anal. Chem.* **44** (1972) 142.
- [11] D. W. Clack, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4238.
- [12] G. Psychal-Heiling, G. S. Wilson, *Anal. Chem.* **43** (1971) 545, 551.
- [13] H. Ericsson, O. Wennerström, unveröffentlicht. Wir danken Prof. O. Wennerström für die Überlassung von Resultaten.
- [14] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 405.
- [15] Spektroskopische Daten von **3**: $F_p > 300^\circ\text{C}$; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 228$ nm ($\epsilon = 5.96$), 304 (5.23), 402 sh (5.46), 424 (6.36), 550 (5.23), 591 (4.88); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.06, 9.05$ (AB_q, $J_{A,B} = 4.5$ Hz, 8H, 2 × H-2", 3", 7", 8"), 8.96 (s, 8H, 2 × H-12", 13", 17", 18"), 8.29 (d, 4H, $J = 7.9$ Hz, 2 × H-3, 5), 8.1 (m, 12H, 2 × (4 H-b, 2 H-d)), 8.05 (d, 4H, $J = 7.9$ Hz, 2 × H-2, 6), 7.76 (s, 2H, 2 × H-a), 7.56 (m, 12 H, 2 × (4 H-c, 2 × H-e)), 2.71 (s, 18H, 2 × (3 Aryl-CH₃)); MS (Zink-Isotopenmuster): m/z (M^\oplus) 1469.41 (20.9%), 1468.5 (45.2), 1467.44 (58.3), 1466.47 (75.7), 1465.5 (79.1), 1464.44 (100), 1463.41 (64.4), 1462.44 (83.5), 1461.44 (51.3), 1460.41 (33.0); m/z ($M^{2\oplus}$) 734.2 (65.8), 732.2 (100).

Synthese und Struktur von Digerma- und Distannacyclobutenen**

Von Adolf Krebs*, Andrea Jacobsen-Bauer, Erhard Haupt,
Michael Veith* und Volker Huch

Die ersten Germirene (Germacyclopropene) wurden durch Umsetzung von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacyclohept-

[*] Prof. Dr. A. Krebs, Dipl.-Chem. A. Jacobsen-Bauer

Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. E. Haupt

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der
Universität Hamburg

Prof. Dr. M. Veith, Dr. V. Huch

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken 11

[**] Cyclische Diazastannylene, 29. Mitteilung. – 28. Mitteilung: M. Veith, V. Huch, R. Lisowsky, P. Hobein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.