

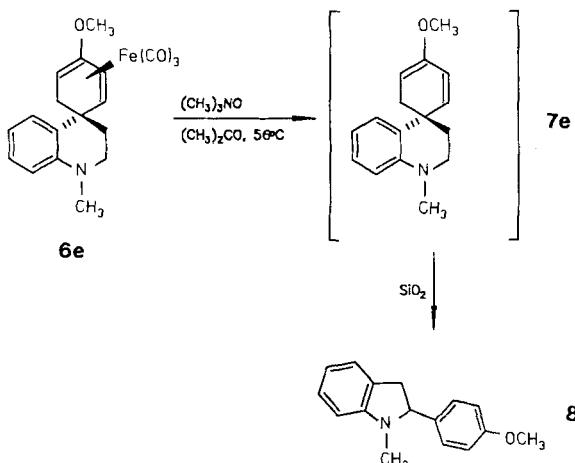
Tabelle 2. Ausbeuten an den Spirocyclen **6** und ihrer Demetallierung zu **7/8**.

5	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	6, Ausb. [%]	7/8, Ausb. [%]
5a	H	H	OCH <sub>3</sub>	6a, 80	7a, 66
5b	H	H	H	6b, 55	7b, 47
5c	H	H	CH <sub>3</sub>	6c, 58	7c, 48
5d	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6d, 53	7d, 58
5e	CH <sub>3</sub>	H	H	6e, 48	8, 68

rungen wurden daher unter Standardbedingungen durchgeführt (10 Äquiv. Me<sub>3</sub>NO, Me<sub>2</sub>CO, 56 °C, 2–5 h).

Saure Hydrolyse der 2-Methoxydien-Einheit in **7a** zum korrespondierenden Enon liefert ein vielversprechendes Substrat für stereoselektive Michael-Additionen. Die Rekomplexierung des freien Liganden **7a** (Nonacarbonyldieisen, THF, 67 °C) führt ausschließlich wieder zum *anti*-konfigurierten Komplex **6a**.

Bei der Entmetallierung von **6e** tritt eine neuartige Umlagerung unter Ringverengung und Aromatisierung zum Dihydroindol-Derivat **8** ein (Schema 3, Tabelle 2). Diese Reak-



Schema 3.

tion verläuft über den freien Liganden **7e**, der bei der Chromatographie an Kieselgel zu **8** oxidiert wird. Die Struktur von **8** wurde aus spektroskopischen Daten abgeleitet (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, COLOC- und invers-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-korrierte NMR-Spektren). Die Triebkraft für diese Umlagerung ist sicherlich in der Aromatisierung des Cyclohexadien-Ringes zu sehen. Der Einfluß des Substitutionsmusters der Arylamin-Komponente und der Mechanismus dieser oxidativen Umlagerung werden zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 30. Juni 1989 [Z 3418]

CAS-Registry-Nummern:

2, 75969-38-9; 3a, 75969-40-3; 3b, 123774-94-7; 3c, 123774-95-8; 3d, 75969-39-0; 3e, 123774-96-9; 3f, 123774-97-0; 4a, 75978-76-6; 4b, 123751-42-8; 4c, 123751-44-0; 4d, 75969-42-5; 4e, 123751-46-2; 4f, 123774-99-2; 5a, 104-94-9; 5b, 62-53-3; 5c, 106-49-0; 5d, 95-64-7; 5e, 100-61-8; 6b, 123775-00-8; 6b, 123775-01-9; 6c, 123775-02-0; 6d, 123775-03-1; 6e, 123775-04-2; 7a, 123751-36-0; 7b, 123751-37-1; 7c, 123751-38-2; 7d, 123751-39-3; 8, 123751-40-6.

- [1] a) H.-J. Knölker, M. Bauermeister, D. Bläser, R. Boese, J.-B. Pannek, *Angew. Chem.* 101 (1989) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 223; b) H.-J. Knölker, M. Bauermeister, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1468.
- [2] N. B. Perry, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, *Tetrahedron* 44 (1988) 1727.
- [3] J.-F. Cheng, Y. Ohizumi, M. R. Wälchli, H. Nakamura, Y. Hirata, T. Sasaki, J. Kobayashi, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4621.

[4] N. B. Perry, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, T. Higa, R. Sakai, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4127.

[5] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 463; in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 58, S. 939.

[6] A. J. Pearson, M. Chandler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1980, 2238.

[7] **6a**: orthorhombisch, *Pna*2<sub>1</sub>, *a* = 14.416(1), *b* = 12.530(1), *c* = 9.852(1) Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , *V* = 1779.5(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber}} = 1.466 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 8.7 \text{ cm}^{-1}$ ; Mo<sub>K</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator);  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; 3156 unabhängige Reflexe, davon 2999 mit  $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ,  $R = 0.043$ ,  $R_s = 0.056$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54049, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 336.

## Ein Oxoeisenporphyrinat mit höherwertigem Eisen: Bildung durch lösungsmittelabhängige Protonierung eines Peroxoeisen(III)-porphyrinat-Derivats \*\*

Von Dominique Mandon, Raymond Weiss\*, Michaela Franke, Eckhard Bill und Alfred X. Trautwein\*

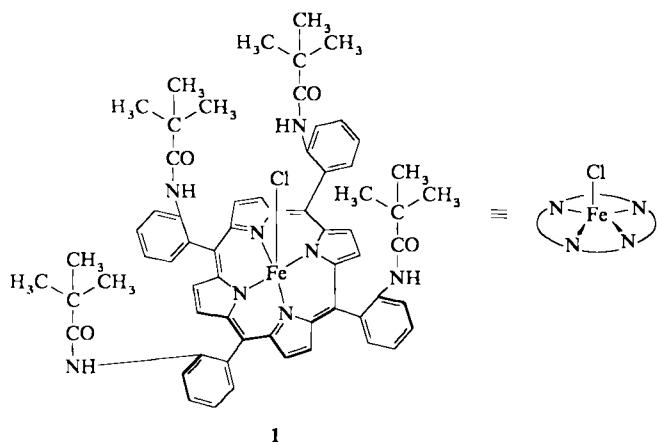
Die Umwandlung von molekularem Sauerstoff durch Cytochrom-P450-Monooxygenasen in ein Intermediat mit aktivem Sauerstoff („Oxenoid“) ist aus chemischer Sicht noch immer wenig verstanden<sup>[1]</sup>. Allgemein akzeptiert wird jedoch folgende Arbeitshypothese: Durch Reduktion des Disauerstoffaddukts von Cytochrome P450 bildet sich eine Peroxoeisen(III)-Spezies, die durch Protonierung und heterolytische O-O-Bindungsspaltung eine  $\pi$ -radikalische Oxoeisen(IV)-porphyrinat-Spezies ergibt, die dem gut charakterisierten Zustand I der Meerrettichperoxidase (HRP I) ähnelt. Dieses Oxoeisen(IV)-porphyrinat- $\pi$ -Radikalkation ist gegenwärtig der vielversprechendste Kandidat für das Intermediat mit aktivem Sauerstoff<sup>[2–4]</sup>. Bisher sind aber weder die Bildung des Peroxoeisen(III)-Intermediats von Cytochrome P450 noch seine Umwandlung in das Oxoeisen(IV)-Radikalkation beobachtet worden. Die chemischen Eigenschaften der bekannten synthetischen Peroxoeisenporphyrinate sind folglich von besonderem Interesse<sup>[5–8]</sup>. Wir haben kürzlich gezeigt, daß das „Lattenzaun“ (picket fence)-Peroxoeisen(III)-porphyrinat I (Schema 1) mit Kohlendioxid zu einem Oxoeisen(IV)-porphyrinat reagiert (vgl. 5 in Schema 2), wahrscheinlich durch homolytische O-O-Bindungsspaltung eines Eisen(III)-peroxycarbonat-Intermediats<sup>[9–11]</sup>. Khenkin und Shteinmann<sup>[12]</sup> haben vorgeschlagen, daß die Reaktion eines Acylierungsmittels mit einem Peroxoeisen(III)-porphyrinat in Toluol/Acetonitril zu einem Acylperoxoeisen(III)-porphyrinat führt, das durch heterolytische O-O-Bindungsspaltung in ein Oxoeisen(IV)-porphyrinat- $\pi$ -Radikalkation zerfällt. Wir haben jetzt die Protonierung des Lattenzaun-Peroxoeisen(III)-porphyrinats I (Schema 1) mit dem Tetrafluoroborsäure-Diethylether-Addukt untersucht und berichten hier über die Charakterisierung der durch diese stark lösungsmittelabhängige Reaktion erhaltenen Spezies.

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. D. Mandon  
Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale  
(U.R.A. CNRS 424)

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)

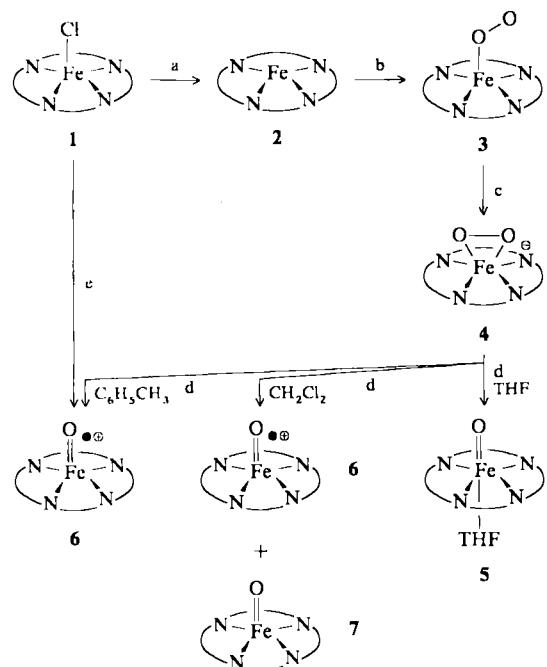
Prof. Dr. A. X. Trautwein, Dipl.-Phys. M. Franke, Dr. E. Bill  
Institut für Physik der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. R. W. (Alexander-von-Humboldt-Preisträger) dankt der A.-v.-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.



Schema 1. Strukturformel und schematische Zeichnung der Ausgangsverbindung 1.

Reduktion von Chloroeisen(III)-5,10,15,20-tetrakis(*o*-pivalamidophenyl)porphyrinat 1 mit Zinkamalgam in wasserfreien, entgasten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur führt zum Eisen(II)-porphyrinat-Derivat 2, das vierfach koordiniert (Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) oder sechsfach koordiniert (THF) ist (Schema 2). Behandlung von 2 mit  $\text{O}_2$  bei 220 K ergibt in Toluol und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  das fünfach koordinierte Disauerstoff-Addukt 3 und in THF und DMF die entsprechende sechsfach koordinierte Spezies<sup>[13]</sup>. Das UV/VIS-Spektrum von 3 in Toluol bei 220 K zeigt Banden bei  $\lambda_{\max} = 422$  und 536 nm. Das Peroxoeisen(III)-Anion 4 wurde, wie schon beschrieben<sup>[10]</sup>, aus 3 und Natriumdihydridobis(2-methoxyethoxy)aluminat im Molverhältnis 1:1 bei 220–230 K erzeugt. Die Reaktion verläuft in Toluol langsamer als in stärker polaren Lösungsmitteln wie THF und DMF. Nach UV/VIS-spektroskopischen Daten, die für 4 lösungsmittelunabhängig sind, wandelt sich 3 in Toluol bei 220–230 K innerhalb einer Stunde vollständig in 4 um ( $\lambda_{\max} = 438$ , 563, 604 nm).



Schema 2. a) Zinkamalgam, Raumtemperatur; b) Oxygenierung, 220 K; c) Hydridreduktion, 230 K; d)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , 190 K; e) *m*-Chlorperoxybenzoësäure, Toluol, 190 K. Die Schritte a und b wurden in Toluol, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder in THF durchgeführt.

**4** reagiert in THF bei 220 K mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in THF-Lösung zu einer leuchtend roten Spezies **5**. Das UV/VIS-Spektrum von **5** weist Banden bei 419 und 550 nm auf. Sein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Bruker SY 200,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ , 220 K, TMS) zeigt Signale bei +7.2 (Pyrrol-H) und +12.9 (*o*-Phenyl-H). Das Nullfeld-Mößbauer-Spektrum, das man bei 4.2 K von  $^{57}\text{Fe}$ -angereichertem **5** erhält, besteht aus einem Quadrupol-Dublett mit  $\delta = 0.11 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$  (bezogen auf  $\alpha$ -Fe) und  $\Delta E_q = 2.20 \pm 0.03 \text{ mm s}^{-1}$ . Diese spektroskopischen Daten zeigen, daß **5** mit dem Oxoeisen(IV)-Derivat identisch ist, das bereits durch Reaktion von **4** mit Kohlendioxid in THF bei 220 K erhalten worden war<sup>[10]</sup>. Verbindung **5** reagiert nicht mit Cyclohexen, und beim Erwärmen in THF-Lösung auf Raumtemperatur erhält man fast quantitativ die Eisen(III)-Ausgangsverbindung **1**.

Im Gegensatz dazu bildet **4** in Toluol bei 190 K mit einer Suspension von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine grüne, unbeständige Spezies **6**. Die Identifizierung von **6** als  $\pi$ -radikalkationisches Oxoeisen(IV)-porphyrinat-Derivat<sup>[14]</sup> beruht auf folgenden Beobachtungen: Das UV/VIS-Spektrum von **6** (Abb. 1), aufgenommen nach Dekantieren

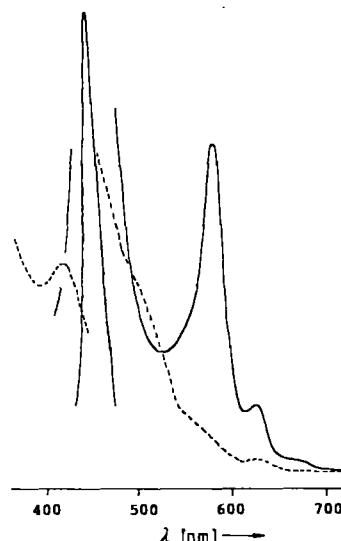


Abb. 1. Veränderung des UV/VIS-Spektrums von **4** (—) bei 190 K in Toluol bei Zusatz von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (---) 15 min nach dem Abdekantieren.

vom heterogenen Medium, weist eine schwache und breite Absorption im Soret-Bandenbereich<sup>[15]</sup> (416 nm) sowie schwache Banden bei 508 (Schulter) und 630 nm auf. Das Radikalkation **6** ist äußerst instabil; Erwärmen auf 230 K bewirkt nahezu vollständige Entfärbung der Probe. Das bei 4.2 K aufgenommene Mößbauer-Spektrum von  $^{57}\text{Fe}$ -angereichertem **6** zeigt, daß die Probe zu fast 75%<sup>[16]</sup> aus einer Spezies bestand, die eine mit einer Eisen(IV)-Spezies in Einklang stehende Isomerieverziehung ( $\delta = 0.09 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$ ), jedoch eine viel kleinere Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_q = 1.44 \pm 0.03 \text{ mm s}^{-1}$ ) aufweist als das rote Oxoeisen(IV)-porphyrinat-Derivat vom Typ **5**, das man durch Reaktion von **4** mit Kohlendioxid in Toluol bei 230 K erhält. Das bei 4.2 K aufgenommene Nullfeld-Mößbauer-Spektrum dieser Spezies vom Typ **5** besteht aus einem Quadrupol-Dublett, das sich durch eine Isomerieverziehung  $\delta$  von  $0.10 \text{ mm s}^{-1}$  und eine Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_q$  von  $1.94 \text{ mm s}^{-1}$  auszeichnet. Eine ähnliche Zunahme der Quadrupolaufspaltung wie bei **6** → **5** ist bei 4.2 K beim Übergang vom grünen  $\pi$ -radikalkationischen Oxoeisen(IV)-tetramesitylporphyrinat (**6**-Analagon) ( $\delta = 0.06$ ,  $\Delta E_q = 1.62 \text{ mm s}^{-1}$ )<sup>[17, 18]</sup> zur ent-

sprechenden neutralen, roten Oxoeisen(IV)-Spezies (**5**-Analogen) ( $\delta = 0.04$ ,  $\Delta E_q = 2.30 \text{ mm s}^{-1}$ )<sup>[19]</sup> beobachtet werden. Ferner zeigen die Mößbauer-Untersuchungen mit äußerem Feld, daß bei **6** das  $\pi$ -Radikalkation nur schwach mit dem Eisen(IV)-Zentrum ( $S = 1$ ) gekoppelt ist. Die Mößbauer-Spektren (Abb. 2) sind Überlagerungen der Subspek-

tration und der daraus resultierenden Asymmetrie des Dubletts erkennen. Insbesondere kann die Magnetfeldabhängigkeit dieser Asymmetrie ohne Spinkopplung nicht simuliert werden. **6** hat somit spektroskopische und magnetischen Eigenschaften, die denen des gut charakterisierten HRP I<sup>[21]</sup> sehr ähnlich sind. Wir möchten anmerken, daß starke Spinkopplung, wie man sie bei Oxoeisen(IV)-tetramesitylporphyrinat<sup>[18]</sup> beobachtet, in schwachen und in starken Magnetfeldern zu völlig unterschiedlichen Mößbauer-Spektren führt.

Um die grüne Spezies **6** weiter zu charakterisieren, haben wir ihr  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Bruker SY 200, [ $\text{D}_6$ ]-Toluol, 203 K) untersucht. Im Gegensatz zu den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der  $\pi$ -radikalkationischen Oxoeisen(IV)-Komplexe von Tetramesitylporphyrin<sup>[17, 18, 21]</sup> und Tetrakis(2,6-dichlorphenyl)porphyrin<sup>[22]</sup> sind die Hochfeldverschiebung der  $\beta$ -Pyrrol-Protonen und die Tieffeldverschiebung der *m*-Phenyl-Protonen im Spektrum von **6** weniger ausgeprägt<sup>[23]</sup>. Dieses Spektrum zeichnet sich durch zwei breite Signale bei  $\delta = +6.5$  und  $+13.0$  aus, die wir den  $\beta$ -Pyrrol- bzw. den *o*-Phenyl-Protonen zuordnen. Schärfere Signale bei  $\delta = +8.7$  und  $+9.2$  stammen wahrscheinlich von den *m*, *m'*- und *p*-Protonen der Phenylgruppen. Beim Erwärmen der Probe verschwinden bereits bei 230 K die Signale des  $\pi$ -Radikalkations **6**, und man erhält ein für eine high-spin-Eisen(III)-Spezies typisches Restspektrum mit schwachen Signalen.

Ein anderer Weg zur Erzeugung von **6** ist die Reaktion des high-spin-Chloroeisen(III)-Derivats **1** mit zwei Äquivalenten *m*-Chlorperoxybenzoësäure (*m*-CPBA) in Toluol bei 190 K. Sowohl die Stabilität als auch die spektroskopischen Eigenschaften (UV/VIS,  $^1\text{H-NMR}$ , Mößbauer) unterscheiden sich nicht signifikant von den für **6** beobachteten. Ferner wird Cyclohexen von *m*-CPBA in Toluol bei 220–230 K in Gegenwart katalytischer Mengen von **1** vollständig epoxidiert<sup>[24]</sup>. Laut Gaschromatographie entsteht ausschließlich Cyclohexenoxid (keine hydroxylierten oder carbonylierten Derivate).

Fazit: Die Protonierung des Peroxoeisen(III)-porphyrinat-Derivats **4** mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  liefert bei tiefen Temperaturen in THF die rote Oxoeisen(IV)-porphyrinat-Spezies **5** und in Toluol das grüne  $\pi$ -radikalkationische Oxoeisen(IV)-porphyrinat-Derivat **6**. Diese Protonierungsreaktion ist stark lösungsmittelabhängig; in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde nur eine Mischung von **6** und **7** erhalten. In DMF konnte keine Oxoeisen-Spezies mit höherwertigem Eisen identifiziert werden; es ließ

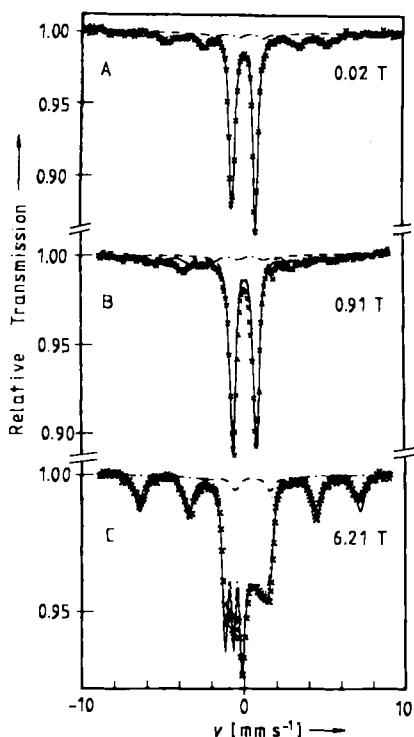


Abb. 2. Experimentelle Mößbauer-Spektren von **6** und einer high-spin-Eisen(III)-Spezies (75 bzw. 25% der gesamten Absorptionsfläche)<sup>[16]</sup>, aufgenommen bei 4.2 K, Feldrichtung senkrecht zum  $\gamma$ -Strahl; 0.02 T(A), 0.91 T(B), 6.21 T(C). Die berechneten Pulverspektren (gestrichelte Linien: Eisen(III)-Spezies; durchgezogene Linien: Gesamtspektrum aus **6** und Eisen(III)-Spezies) sind Spin-Hamilton-Simulationen, die unter Verwendung der in Tabelle 1 aufgelisteten Parameter erhalten wurden.

tren von **6** und einer high-spin-Eisen(III)-Verunreinigung<sup>[16]</sup>. Die berechneten Subspektren sind Spin-Hamilton-Simulationen, die mit den in Tabelle 1 aufgelisteten Parametern

Tabelle 1. Für die Simulation [a] von Pulverspektren im Bereich langsamer Relaxation (vgl. Abb. 2) verwendete Spin-Hamilton-[b] und Mößbauer-Parameter [c] von **6** und einer high-spin-Eisen(III)-Spezies.

Spezies	D [cm $^{-1}$ ]	E/D	$\Delta E_q$ [mm s $^{-1}$ ]	$\eta$	$A_x = A_y = A_z$ [T]	$\delta$ [mm s $^{-1}$ ]	$\Gamma$ [mm s $^{-1}$ ]	J [cm $^{-1}$ ]	SS'
<b>6</b>	20	0	+1.44	0	-20	0.09	0.3	1	11/2
Eisen(III) [d]	4.5	0	+0.30	0	-21	0.46	0.6	-	5/2-

[a] Einzelheiten siehe [18, 20, 22]. [b] Der elektronische Hamilton-Operator ist durch  $H_e = D [S_x^2 - 1/3 S(S+1) + E/D (S_x^2 - S_y^2)] + S \cdot J \cdot S' + g/B \cdot (S+S')$  gegeben. Der elektronische *g*-Faktor und der Austauschkopplungstensor wurden als isotrop angenommen. D und E sind Nullfeld-Aufspaltungsparameter, und B ist das angelegte Feld. [c] Die Komponenten des Hyperfeinkopplungstensors A sind Teil des üblichen Kern-Hamilton-Operators, der für die Simulation von Mößbauer-Spektren verwendet wird. Die Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_q$ , der Asymmetrieparameter  $\eta$ , die Isomerieverziehung  $\delta$  und die Linienbreite  $\Gamma$  beziehen sich auf 4.2 K;  $\delta$  ist auf  $\alpha$ -Fe bei Raumtemperatur bezogen. [d] Für die Simulationen der Eisen(III)-Subspektren in Abbildung 2 haben wir axiale Symmetrie gewählt, d.h. E/D = 0,  $\eta = 0$ , ohne weitere Verfeinerung.

erhalten wurden. Die schwache Spinkopplung von Eisen(IV) ( $S = 1$ ) und dem radikalkationischen Porphyrinatteil ( $S' = 1/2$ ) läßt sich an den bei schwachem Feld aufgenommenen Spektren (Abb. 2 A, 2 B) aus der geringen magnetischen Auf-

sicht nur eine Mischung von Eisen(II)- und Eisen(III)-porphyrinaten nachweisen<sup>[25]</sup>.

Eingegangen am 2. Juni,  
veränderte Fassung am 21. September 1989 [Z 3371]

- [1] T. L. Poulos in G. L. Eichhorn, L. G. Marzilli (Hrsg.): *Heme Proteins*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 29.
- [2] S. G. Sligar, B. S. Chastay, I. C. Gunsalus in V. Ulrich (Hrsg.): *Microsomes and Drug Oxidation*, Pergamon, London 1977, S. 202.
- [3] R. V. Blake, M. J. Coon, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 4100–4111.
- [4] J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8443–8452.
- [5] E. McCandlish, A. R. Mikszta, M. Nappa, A. Q. Sprenger, J. S. Valentine, J. D. Stong, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4268–4271.
- [6] C. H. Welborn, D. Dolphin, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2869–2871.
- [7] P. Friant, J. Goulet, J. Fischer, L. Ricard, M. Schappacher, R. Weiss, M. Momenteau, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 33–40.
- [8] J. N. Burstin, J. A. Roe, A. R. Mikszta, B. A. Shaevitz, G. Lang, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1382–1388.
- [9] EXAFS-Untersuchungen des Peroxo-eisen(III)-tetraphenylporphyrinat-Komplexes zeigen, daß die  $O_2^{2-}$ -Gruppe in diesen Derivaten side-on an das Metall gebunden ist (siehe [7]).
- [10] M. Schappacher, R. Weiss, R. Montiel-Montoya, A. X. Trautwein, A. Tabard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3736–3738.
- [11] M. Schappacher, G. Chottard, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 93–94.
- [12] A. M. Khenkin, A. Shtainman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1219–1220.
- [13] J. P. Collman, R. G. Gagne, C. A. Reed, T. H. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1975) 1427–1439.
- [14] Bis jetzt ist nicht geklärt, ob die Oxogruppe von **6** innerhalb des „Zauns“ oder auf der nicht geschützten Seite des Porphyrinringes liegt. Wir halten die erstgenannte Struktur für wahrscheinlicher, weil **6** – obwohl recht instabil – immer noch stabiler ist als die radikalartische Oxocisen(IV)-Spezies, die man bei sehr tiefen Temperaturen aus nicht geschützten Porphyrinen erzeugen kann. Ferner liegt die Oxogruppe bei **5** innerhalb des Molekülhohlraums des Lattenzaun-Porphyrins (siehe [10]).
- [15] D. Dolphin, A. Forman, D. C. Borg, J. Fajer, R. H. Felton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 68 (1971) 614–618.
- [16] Etwa 25 % der Probe liegen als high-spin-Eisen(III)-Spezies vor. Die Anwesenheit von Eisen(III)-haltiger Substanz kann auf nicht quantitativer Reaktion und/oder teilweise Zersetzung der Probe während des Umlösens in die Mößbauer-Küvette beruhen.
- [17] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2884–2886.
- [18] B. Boso, G. Lang, T. J. McMurry, J. T. Groves, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1122–1126.
- [19] J. T. Groves, J. A. Gilbert, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 123–125.
- [20] C. E. Schultz, R. Rutter, J. T. Sage, P. G. Debrunner, L. P. Hager, *Biochemistry* 23 (1984) 4743–4754.
- [21] A. L. Balch, L. Latos-Grazynski, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2983–2985.
- [22] A. Gold, K. Jayaram, P. Doppelt, R. Weiss, E. Bill, X.-Q. Ding, E. L. Boiminaar, A. X. Trautwein, H. Winkler, *New J. Chem.* 13 (1989) 169–172.
- [23] Die Hochfeldverschiebung der Pyrrol-Protonen und die Tieffeldverschiebung der *m*-Phenyl-Protonen sind auch im  $\pi$ -Radikalkation Oxocisen(IV)-tetrakis(2,4,6-methoxyphenyl)porphyrinat sehr klein; A. Gold, persönliche Mitteilung.
- [24] Weder bei 220 K noch bei höheren Temperaturen wurde in der UV/VIS-Küvette eine Reaktion von **6** mit einem Äquivalent Cyclohexen beobachtet. Gibt man Cyclohexen jedoch bei 220 K in großem Überschuß zu **6**, so erhält man beim Aufwärmen auf Raumtemperatur anstatt totaler Entfärbung 20 bis 30 % der Ausgangsverbindung **1** zurück.
- [25] D. Mandon, R. Weiss, unveröffentlicht.

## Ein elektronenreiches [4]Radialen \*\*

Von Antonio Fronda und Gerhard Maas \*

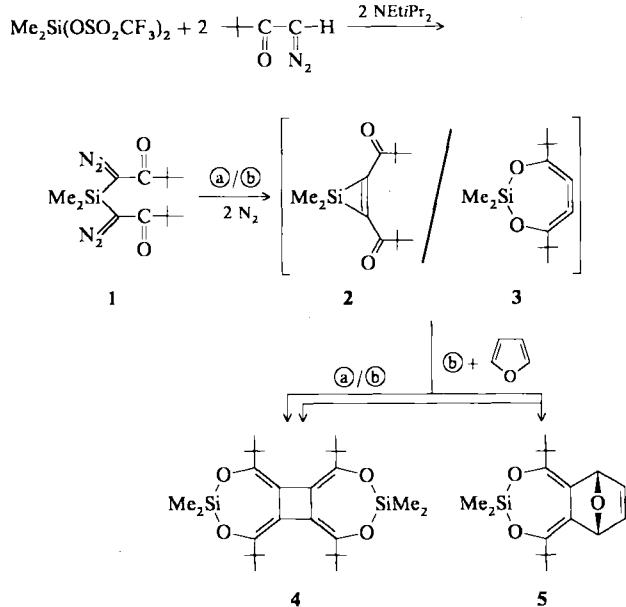
[4]Radialene (Tetraalkyldencyclobutane), deren ungewöhnliche Topologie Fragen zu strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften sowie zum Bindungszustand aufwirft, sind bislang noch relativ wenige bekannt. Neben der Stammverbindung<sup>[1]</sup> sowie einer Reihe von alkyl-<sup>[2, 3]</sup> und arylsubstituierten [4]Radialenen<sup>[2, 4]</sup> kennt man nur vereinzelt solche mit anderen Substituenten<sup>[5]</sup>. Sieht man von den

[\*] Prof. Dr. G. Maas, Dipl.-Chem. A. Fronda  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

alkylsubstituierten Systemen ab, so gibt es bislang nur wenige elektronenreiche Derivate<sup>[5d, e]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur eines neuen elektronenreichen [4]Radialens.

Dabei geht man von **1**, dem ersten Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)silan, aus, das aus Dimethylsilylbis(trifluormethansulfonat) und 1-Diazo-3,3-dimethyl-2-butanon zugänglich ist<sup>[6]</sup> (Schema 1). Die in Substanz wenig stabile Bisdiazo-Verbin-



Schema 1. ④  $Cu(O_3SCF_3) \cdot 0.5C_6H_6$  (3 Mol-%)/Cyclohexan/2 h.  
⑤  $Pd(OAc)_2$  (6 Mol-%)/Ether/24 h.

dung **1** ergibt bei der durch Kupfer(I)-trifluormethansulfonat katalysierten Zersetzung in Cyclohexan in 38 % Ausbeute das [4]Radialen **4**<sup>[7]</sup>. Mit Palladium(II)-acetat in Ether ist die Umsetzung bedeutend langsamer (Ausbeute: 40 %).

Als Zwischenstufen der Bildung von **4** kommen das Diacylsiliren **2** (formales Produkt einer intramolekularen Carbonyl-Dimerisierung) und das 1,3-Dioxa-2-sila-4,5,6-cycloheptatrien **3** in Frage. Acylsilirene sind bis heute unbekannt. Zwar kann die direkte Umwandlung **2** → **4** durch Dimerisierung mit anschließender vierfacher 1,3-Si-(C→O)-Verschiebung nicht ausgeschlossen werden<sup>[8]</sup>, doch erscheint der Weg über die Ringerweiterung **2** → **3** plausibler; diese Umlagerung kann als intramolekulare Variante der Insertion von Carbonyl-Gruppen in die Si-C-Bindung von Siliren<sup>[9]</sup> betrachtet werden. Schließlich ist auch die Bildung von **3** aus **1** unter Umgehung von **2** in Betracht zu ziehen<sup>[10]</sup>. Daß das gespannte Cyclocumulen **3** thermisch oder metallkatalysiert<sup>[2, 3]</sup> zu **4** dimerisieren kann, liegt auf der Hand.

Führt man die durch Palladium(II)-acetat katalysierte Zersetzung von **1** in Gegenwart von Furan (10 Moläquivalente) durch, so isoliert man neben **4** (6 %) auch den Tricyclus **5** (18 %). Auch hier läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob er aus einer [2+4]-Cycloaddition an **2** (gefolgt von Si-(C→O)-Verschiebung) oder an **3**<sup>[11]</sup> resultiert.

Soweit bekannt, ist der Vierring substituierter [4]Radialene – mit einer Ausnahme<sup>[12]</sup> – gefaltet<sup>[5f, 13]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse von **4**<sup>[14]</sup> bestätigt dies erneut (Abb. 1). Mit  $35.0^\circ$  liegt der Faltungswinkel (Neigung der Ebene C2'-C3-C3' gegen die Ebene C2'-C2-C3) im Bereich der höchsten bisher bekannten Werte ( $37.4^\circ$  in einem Tetrakis( $\alpha$ -methoxy-carbonylbenzyliden)cyclobutan-Isomer<sup>[5f]</sup>,  $34.7^\circ$  in Octaphenyl[4]radialen<sup>[13]</sup>). Diese starke Deformation ist sicher-