

- [5] T. R. Kelly, M. P. Maguire, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6549–6550; T. Bell, J. Liu, *ibid.* **1988**, *110*, 3673–3674; V. Hedge, P. Madhukar, J. D. Madura, R. P. Thummel, *ibid.* **1990**, *112*, 4549–4550; M. Crego, J. J. Rapposo, M. J. Sanz, V. Alcazar, M. C. Caballero, J. R. Morán, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4185–4188.

[6] S.-K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318–1319.

[7] S. C. Zimmerman, W. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8054–8055; S. C. Zimmerman, W. Wu, Z. Zeng, *ibid.* **1991**, *113*, 196–201; J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *ibid.* **1989**, *111*, 8055–8057; T. Tjivikua, G. Deslongchamps, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1990**, *112*, 8408–8414; T. H. Park, J. Schroeder, J. Rebek, Jr., *Tetrahedron* **1991**, *47*, 2507–2518.

[8] E. Weber, H.-P. Josel, H. Puff, S. Franken, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3125–3132; W. Moneta, P. Beret, J.-L. Pierre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 899–901; D. Worsch, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **1986**, *4*, 163–167; K. Kobiro, M. Takahashi, N. Nishikawa, K. Kakiuchi, Y. Tobe, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3825–3826; B. Dung, F. Vögtle, *J. Incl. Phenom.* **1988**, *6*, 429–442; F. Toda, K. Okada, T. C. W. Mak, *Chem. Lett.* **1988**, 1829–1832; J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandoski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381–383; S. A. Bourne, L. R. Nassimbeni, K. Skobridis, E. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 282–283; M. Czugler, E. Weber, *J. Incl. Phenom.* **1991**, *10*, 355–366.

[9] Eine schwache Komplexbildung in Lösung dagegen wurde mit Cyclophanen und Cyclodextrinen beobachtet: Y. Kikuchi, Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1349–1354 bzw. Y. Matsui, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2808–2814; A. B. Ari, J. Szejtli, L. Barcza, *J. Incl. Phenom.* **1983**, *1*, 151–157.

[10] B. L. Allwood, L. Méndez, J. F. Stoddart, D. J. Williams, M. K. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.

[11] Nicolet R3m-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[12] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Blanzat, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1629–1645.

[13] Bei der Bindung von Alkoholen durch **1** · HPF_6 und **2** · HPF_6 war in allen Fällen die Änderung der chemischen Verschiebung beim OCH_2 -Signal stärker als beim NCH_2 -Signal. Nach dem angenommenen Zwei-Punkte-Bindungsmodell (siehe Abb. 2) ist das Sauerstoffatom des Alkohols den OCH_2 -Gruppen so nah, daß seine freien Elektronenpaare die OCH_2 -Protonen abschirmen. Auch experimentell wird für diese Protonen eine Verschiebung zu höherem Feld ($\Delta\delta = 0.06$ –0.12) beobachtet, wenn **1** · HPF_6 und **2** · HPF_6 Alkohole binden.

[14] K. A. Connors, *Binding Constants. The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, 1987.

[15] M. Nakano, N. I. Nakano, T. Higuchi, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3954–3959.

[16] J. C. Metcalfe, J. F. Stoddart, G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8317–8319; J. C. Metcalfe, J. F. Stoddart, G. Jones, W. E. Hull, A. Atkinson, I. S. Kerr, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 540–543.

[17] Kristallographische Daten für **1**: monoklin, $a = 9.735(1)$, $b = 7.339(1)$, $c = 14.591(2)$ Å, $\beta = 106.92(2)$ °, $V = 997$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$ (das Molekül ist um ein Symmetriezentrum angeordnet); $\rho = 1.18$ g cm^{−3}, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 6$ cm^{−1}, 1148 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma|F_0|$, $2\theta \leq 116$ °, verfeinert zu $R = 0.038$, $R_w = 0.040$.

[18] Kristallographische Daten für **2** · HPF_6 : monoklin, $a = 11.218(11)$, $b = 19.882(14)$, $c = 11.4806(6)$ Å, $\beta = 94.98(6)$ °, $V = 2551$ Å³, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho = 1.38$ g cm^{−3}, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 16$ cm^{−1}, 2670 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma|F_0|$, $2\theta \leq 116$ °, verfeinert zu $R = 0.094$, $R_w = 0.102$.

[19] Kristallographische Daten für **1** · HPF_6 · MeOH: monoklin, $a = 14.263(8)$, $b = 13.088(7)$, $c = 14.916(7)$ Å, $\beta = 97.23(4)$ °, $V = 2762$ Å³, Raumgruppe $I2/m$ (raumzentrierte Zelle gewählt, da für die C-Flächenzentrierte Zelle $\beta \approx 133$ ° resultierte), $Z = 4$ (das Molekül hat kristallographische C_2 -Symmetrie), $\rho = 1.28$ g cm^{−3}, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 15$ cm^{−1}, 1629 unabhängige Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma|F_0|$, $2\theta \leq 116$ °, verfeinert zu $R = 0.098$, $R_w = 0.112$.

[20] J. Dale, *Top. Stereochem.* **1976**, *9*, 199–270.

[21] P. Groth, *Acta Chem. Scand. A* **1978**, *32*, 279–280.

[22] Der Abstand zwischen O(15) und dem Ether-Sauerstoffatom O(7) ist 3.01 Å. Da dieser Abstand etwa dem transanularen O-O-Abstand in **1** · HPF_6 · MeOH und in dem zweifach protonierten Analogen **3** · 2 · HPF_6 entspricht, ist es unwahrscheinlich, daß zwischen diesen Atomen eine Wasserstoffbrücke besteht. Der O(15)–O(4)-Abstand ist etwas kleiner (2.89 Å) und könnte eine denkbare alternative MeO–H · · · O–Wasserstoffbrücke bedeuten.

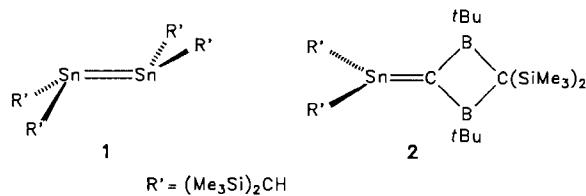
[23] Als diese Arbeit bereits zur Veröffentlichung eingereicht war, erschienen zwei Mitteilungen darüber, daß borhaltige Kronenether Alkohole wie MeOH, EtOH, iPrOH und PhCH_2OH in Gegenwart von Aminen wie PhCH_2NH_2 , oder PhCHMeNH_2 mit guter Selektivität binden: M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515–1517, 1517–1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472–1474, 1474–1476.

Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität eines Stannaketenimins**

Hansjörg Grützmacher, Stefanie Freitag,
Regine Herbst-Irmer* und George M. Sheldrick*

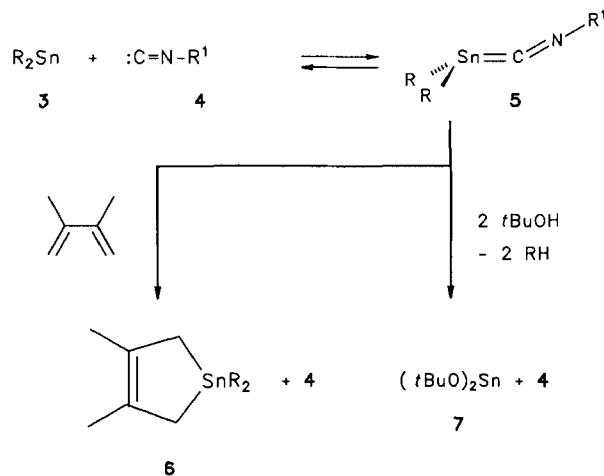
*Professor Hans-Friedrich Grützmacher
zum 60. Geburtstag gewidmet*

Studien zur Existenz oder Nichtexistenz von Mehrfachbindungssystemen mit Elementen höherer Perioden bereiten Experimentatoren und Theoretikern schon lange Vergnügen^[1]. Unter diesem Aspekt sind Verbindungen mit Zinn-Element-Mehrfachbindungen interessant, von denen bisher das Distanzen $1^{[2]}$ von Lappert et al. und das Stannaethen $2^{[3]}$ von Berndt et al. durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Über experimentelle Hinweise auf die Existenz von Stannaethenen und Stannaniminen wurde von mehreren Arbeitsgruppen berichtet^[4]. Quantenchemische Berechnungen der Zinn-Kohlenstoff- und Zinn-Zinn-„Doppelbindung“ liegen vor^[5].



Wir berichten hier über die Synthese und Molekülstruktur des Addukts **5** aus dem Diarylstannandiyl **3**^[6] und Mesitylisocyanid **4**, das formal als Stannaketenimin aufgefaßt und mit den kürzlich von Weidenbruch et al. als Zwischenprodukte postulierten Silaketenimininen $t\text{Bu}_3\text{Si}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R}=\text{Ph}$, Mesityl, 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)^[7] verglichen werden kann.

Eine auf -78°C gekühlte Lösung äquimolarer Mengen **3** und **4** liefert blaßgelbe Kristalle von **5**^[8]. Für die Röntgenstrukturanalyse^[9] geeignete Kristalle wurden durch Subli-



[*] Dr. H. Grützmacher
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Dr. R. Herbst-Irmer, S. Freitag, Prof. Dr. G. M. Sheldrick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnissstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) gefördert.

mation bei 40 °C/0.01 Torr gewonnen. In dem Stannaketenimin **5** liegt eine stark gewinkelte Anordnung der Atome C11(C20), Sn1, C1 und N1 vor (Abb. 1), die in einem idealen Ketenimin-Analogon in einer Ebene liegen sollten. Ein Vergleich der C11-Sn1-C1- und C20-Sn1-C1-Bindungswinkel [104.9(1) bzw. 83.4(1)] macht eine Verzerrung der pyramidalen Koordinationsgeometrie des Zinnatoms deutlich, die auf einen relativ kurzen Sn1-F2-Kontakt (2.72 Å) zurückzuführen ist^[6]. Der Zinn-Kohlenstoff-Abstand Sn1-C1 ist mit

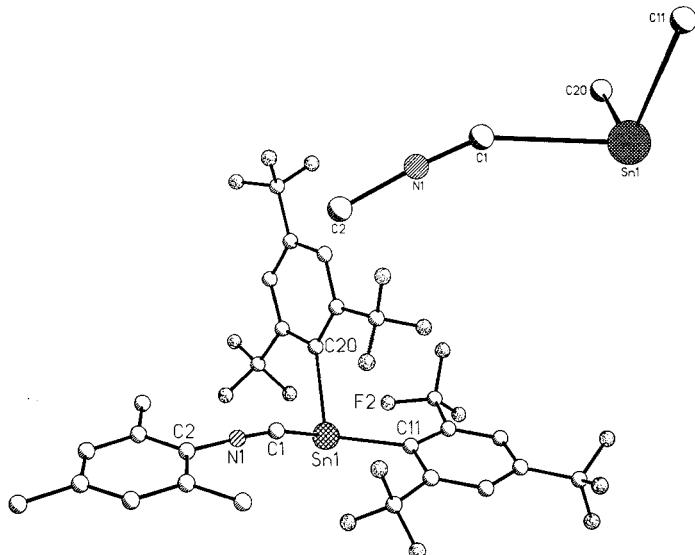
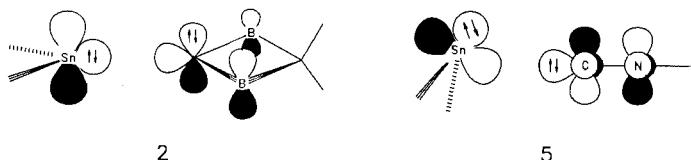


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1-C1 2.397(3), Sn1-C11 2.306(2), Sn1-C20 2.314(3), C1-N1 1.158(3), N1-C2 1.405(3), Sn1-F2 2.72; C20-Sn1-C11 102.6(1), C1-Sn1-C11 104.9(1), C1-Sn1-C20 83.4(1), Sn1-C1-N1 153.9(2), C1-N1-C2 175.0(3). Rechts oben ist das Stannaketenimin-Gerüst ohne Substituenten gezeigt.

2.397(3) Å deutlich länger als die Abstände zwischen Sn1 und den *ipso*-Kohlenstoffatomen C11 und C20 der Arylringe, die Einfachbindungslängen in sterisch belasteten Zinnverbindungen (2.22–2.30 Å)^[10] entsprechen. Die C1-N1-Bindungslänge (1.158(3) Å) ist typisch für Isocyanide^[11]. Im IR-Spektrum ist die C-N-Streckschwingung von **5** (2166 cm⁻¹; KBr) gegenüber der von **4** (2118 cm⁻¹; KBr^[12]) – wie in Isocyanid-Übergangsmetall-Komplexen – zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Die gewinkelte Molekülstruktur von **5** läßt sich mit dem Modell von Malrieu und Trinquier vorhersagen, das die Geometrie eines Systems mit (kumulierten) Doppelbindungen mit der Singulett-Triplett-Energiedifferenz der Molekülfragmente korreliert^[13]. Mit diesem Modell folgt z. B. auch für das Silaketen H₂Si=C=O, das als Silandiyl-Kohlenstoff-Komplex zu beschreiben ist, eine gewinkelte Struktur^[14]. Der Winkel Sn1-C1-N1 in **5** [153.9(2)°] weicht 26° von dem des linearen Sn1-C1-N1-Skeletts eines reinen Donor(Isocyanid)-Acceptor(Stannandiyl)-Addukts ab. Er ist ein Indiz dafür, daß die Sn1-C1-Wechselwirkung in **5** ähnlich wie im Distanzen **1** als „doppelte“ π-Donor-Acceptor-Wechselwirkung beschrieben werden kann (Schema 1)^[2].



Schema 1. Qualitative MO-Beschreibung der Bindungssysteme in **2** und **5**.

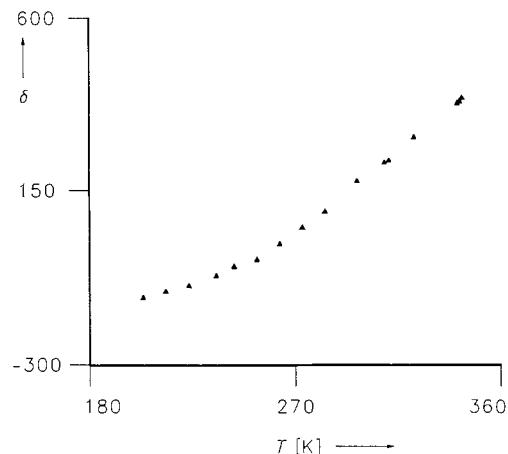


Abb. 2. ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung von **5** als Funktion der Temperatur. Die Spektren wurden im Temperaturintervall -80 bis +70 °C in einem 10 mm-NMR-Röhrchen mit 0.3 g **5** in 0.5 mL C₆D₆ und 2 mL Toluol gemessen. Die ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung von **3** ist bekannt ($\delta = 678$)^[6], die von **5** wurde zu $\delta = -150$ extrapoliert. Aus den experimentell bei mehreren Temperaturen bestimmten ¹¹⁹Sn-NMR-Daten lassen sich die Dissoziationsenthalpie und -entropie erhalten (Parameter-Korrelation $\ln K$ gegen $1/T$: 0.9935).

Diese ist schwächer als die, die einer Zinn-Kohlenstoff-Einfachbindung entspricht. Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹¹⁹Sn-NMR-Verschiebung (Abb. 2) lassen sich die Dissoziationsenthalpie $\Delta H^\circ = 29.6 \pm 0.4$ kJ mol⁻¹ und die Dissoziationsentropie $\Delta S^\circ = 90 \pm 1$ J K⁻¹ mol⁻¹ für den Zerfall von **5** in **3** und **4** abschätzen. Daher werden bei den Reaktionen von 2,3-Dimethylbutadien und *tert*-Butylalkohol mit dem Addukt **5** ausschließlich die Reaktionsprodukte **6** bzw. **7** der Umsetzung von **3** mit diesen Reagentien gefunden^[15].

Das trigonal-planar koordinierte Stannaethen **2** mit kurzer Zinn-Kohlenstoff-Bindung (2.025 Å) ist ein Addukt mit dem Stannandiyl als Lewis-Basis und dem in der dargestellten Form nicht existenten Carben :C(B₇Bu)₂C(SiMe₃)₂ als extrem elektrophiler Lewis-Säure^[16]. Dagegen ist in **5** das Stannandiyl die Lewis-Säure. Unter diesem Aspekt sind die Bindungssysteme in **2** und **5** (Schema 1) zueinander komplementär und sollten den Existenzbereich möglicher Stannaethene abstecken.

Eingegangen am 27. September 1991 [Z 4936]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

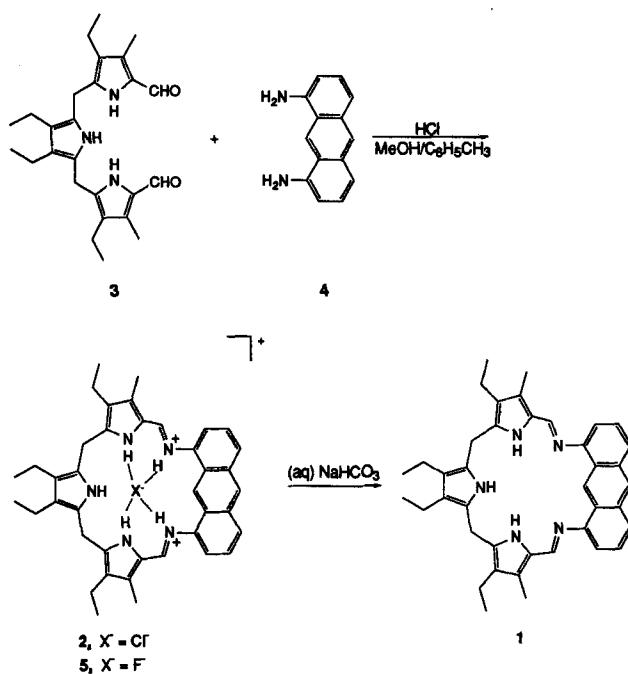
3, 131079-28-2; **4**, 57116-96-8; **5**, 139015-72-8; **6**, 139015-73-9; **7**, 3275-19-2; 2,3-Dimethylbutadien, 513-81-5.

- [1] Einschlägige Übersichten: a) *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990; b) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419; c) J. Barrau, J. Escudé, J. Satgé, *ibid.* **1990**, *90*, 283; d) A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 1; e) K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 361.
 [2] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Fieldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387, zit. Lit.
 [3] H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 547.
 [4] a) D. Seyerth, J. L. Lefferts, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6237; b) V. K. Belsky, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, N. D. Kolosova, I. P. Beletskaya, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, *11*, 881; c) M. Veith, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 263; d) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Organometallics* **1991**, *10*, 938; e) N. Wiberg, K. S. Vasisht, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 93; f) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *ibid.* **1991**, *103*, 976 bzw. **1991**, *30*, 1017.
 [5] a) M. J. S. Dewar, G. L. Grady, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6771; b) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *ibid.* **1987**, *109*, 5303; c) K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *Organometallics* **1986**, *5*, 2057; d) K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204.

- [6] H. Grützmacher, H. Pritzow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, *10*, 23.
- [7] a) M. Weidenbruch, B. Brandt-Roth, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 90; b) *Polyhedron* **1991**, *10*, 1147.
- [8] Experimentelles: Eine Lösung von 2 g (3 mmol) **3** in 20 mL wasserfreiem und entgastem *n*-Hexan wird mit 0.44 g (3 mmol) **4** versetzt. Nach Abkühlen auf -78°C werden die gelben Kristalle abfiltriert und im Vakuum getrocknet. **5**: $\text{Fp} = 88^{\circ}\text{C}$; Ausb. 91%. ${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.82$ (s, 3H, CH_3), 1.88 (s, 6H, CH_3), 6.28 (s, 2H, 2,4,6-(CH_3)₃ C_6H_2), 7.94 (s, 4H, 2,4,6-(CF_3)₃ C_6H_2). ${}^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -57.7$ (s, 12F, *ortho*- CF_3 , Satelliten: $J({}^{117}\text{Sn}, {}^{19}\text{F}) = 244.6$, $J({}^{117}\text{Sn}, {}^{19}\text{F}) = 233$ Hz), -63.6 (s, 6F, *para*- CF_3).
- [9] Kristallstrukturanalyse von **5**: Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 8.633(1)$, $b = 8.782(1)$, $c = 20.290(3)$ Å, $\alpha = 89.16(1)$, $\beta = 80.03(1)$, $\gamma = 76.06(1)$, $V = 1469.9$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 1.01$ mm⁻¹ ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$), 6822 gemessene Intensitäten, semiempirische Absorptionskorrektur, $2\theta_{\text{max}} = 52^{\circ}$, 5268 symmetrie-unabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Patterson- und Fourier-Methoden) und -verfeinerung verwendet, Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome nach dem „riding“-Modell verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome nach dem „riding“-Modell verfeinert, para - CF_3 -Gruppen ungeordnet, Besetzungs faktoren ca. 0.85:0.15, mit Abstandsbeschränkungen verfeinert, $R = 0.0280$, ($R_w = 0.0294$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55832, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Puff, B. Breuer, G. Gehrke-Brinkmann, P. Kind, H. Reuter, W. Schuh, W. Wald, G. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 265.
- [11] J. A. Green, P. T. Hoffmann in *Isonitrile Chemistry* (Hrsg.: I. Ugi) (*Org. Chem.* **1971**, *20*, 1).
- [12] Vgl. dazu I. Ugi, R. Meyer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 93.
- [13] G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5303.
- [14] a) C. A. Arrington, J. T. Petty, E. E. Payne, W. C. K. Haskins, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6240; b) M.-A. Pearsall, R. West, *ibid.* **1988**, *110*, 7228; c) T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1031.
- [15] **6**: $\text{Fp} = 81-82^{\circ}\text{C}$; Ausb. 82%. ${}^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.82$ (s, 6H, CH_3), 2.21 (s, 4H, CH_2 , Satelliten: $J({}^{119}\text{Sn}/{}^{117}\text{Sn}, {}^1\text{H}) = 47.5$ Hz), 7.82 (s, 4H, aromat. H). ${}^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -59.25$ (s, 12F, *ortho*- CF_3 , Satelliten: $J({}^{119}\text{Sn}/{}^{117}\text{Sn}, {}^{19}\text{F}) = 32.2$ Hz), -63.82 (s, 6F, *para*- CF_3). 7: vgl. M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1, zit. Lit.
- [16] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 826.

schen, von Anthracen abgeleiteten Schiff-Base, dem expandierten Porphyrin **1**. Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, bindet diprotoniertes **1** effektiv Chlorid-Ionen^[9, 10]. Weiterhin stellen wir die Ergebnisse von Transportexperimenten an Flüssigmembranen vor, die zeigen, daß auch in Lösung Chlorid- und Fluorid-Ionen gebunden werden.

Die Synthese des Makrocyclus **2-Cl** und der neutralen Vorstufe **1** ist in Schema 1 dargestellt. Die säurekatalysierte



Schema 1. Synthese von **1**.

1:1-Kondensation von 1,8-Diaminoanthracen **4**^[11] mit dem Diformyltritypyrrol **3**^[12] zur Schiff-Base ist dabei der schwierigste Syntheseschritt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des diprotonierten Makrocyclus erhält man als gemischtes Chlorid-Tetrafluoroborat-Salz **2-BF₄** durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von

Tabelle 1. Daten zur Charakterisierung der neuen Verbindungen [a].

1 : $\text{Fp} > 190^{\circ}\text{C}$ (Zers.); ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl ₃ , TMS): $\delta = 1.14$ (m, 12H; CH_2CH_3), 2.23 (s, 6H; Pyrr-CH ₃), 4.9 (q, 8H; CH_2CH_3), 3.89 (s, 4H; (Pyr) ₂ -CH ₂), 6.91 (d, 2H, H15,25), 7.41 (t, 2H; H16,24), 7.55 (s, 1H; NH), 7.78 (d, 2H; H17,23), 8.32 (s, 2H; CHN), 8.36 (s, 1H; H35), 9.22 (s, 1H, H20); ${}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl ₃): $\delta = 8.83, 15.66, 16.60, 17.15, 17.63, 22.62, 111.10, 119.35, 121.73, 122.02, 123.60, 124.64, 125.41, 125.92, 126.44, 126.74, 127.83, 131.94, 132.40, 147.44, 151.12. UV/VIS (CHCl3) \lambda_{\text{max}} [nm] (log ε) 332.5 (4.55), 415 (4.33). HRMS (FAB): m/z 593.3518 (M^+), ber. für C40H43N5; 593.3519 (\pm 0.0001).$
2-Cl : $\text{Fp} > 190^{\circ}\text{C}$ (Zers.); ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl ₃ , TMS): $\delta = 1.04$ (t, 6H; CH_2CH_3), 2.23 (s, 6H; Pyrr-CH ₃), 2.40 (q, 4H; CH_2CH_3), 2.48 (q, 4H; CH_2CH_3), 4.01 (s, 4H, (Pyr) ₂ -CH ₂), 7.34 (t, 2H; H16,24), 7.48 (d, 2H; H15,25), 7.77 (d, 2H; H17,23), 8.15 (s, 2H; CHN), 8.40 (s, 1H; H35), 9.16 (s, 1H; NH), 10.14 (s, 1H; H20), 12.90 (s, 2H; CHNH ⁺), 14.43 (s, 2H; NH); ${}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl ₃ /CD ₃ OD): $\delta = 9.61, 14.06, 15.94, 16.88, 17.61, 23.91, 115.47, 117.33, 118.49, 118.64, 122.00, 122.14, 123.36, 125.65, 127.20, 127.82, 129.85, 131.97, 135.54, 135.69, 138.93, 139.10, 143.88, 154.37. UV/VIS: (CHCl3) \lambda_{\text{max}} [nm] 352, 430. HRMS (FAB): m/z 631.3428 (M^+ - \text{Cl}), ber. für C40H46N5Cl: 631.3442 (\pm 0.0014).$
4 : $\text{Fp} = 154-156^{\circ}\text{C}$ (Zers.); ${}^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD ₃ OD): $\delta = 6.72$ (d, 2H; H2,7), 7.25 (t, 2H; H3,6), 7.46 (d, 2H; H4,5), 8.30 (s, 1H; H9), 8.55 (s, 1H, H10); ${}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD ₃ OD): $\delta = 107.53, 113.45, 118.78, 122.89, 125.84, 126.52, 132.34, 142.17$. HRMS (CI): m/z 208.1000 (M^+), ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₂ : 208.1000
[a] HRMS = Hochauflösungs-Massenspektrometrie.

Ein nichtaromatisches, von Anthracen abgeleitetes expandiertes Porphyrin – ein Makrocyclus, der Anionen bindet **

Von Jonathan L. Sessler*, Tarak D. Mody, Debra A. Ford und Vincent Lynch

Professor James P. Collmar zum 60. Geburtstag gewidmet

Porphyrine gehören zu den vielseitigsten Liganden und bilden mit nahezu jedem Metallkation Komplexe^[1]. Über Komplexe mit Anionen^[2] ist hingegen nur wenig bekannt^[3-5]. Dies mag daran liegen, daß der Hohlraum von protonierten Porphyrinen mit einem Innendurchmesser von ca. 4 Å zu klein ist, um Anionen zu binden^[2]. Kürzlich stellten wir fest, daß bestimmte aromatische, „expandierte Porphyrine“ wie Sapphyrin^[6] und Rubyrin^[7] im Festkörper^[6, 7] als Anionenrezeptoren fungieren können sowie unter bestimmten Bedingungen als Anionencarrier in Lösung^[8]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur einer neuartigen, nichtaromati-

[*] Prof. J. L. Sessler, T. D. Mody, D. A. Ford, Dr. V. Lynch
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (AI 28845) gefördert. J. L. S. dankt außerdem der National Science Foundation für den Presidential Young Investigator Award (1986), der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1989–1991) und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für einen Teacher-Scholar Award (1988–1992). D. A. F. dankt der United States Navy für eine Freistellung vom Dienst und für die finanzielle Unterstützung ihrer M. S.-Arbeit.