

- [6] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelman, *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  $-78^{\circ}\text{C}$  werden die gelben Kristalle abfiltriert und im Vakuum getrocknet. **5**: Fp =  $88^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 91%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.88 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 6.28 (s, 2H, 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.94 (s, 4H, 2,4,6- $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  =  $-57.7$  (s, 12F, *ortho*- $\text{CF}_3$ , Satelliten:  $J(^{19}\text{F}\text{Sn}, ^{19}\text{F}) = 244.6$ ,  $J(^{117}\text{Sn}, ^{19}\text{F}) = 233\text{ Hz}$ ),  $-63.6$  (s, 6F, *para*- $\text{CF}_3$ ).
- [9] Kristallstrukturanalyse von **5**: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.633(1)$ ,  $b = 8.782(1)$ ,  $c = 20.290(3)$  Å,  $\alpha = 89.16(1)$ ,  $\beta = 80.03(1)$ ,  $\gamma = 76.06(1)^{\circ}$ ,  $V = 1469.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 1.01\text{ mm}^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ), 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, *para*- $\text{CF}_3$ -Gruppen ungeordnet, Besetzungsfaktoren 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**: Fp =  $81-82^{\circ}\text{C}$ ; Ausb. 82%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.82 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ , Satelliten:  $^2J(^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}, ^1\text{H}) = 47.5\text{ Hz}$ ), 7.82 (s, 4H, arom. H).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  =  $-59.25$  (s, 12 F, *ortho*- $\text{CF}_3$ , Satelliten:  $J(^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}, ^{19}\text{F}) = 32.2\text{ Hz}$ ),  $-63.82$  (s, 6 F, *para*- $\text{CF}_3$ ). 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.

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

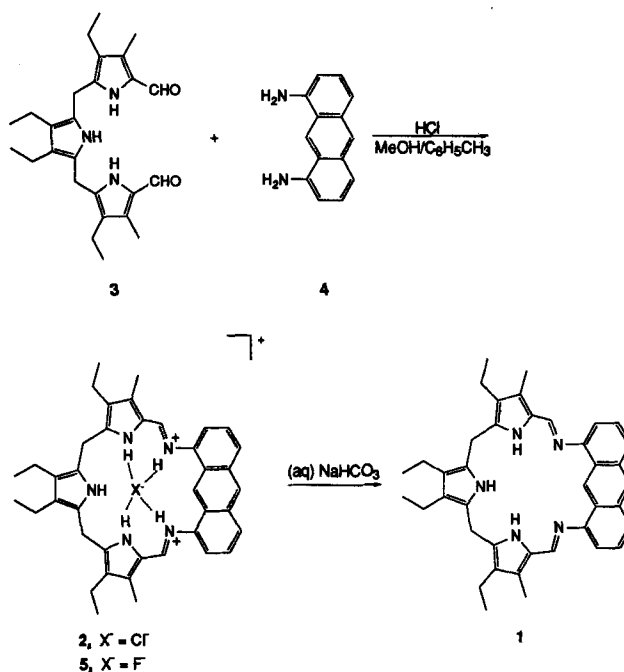
Von Jonathan L. Sessler\*, Tarak D. Mody, Debra A. Ford und Vincent Lynch

Professor James P. Collmann zum 60. Geburtstag gewidmet

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

schen, von Anthracen abgeleiteten Schiff-Base, dem expandierten Porphyrin **1**. Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, bindet diprotoniertes **1** effektiv Chlorid-Ionen<sup>[9, 10]</sup>. 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**<sup>[11]</sup> mit dem Diformyltripyrrol **3**<sup>[12]</sup> zur Schiff-Base ist dabei der schwierigste Syntheseschritt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des diprotonierten Makrocyclus erhält man als gemischtes Chlorid-Tetrafluoroborat-Salz **2-BF<sub>4</sub>** durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von

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

<b>1</b> : Fp > $190^{\circ}\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta$ = 1.14 (m, 12 H; $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 6H; Pyr- $\text{CH}_3$ ), .49 (q, 8 H; $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.89 (s, 4H; (Pyr) <sub>2</sub> - $\text{CH}_2$ ), 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, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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 ( $\text{CHCl}_3$ ) $\lambda_{\text{max}}$ [nm] (log $\epsilon$ ) 332.5 (4.55), 415 (4.33). HRMS (FAB): $m/z$ 593.3518 ( $M^+$ ), ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{N}_5$ ; 593.3519 ( $\pm 0.0001$ ).
<b>2-Cl</b> : Fp > $190^{\circ}\text{C}$ (Zers.), $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta$ = 1.04 (t, 6H; $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.14 (t, 6H; $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 6H; Pyr- $\text{CH}_3$ ), 2.40 (q, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.48 (q, 4H; $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.01 (s, 4H; (Pyr) <sub>2</sub> - $\text{CH}_2$ ), 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 <sup>+</sup> ), 14.43 (s, 2H; NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ ): $\delta$ = 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: ( $\text{CHCl}_3$ ) $\lambda_{\text{max}}$ [nm] 352, 430. HRMS (FAB): $m/z$ 631.3428 ( $M^+ - \text{Cl}$ ), ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_5\text{Cl}$ : 631.3442 ( $\pm 0.0014$ )
<b>4</b> : Fp = $154-156^{\circ}\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}$ ): $\delta$ = 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, $\text{CD}_3\text{OD}$ ): $\delta$ = 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 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ : 208.1000

[a] HRMS = Hochauflösungs-Massenspektrometrie.

2-Cl in Dichlormethan/Methanol (2:1, V/V), die neben 2-Cl Tetrafluoroborsäure-Diethylether in geringem Überschuß enthält<sup>[10]</sup>.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> (Abb. 1) zeigt, daß das Grundgerüst des Makrocyclus angenähert eine Spiegelebene enthält und die zwei Pyrrolringe A und C des Tripyrrols und die Anthracen-Einheit nahezu in einer Ebene liegen. Der

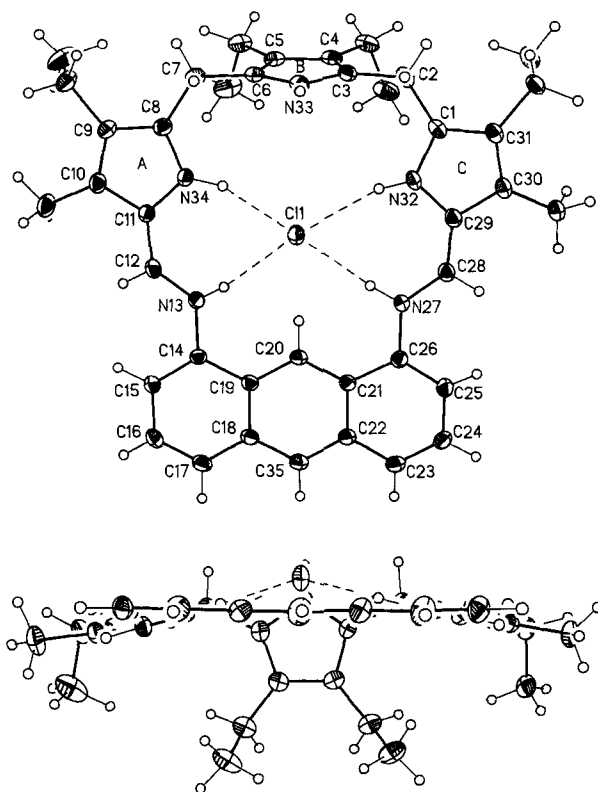
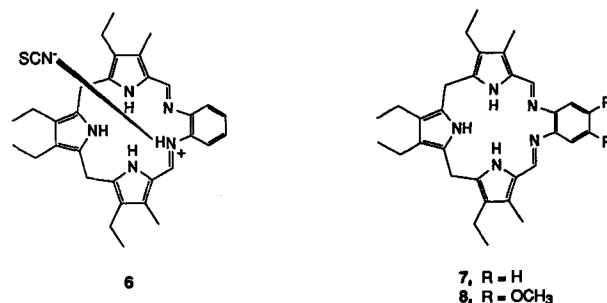


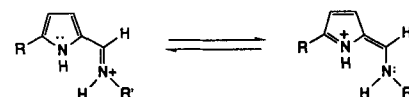
Abb. 1. Struktur von 2-BF<sub>4</sub> im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichen Radien). Die Wechselwirkung des Cl<sup>-</sup>-Ions mit den Wasserstoffatomen des Makrocyclus ist durch gestrichelte Linien angedeutet. Nicht abgebildet ist ein H-gebundenes BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gegenion mit einem HF-Abstand von 2.02(3) Å, welches sich nahezu direkt über dem N33 des Pyrrolrings B befindet. Oben: Blickrichtung senkrecht auf die Ebene durch die Stickstoffatome. Unten: Seitenansicht; sie zeigt die nahezu senkrechte Orientierung der beiden Teilstrukturen des Makrocyclus sowie den teilweisen Einschuß des Chlorid-Gegenions.

zentrale Pyrrolring B ist aus dieser Ebene herausgedreht und mit einem Diederwinkel von 79.3° nahezu senkrecht dazu. Das Chlorid-Ion ist 0.795 Å von dieser Ebene entfernt und pseudo-quadratisch-planar von den vier inneren Wasserstoffatomen H13, H27, H32 und H34 umgeben. Die H-Cl-Abstände reichen von 2.21(4) bis 2.41(4) Å, die N-Cl-Abstände betragen 3.11–3.25 Å, was starken Wasserstoffbrückenbindungen entspricht<sup>[2d]</sup>. Wasserstoffbrücken findet man auch zwischen F4 von BF<sub>4</sub><sup>-</sup> und H33 an N33 der zentralen Pyrrol-Einheit, wobei der H-F-Abstand 2.02(3) Å beträgt.

Die Struktur des chloridhaltigen Salzes 2-BF<sub>4</sub> unterscheidet sich von 6, dem HSCN-Salz des nichtaromatischen Makrocyclus 7 vom Texaphyrin-Typ, über welches wir bereits berichtet haben<sup>[12]</sup>. Beispielsweise ist letzterer eindeutig an nur einem der Azomethin-Stickstoffatome protoniert, während 2-BF<sub>4</sub> im Festkörper in diprotonierter Form stabil ist. Dies könnte einfach die unterschiedliche Basizität der Stickstoffatome in diesen Verbindungen widerspiegeln, die aus den unterschiedlichen Azomethin(N)-Azomethin(N)-Abständen (5.024(1) Å und 2.60(1) Å für 2-BF<sub>4</sub> bzw. 6) resultiert. Während geometrisch und/oder elektrostatisch ungünstige



Wechselwirkungen eine Diprotonierung von 7 verhindern könnten, ist der Innenraum von 1 unserer Meinung nach groß genug, um zwei Protonen aufzunehmen<sup>[13]</sup>. Die kurzen Bindungslängen C11-C12 und C28-C29 (1.373 bzw. 1.386 Å) in 2-BF<sub>4</sub> sind auf jeden Fall damit in Einklang, daß die positive Ladung der Azomethin-Zentren N13 und N27 in die benachbarten Pyrrolringe A und B delokalisiert wird (Schema 2).



Schema 2.

Im Gegensatz zu anderen ähnlichen, expandierten Porphyrin-Anionen-Addukten wie 6 konnte der „innere“ Chlorid-Komplex, das Kation 2 in 2-BF<sub>4</sub>, sowohl mit Niederauflösungs- als auch Hochauflösungs-FAB-Massenspektrometrie (FAB = Fast Atom Bombardement) nachgewiesen werden. Dies legt nahe, daß das Chlorid-Ion in 2-BF<sub>4</sub> zumindest in der Gasphase sehr stark gebunden ist.

Der Makrocyclus 1 und seine protonierten Derivate<sup>[14]</sup> wurden in ersten Transportexperimenten in Lösung weiter auf ihre Fähigkeit, Anionen zu binden, untersucht. Hierfür wurde ein Modell-Membransystem mit drei Phasen [AqI]-[CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]-[AqII] (Aq = wäßrige Phase) verwendet<sup>[15]</sup>, wobei AqI = 0.5 m HF mit NaOH auf pH 3.2 eingestellt wurde<sup>[17]</sup> und für AqII NaOH (pH 12) verwendet wurde. Es zeigte sich, daß 1 unter zeitweiliger Bildung von 5 den Transport von Fluorid-Ionen durch die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase beschleunigt, wobei die anfängliche Flußgeschwindigkeit  $\phi_{F^-}$   $5.03 \pm 0.16 \mu\text{mol h}^{-1}$  beträgt und eine einfache passive Diffusion in Abwesenheit eines Carriers vernachlässigbar ist ( $\phi_{F^-} \leq 0.01 \mu\text{mol h}^{-1}$ ) (Abb. 2). Unter denselben experimentellen Bedingungen ist der nichtaromatische Makrocyclus 8 vom Texaphyrin-Typ<sup>[18]</sup> ein wesentlich ineffektiverer Carrier ( $\phi_{F^-} = 1.60 \pm 0.10 \mu\text{mol h}^{-1}$ ). Auf diese Weise benötigt man mit 1 ca. 13 h, um 10 Mol-% der Fluorid-Ionen aus AqI durch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in AqII zu transportieren. In dieser Zeit blieb 1 völlig intakt, in VIS-Spektren und Dünnschichtchromatogrammen des zurückgewonnenen Materials wurden keinerlei Hinweise auf Zersetzungs- oder Hydrolyseprodukte gefunden<sup>[19]</sup>. Allerdings nahm in diesem Zeitraum in AqII erwartungsgemäß der pH-Wert stetig von 12 auf 5 ab, was mit einem sogenannten Symport-Mechanismus<sup>[20]</sup> im Einklang ist, d.h. sowohl Fluorid-Ionen als auch Protonen werden vom Makrocyclus 1 gemeinsam gebunden und gemeinsam transportiert. Vom mechanistischen Standpunkt aus scheint 1 daher Fluorid-Ionen in ähnlicher Weise zu befördern wie der protonierte Sapphyrin-Makrocyclus, über den wir bereits berichtet haben<sup>[8b]</sup>. Allerdings ist 1 unter identischen experimentellen Bedingungen als Fluorid-Ionen-Carrier ca. sechsmal effizienter als Sapphyrin (bezogen auf den molaren Umsatz).

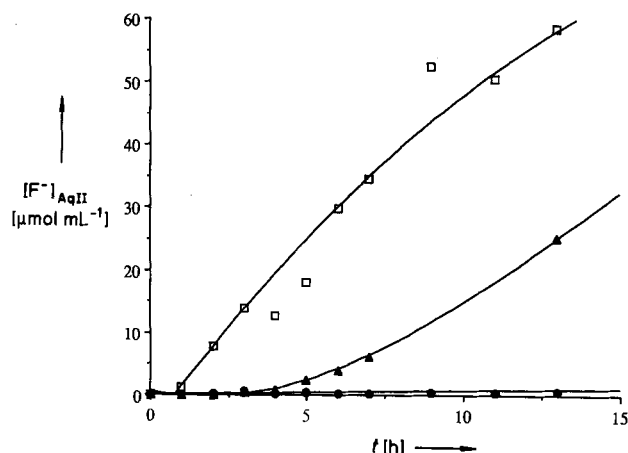


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf des Fluorid-Ionen-Transports mit den Makrocyclen **1** und **8**. Die Transportexperimente wurden in einem U-Rohr bei 28 °C durchgeführt. Experimentelle Bedingungen: AqI (1 mL): 0.5 M HF, mit NaOH auf pH 3.2 eingestellt. Membran; Carrier: 1.0 mm, 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. AqII (1 mL): NaOH (pH 12). Die Abgabe der Fluorid-Ionen in AqII wurde in bestimmten Zeitintervallen mit einer Fluorid-Kombinationselektrode (Orion) gemessen. Für jede Messung wurden Kontrollversuche in Abwesenheit des Carriers durchgeführt. Im Falle von Anthracyclin **1** (□) beträgt die anfängliche Flußgeschwindigkeit  $\phi_F = 5.03 \pm 0.16 \mu\text{mol h}^{-1}$ , im Falle des nicht-aromatischen Texaphyrins **8** (▲) beträgt  $\phi_F = 1.60 \pm 0.10 \mu\text{mol h}^{-1}$  und im Falle der Kontrollversuche (●) ohne Carrier ist  $\phi_F = 0.01 \mu\text{mol h}^{-1}$ .

Der Transport der Fluorid-Ionen wird durch Chlorid-Ionen stark inhibiert. Verwendet man beispielsweise als AqI eine Lösung aus 0.5 M HF + 0.5 M NaCl (pH 3.2) und als AqII wiederum NaOH (pH 12), so beträgt  $\phi_F$  nur noch  $1.02 \pm 0.10 \mu\text{mol h}^{-1}$ . Diese starke Inhibierung könnte eine Folge davon sein, daß der Fluorid-Ionen-Transport hier durch die Bildung und/oder den Zerfall eines starken, kinetisch nicht labilen Chloro-Komplexes limitiert ist. Dies ist auch mit folgenden Befunden im Einklang: 1) **1** ist ein ziemlich schlechter Chlorid-Ionen-Carrier und nur vom Zahlenwert her besser als **8** ( $\phi_{Cl^-} = 1.56 \pm 0.16 \mu\text{mol h}^{-1}$  und  $1.13 \pm 0.16 \mu\text{mol h}^{-1}$  für **1** bzw. **8** mit AqI = 0.1 M HCl + 0.4 M NaCl (pH 12) und AqII = NaOH (pH 12)] und 2) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden Chlorid-Ionen vom diprotonierten Makrocyclen ca. 14mal stärker gebunden als Fluorid-Ionen ( $K_{s[Cl^-]} = 2.0 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_{s[F^-]} = 1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ )<sup>[21]</sup>. Die hier vorgestellten Ergebnisse legen daher nahe, daß dieses neue expandierte Porphyrin nicht nur als sehr wirksamer Anionencarrier dienen kann, sondern auch als Anionen-spezifischer Rezeptor.

### Experimentelles

**4:** Das Diamin erhält man durch Reaktionen von 1,8-Diaminoanthracinon [23] (2.00 g, 8.4 mmol, 88 % Reinheit) mit Natriumborhydrid (4.0 g, 106 mmol) in 100 mL Isopropanol, wobei das Reaktionsgemisch 48 h zum Sieden erhitzt wurde. Nach Abkühlen gießt man die Suspension in 250 mL Eiswasser, filtriert den roten Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser. Der rotbraune Feststoff wurde 24 h im Vakuum getrocknet, dann in Chloroform gelöst und säulenchromatographisch gereinigt. Als Eluens diente zuerst reines CHCl<sub>3</sub>, dann CH<sub>3</sub>OH/CHCl<sub>3</sub> mit ansteigender Konzentration an CH<sub>3</sub>OH (0–3 %). Die letzte Fraktion, eine fluoreszierende, leuchtend gelbe Lösung, wurde zur Trockene eingedunstet, wobei ein grüner Feststoff zurückblieb. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan und *n*-Hexan erhält man 0.5 g (33 % Ausb.) 1,8-Diaminoanthracen **4** in Form leuchtend gelber Nadeln.

**2-Cl:** Dieser Makrocyclen wurde in mehr als 90 % Ausbeute durch Reaktion von **4** mit **3** [12] unter Säurekatalyse nach einer Methode hergestellt, die bereits für die Herstellung des nichtaromatischen Texaphyrins **7** verwendet wurde [12]. Der isolierte rote Feststoff wurde aus einer mit Diethylether übersättigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH-Lösung umkristallisiert. Einkristalle des diprotonierten Chlorid-Tetrafluorborat-Salzes 2-BF<sub>4</sub> wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Methanol-Lösung (2:1, V/V) erhalten, die 2-Cl und Tetrafluoroborsäure-Diethylether in geringem Überschuß enthielt.

**1:** Der neutrale Makrocyclen wurde in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten, indem man 2-Cl in Dichlormethan mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-

Lösung 15 min unter kräftigem Rühren umsetzte. Die organische Phase wurde je zweimal mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedunstet. Umkristallisation des Rückstands, eines rotbraunen Feststoffs, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH lieferte **1** in Form leuchtend brauner Nadeln.

Eingegangen am 21. Oktober 1991 [Z 4981]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 139312-37-1; **2-BF<sub>4</sub>**, 139312-38-2; **3**, 109929-99-9; **4**, 139312-39-3; **5-BF<sub>4</sub>**, 139312-40-6; 1,8-Diaminoanthracinon, 129-42-0.

- [1] Siehe z.B. *The Porphyrins*, Vol. I–VII (Hrsg. D. Dolphin), Academic Press, New York, 1978; b) *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg. K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [2] a) C. P. Hsung, M. Tsutsui, D. L. Cullen, E. F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7878–7880; b) A. Stone, E. B. Fleischer, *ibid.* **1968**, *90*, 2735–2748; c) N. Hirayama, A. Takenaka, Y. Sasada, E.-I. Watanabe, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 330–331; d) E. Cetinkaya, A. W. Johnson, M. F. Lappert, G. M. MacLaughlin, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1236–1243.
- [3] Übersichten über Anionen-bindende Rezeptoren: a) L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligands*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989, Kap. 5; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; c) F. P. Schmidtchen, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *132*, 101–133; d) F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *ibid.* **1981**, *98*, 107–161. Siehe auch Lit. [4] und [5].
- [4] Komplexierung von Anionen in Polyammonium-Rezeptoren: a) J.-M. Lehn, R. Meric, J.-P. Vigneron, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 62–64; b) M. W. Hosseini, A. J. Blakker, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3896–3904, zit. Lit.; c) M. Mertes, K. B. Mertes, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 413–418, zit. Lit.; d) F. P. Schmidtchen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 4493–4496.
- [5] Komplexierung von Anionen in Cyclointercaland/Cryptand/Cyclophan-Systemen: a) R. E. Cramer, V. Fermin, E. Kuwabara, R. Kirkup, M. Selman, K. Aoki, A. Adeyemo, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7033–7034; b) J. Brodbelt, S. Maleknia, C.-C. Liou, R. Lagow, *ibid.* **1991**, *113*, 5913–5914; c) B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. Guilhem, C. Pascard, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4125–4128, zit. Lit.
- [6] a) J. L. Sessler, M. J. Cyr, A. K. Burrell, *Synlett* **1991**, 127–133; b) J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2810–2813.
- [7] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018–1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 977–980.
- [8] a) H. Furuta, M. J. Cyr, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6677–6678; b) J. L. Sessler, D. Ford, M. J. Cyr, H. Furuta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1733–1735.
- [9] Der systematische Name für **1** ist: 4,5,9,31-Tetraethyl-10,30-dimethyl-13,27,32,33,34-pentaazaheptacyclo[27.2.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>8,11</sup>.1<sup>18,22</sup>.1<sup>14,19</sup>.0<sup>21,26</sup>]-pentaatriaconta-3,5,8,10,12,14,16,18,20,22(35),23,25,27,29,31-pentadecanen. Als Trivialnamen für diese Verbindung schlagen wir Anthracyclin vor.
- [10] Röntgenstrukturanalyse: [C<sub>40</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>](Cl)(BF<sub>4</sub>); triklin, *P*<sub>1</sub> (Nr. 2), *Z* = 2, *a* = 10.695(3), *b* = 12.048(3), *c* = 14.774(4) Å,  $\alpha$  = 81.35(2),  $\beta$  = 74.36(2),  $\gamma$  = 88.75(2)°, *V* = 1811.8(9) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.32 g cm<sup>-3</sup> (198 K), *F*(000) = 756. Datensammlung bei 198 K, Nicolet-R3-Diffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator ( $\lambda$  = 0.7107 Å),  $\omega$ -Scans bis 50° in 2 $\theta$ , 6418 unabhängige Reflexe, davon 4269 mit *F*<sub>o</sub><sup>2</sup>. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrix verfeinert (SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA); anisotrope Auslenkungsparameter für Nichtwasserstoffatome; Wasserstoffatome wurden über Differenz-Fouriersynthese erhalten und isotrop verfeinert; *R* = 0.0465; *wR* = 0.0560, GOF = 1.840 für 640 Parameter. Minimale und maximale Restelektronendichte – 0.26 bzw. 0.31 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert (siehe Tabelle 1).
- [12] J. L. Sessler, M. J. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4394–4397.
- [13] Die Struktur von 2-BF<sub>4</sub> unterscheidet sich auch von der des Dihydrochlorids von Tetraphenylporphyrin. Letzteres bindet ein Chlorid-Ion oberhalb und unterhalb der Ebene des Macrocyclus (vgl. Lit. [2b]).
- [14] Die pK<sub>s</sub>-Werte des diprotonierten Anthracyclins, pK<sub>s1</sub> und pK<sub>s2</sub>, betragen 4.0 bzw. 8.5.
- [15] Transportexperimente wurden bei 28 °C in einem U-Rohr aus Glas wie bereits beschrieben [8, 16] durchgeführt. Der Carrier (1.0 mm) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst (10 mL) und in das U-Rohr gefüllt (1.0 cm Durchmesser; Beschichtung mit Sigmacote™, um ein Ätzen des Glases durch HF zu verhindern). In den Schenkeln des U-Rohrs wurde die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase mit AqI bzw. AqII (je 1.0 mL) übersättigt. Die anfängliche Flußgeschwindigkeit  $\phi_F$  wurde anhand der Cl<sup>-</sup> und/oder F<sup>-</sup>-Menge (μmol) berechnet,

die pro Stunde im Bereich der linearen Abhängigkeit (also zu Beginn) transportiert wurde. Diese Werte sind innerhalb der im Text jeweils angegebenen Fehlergrenzen reproduzierbar. Für alle Messungen wurden Kontrollexperimente ohne Carrier durchgeführt. Wir danken Dr. Hiroyuki Furuta für seine Unterstützung.

- [16] H. Furuta, K. Furuta, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4706–4707.
- [17] Unter diesen Bedingungen wurde für die freien Fluorid-Ionen eine Anfangskonzentration  $[F^-]$  von ca.  $0.25\text{ M}$  ( $K_{aHF} = 6.46 \times 10^{-4}$ ) berechnet: *The Merck Index*, 11. Aufl., Merck & Co., Rahway, NJ, USA, **1989**.
- [18] J. L. Sessler, T. D. Mody, R. Ramasamy, A. D. Sherry, *New J. Chem.*, im Druck.
- [19] Das Dimethoxy-Derivat **8** [18] wurde anstelle von **7** verwendet, da es sich stabiler als dieses ursprüngliche [12], nichtaromatische Texaphyrin erwies.
- [20] H. Tsukube in *Liquid Membranes: Chemical Applications* (Hrsg. T. Araki, H. Tsukube), CRC, Boca Raton, FL, USA, **1990**, S. 27.
- [21] Bindungsstärken wurden aus Standard-Benesi-Hildebrand- und/oder Scatchard-Plots der spektralen Verschiebungen bestimmt, die im Bereich des sichtbaren Spektrums (bei 421 und 430 nm) als Funktion der zugegebenen Menge  $F^-$  und  $Cl^-$  (in Form der Tetrabutylammonium-Salze) induziert wurden. Geschätzter Fehler  $\leq 25\%$  [22].
- [22] K. A. Connors, *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York, **1987**.
- [23] Wir danken Takashi Morishima und der Firma Mitsubishi Kasei für eine Spende von 1,8-Diaminoanthracinon und Ken Lancaster für seine Unterstützung bei den Synthesen.

## Elektronenstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2]$ : Kommentar zur Existenz eines Komplexes mit einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung

Von Harmon B. Abrahamson, Gerald P. Niccolai, D. Michael Heinekey, Charles P. Casey und Bruce E. Bursten\*

Schneider et al. haben kürzlich die Darstellung eines zweikernigen, als  $\text{Cp}^*\text{Co}=\text{CoCp}^*$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) formulierten Cobalt-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{Co}_2]$  **1** über die Cokondensation von Co-Atomen und  $\text{Cp}^*\text{H}$  in einem Metallatomreaktor beschrieben [1]. Die kristallographische Charakterisierung der Verbindung **1** ergab einen sehr kurzen ( $2.253\text{ \AA}$ ) Co-Co-Abstand, welcher nach Meinung der Autoren in Einklang mit einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung ist. Nahezu zeitgleich mit dieser Veröffentlichung wurden auch zwei sehr unterschiedliche zweikernige Organorhenium-Komplexe beschrieben, ein Komplex mit einer unverbrückten  $d^2\text{-d}^2$ -Doppelbindung [2] sowie ein Komplex mit einer nur durch zwei halbverbrückende Carbonylliganden stabilisierten  $d^6\text{-d}^6$ -Doppelbindung [3].

Wenn die Formel für **1** richtig ist, handelt es sich um die erste Verbindung mit einer „nackten“ Co-Co-Doppelbindung. Die hohe Symmetrie und der Paramagnetismus von **1** haben unser Interesse an der Art der Metall-Metall-Bindung in diesem Komplex geweckt, so wie unsere Aufmerksamkeit bereits einer Verbindung mit verbrückter Fe-Fe-Doppelbindung in hochsymmetrischer Umgebung galt, deren Paramagnetismus wir erklärt haben [4]. Wir berichten nun über die Ergebnisse von nichtempirischen Fenske-Hall-MO-Un-

tersuchungen der Bindungsverhältnisse in der Modellverbindung  $[\text{Cp}_2\text{Co}_2]$  **2** ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) sowie der verwandten hypothetischen Hydrido-Cobalt-Komplexe  $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-H})_n]$  **3** ( $n=1$ ), **4** ( $n=2$ ), **5** ( $n=3$ ) und **6** ( $n=4$ ) [5]. Wir glauben, daß unsere Ergebnisse für **2** zusammen mit den von **1** bekannten physikalischen und chemischen Daten Anlaß sind, das Vorliegen einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung in **1** erneut zu überprüfen.

Wie Abbildung 1 zu entnehmen, weist das  $\text{CpCo}$ -Fragment das vertraute „Drei-unter-zwei“-Aufspaltungsmuster der im wesentlichen Co-3d-Orbitale auf [6]. Aufgrund der Bindungsbildung entlang der fünfzähligen Achse des  $\text{CpCo}$ -Fragments gehört das  $3d\text{-}\sigma$ -Orbital zu dem Satz niedrigerer Energie, während die zweifach entarteten  $3d\text{-}\pi$ -Orbitale dem Satz höherer Energie angehören. In Abbildung 1 Mitte ist das Ergebnis der Wechselwirkung zweier  $\text{CpCo}$  Fragmente unter Bildung der MOs von **2** dargestellt. Die hierbei resultierende Abfolge

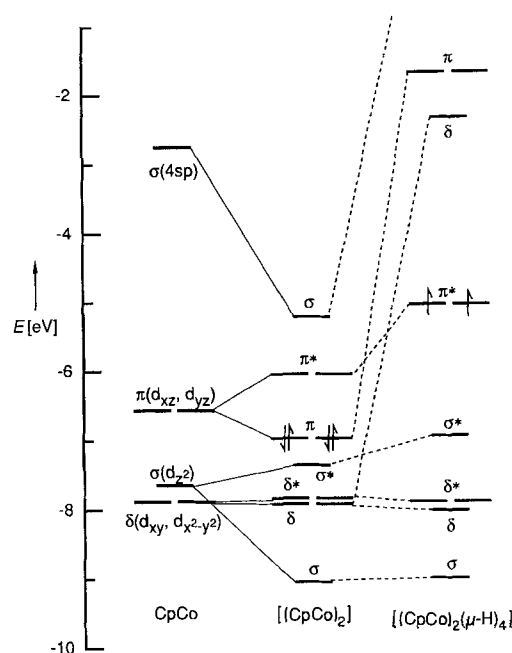


Abb. 1. Auf Co-3d-Orbitalen basierende MOs des  $\text{CpCo}$ -Fragments, deren Kombination für die Bildung der MOs von  $[(\text{CpCo})_2]$  und die Korrelation dieser Orbitale zu denen von  $[(\text{CpCo})_2(\mu\text{-H})_4]$ .

der Orbitale stimmt im wesentlichen mit der von Lichtenberger et al. für die Diskussion der Bindungsverhältnisse von Komplexen der Zusammensetzung  $[(\text{CpM})_2(\mu\text{-L})_2]$  [7] und der von uns für die Untersuchung von  $[(\text{CpRu})_2(\mu\text{-OMe})_2]$  [8] abgeleiteten Abfolge überein. Selbst bei dem in **1** beobachteten kurzen Co-Co-Abstand ist die durch die Cp-Co-Wechselwirkung induzierte Aufspaltung stärker als die durch die Co-Co-Bindung hervorgerufene. Deshalb liegt das antibindende Co-Co- $\sigma^*$ -MO niedriger als die zweifach entarteten bindenden Co-Co- $\pi$ -MOs, welche die höchsten besetzten Orbitale in **2** sind. Wenn man die geringen Beiträge der Co-4s-Orbitale zum  $\sigma^*$ -Orbital vernachlässigt, hat **2** keine Co-Co- $\sigma$ -Bindung; das Molekül enthält also eine Co-Co-Doppelbindung, beide Komponenten dieser Bindung haben aber  $\pi$ -Symmetrie.

Diese Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **2** läßt uns an der Richtigkeit der Formulierung für **1** zweifeln: Erstens hat **1** eine äußerst kurze Co-Co-Bindung, es scheint jedoch unwahrscheinlich, daß diese Bindung in Abwesenheit einer  $\sigma$ -Komponente so kurz wäre. Zweitens zeigt **1** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine große paramagnetische Verschiebung für die

[\*] Prof. B. E. Bursten

Department of Chemistry, The Ohio State University  
Columbus, OH 43210 (USA)

Prof. H. B. Abrahamson  
Department of Chemistry, University of North Dakota  
Grand Forks, ND 58202 (USA)

G. P. Niccolai, Prof. C. P. Casey  
Department of Chemistry, University of Wisconsin – Madison  
Madison, WI 53706 (USA)

Prof. D. M. Heinekey  
Department of Chemistry, University of Washington  
Seattle, WA 98195 (USA)