

(dd,  $J = 13, 9.5$  Hz, 1 H; H-C8), 3.48 (ddd,  $J = 13, 4, 2$  Hz, 1 H; H-C8), 4.24 (m, 1 H; H-CS), 4.40 (m, 1 H; H-C7);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]$ Aceton):  $\delta = 37.1$  (C6), 57.7 (C5), 60.9 (C8), 69.4 (C7), 92.8 (sept,  $J = 32$  Hz; C2), 120.2 (q,  $J = 288$  Hz; CF<sub>3</sub>), 122.2 (q,  $J = 288$  Hz; CF<sub>3</sub>), 172.7 (C4);  $^{19}\text{F}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.72$  (q,  $J = 10.5$  Hz, 3 F; CF<sub>3</sub>), 7.28 (q,  $J = 10.5$  Hz, 3 F; CF<sub>3</sub>).

**8:** 1.06 g (3.79 mmol) 7 werden in 20 mL 2-Propanol/20 mL Wasser bei Raumtemperatur gerührt. Zeigt die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Analyse kein Edukt mehr an, wird im Vakuum zur Trockene eingeäumpt und der Rückstand aus H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH umkristallisiert. Man erhält 0.43 g (41%) **8**, Fp = 241 °C (Zers.).  $[\alpha]_D^{25} = -60.9$  ( $c = 1.0$  H<sub>2</sub>O).  $^1\text{H}$ -NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = 2.31$  (m, 1 H; H-C3), 2.56 (m, 1 H; H-C3), 3.43 (dd,  $J = 2.5, 12.5$  Hz, 1 H; H-CS), 3.53 (m, 1 H; H-CS), 4.28 (dd,  $J = 2.5, 10.5$  Hz, 1 H; H-C2), 4.64 (m, 1 H; H-C4);  $^{13}\text{C}$ -NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = 39.8$  (C3), 55.6 (C5), 62.4 (C2), 71.8 (C4), 177.2 (CO<sub>2</sub>H).

Eingegangen am 18. September 1992 [Z 5578]

- [1] D. Seebach, M. Boes, R. Naef, W. B. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5390–5398.
- [2] K. Burger, M. Rudolph, H. Neuhauser, M. Gold, *Synthesis* **1992**, 1150; K. Burger, M. Gold, H. Neuhauser, M. Rudolph, E. Höß, *ibid.* **1992**, 1145.
- [3] K. Burger, M. Rudolph, *Chem.-Ztg.* **1990**, *114*, 249–251.
- [4] A. A. Patchett, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 185–192; R. H. Andreatta, V. Nair, A. V. Robertson, W. R. J. Simpson, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1493–1509.
- [5] Übersichten: M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939; G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 75–253; J. Adams, D. M. Spero, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1765–1808.
- [6] K. Kondo, I. Ojima, *Chem. Commun.* **1972**, 860–861.
- [7] R. W. Ratcliffe, T. N. Salzmann, B. G. Christensen, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *31*–34.
- [8] M. Rudolph, *Dissertation*, Technische Universität München, **1991**.
- [9] C. Yu, G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6533–6537.
- [10] Übersicht: R. M. Williams, *Synthesis of Optically Active  $\alpha$ -Amino Acids, Self Reproduction of Chirality*, Pergamon, New York, **1989**, S. 62–84.
- [11] Übersicht: M. Regitz, G. Maas, W. Ilger, *Diazoalkane, Eigenschaften und Synthese*, Thieme, Stuttgart, **1977**.
- [12] Das van-der-Waals-Volumen der Trifluormethylgruppe (42.6 Å<sup>3</sup>) ist mehr als doppelt so groß wie das der Methylgruppe, der van-der-Waals-Radius (2.7 Å) liegt zwischen dem der Methyl (2.0 Å) und der tert-Butylgruppe (3.5 Å); D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320–1367, zit. Lit.
- [13] K. Burger, M. Rudolph, H. Neuhauser, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 1365–1368.
- [14] H. Leuchs, K. Bormann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1919**, *52*, 2086–2097.
- [15] E. M. L. Tan, L. Ryhanen, J. Uitto, *J. Invest. Dermatol.* **1983**, *80*, 261–267; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 137603s.
- [16] W. D. Klohs, R. W. Steinkampf, M. S. Wicha, A. E. Mertus, J. B. Tunac, W. R. Leopold, *J. Natl. Cancer Inst.* **1985**, *75*, 353–359; *Chem. Abstr.* **1985**, *103*, 115868b.
- [17] Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparatur nach Tottoli (Fa. Büchi). IR-Spektren: Perkin-Elmer-Geräte 157 G und 257.  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker AM 360 (360.1 MHz). Tetramethylsilan als interner Standard;  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AM 360 (90.6 MHz). Tetramethylsilan als interner Standard;  $^{19}\text{F}$ -NMR: Jeol C 60 HL (56.5 MHz) oder Bruker AM 360 (338.8 MHz). Trifluoressigsäure als externer Standard. Elementaranalysen: C, H, N-Analysenautomat EA 415/0, Monar System (Fa. Heraeus). Für alle beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten: C  $\pm$  0.17, H  $\pm$  0.31, N  $\pm$  0.12.

## Das erste oktaedrische Zintl-Ion: Sn<sub>6</sub><sup>2-</sup> als Ligand in [Sn<sub>6</sub>{Cr(CO)<sub>5</sub>}<sub>6</sub>]<sup>2-\*\*</sup>

Von Berthold Schiemenz und Gottfried Huttner\*

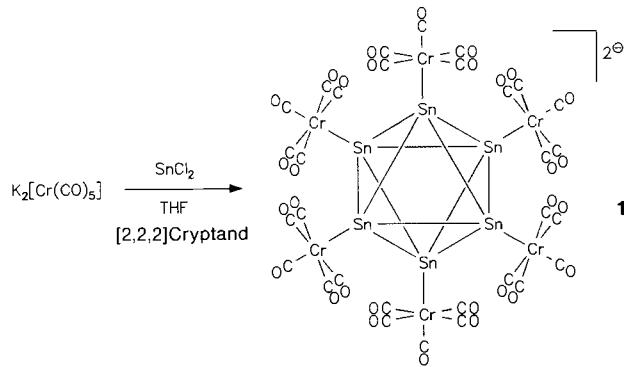
Professor Hartmut Bärnighausen  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Oktaedrische M<sub>6</sub>-Cluster treten in der Chemie der d-Elemente (M = Übergangsmetall) sehr häufig auf<sup>[1]</sup>. In der Chemie der Hauptgruppenelemente ist das Oktaeder als Bauprinzip von Clustern dagegen nur in der Borchemie bekannt<sup>[1]</sup>. Oktaedrische Cluster sind bisher weder für Zintl-Ionen E<sub>n</sub><sup>-</sup><sup>[2, 3]</sup> (E = Hauptgruppenelement) noch für Isopolykationen E<sub>n</sub><sup>+</sup><sup>[4]</sup> nachgewiesen. Der Grund dafür, daß das

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. B. Schiemenz  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Oktaeder als Bauprinzip hier nicht auftritt, scheint nicht bekannt<sup>[2]</sup>. So ist etwa in der Chemie des Zinns, das eine reiche Zintl-Ionen-Chemie aufweist<sup>[2, 3]</sup>, ein oktaedrisches Ion Sn<sub>6</sub><sup>2-</sup> nicht bekannt. Ein solches Ion könnte nach den Wade-Regeln<sup>[5]</sup> als oktaedrischer Cluster mit 14 Gerüstelektronen stabil sein; auch seine vergleichsweise niedrige Ladung spricht dafür, daß es existieren könnte. Dennoch treten solche Cluster weder im Festkörper noch in Lösung auf<sup>[2, 3]</sup>. Auch Versuche, Zintl-Ionen durch Übergangsmetallkomplexfragmente zu stabilisieren<sup>[6]</sup>, haben bisher nicht aus der Reihe der lange bekannten Anionen E<sub>n</sub><sup>-</sup><sup>[2, 3]</sup> herausgeführt.



Wir berichten hier über die Synthese von koordinativ stabilisiertem, oktaedrischem Sn<sub>6</sub><sup>2-</sup> in [Sn<sub>6</sub>{Cr(CO)<sub>5</sub>}<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> **1**. K<sub>2</sub>[Cr(CO)<sub>5</sub>]<sup>[7]</sup> reagiert mit SnCl<sub>2</sub> in THF bei –70 °C zu braunroten Lösungen, aus denen nach Zugabe von [2,2,2]Cryptand<sup>[8]</sup> **1** als K[2,2,2]Cryptand-Salz auskristallisiert werden kann<sup>[9]</sup>. Aus den Reaktionslösungen fällt gleichzeitig elementares Zinn aus; als kristalline Verbindung kann weiter [K<sup>+</sup>[2,2,2]Cryptand]<sub>2</sub>[Cl<sub>2</sub>Sn(Cr(CO)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> isoliert werden.

Die Struktur des anionischen Clusters **1** zeigt Abbildung 1<sup>[10]</sup>. Die sechs Zinnatome bilden mit Sn-Sn-Abständen

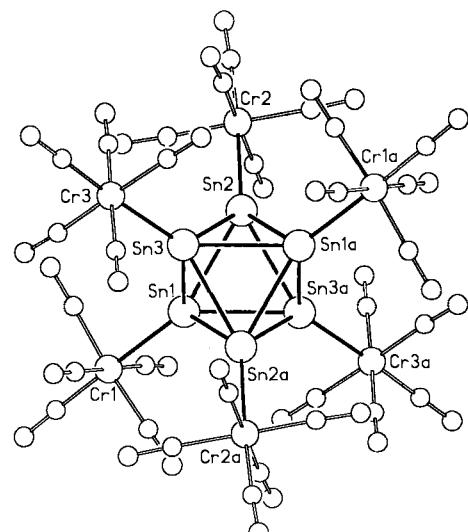


Abb. 1. Die Struktur des Anions [Sn<sub>6</sub>{Cr(CO)<sub>5</sub>}<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Sn1-Sn2 294.0(1), Sn1-Sn3 293.0(1), Sn1-Sn2a 294.8(1), Sn1-Sn3a 294.2(1), Sn2-Sn3 296.0(1), Sn2-Sn1a 294.8(1), Sn2-Sn3a 294.5(1), Sn1-Cr1 260.9(2), Sn2-Cr2 260.8(3), Sn3-Cr3 261.3(2); Cr1-Sn1-Sn2 148.0(1), Cr1-Sn1-Sn3 129.9(1), Cr1-Sn1-Sn2a 121.1(1), Cr1-Sn1-Sn3a 136.6(1), Cr2-Sn2-Sn1 135.1(1), Cr2-Sn2-Sn3 131.6(1), Cr2-Sn2-Sn1a 135.3(1), Cr2-Sn2-Sn3a 138.7(1), Cr3-Sn3-Sn1 135.3(1), Cr3-Sn3-Sn2 130.5(1), Cr3-Sn3-Sn1a 134.7(1), Cr3-Sn3-Sn2a 139.2(1). Die Mitte des Sn<sub>6</sub>-Oktaeders ist ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Atombezeichnungen Xi und Xia stehen für inversionsymmetrisch verwandte Atome.

den zwischen 293.0 und 296.0 pm (Abb. 1) ein nahezu reguläres Oktaeder. Die Sn-Sn-Bindungslängen sind normal<sup>[3, 11]</sup>. Jedes Zinnatom ist über sein „freies Elektronenpaar“ an ein Cr(CO)<sub>5</sub>-Fragment koordiniert. Bei Sn-Cr-Abständen von 260.8 bis 261.3 pm weisen die Sn-Cr-Bindungsvektoren radial nach außen; die Abweichungen von der ideal radialen Orientierung (Idealwert Sn-Sn-Cr: 135°; vgl. Winkelbereiche für Sn-Sn-Cr-Winkel, Abb. 1) sind eine Folge des Raumbedarfs der sperrigen Cr(CO)<sub>5</sub>-„Schutzgruppen“. Die Verzerrungen bleiben jedoch im ganzen gering (Abb. 1).

1 ist nicht nur ästhetisch reizvoll, sondern seine Isolierung zeigt darüber hinaus erstmals, daß oktaedrische Elementaggregate wie Sn<sub>6</sub><sup>2+</sup>, das erste oktaedrisch gebaute Zint-Ion, auch in der Hauptgruppenchemie existieren können. Voraussetzung ist neben der richtigen Anzahl<sup>[15]</sup> von 14 Gerüstelektronen offenbar auch die „richtige“ Wahl von Synthesemethoden und Schutzgruppen.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit frisch destillierten wasserfreien Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. IR-Spektren: Bruker IFS 66. NMR-Spektren: Bruker AC 200, 270 mg (2 mmol) KC<sub>8</sub> [7] werden in 20 mL THF suspendiert und bei –70 °C mit 220 mg (1 mmol) [Cr(CO)<sub>5</sub>] versetzt. Zu der nach 3 h (1 h –70 °C, 2 h 0 °C) Rühren erhaltenen schmutzig grünen Suspension [7] werden bei –70 °C 95 mg (0.5 mmol) wasserfreies SnCl<sub>2</sub> gegeben. Dabei färbt sich die Suspension braun; Zugabe von 126 mg (0.3 mmol) [2,2,2]Cryptand erfolgt nach 0.5 h Röhren. Nach Erwärmen auf 0 °C und Filtrieren über Kieselgur wird das braune Filtrat im Hochvakuum auf 5 mL eingeeignet und nacheinander mit wenig Diethylether und Pentan bei 15 °C überschichtet. Im Verlauf von 7 d scheidet sich elementares Zinn ab; daneben können gelbe, nadelförmige Kristalle von [K[2,2,2]Cryptand]<sub>2</sub>[Cl<sub>2</sub>Sn(Cr(CO)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] isoliert werden. Tiefrote analysenreine Kristalle von [K[2,2,2]Cryptand]<sub>2</sub>·1 finden sich an der Gefäßwand und im Niederschlag; sie müssen manuell ausgelesen werden.  $M = 2695.61 \text{ g mol}^{-1}$ , C<sub>66</sub>H<sub>72</sub>Cr<sub>2</sub>K<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>42</sub>Sn<sub>6</sub>, Ausbeute: 15 mg (7% bezogen auf Sn), korrekte C,H,N-Analyse, IR (THF):  $\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}] = 2073 \text{ m}, 1943 \text{ vs}, 1918 \text{ s}$ , <sup>1</sup>H-NMR (293 K, [D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 2.61 \text{ (m, 24 H)}, 3.65 \text{ (m, 48 H)}$ .

Eingegangen am 18. September 1992 [Z 5580]

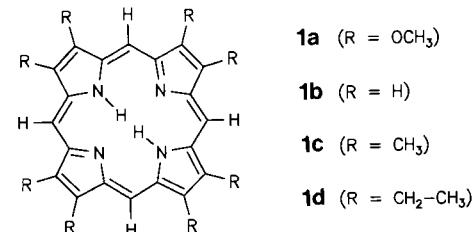
- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988; F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988.
- [2] H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33.
- [3] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383; S. M. Kauzlarich, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *75*; P. Sherwood, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2881.
- [4] N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers: Isoelectronic Analogues* (Hrsg.: J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, 1989, S. 53.
- [5] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.
- [6] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704.
- [7] M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814.
- [8] [2,2,2]Cryptand = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [9] Bei sonst ähnlicher Reaktionsführung wird aus SnCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> der Komplex [Sn<sub>2</sub>W(CO)<sub>10</sub>]<sub>3</sub> mit trigonal planar koordiniertem Zinn erhalten; G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth; O. Scheidsteiger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 331.
- [10] [K[2,2,2]Cryptand]<sub>2</sub>·1:  $a = 1350.1(9)$ ,  $b = 1376.4(7)$ ,  $c = 1574.9(10)$  pm,  $\alpha = 83.93(5)$ ,  $\beta = 65.60(5)$ ,  $\gamma = 74.99(5)$ °, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $R_1 = 0.054$ ,  $R_2 = 0.053$ ; Messung auf Siemens (Nicolet-Syntex)-R3m/V-Diffraktometer, (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ ), 5425 unabhängige Reflexe mit ( $I > 2\sigma(I)$ ), alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Lösung und Verfeinerung der Struktur mit dem Programmsystem SHELLX76 (G. M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56787, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Siehe z.B.  $d(\text{Sn-Sn}) = 294\text{--}316 \text{ pm}$  in [Sn<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>5</sub>]<sup>4-</sup> [6];  $d(\text{Sn-Sn}) = 297\text{--}331 \text{ pm}$  in Sn<sub>6</sub><sup>4-</sup>; J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313.

### 2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethoxyporphyrin\*\*

Von Andreas Merz\*, Roland Schropp und Johann Lex

Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Obwohl Porphyrine von erheblicher biologischer Bedeutung sind und auch großes theoretisches Interesse als aromatische Systeme beanspruchen, sind bei weitem noch nicht alle denkbaren oder wünschenswerten Substitutionsmuster am Porphyrinsystem realisiert worden. Während *meso*-Tetraarylporphyrine aus Pyrrol und aromatischen Aldehyden leicht zugänglich sind<sup>[1]</sup>, ist der Aufbau selbst der symmetrischen Octaalkylporphyrine, z.B. **1c** oder **1d** mühsam<sup>[2]</sup>, was in erster Linie am Mangel an günstigen Synthesewegen zu den Pyrrol-Grundbausteinen, z.B. 3,4-disubstituierten Pyrrolen, liegt. Namentlich Porphyrine mit +M-Substituenten sind bislang kaum bekannt, lediglich einige Beispiele mit einer oder zwei Methoxygruppen neben sechs Alkylsubstituenten in den verbleibenden β-Pyrrolpositionen<sup>[3]</sup> sowie *meso*-aminosubstituierte Derivate von Octaalkylporphyrinen sind beschrieben<sup>[4, 5]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese und die Eigenschaften von Octamethoxyporphyrin **1a**, dem ersten vielfach donorsubstituierten Porphyrin. 3,4-Dimethoxypyrrrol **2**, der Grundbaustein von **1a**, ist eine stabile, kristalline Verbindung, die sich elektrochemisch zu sehr gut leitfähigen Polydimethoxypyrrrol-Folien oxidieren lässt<sup>[6]</sup>. Die leichte Oxidierbarkeit von **2** zeigt sich auch im chemischen Verhalten: So führt bereits die Einwirkung von *N*-Bromsuccinimid in THF in der Kälte zur oxidativen Polymerisation und nicht zur Bildung von Bromderivaten. Über-



raschend glatt gelingt dagegen die Synthese des Porphyrins **1a** durch Umsetzung von **2** mit Formaldehyd unter Säurekatalyse und Luftoxidation, wobei die besten Ergebnisse mit ca. 20% Ausbeute bislang nach der Methode von Treibs und Häberle in Eisessig-Pyridin-Gemischen erzielt wurden<sup>[7]</sup>. **1a** bildet schöne, metallisch blau glänzende, quaderförmige Kristalle (Fp = 307–309 °C), die sich in vielen Solventien mit brauner, in dünner Schicht rötlicher Farbe lösen. Bei Bescheinung mit der UV-Lampe tritt eine intensive karminrote Fluoreszenz auf. Verdünnte Lösungen von **1a** sind bei Zutritt von Luft und Tageslicht über mehrere Wochen stabil.

Die Methoxygruppe kann an aromatischen Systemen als –I- und +M-Substituent fungieren<sup>[8]</sup>. Dies äußert sich beim Vergleich der spektroskopischen und strukturellen Daten von **1a** mit denen der Stammverbindung Porphin **1b**, des Octamethylporphyrins **1c** und des zu **1a** isosteren und isoelektronischen Octaethylporphyrins **1d**.

[\*] Prof. Dr. A. Merz, Dipl.-Chem. R. Schropp  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, W-8400 Regensburg

Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. W. Bauer, Erlangen, für die <sup>13</sup>C-NMR-Messungen.