

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) Röhren 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):  $\delta = 2.61 \text{ (m, 24 H), 3.65 (m, 48 H)}$ .

Eingegangen am 18. September 1992 [Z 5580]

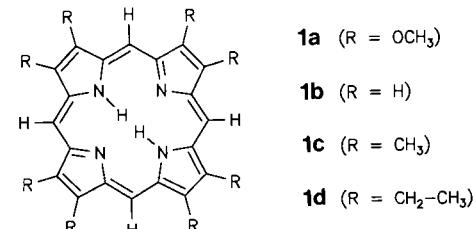
- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988; F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988.
- [2] H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33.
- [3] J. D. Corbett, *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. Liebman, 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. Scheidsteger, 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  $[\text{Sn}_6\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$  [6];  $d(\text{Sn-Sn}) = 297\text{--}331 \text{ pm}$  in  $\text{Sn}_6^{4-}$ : 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  $\beta$ -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.

Im UV/VIS-Spektrum von **1a** (Tabelle 1) ist die hypsochrome Verschiebung der Porphyrin-typischen Soret-Bande um 15 bzw. 20 nm gegenüber **1b** und **1d** besonders auffällig.

Tabelle 1. UV/VIS-Daten für Porphin **1b**, Octaethylporphyrin **1d** und Octamethoxyporphyrin **1a** [a].

Verb.	Soret	Q-IV	Q-III	Q-II	Q-I
<b>1b</b> [b]	395 (261 000)	490 (16 000)	520 (3 000)	569 (4 400)	616 (890)
<b>1d</b> [c]	400 (159 000)	498 (14 500)	532 (10 800)	568 (6 800)	622 (5 800)
<b>1a</b> [c]	377 (155 000)	494 (9 600)	530 (12 200)	564 (5 700)	618 (6 000)

[a]  $\lambda_{\text{max}}$  [nm]. [b] In Benzol [10]. [c] In Toluol.

Die in Lit.<sup>[3]</sup> beschriebenen Mono- bzw. Dimethoxyporphyrine zeigen diesen Effekt nicht. Da  $-\text{M}$ -Substituenten (Vinyl-, Formyl- und Carboxygruppen) in den  $\beta$ -Positionen einen oft beachtlichen *bathochromen* Effekt auf die Soret-Bande ausüben<sup>[9]</sup>, ist dies in Übereinstimmung mit dem  $+\text{M}$ -Charakter der Methoxygruppe. Weniger augenfällig sind die Unterschiede im sichtbaren Teil des Spektrums. Gegenüber **1d** ist der Q-Bandensatz von **1a** leicht hypsochrom verschoben und vom Etio- zum Rhodo-Phänotypus verändert, mit der höchsten Intensität der Q-III- anstelle der Q-IV-Bande. Dieser Effekt ist bei Anwesenheit von Vinyl- oder Formylgruppen bekannt, dort aber begleitet von einer *bathochromen* Verschiebung<sup>[9]</sup>. Das Fluoreszenzspektrum von **1a**, nach Anregung bei 400 nm und 77 K, zeigt eine intensive Bande bei 622 nm, langwellig flankiert von drei schwächeren Banden bei 644, 666 und 683 nm mit 18, 24 bzw. 35% der Intensität der Hauptbande. Phosphoreszenz wird unterhalb von 900 nm nicht beobachtet.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt **1a** erwartungsgemäß nur drei Singulets (Tabelle 2). Die Resonanzfrequenz der *meso*-

Anordnung der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe. In Übereinstimmung mit dem elektronenspendenden Effekt der  $\text{OCH}_3$ -Gruppe ist auch die Hochfeldverschiebung des quadrupolverbreiterten NH-Signals. Die Differenz der chemischen Verschiebungen von N-H und *meso*-H ist für **1a** mit  $\Delta\delta = 14.47$  größer als für alle angeführten Vergleichsverbindungen (Tabelle 2). Bei der grünen, doppelt protonierten Form von **1a** werden im Unterschied zu **1b** oder **1d** die Resonanzsignale sowohl der *meso*-Protonen als auch der N-H-Protonen zu geringerer Feldstärke hin verschoben.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Dimethoxypyrrol **2** bewirken die beiden  $\text{OCH}_3$ -Gruppen im Vergleich zur Stammverbindung eine enorme Verschiebung des  $\beta$ -C-Atoms zu niedrigerem Feld bei gleichzeitigem Hochfeldshift des  $\alpha$ -C-Atoms, entsprechend dem  $-I$ -Effekt auf das direkt an das Sauerstoffatom gebundene C-Atom und dem  $+M$ -Effekt auf die benachbarte Position. Auch im Octamethoxyporphyrin **1a** tritt dieser Effekt gegenüber den Octaalkylporphyrinen auf, allerdings in abgeschwächter Form. Beide  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale können aufgrund der Signalverbreiterung des  $\alpha$ -C-Atoms infolge Relaxationszeitverkürzung durch den Quadrupoleffekt des benachbarten  $^{14}\text{N}$ -Kerns leicht zugeordnet werden.

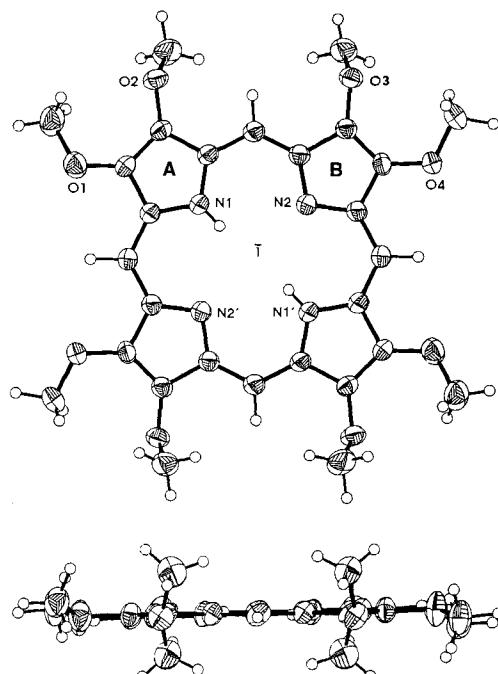


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall (ORTEP,-Ellipsoide, mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen [15]).

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **1a-d** sowie **2**.

Verb.	$\delta(^1\text{H})$			$\delta(^{13}\text{C})$			Lit.
	<i>meso</i> -H	$\beta$ -Subst.	N-H	<i>meso</i> -C	$\alpha$ -C	$\beta$ -C	
<b>1b</b> [a]	10.58	9.74 (H)	— 3.76				[11]
<b>1b</b> [b]	11.22	9.92 (H)	— 4.40				[11, 12]
<b>1c</b> [b]	10.98	3.77 ( $\text{CH}_3$ )	— 4.82				[12]
<b>1d</b> [a]	10.18	4.14 ( $\text{CH}_2$ )	— 3.74				[13]
		1.95 ( $\text{CH}_3$ )					
<b>1d</b> [b]	10.98	4.28 ( $\text{CH}_2$ )	— 4.28	96.0	142.2	140.9	[4, 14]
		1.87 ( $\text{CH}_3$ )					
<b>1a</b> [c]	10.59	4.77 ( $\text{CH}_3$ )	— 4.05	94.3			
<b>1a</b> [a]	10.06	4.79 ( $\text{CH}_3$ )	— 4.41		137.0	143.8	62.3 ( $\text{CH}_3$ )
<b>2</b> [a]		3.80 ( $\text{CH}_3$ )			99.6	138.1	58.4 ( $\text{CH}_3$ )
<b>OAP</b> [d]				95–96	143–144	135–137	[14]

[a] In  $\text{CDCl}_3$ . [b] In  $\text{CF}_3\text{COOD}$ . [c] In  $\text{CDCl}_3 + 10\%$   $\text{CF}_3\text{COOD}$ . [d] Weitere Octaalkylporphyrine in  $\text{CF}_3\text{COOD}$ .

Protonen lässt beim Vergleich von **1a** mit **1d** und **1c** keinen eindeutigen Effekt der Methoxysubstituenten auf diese Position erkennen: Sterische Einflüsse scheinen die elektronischen Effekte zu verwischen. Die Tieffeldverschiebung der  $\text{OCH}_3$ -Protonen ( $\Delta\delta$  ca. 1 gegenüber **2** oder Anisol) entspricht der hohen Diatropie des Porphyrinsystems, ist aber um  $\Delta\delta = 0.5$  stärker als diejenige der  $\text{CH}_3$ -Gruppe von **1d**, wenn man die chemischen Verschiebungen beider Gruppen als Benzolsubstituenten zum Vergleich heranzieht. Dies spricht für eine stärker in der Porphyrinebene orientierte

Im Kristall (Abb. 1, Tabelle 3) hat **1a**  $C_i$ -Symmetrie<sup>[15]</sup>, wobei im Vergleich mit anderen Porphyrin-Grundtypen<sup>[16]</sup> die Bindungslängen und -winkel entsprechend der geringeren sterischen Beanspruchung an der Peripherie zwischen denen der unsubstituierten Stammverbindung **1b** und denen von **1d** liegen. Der geringere Platzbedarf der Methoxygruppe ermöglicht auch die nahezu planare Einstellung je einer Methoxygruppe an jedem der vier Pyrrolringe. Bei diesen Gruppen beträgt die Abweichung der  $\text{CH}_3$ -Kohlenstoffatome von der mittleren Ebene des Porphyrinrings nur 0.415 (O1) und 0.233 (O4) Å gegenüber 1.144 (O2) und 1.068 (O3) Å für die aus der Ebene gedrehten Gruppen. Die Methoxygruppen sind so angeordnet, daß die „planaren“ Methoxygruppen von den *meso*-Wasserstoffatomen wegzeigen, wodurch die benachbarte Methoxygruppe am gleichen Pyrrol-

ring aus der Ebene gezwungen wird. So wird die Konjugation von vier der acht Methoxygruppen mit dem Porphyrinsystem ermöglicht: Der erhöhte  $sp^2$ -Charakter an den betreffenden Sauerstoffatomen kommt auch in deutlich kürzeren Porphyrin- und Methyl-O-Abständen und in größeren C-O-C-Bindungswinkel an den „planaren“ Gruppen zum Ausdruck.

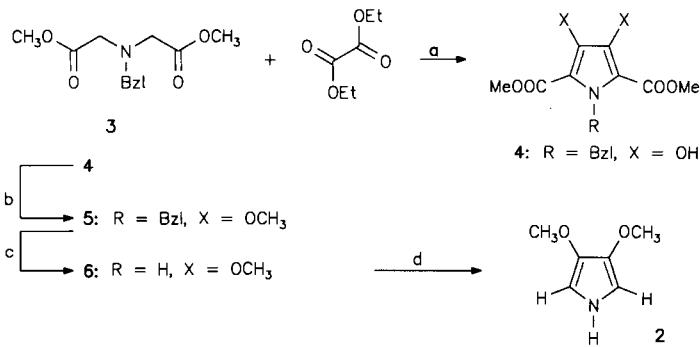
Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] von **1a** [a].

<i>d</i>	$\text{C}\alpha\text{N}$ [a]	$\text{C}\alpha\text{C}\beta$ [a]	$\text{C}\beta\text{C}\beta$	$\text{C}\alpha\text{Cmeso}$	$\text{C}\beta\text{O1}$	$\text{C}\beta\text{O2}$
Ring A	1.366	1.437	1.361	1.390	1.356	1.369
Ring B	1.368	1.450	1.357	1.384	1.349	1.375
Winkel	$\text{C}\alpha\text{NC}\beta$	$\text{NC}\alpha\text{C}\beta$ [a]	$\text{C}\alpha\text{C}\beta\text{C}\beta$ [a]	$\text{C}\alpha\text{CmesoC}\alpha$	$\text{C}\beta\text{O1Me}$	$\text{C}\beta\text{O2Me}$
					$\text{C}\beta\text{O4Me}$	$\text{C}\beta\text{O3Me}$
Ring A	109.4	107.5	107.6	125.7	114.4	117.6
Ring B	106.9	109.7	106.8	125.7	114.5	117.7

[a] Gemittelte Werte; Standardabweichungen:  $\pm 0.003 \text{\AA}$  und  $\pm 0.2^\circ$ .

Insgesamt ist in **1a**, dem ersten Octaalkoxyporphyrin, die Geometrie des Porphyrinkerns nicht grundsätzlich verändert: In all seinen spektroskopischen Eigenschaften lässt **1a** aber ein modifiziertes  $\pi$ -Elektronensystem erkennen, das noch näher zu untersuchen sein wird.

Wir konnten inzwischen auch die Darstellungsmethode des Ausgangsmaterials **2** verbessern (Schema 1): Das durch Kondensation von *N*-Benzyliminodiessigsäuredimethylester **3** und Oxalsäurediethylester erhältliche *N*-Benzyl-3,4-dihydroxypyrrrol **4** lässt sich glatt mit Dimethylsulfat zum Dimethoxyderivat **5** methylieren, dessen selektive Debenzylierung zu **6** bei 10 bar  $\text{H}_2$  am Pd/C-Kontakt ohne Hydrierung des Pyrrolkerns gelingt<sup>[17]</sup>. Die weitere Umsetzung zu



Schema 1. a: 1.  $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ , Rückfluß, 2. Neutralisation (58%); b:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Aceton, Rückfluß (80%); c:  $\text{H}_2/10\% \text{ Pd/C}$ , Eisessig, 10 bar (96%); d: Lit. [6]. BzI = Benzyl.

**2** erfolgt, wie bereits beschrieben, problemlos im 10-g-Maßstab<sup>[6]</sup>. Der Weg über **3** eröffnet auch den Zugang zu weiteren 3,4-Dialkoxypyrrolen, die z.B. zur Synthese von Porphyrinen mit verbesserten Löslichkeitseigenschaften oder mit peripherer Funktionalisierung von vielfachem Nutzen sein können.

### Experimentelles

Eine Lösung von **2** (250 mg, 1.96 mmol) in Eisessig (14 mL) und Pyridin (7 mL) wird nach Zusatz von 0.2 mL 35proz. Formalinlösung unter Luftdurchleiten zum Sieden erhitzt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur isoliert man 10–15 mg kristallines **1a**. Aus dem Filtrat gewinnt man nach Abziehen des Solvens, Extraktion des Rückstands

mit heißem Toluol und Chromatographie an Kieselgel mit Ether als erste Fraktion weitere 35–40 mg **1**. Korrekte C,H,N-Analyse. FAB-MS: *m/z* 551 ( $M + \text{H}^+$ ).

Eingegangen am 18. September 1992 [Z 5579]

- [1] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010.
- [2] „...but the reader is warned that even this synthesis of (**1d**) is necessarily long, and that in inexperienced hands the final product, rather than lustorous purple crystals, is often an intractable black polymer.“: J. B. Kim, A. D. Adler, F. R. Longo in *The Porphyrins*, Vol. I (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 88; siehe aber: J. L. Sessler, A. Mozzafari, M. R. Johnson, *Org. Synth.* **1991**, *70*, 68.
- [3] R. Chong, P. S. Clezy, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 951; P. S. Clezy, N. W. Webb, *ibid.* **1972**, *25*, 2217.
- [4] R. Bonnett, G. F. Stephenson, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2791.
- [5] B. Evans, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 629.
- [6] A. Merz, R. Schwarz, R. Schropp, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 409.
- [7] A. Treibs, N. Häberle, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *450*, 164.
- [8] Hammett-Substituentenkonstanten für die  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe:  $\sigma_{\text{para}} = -0.27$ ,  $\sigma_{\text{meta}} = +0.12$ ; C. D. Ritchie, F. W. Sager, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1964**, *2*, 323.
- [9] *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 20, 872–877.
- [10] U. Eisner, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3749.
- [11] K. N. Solov'ev, V. A. Mashenkov, A. T. Gradyushko, A. E. Turkova, U. P. Legina, *J. Appl. Spectrosc. (Engl. Transl.)* **1970**, *13*, 1106.
- [12] R. J. Abraham, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1963**, 853.
- [13] H. H. Inhoffen, J. H. Fuhrhop, H. Voigt, H. Brockmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *695*, 133.
- [14] R. J. Abraham, C. E. Hawkies, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 627, siehe auch Lit. [2], Vol. IV, S. 40.
- [15] Die Struktur wurde an einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit dem SDP-Programmsystem bestimmt. Kristallographische Daten:  $C_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_8$ , Gitterkonstanten  $a = 6.948(2)$ ,  $b = 13.093(3)$ ,  $c = 14.795(3) \text{\AA}$ ,  $\beta = 99.85(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.379 \text{ g cm}^{-3}$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Meßbereich  $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$ ; Anzahl der Reflexe: 2617 beobachtet,  $I \geq 2\sigma(I)$ , 1232 unbeobachtet; 241 verfeinerte Parameter, C,N,O anisotrop, H isotrop;  $R = 0.061$ ;  $R_w = 0.067$ . Die N-H-Wasserstoffatome konnten eindeutig lokalisiert und den Fünfringen zugeordnet werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56715, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148.
- [17] E. C. Jorgensen, G. C. Windridge, T. C. Lee, *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 352.

### Das Anion $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ : eine diskrete Form von Eisen(II)-chlorid\*\*

Von Kim R. Dunbar\* und Anne Quillevéré

Die wichtige Rolle, die Eisen sowohl bei biologischen als auch bei katalytischen Prozessen spielt, war Auslöser einer Vielzahl von Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der bioanorganischen und der Koordinationschemie<sup>[1,2]</sup>. Um die Funktionsweise von Nicht-Häm-Eisen-Schwefel-Proteinen in einer so grundlegenden biologischen Reaktion wie der Umwandlung von  $\text{N}_2$  in  $\text{NH}_3$  durch Nitrogenase besser zu verstehen, wurden Modellverbindungen hergestellt und deren magnetische, spektroskopische, Redox- und Struktureigenschaften mit denen der natürlichen Enzyme verglichen<sup>[3]</sup>. Die zweikernigen Modellverbindungen haben die

[\*] Prof. K. R. Dunbar, A. Quillevéré  
Department of Chemistry, Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-89149) und der Camille und Henry Dreyfus Foundation gefördert. Wir danken G. Christou, D. Dunham und M. Kanatzidis für hilfreiche Diskussionen, D. Dunham für die magnetischen Messungen und J. Matonic für die Hilfe bei der Erstellung des Packungsdiagramms. Die Röntgenausrüstung wurde von der National Science Foundation (CHE-8403823 und CHE-8908088) mitfinanziert.