

- [6] M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1988**, *7*, 1148; C. S. Christ, Jr., J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4778; S. L. Borkowsky, R. F. Jordan, G. D. Hinch, *Organometallics* **1991**, *10*, 1268; A. S. Guram, R. F. Jordan, D. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1833; S. L. Borkowsky, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *Organometallics* **1993**, *12*, 486; Y. W. Alelyunas, Z. Guo, R. E. La Pointe, R. F. Jordan, *ibid.* **1993**, *12*, 544.
- [7] R. D. Adams, D. F. Chodosh, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 41; Übersicht: L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059.
- [8] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325, zit. Lit.; A. S. Guram, R. F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5595; G. Erker, R. Zwertler, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1377; G. Erker, R. Zwertler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 179; siehe auch: D. M. Antonelli, E. B. Tjaden, J. M. Stryker, *Organometallics* **1994**, *13*, 763; Z. Guo, D. C. Swenson, A. S. Guram, R. F. Jordan, *ibid.* **1994**, *13*, 766.
- [9] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698; S. W. Staley, T. D. Norden, *ibid.* **1984**, *106*, 3699; T. D. Norden, S. W. Staley, W. H. Taylor, M. D. Harmony, *ibid.* **1986**, *108*, 7912; substituierte Methylencyclopropene: W. E. Billups, A. J. Blakney, N. A. Rao, J. D. Buynak, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3215; W. E. Billups, L.-J. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1683; Übersicht: D. Wendisch, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1971**, Bd. IV/3, S. 749–763.
- [10] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, L. L. Florence, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219; A. D. Horton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 876; *Organometallics* **1992**, *11*, 8; A. D. Horton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 185.
- [11] W. Frömberg, Dissertation, Universität Bochum, **1986**.

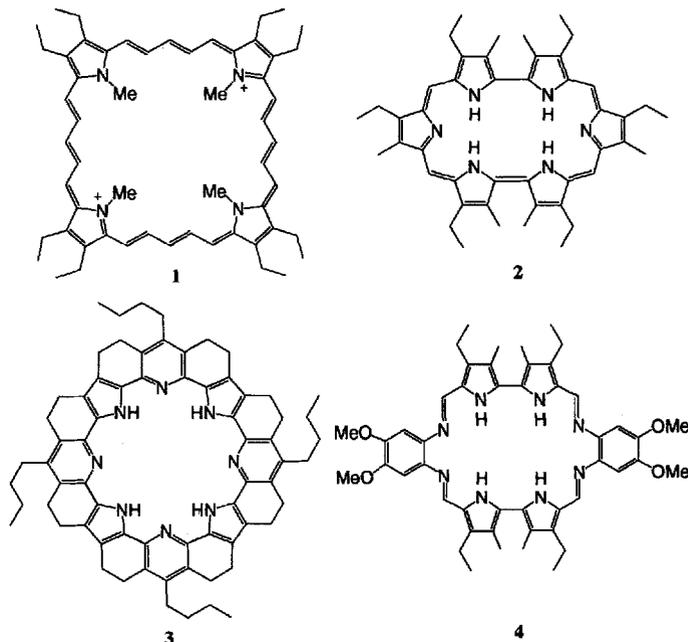


Abb. 1. Struktur repräsentativer expandierter Porphyrine.

Turcasarin, das bisher am stärksten expandierte Porphyrin**

Jonathan L. Sessler*, Steven J. Weghorn, Vincent Lynch und Martin R. Johnson

Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie großer, auf Pyrrol-Einheiten basierender Makrocyclen findet wachsende Beachtung^[1–6]. Ein bedeutender Teil dieser Aufmerksamkeit ist dem Umstand zuzuschreiben, daß diese als „expandierte Porphyrine“ bekannt gewordene Verbindungsklasse in wichtigen Bereichen Analogien zu den altbekannten Porphyrinen aufweist. Zugleich aber zeigt sie auch Besonderheiten, wie die Bindung von Anionen, die in der Chemie der Porphyrine oder anderer natürlich vorkommender Tetrapyrrol-Makrocyclen keine Parallele haben. Darüber hinaus weckt die Möglichkeit zur Bildung ausgedehnter konjugierter π -Elektronensysteme weiteres Interesse an expandierten Porphyrinen. Jüngst wurden große Anstrengungen unternommen, um noch ausgedehntere konjugierte π -Elektronensysteme aufzubauen, die im roten, sichtbaren Bereich des Spektrums absorbieren. Das von Franck et al. erstmals hergestellte octavinyloge Porphyrin **1** beispielsweise hat ein durchgehend konjugiertes π -Elektronensystem (Abb. 1)^[2]. In der Klasse der nur Pyrrol-Einheiten enthaltenden Systeme konnten expandierte Porphyrine mit nicht weniger als sechs Pyrrol-Einheiten aufgebaut werden^[3, 6b]. Ein Beispiel für diese Verbindungsklasse ist Rubyrin **2** mit einem durchgehend konjugierten 26- π -Elektronensystem^[3]. Es konnten auch noch stärker expandierte Por-

phyrine synthetisiert werden, die auf zusätzlichen Nicht-Pyrrol-Einheiten zum Aufbau des makrocyclischen Kerns basieren. So haben der Torand **3** mit acht Stickstoffatomen^[4] und das makrocyclische Schiff-Base-Derivat **4**^[5] ausgedehnte konjugierte π -Elektronensysteme, die im sichtbaren Bereich absorbieren und deren Absorptionsbanden gegenüber denen von Porphyrinen eine deutliche Rotverschiebung zeigen.

Trotz dieser Erfolge besteht weiterhin die Aufgabe, neue Systeme zur Untersuchung von Aromatizität und π -Konjugation zu entwickeln^[6]. Wir berichten nun über die Synthese einer neuen Klasse von expandierten Porphyrinen und speziell über den Makrocyclus **9** mit zehn Pyrrol-Einheiten^[7] ([40]Decaphyrin-[0.0.1.0.1.0.0.1.0.1.0.1]^[8]). Dieses System, das unseres Wissens nach am stärksten expandierte Porphyrin, ist durch säurekatalysierte Kondensation von 4,4'-Diethyl-5,5'-diformyl-3,3'-dimethyl-2,2'-bipyrrol **8**^[9] mit 2,5-Bis(4-propyl-2-pyrrolyl)pyrrol **7** zugänglich (Abb. 2). Nach Aufarbeitung erhält man in einer Ausbeute von 20% **9**, eine Verbindung, die je nach Protonierungsgrad in organischen Lösungsmitteln eine intensiv violette bis blaue oder grüne Farbe zeigt. In Anbetracht seines Farbverhaltens haben wir diesen Makrocyclus den vom Mittelenglischen „Turcas“ (Türkis) abgeleiteten Trivialnamen „Turcasarin“ gegeben.

Turcasarin **9** kann als Annulen mit 40 π -Elektronen angesehen werden. Der $(4n+2)$ -Regel für aromatische Systeme zufolge sollte Turcasarin daher antiaromatisch sein. Wie seine kleineren Verwandten Pentaphyrin^[6a] und Rubyrin zeigt es jedoch eine ausgeprägte Absorption im sichtbaren Bereich des elektronischen Spektrums, die gegenüber der Absorption der Porphyrine deutlich rotverschoben ist. Die Pyrrol-Protonen-NMR-Signale liefern jedoch keinen Hinweis auf Ringstromeffekte. Turcasarin **9** kann damit als nichtaromatische Verbindung mit delokalisiertem π -Elektronensystem klassifiziert werden.

NMR-Untersuchungen wurden nicht nur als „Lackmus-Test“ auf Aromatizität, sondern auch als Quelle für Informationen über die Struktur im gelösten Zustand herangezogen. So legt beispielsweise die Zahl der ¹³C-NMR-Signale eine C_2 -Symmetrie des makrocyclischen Gerüsts nahe. Auch das ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) spricht für eine C_2 -Symmetrie, wie die

[*] Prof. J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-7550
Dr. M. R. Johnson
Department of Chemistry, The George Washington University

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 91 9122161 an J. L. S.) gefördert. Dr. Johnson dankt Prof. James Ibers, Northwestern University, und den National Institutes of Health (Grant HL 13157) für die gewährte Unterstützung.

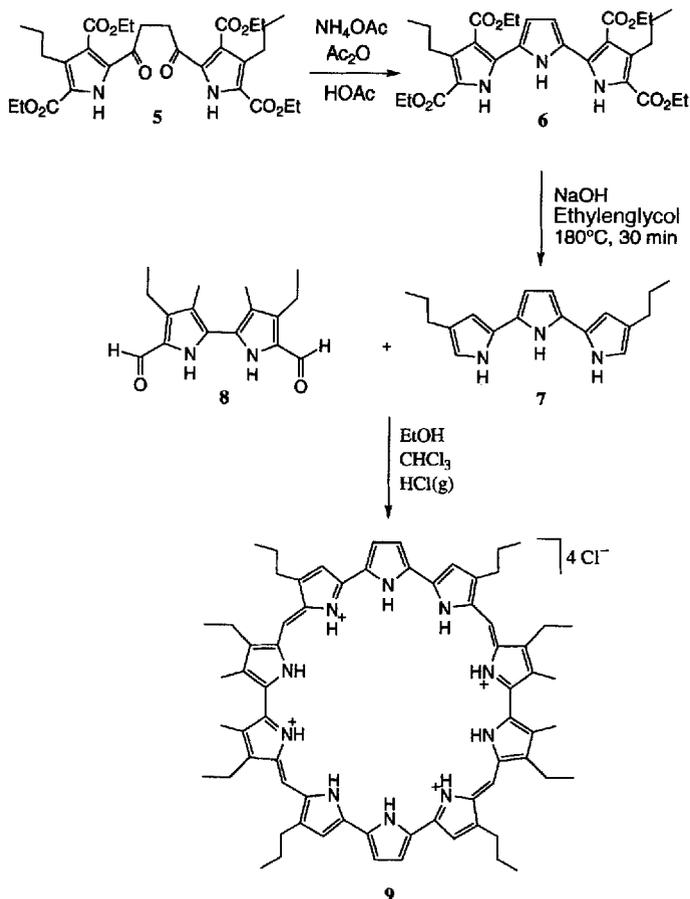


Abb. 2. Synthese von 9.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der neuen Verbindungen.

6: Schmp. 150–152°C. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (t, *J*(H,H) = 7.4 Hz, 6H, CH₂CH₂CH₃), 1.36 (t, *J*(H,H) = 7.1 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 1.40 (t, *J*(H,H) = 7.1 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 1.62 (Sextet, *J*(H,H) = 7 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₃), 3.06 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃), 4.37 (q, *J*(H,H) = 7.1 Hz, 8H, OCH₂CH₃), 6.61 (d, *J*(H,H) = 2.5 Hz, 2H, Pyrrol-CH), 9.05 (bs, 2H, NH), 9.10 (bs, 1H, NH); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.2, 14.3, 14.4, 24.5, 28.0, 60.5, 109.4, 111.9, 119.0, 124.3, 132.2, 135.7, 161.3, 166.0. MS (CHCl₃): 569 (100%), 523 (83), 477 (64). HRMS: berechnet für C₃₀H₃₉N₃O₆; *m/z* 569.2337; gefunden: 569.2720.

7: Schmp. (geschlossenes Röhrchen) 141–144°C. ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.91 (t, *J*(H,H) = 7.4 Hz, 6H, CH₂CH₂CH₃), 1.53 (Sextet, *J*(H,H) = 7.4 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₃), 2.35 (t, *J*(H,H) = 7.4 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₃), 6.13 (m, 2H, *CHC*(*mPr*)*CH*(NH)), 6.44 (s, 2H, CH), 10.47 (s, 2H, NH), 10.56 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 14.0, 23.9, 28.9, 103.1, 103.3, 114.1, 123.3, 125.5, 125.7. MS (CHCl₃): 281 (100%), 252 (25), 238 (8). HRMS: berechnet für C₁₈H₂₃N₃; *m/z* 281.1892; gefunden: 281.1878.

9: Zersetzung oberhalb 215°C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (t, *J*(H,H) = 7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.05 (t, *J*(H,H) = 7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.08 (t, *J*(H,H) = 7 Hz, 6H, CH₂CH₂CH₃), 1.27 (t, *J*(H,H) = 7 Hz, 6H, CH₂CH₂CH₃), 1.77 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.85 (s, 6H, CH₃), 1.89 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.06 (s, 6H, CH₃), 2.10 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.19 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.25 (q, *J*(H,H) = 7 Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.36 (m, 4H, CH₂CH₃), 2.64 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.87 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.89 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 6.73 (s, 2H, *meso*-H), 6.84 (s, 2H, *meso*-H), 7.00 (s, 2H, Pyrrol-CH), 7.65 (bs, 2H, Pyrrol-CH), 8.68 (s, 2H, Pyrrol-CH), 9.73 (bs, 2H, Pyrrol-CH), 14.32 (s, 2H, NH), 14.56 (s, 2H, NH), 14.75 (s, 2H, NH), 15.37 (s, 2H, NH), 15.74 (s, 2H, NH); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 11.4, 11.5, 14.1, 14.4, 14.9, 15.0, 18.0, 18.2, 23.0, 23.2, 28.2, 28.9, 119.1, 119.7, 121.4, 122.8, 123.7, 124.7, 125.1, 127.0, 128.6, 132.7, 133.0, 133.9, 136.4, 137.6, 139.6, 141.6, 143.1, 147.8, 148.17, 149.0, 151.3; UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε) = 369 (46500), 399 (49000), 445 (51500), 642 (312500); HRMS (FAB): berechnet für C₆₈H₇₉N₁₀; *m/z* 1035.6489; gefunden: 1035.6505 ((M + 1)⁺ - 4HCl); Korrekte C, H, N, Cl-Analyse für C₆₈H₈₂Cl₄N₁₀ · H₂O.

Zahl der Signale im Bereich der inneren NH- und der äußeren β-Pyrrol- und *meso*-Protonen zeigt. Die Signale im Alkylbereich erwiesen sich jedoch als komplexer und ließen zunächst keine eindeutige Struktur- oder Symmetriezuordnung zu. Die Signale der Methylen-Protonen der Alkylseitenketten zeigten komplexe Aufspaltungsmuster^[10].

Diese komplexen Aufspaltungsmuster führten uns zu der Annahme, daß der Makrocyclus in zwei Grenzkonformationen vorliegen könnte. Diese beiden Konformationen resultieren, wie in Abbildung 3 schematisch dargestellt, aus einer Verdrillung

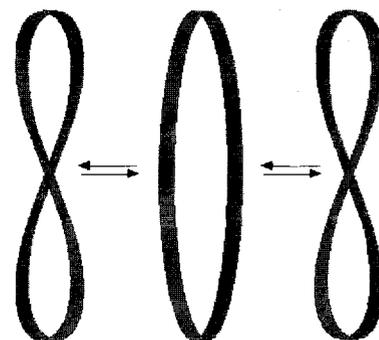


Abb. 3. Schematische Darstellung der Umwandlung der beiden enantiomeren Grenzkonformationen des Makrocyclus 9. Diese Umwandlungen lassen sich als links- oder rechtshändige Verdrillungen entlang der Längsachse eines hypothetischen offenen, pseudo-ringförmigen Intermediates ansehen.

entlang einer Längsachse des Moleküls. 9 könnte danach als Enantiomerenpaar vorliegen. Obwohl 9 formal keine stereogenen Zentren besitzt, wäre es in diesem Fall dissymmetrisch. Dieses Postulat einer konformativen Chiralität würde – wenn auch für einen Makrocyclus mit durchkonjugiertem π-Elektronensystem unerwartet – die beobachteten komplexen Aufspaltungsmuster problemlos erklären: Sie wären demnach Folge einer aufgezwungenen Diastereotopizität der Alkylseitenketten.

Eindeutig zuordnen ließen sich die ¹H-NMR-Signale mit COSY- (Abb. 4) und NOESY-Experimenten. Das NOESY-Spektrum zeigte darüber hinaus deutlich Korrelationspeaks in allen Bereichen, was belegt, daß sich die beiden Enantiomere zumindest auf der Zeitskala solcher Experimente leicht ineinander umwandeln.

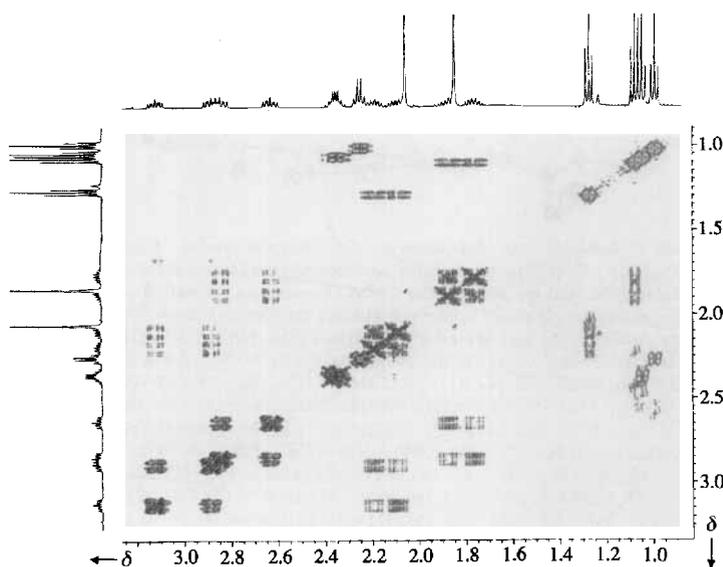


Abb. 4. Zweidimensionales H,H-korreliertes Spektrum (H,H-COSY) des Alkylbereichs von 9, mit dem die endgültige Zuordnung der Signale gelang. Die gepaarten Sätze von Korrelationspeaks sprechen für die fast perfekte C₂-Symmetrie des Moleküls und legen nahe, daß die Protonen der Propylseitenketten diastereotop sind.

Temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen (CDCl₃, -50 bis +50 °C) deuten aufgrund der sehr geringen Änderungen der chemischen Verschiebungen allerdings darauf hin, daß diese Umwandlung auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsam ist. Diese langsame Umwandlung könnte Folge der konformativen Stabilisierung sein, die durch vermutlich starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Makrocyclus und Chlorid-Gegenionen hervorgerufen wird, wie sie im festen Zustand beobachtet werden (siehe übernächster Abschnitt).

Informationen über die Struktur im Festkörper lieferte die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls des Tetrahydrochlorids von **9** (Abb. 5)^[11]. Im Einklang mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen in Lösung liegt die tetraprotonierte Form des Makrocyclus **9** im Festkörper in einer nahezu C₂-symmetrischen, verdrehten Konformation (in Form einer Acht) vor, nicht in einer offenen, ringförmigen Konformation. Mit dieser verdrehten Konformation können zwei Enantiomere definiert werden (die beide im Kristall beobachtet werden), so daß die Struktur von **9** im Festkörper eher den „verdrehten Bändern“ in Abbildung 3 ähnelt als der offeneren, ringartigen „Schlaufe“. Wie aus Abbildung 5 hervorgeht, können mit der Verdrehung im Festkörper darüber hinaus auch zwei Pentaphyrin-ähnliche

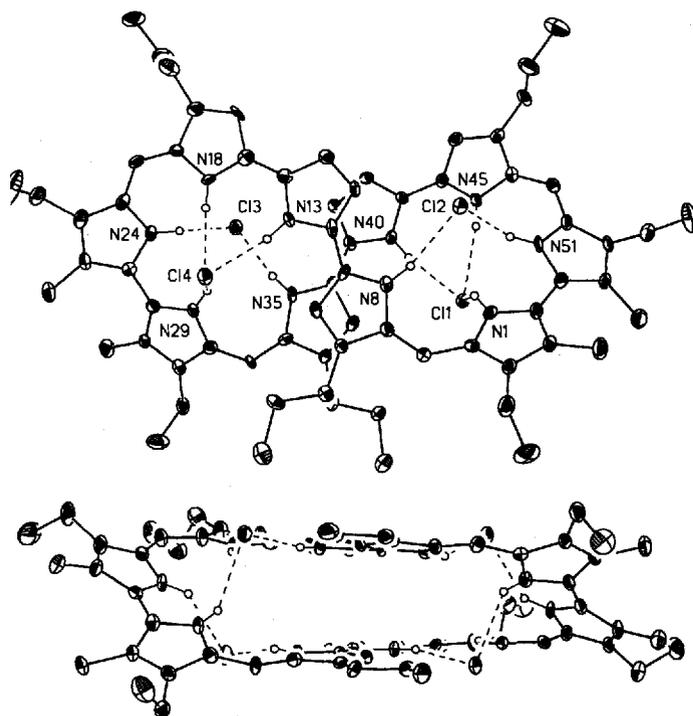


Abb. 5. Aufsicht und Seitenansicht der tetraprotonierten Form von **9** ((C₆₉H₇₄N₁₀)⁴⁺(Cl⁻)₄) mit partieller Atombezeichnung, die die Konformation des Makrocyclus und die Bindung der Chlorid-Gegenionen verdeutlicht. Am Kreuzungspunkt der „Bänder“ beträgt der Abstand der Ebenen 3,268 Å. Weitere wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: N1-H1a...Cl1, N...Cl 3.133(11), H...Cl 2.442(11), N-H...Cl 133.9(10); N40-H40a...Cl1, N...Cl 3.054(10), H...Cl 2.178(10), N-H...Cl 164.3(11); N45-H45a...Cl1, N...Cl 3.194(10), H...Cl 2.370(10), N-H...Cl 152.4(11); N8-H8a...Cl2, N...Cl 3.190(10), H...Cl 2.353(10), N-H...Cl 154.8(11); N51-H51a...Cl2, N...Cl 3.116(11), H...Cl 2.334(11), N-H...Cl 145.2(11); N24-H24a...Cl3, N...Cl 3.133(11), H...Cl 2.349(11), N-H...Cl 145.5(11); N35-H35a...Cl3, N...Cl 3.161(11), H...Cl 2.280(11), N-H...Cl 166.0(11); N13-H13a...Cl4, N...Cl 3.069(10), H...Cl 2.183(10), N-H...Cl 167.8(11); N18-H18a...Cl4, N...Cl 3.194(11), H...Cl 2.375(11), N-H...Cl 151.4(11); N29-H29a...Cl4 N...Cl 3.132(10), H...Cl 2.459(10), N-H...Cl 131.9(10). Da die Wasserstoffatome sich auf idealisierten Positionen befinden, sind die Standardabweichungen für Größen, die die Wasserstoffatome einbeziehen, untergewichtet. Thermische Ellipsoide für eine Wahrscheinlichkeit von 30%; der Übersichtlichkeit halber sind nur N-H-Wasserstoffatome dargestellt.

„Halb-Makrocyclen“ sowie vier kleine „Nischen“ definiert werden. Jede dieser vier Nischen wird von einem Chlorid-Ion besetzt, wobei der Abstand zu den Stickstoffatomen in der Größenordnung von Wasserstoffbrückenbindungen liegt. Wie zuvor erwähnt, halten wir diese Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen für die Ursache der auf der NMR-Zeitskala langsamen konformativen Umwandlung bei Raumtemperatur in Lösung. Am Kreuzungspunkt der Bänder sind die beiden Pyrrol-haltigen π-Elektronensysteme voneinander durch einen van-der-Waals-Abstand von 3,268 Å getrennt.

Vier Chlorid-Ionen bindende Nischen in der tetraprotonierten Form von **9** veranlaßten uns zu der Annahme, daß Makrocyclus **9** in Analogie zu anderen expandierten Porphyrinen^[1] in Lösung Anionen binden und transportieren kann. Auch die Beobachtung, daß mit der diesem Decapyrrol-System eigenen Verdrehung zwei „Hemi-Pentaphyrine“ definiert werden können, läßt uns annehmen, daß **9** wie Pentaphyrin selbst^[13] ein Uranyl-Ion chelatisieren könnte^[14]. Von größtem Interesse aber ist vielleicht der einfache Befund, daß Polypyrrol-Makrocyclen mit konjugiertem π-Elektronensystem nicht notwendigerweise flach oder nahezu flach sein müssen, sondern durchaus Konformationen annehmen können, die sie möglicherweise chiral werden lassen. Unserer Kenntnis nach ist dies ein neuer Aspekt im Zusammenhang mit expandierten Porphyrinen.

Arbeitsvorschriften

6: Das Dipyrrolbutandion **5** (23.54 g, 40 mmol) [15], Ammoniumacetat (bei 50 °C im Vakuum getrocknet, 91.1 g, 1 mol), Acetanhydrid (32 mL, 0.33 mol) und Eisen^{III}-chlorid (150 mL) wurden unter Argonatmosphäre 18 h zum Rückfluß erhitzt, unter Rühren in Eiswasser (400 mL) gegossen und 1 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die CH₂Cl₂-Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Methanol verdünnt und auf ein Volumen von ca. 50 mL eingeeengt. Der Kolbeninhalt wurde 1 h in Eis gekühlt, der Feststoff abfiltriert, gewaschen (MeOH, Et₂O) und getrocknet. Man erhält das reine Produkt als hellgelbe Nadeln oder Pulver (17.85 g, 31.3 mmol, 78 %).

7: Unter Argon wurden der Terpyrroltetraster **6** (5.7 g, 10 mmol), NaOH (10 g, 400 mmol) und Ethylenglycol (100 mL) unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach Erreichen einer Lösungstemperatur von 180 °C wurde der Kolbeninhalt weitere 30 min bei dieser Temperatur gehalten und abgekühlt. Bei 100–120 °C wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt (70 mL, mit der Gefrier-Tau-Methode entgast) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Mischung wurde dann mit Eiswasser auf ein Volumen von 400 mL verdünnt. Dabei bildete sich ein Feststoff, der unter Argon (gut geeignet ist beispielsweise eine Abdeckung aus Aluminiumfolie mit einer Pipette als Düse) abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Man erhält das reine Produkt als gelbbraunes bis hellgrünes Pulver (2.62 g, 9.3 mmol, 93 %).

9: Das Bipyrrrol **8** (72.5 mg, 2.67 × 10⁻⁴ mol) wurde in 20 mL wasserfreiem Ethanol gelöst (Heißluftfön). CHCl₃ (500 mL) wurde zugegeben, gefolgt von dem Terpyrrol **7** (74.9 mg, 2.67 × 10⁻⁴ mol). Dann wurde unter Rühren 5 min. HCl-Gas durch die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Argon 4 Stunden gerührt und anschließend CHCl₃ im Vakuum entfernt. Der ethanolische Rückstand wurde dann bis zum Verschwinden der Gasentwicklung mit konzentrierter, wäßriger NaHCO₃-Lösung behandelt und dann mit Chloroform im Scheidetrichter extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde in der minimalen Menge CH₂Cl₂ aufgenommen und NH₃-Gas eine Minute in die Lösung eingeleitet. Die resultierende Lösung wurde chromatographisch mit einer basisch vorbehandelten Säule (2 cm × 20 cm, Kieselgel, vor der Füllung wurde NH₃ durch eine Kiesegelauflösung in CH₂Cl₂ geleitet) gereinigt. Die mit CH₂Cl₂ als Eluent zuerst auftretende violette Zone wurde gesammelt, in einen Scheidetrichter gegeben und zuerst mit Wasser (2 × 25 mL), dann mit 1 N HCl (3 × 25 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, zunächst über Na₂SO₄ und dann im Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus mit Hexan überschichtetem CH₂Cl₂ ergibt reines **9** als glänzende, grün-metallische Kristalle (62.9 mg, 5.34 × 10⁻³ mol, 20 %).

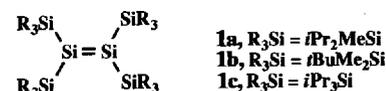
Eingegangen am 17. Januar 1994 [Z 6625]

[1] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177–273.
 [2] G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1203–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1170–1172.
 [3] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018–1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 977–980.

Stabile Tetrakis(trialkylsilyl)disilylene; Synthese, Röntgenstrukturanalyse und UV/VIS-Spektren**

Mitsuo Kira*, Toyotaro Maruyama, Chizuko Kabuto,
Keisuke Ebata und Hideki Sakurai*

Die Chemie stabiler Disilylene war seit der Isolierung von Tetramesityldisilylen durch West et al. 1981^[1] Gegenstand ausführlicher Untersuchungen. Die Substituentenvielfalt ist in den Disilylenen, deren Strukturen durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt wurden, allerdings ziemlich eingeschränkt. Es sind Alkyl-, Aryl-, (Me₃Si)₂N- und seit kurzem Me₃Si-Gruppen, jedoch enthalten alle diese Disilylene mindestens zwei aromatische Einheiten^[2]. Neuere theoretische Untersuchungen zeigten, daß Geometrie, Stabilität und elektronische Struktur von Disilylenen deutlich durch die Substituenten beeinflusst werden sollten^[3]. Eines der faszinierendsten theoretischen Ergebnisse ist der Befund, daß Silylsubstituenten die Bindungsdissoziationsenergie von Disilylenen erhöhen; Tetrasilyldisilylene wurden daher als interessante Syntheseeziele vorgeschlagen^[3a]. Wir berichten hier über die ersten röntgenographisch charakterisierten Tetrakis(trialkylsilyl)disilylene **1a–1c**^[4], die in ihren Strukturen sowie NMR- und UV/VIS-Spektren unerwartete Merkmale im Vergleich mit früher isolierten Disilylenen zeigen.



1a wurde durch sechsstündiges Erhitzen einer Mischung von Bis(diisopropylmethylsilyl)dibromsilan mit 2.6 Äquivalenten Natrium unter Rückfluß in Toluol hergestellt. Nach dem Abfiltrieren von Natriumbromid wurde das Filtrat im Vakuum eingedampft. Bei –20 °C entstanden gelbe Kristalle von **1a**, die unter Argon abfiltriert wurden (27% Ausbeute). **1c** wurde in 11% Ausbeute durch reduktive Kupplung von Bis(triisopropylsilyl)dibromsilan mit 2.3 Äquivalenten Naphthalinlithium in THF bei –78 °C erhalten. **1b** wurde durch Photolyse^[5b, 6] des entsprechenden cyclischen Trisilans hergestellt. Letzteres wurde in 47% Ausbeute durch reduktive Kupplung von Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)dibromsilan mit Naphthalinlithium in THF bei –78 °C erhalten^[7]. Die Disilylene **1a–1c** sind in Lösung äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich, wogegen sie im festen Zustand einen Tag an Luft überstehen. Physikalische Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Strukturen von **1a–1c** wurden durch Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt^[8]. Wichtige Strukturparameter für **1a–1c** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Darstellung von **1c**. Die räumliche Anordnung um die Si=Si-Bindung hängt deutlich von den Alkylsubstituenten an den gesättigten Siliciumatomen ab. So sind sowohl in **1a** als auch in **1c** die Substituenten an den zentralen

*] Prof. Dr. M. Kira, Prof. Dr. H. Sakurai, Dr. T. Maruyama, Dr. C. Kabuto, Dr. K. Ebata
Department of Chemistry, Faculty of Science
Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)
Telefax: Int. + 22/268-9544

] Chemistry of Organosilicon Compounds, 313. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert (Nr. 02102004 und Nr. 05236203). – 312. Mitteilung: K. Sakamoto, M. Yoshida, H. Sakurai, *Macromolecules* **1994, *27*, 881.

- [4] T. W. Bell, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, A. Firestone, A. D.-I. Kwok, J. Liu, R. T. Ludwig, A. T. Papoulis, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 361–366.
[5] J. L. Sessler, T. D. Mody, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3346–3347.
[6] Weitere expandierte Porphyrine: a) H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275; b) A. Gossauer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1983**, *92*, 793–795; R. Charrière, T. Jenny, H. Rexhausen, A. Gossauer, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1561–1575; c) M. Gosmann, A. Vogt, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 163–168; d) H. König, C. Eickemeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1437–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1393–1395; e) S. Beckmann, T. Wessel, B. Frank, W. Hönle, H. Borrmann, G. H. von Schnering, *ibid.* **1990**, *102*, 1439–1441 bzw. **1990**, *29*, 1395–1397; f) M. Gosmann, B. Franck, *ibid.* **1986**, *98*, 1107–1108 bzw. **1986**, *25*, 1100–1101; g) T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *ibid.* **1993**, *25*, 1100–1101; g) T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *ibid.* **1993**, *105*, 1201–1204 bzw. **1993**, *32*, 1148–1151; h) N. Lux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1990**, *102*, 1429–1431 bzw. **1990**, *29*, 1385–1387; i) E. Vogel, N. Lux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler, *ibid.* **1990**, *102*, 1431–1434 bzw. **1990**, *29*, 1387–1390; j) D. Dolphin, S. J. Rettig, H. Tang, T. Wijesekera, L. Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9301–9302; k) F. H. Carre, R. J. P. Corriu, G. Bolin, J. J. E. Moreau, C. Vernhet, *Organometallics* **1993**, *12*, 2478–2486; l) G. Märkl, U. Striebl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1387–1389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1333–1335; m) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8306–8307; n) Z. Hu, C. Scordilis-Kelley, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1879–1882; Vgl. auch Lit. [1], zit. Lit.
[7] Der systematische Name für **9** lautet 15,20,37,42-Tetraethyl-16,19,38,41-tetramethyl-2,11,24,33-tetrapropyl-45,46,47,48,49,50,51,52,53,54-decaazaundecacyclo[40.2.1.1^{5,8}.1^{9,12}.1^{14,17}.1^{18,21}.1^{23,26}.1^{27,30}.1^{31,34}.1^{36,39}.1^{40,43}] - tetrapentaconta-1,3,5,7,9(47),10,12,14,16,18(49),19,21,23,25,27,29,31(52),32,34,36,38,40(54),41,43-tetracosan.
[8] a) Auf der Nomenklatur von Franck basierend. Vgl. Lit. [6f]. b) Wegen der sechs direkten Pyrrol-Verknüpfungen im Makrocyclus läßt sich Turcasarin auch als „expandiertes Corrol“ bezeichnen.
[9] J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2810–2813.
[10] 15,20,37,42-Tetraethyl-2,11,16,19,24,33,38,41-octamethylturcasarin konnte ebenfalls kürzlich hergestellt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum dieses neueren Systems war im Alkylbereich weit weniger komplex; die Signale der NH-, β-Pyrrol- und der meso-Protonen sowie auch die spektralen Eigenschaften sind im Vergleich zu **9** im wesentlichen unverändert. Charakteristische Daten: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (t, J(H,H) = 7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.09 (t, J(H,H) = 7 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.67 (s, H₂O), 1.90 (s, 6H, CH₃), 2.09 (s, 6H, CH₃), 2.33 (q, J(H,H) = 7 Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.39 (q, J(H,H) = 7 Hz, 4H, CH₂CH₃), 2.45 (s, 6H, CH₃), 2.80 (s, 6H, CH₃), 6.76 (s, 2H, meso-H), 6.95 (s, 2H, meso-H), 7.04 (s, 2H, Pyrrol-CH), 7.62 (d, 2H, Pyrrol-CH), 8.60 (s, 2H, Pyrrol-CH), 9.68 (d, 2H, Pyrrol-CH), 14.23 (s, 2H, NH), 14.44 (s, 2H, NH), 14.67 (s, 2H, NH), 15.21 (s, 2H, NH), 15.58 (s, 2H, NH); UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 644 nm; HRMS (FAB): Berechnet für C₆₀H₆₃N₁₀: m/z 923.5237; gefunden: 923.5252 (M + 1)⁺ – 4HCl).
[11] Kristallographische Daten für **9** (C₆₈H₇₄N₁₀)⁴⁺ (Cl⁻)₄ – 3CH₂Cl₂ – 3/2 (C₆H₁₄), Mr = 1557.29; kristallisiert in dunkelgrünen, blockförmigen Kristallen aus mit n-Hexan überschichtetem Dichlormethan. Triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2). a = 14.221(6), b = 15.374(3), c = 20.531(5) Å, α = 100.03(2), β = 101.71(3), γ = 106.23(3)°, V = 4091(2) Å³, ρ_{ber.} = 1.26 g cm⁻³ für Z = 2, F(000) = 1642, μ(MoKα) = 3.888 cm⁻¹, λ = 0.71073 Å. Datensammlung auf einem mit einer Nicolet-LT-2-Tiefenreinheit ausgestatteten Nicolet-R3-Diffraktometer bei –90 °C, ω-Scan, bei 5–12° min⁻¹, 2θ_{max} = 45°; 12144 Reflexe wurden beobachtet, davon 10699 unabhängige. R zum Ausgleich symmetrieäquivalenter Reflexe betrug 0.034. Korrektur für Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie für Zersetzung, keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELXTL-Plus (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate) verfeinert [12]. Die Wasserstoffatome wurden mit U_{iso} = 1.2 × U_{eq} des relevanten Atoms idealisiert berechnet. Ein Molekül n-Hexan und ein Molekül Dichlormethan sind fehlgeordnet. Insgesamt wurden 853 Parameter mit 4869 Reflexen mit F > 4σ(F) verfeinert bis R = 0.0825, wR = 0.100 und GOF = 2.607. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
[12] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, USA, 1991.
[13] A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4690–4692.
[14] Kürzlich konnten wir den Bis-Uranyl-Chelat Komplex von **9** erhalten: J. L. Sessler, E. Brucker, S. Weghorn, unveröffentlichte Ergebnisse. Charakteristische Daten: UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] = 445, 682; LRMS (FAB): berechnet für C₆₈H₇₄N₁₀O₄: m/z 1570; gefunden 1570. Das ¹H-NMR-Spektrum ähnelt dem der Stammverbindung **9**; dies gilt auch für die Aufspaltungsmuster im Alkylbereich.
[15] M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Becker, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4414–4417.