

Abb. 1. Mössbauer-Spektrum des gemischtvalenten PF_6 -Salzes von **5** bei 4.2 K bei Nullfeld (Standard Eisenmetall). Form und Parameter sind bei 78 K und 200 K ähnlich (vgl. Text). Die Zentrallinie wird durch die sechs äußeren Fe^{III} -Zentren, das äußere Dublett durch den inneren Fe^{II} -Sandwich hervorgerufen.

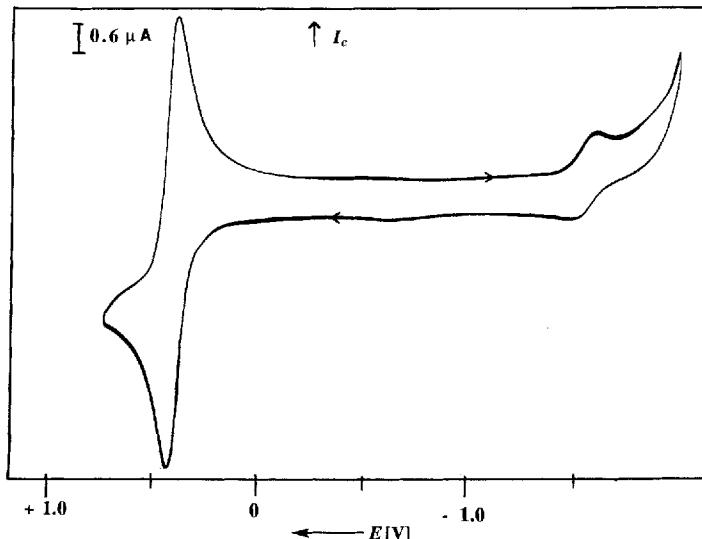


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **3** in DMF (Konzentration: ca. $3.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; Leitsalz: $0.1 \text{ mol dm}^{-3} n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$; Pt-Elektrode, 20°C , Aufnahmegeschwindigkeit 200 mV s^{-1} , Bezugselektrode: SCE).

man durch Verwendung der Oxidations- oder der Reduktionswelle den Diffusionskoeffizienten von **3** ($D_p = 8 \pm 0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ bei 20°C).

Die CpFe^{+} -induzierte Hexaferrocenylalkylierung von C_6Me_6 öffnet also den Weg zu isolierbaren, gemischtvalenten, sternförmigen Molekülen mit unabhängigen Redoxzentren und der Möglichkeit eines vollkommen reversiblen Sechs-Elektronen-Transfers, welcher für die Multielektronen-Redoxkatalyse nützlich sein könnte.

Experimentelles

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler werden unter Inertgas 0.36 g (1 mmol) $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$, 6.6 g (18 mmol) 4-Ferrocenylbutyliodid **1**, 1.12 g (20 mmol) gehalenes KOH und 100 mL Dimethoxyethan gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Inertgas 2.5 Tage unter Röhren auf 60°C erhitzen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der feste Rückstand dreimal mit 30 mL Ether gewaschen, um den Überschuß an **1** abzutrennen. Das kationische Organocisenprodukt **3** wird als PF_6 -Salz durch Zugabe von Pentan ausgefällt und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Man erhält 1.22 g (65 % Ausbeute) **3**- PF_6 als orangerote Mikrokristalle, die in THF löslich, in Ether unlöslich sind.

Eingegangen am 22. Juli 1994 [Z 7159]

- [1] a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248; b) F. G. Bordwell, G. D. Cooper, H. Morita, *ibid.* **1957**, *79*, 376; c) T. W. Smith, J. E. Kuder, D. Wyckoff, *J. Polym. Sci.* **1976**, *14*, 2433.
- [2] a) H. A. U. Hill, D. J. Page, N. J. Walton, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *217*, 141; b) Y. Degani, A. Heller, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1285.
- [3] a) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493; b) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944.
- [4] F. Moulines, L. Djakovitch, R. Boese, B. Gloaguen, W. Thiel, J.-L. Fillaut, M.-H. Delville, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1075.
- [5] a) E. Bulheim, W. Wehner, V. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155; b) F. Vöggle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 753; c) H. Meckelburger, W. Jaworek, F. Vöggle, *ibid.* **1992**, *104*, 1609 bzw. **1992**, *31*, 1571; J. Issberner, R. Moors, F. Vöggle, *ibid.* **1994**, *106*, 2507 bzw. **1994**, *33*, Nr. 23/24; d) D. A. Tomalia, A. M. Taylor, W. A. Goddard III, *ibid.* **1990**, *102*, 119 bzw. **1990**, *29*, 138.
- [6] *Molecular Electronics* (Hrsg.: J.-P. Launay) (*New J. Chem.* **1991**, *15*, 97).
- [7] a) D. Astruc in *Mechanisms and Processes in Molecular Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc) (*New J. Chem.* **1992**, *16*, 305); b) D. Astruc, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 47.
- [8] a) J.-L. Fillaut, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1320; b) F. Moulines, D. Astruc, *ibid.* **1989**, 614.
- [9] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen. NMR-spektroskopische Daten: 1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.03$ (s, 5 H; C_5H_5), 4.02, 3.98 (m, 4 H; C_5H_4), 3.13 (t, 2 H; CH_2), 2.28 (t, 2 H; CH_2I), 1.78 (m, 2 H; CH_2), 1.57 (m, 2 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 88.59$ ($\text{C}-\text{CH}_2$), 68.56 (C_5H_5), 68.09, 67.23 (C_5H_4), 33.29 (CH_2), 31.92 (CH_2), 28.56 (CH_2), 7.13 (CH_2I). – 3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.38$ (s, 5 H; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$), 4.07 (s, 24 H; C_5H_4), 4.03 (s, 30 H; C_5H_5), 2.45 (m, 12 H; CH_2), 2.35 (m, 12 H; CH_2), 1.50 (m, 36 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 103.09$ (ArC-C), 89.19 ($\text{C}-\text{CH}_2$), 77.59 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$), 69.01 (C_5H_5), 68.69, 68.13 (C_5H_4), 32.69 (CH_2), 31.12 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.38 (CH_2), 27.31 (CH_2). – 4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.03$ (s, 24 H; C_5H_5), 3.98 (s, 30 H; C_5H_4), 2.30 (m, 12 H; CH_2), 2.27 (m, 12 H; CH_2), 1.45 (m, 36 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 115.02$ (ArC-C), 89.39 ($\text{C}-\text{CH}_2$), 68.54 (C_5H_5), 68.16, 67.11 (C_5H_4), 31.20 (CH_2), 31.08 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.66 (CH_2).
- [10] Nützliche Standardsynthesen nahe verwandter Ferrocenzwischenprodukte: *Organometallic Compounds of Iron* (Hrsg.: G. R. Knox), Chapman and Hall, London, 1985.

Porphyrin-Chinon-Cyclophane mit abgestuft variierten Donor-Acceptor-Abständen**

Heinz A. Staab*, Achim Feurer und Ralf Hauck

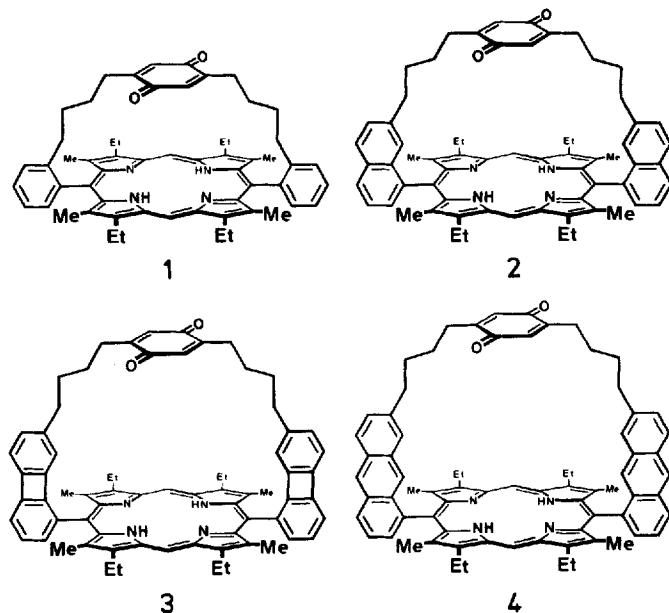
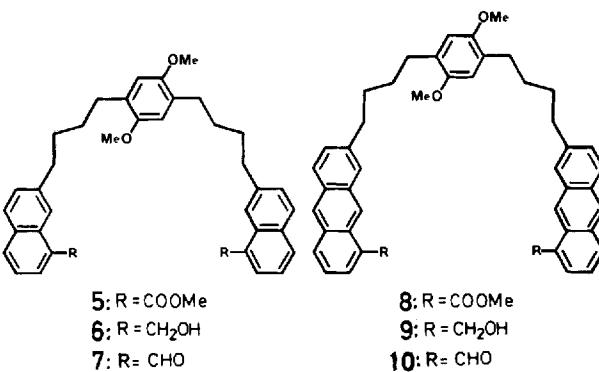
Porphyrin-Chinon-Cyclophane des Typs **1** sind aufgrund der räumlichen Fixierung von Donor- und Acceptorkomponenten besonders geeignete Systeme zur Untersuchung photoinduzierter Elektronenübertragungen: Unter Konstanthaltung der übrigen Strukturparameter konnten die Elektronenaffinitäten der Chinoneinheit und die Donorstärken des Porphyrinsystems in weiten Bereichen variiert werden^[1, 2]; das bei **1** und seinen doppelt überbrückten Analoga^[3] realisierte Cyclophan-Konzept wurde zur Untersuchung mehrstufiger Elektronenübertragungsreaktionen auf Triaden des Typs Porphyrin-Chinon(1)-Chinon(2) und Porphyrin(1)-Porphyrin(2)-Chinon ausgedehnt^[4].

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. A. Feurer, Dr. R. Hauck
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/486219

[**] Photoinduzierte Elektronen-Übertragung in Porphyrin-Chinon-Cyclophanen, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: [4b].

Im folgenden wird gezeigt, daß Porphyrin-Chinon-Cyclophane experimentelle Untersuchungen zur Abstandsabhängigkeit der Elektronenübertragungen unter vergleichsweise gut definierten Strukturbedingungen ermöglichen.^[5]

Röntgen-Strukturanalysen von Verbindungen des Typs **1** haben übereinstimmend ergeben^[2, 6], daß die Ringebenen der Phenylsubstituenten in den 5- und 15-Positionen der Porphyrineinheiten aus sterischen Gründen nahezu senkrecht zur Ebene des Porphyrinsystems angeordnet sind. Daraus folgt eine räumlich entsprechend gerichtete Anknüpfung der Tetramethylen-Chinon-Tetramethylen-Brücke in den *ortho*-Positionen dieser Phenylringe. Werden die Phenylgruppen von **1** durch 1-Naphthyl-(**2**), 1-Biphenylenyl- (**3**) oder 1-Anthrylgruppen (**4**) ersetzt, so

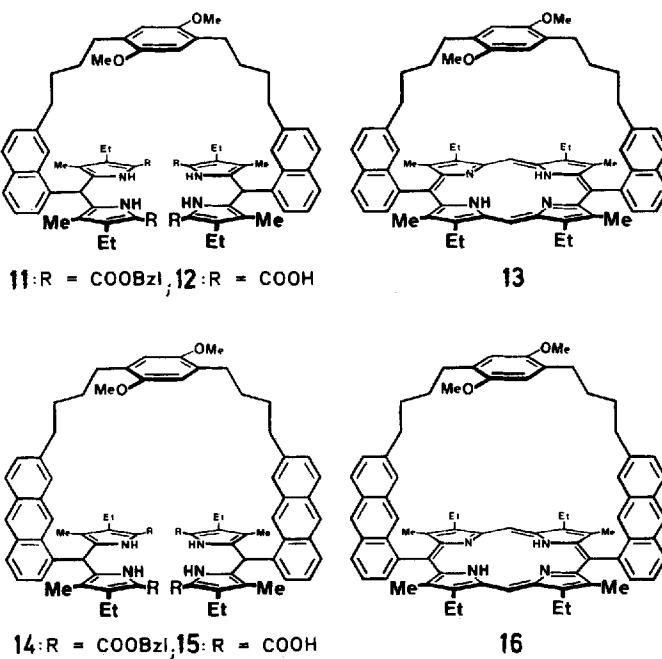


war zu erwarten, daß diese Aryleinheiten ebenfalls zur Ebene des Porphyrinsystems eine annähernd senkrechte Orientierung einnehmen und daß daher die Bindungen in den 7-Positionen dieser Arene parallel zu den *ortho*-Bindungen der Phenylringe von **1** ausgerichtet sind. Dieselbe Chinonbrücke wie in **1**, ansetzend in den 7-Positionen dieser höheren Aren-Spacer, würde daher parallel verschoben sein, so daß in der Reihe der Verbindungen **1–4** die Porphyrin-Chinon-Abstände bei Annahme analoger Konformationsverhältnisse innerhalb der Brücke schrittweise von etwa 350 bis etwa 900 pm zunehmen sollten. Wir berichten hier über Synthesen und Eigenschaften von **2** und **4** im Vergleich zu denen von **1**^[1]; die Herstellung des analogen Biphenylysystems **3** erfordert einen anderen Syntheseweg, der bisher nur für nicht vergleichbare Cyclophane mit abweichendem Substitutionsmuster an der Porphyrineinheit erfolgreich war^[7].

Für die Synthese der Porphyrin-Chinon-Cyclophane **2** und **4** waren primär die Dialdehyde **7** und **10** aufzubauen, die das Kohlenstoffskelett der Brücke und der beiden lateralen Areneinheiten mit einem für die weitere Synthese geeigneten Substitutionsmuster enthalten. Von hier aus sollte die Synthese der Porphyrinsysteme in Analogie zur Herstellung der Cyclophane vom Typ **1**^[1] möglich sein.

7-Brommethylnaphthalin-1-carbonsäuremethylester^[8] ergab mit Triphenylphosphoran das entsprechende Triphenylphosphoniumbromid (Ausb. quantitativ), dessen Wittig-Reaktion mit (*E,E*)-1,4-Bis(2-formyl-1-ethenyl)-2,5-dimethoxybenzo^[3] zu

1,4-Bis[4-(8-methoxycarbonyl-2-naphthyl)-1,3-butadienyl]-2,5-dimethoxybenzol führte (Z/E-Isomerengemisch, Ausb. 90–95 %)^[9]. Die katalytische Hydrierung (Pd/C, Methanol/Essigsäureethylester, 1:1) lieferte 1,4-Bis[4-(8-methoxycarbonyl-2-naphthyl)butyl]-2,5-dimethoxybenzol **5** (Ausb. 90 %)^[9]. Die Reduktion von **5** mit Lithiumaluminiumhydrid (Tetrahydrofuran; Ausb. 95 %) ergab die Bis(hydroxymethyl)-Verbindung **6**, die mit Pyridiniumchlorochromat (Celite/Magnesiumsulfat, Dichlormethan; Ausb. 70–90 %) zum Dialdehyd **7** (Schmp. 126–128 °C)^[9] oxidiert wurde. Die Umsetzung des Dialdehyds **7** mit 2-Benzoyloxycarbonyl-3-ethyl-4-methylpyrrol führte zu der entsprechenden Bis(dipyrromethin)-Verbindung **11** (konz. Salzsäure, Ethanol, 3 h Rückfluß; Ausb. 90–95 %). Nach der Hydrogenolyse zu **12** (Pd/C, THF, 20 °C; Ausb. nahezu quantitativ) wurde der Ringschluß zum Porphyrin in Analogie zur Synthese von **1**^[1] erreicht (Triethylorthoformiat, Trichloressigsäure; anschließend Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ)). Die chromatographische Aufarbeitung (MPLC, Kieselgel, Hexan/Essigsäureethylester) und Kristallisation aus Methanol/Dichlormethan



lieferten **13** in zwei Kristallmodifikationen mit Schmelzpunkten von 289–291 und 325–329 °C (Gesamtausb. 12 %)^[9]. Die anschließende Etherspaltung (Bortribromid, Dichlormethan) und Oxidation mit DDQ ergaben das entsprechende Porphyrin-

Chinon-Cyclophan **2** (violette Kristalle; Schmp. 314–317 °C, Ausb. 80%)^[19].

Das Porphyrin-Chinon-Cyclophan **4**, das Anthracen-Abstandshalter enthält, wurde in einer Reaktionsfolge erhalten, die derjenigen der Synthese von **2** ähnelt. Aus 7-Methylantracen-1-carbonsäuremethylester^[10] wurde durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und anschließende Umsetzung mit Triphenylphosphoran das Phosphoniumsalz^[19] erhalten (Ausb. 61%), das in einer Wittig-Reaktion mit 1,4-Bis(2-formylethyl)-2,5-dimethoxybenzol^[3] das entsprechende Dien^[19] und nach katalytischer Hydrierung (Pd/C, THF, Ausb. 80%) **8**^[19] ergab. Durch Reduktion von **8** (Lithiumaluminiumhydrid, THF; Ausb. ca. 95%) entstand die Bis(hydroxymethyl)-Verbindung **9**^[19], deren Oxidation (DMSO, Oxalsäuredichlorid, THF, –75 °C) den Dialdehyd **10** (Schmp. 184–186 °C)^[19] nahezu quantitativ ergab. Die Kondensation von **10** mit 2-Benzoyloxy-carbonyl-3-ethyl-4-methylpyrrol (*p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat, Benzol, 48 h, 80 °C, unter Argon) lieferte die entsprechende Bis(dipyrromethin)-Verbindung **14** (Ausb. 53%)^[19]; die Hydrogenolyse (Pd/C, THF, 24 h, 20 °C) führte zur Tetracarbonsäure **15** (Ausb. 72%) (teilweise auch hydriert in 9,10-Anthracenpositionen). Der Ringschluß zum Porphyrin wurde nach dem bei **1** und **2** bewährten Verfahren^[11] (Triethylorthoformiat, Trichloressigsäure, Dichlormethan; 22 h, 20 °C) durchgeführt und ergab nach Dehydrierung mit Tetrachlor-1,4-benzochinon und chromatographischer Reinigung (MPLC, Kieselgel, Toluol/Essigsäureethylester, 20:1) das Porphyrin-Cyclophan **16** (Ausb. 4.6%; nach Kristallisation aus Methanol/Dichlormethan violette Kristalle, Schmp. 271–275 °C)^[19]. Das Porphyrin-Chinon-Cyclophan **4** wurde aus **16** durch Etherspaltung (Bortribromid, Dichlormethan, 2 h bei 20 °C) und anschließende Oxidation des Hydrochinons mit Tetrachlor-1,4-benzochinon erhalten: nach Chromatographie (HPLC, Kieselgel, Toluol/Essigsäureethylester, 30:1) und Kristallisation aus Methanol/Dichlormethan fällt es als violettes mikrokristallines Pulver an (Schmp. >350 °C; Ausb. 19%)^[11].

In der Reihe der Porphyrin-Chinon-Cyclophane **1–4** waren völlig identische Konformationsverhältnisse in den Chinonbrücken, wie sie einer exakten Parallelverschiebung entsprechen, a priori nicht anzunehmen, da mit zunehmender Länge der Aren-Spacer die Wahrscheinlichkeit für andere Konformationen größer wird. Daß dadurch jedoch die gewünschte Abstufung der Chinon-Porphyrin-Abstände erhalten bleibt, ließ sich bereits den ¹H-NMR-Spektren entnehmen: Das Resonanzsignal der Protonen am Chinonring ist bei **1** im Vergleich zu dem einfacher 2,5-Dialkyl-1,4-benzochinone ($\delta \approx 6.60$) durch den Anisotropieeffekt des Porphyrinsystems beträchtlich hochfeld-verschoben ($\delta = 4.15$, s, 2 H); das Signal der Chinon-Protonen liegt beim entsprechenden Cyclophan mit Naphthalin-Abstandshaltern **2** bei $\delta = 4.92$ (s, 2 H) und beim Anthracen-Analogon **4** bei $\delta = 5.96$ (s, 2 H; jeweils CD₂Cl₂, 303 K). Diese beträchtliche Reduzierung des Ringstromeinflusses der Porphyrineinheiten läßt eindeutig auf einen in dieser Reihe zunehmenden Porphyrin-Chinon-Abstand schließen. Allerdings entsprechen diese Daten einer zeitlichen Mittelung und lassen Aussagen über spezifische Konformationen, deren Umwandlungen schnell in Relation zu ¹H-NMR-Zeitskala erfolgen, nicht zu. Für Verbindungen vom Typ **1** konnte durch ¹H-NMR-Untersuchungen bei tiefer Temperatur gezeigt werden^[6], daß hier die stabilsten Konformationen nicht der C₂-symmetrischen Struktur mit parallel und zentriert zueinander angeordneten Chinon- und Porphyrinringen entsprechen, sondern daß zwei äquivalente spiegelbildliche Konformationen mit unsymmetrischer Brückenanordnung vorliegen, die durch das Hin- und Herschwingen der Brücke ineinander übergehen (Swinging-bridge-Prozeß).

Auch Röntgen-Strukturanalysen für Verbindungen dieser Reihe ergaben solche unsymmetrischen Konformationen, in denen die Chinonringe zur mittleren Porphyrinebene um etwa 25° geneigt sind und die vertikalen Abstände zwischen den Chinon-Ringzentren und der mittleren Porphyrinebene ca. 448 pm betragen^[16].

Für die Porphyrin-Chinon-Cyclophane **2** mit Naphthalin-Abstandshaltern sind ähnliche Konformationen anzunehmen. Die bei tiefen Temperaturen (bis 145 K) aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren weisen infolge der erwartungsgemäß niedrige Barrieren für den Swinging-bridge-Prozeß zwar verbreiterte, aber nicht aufgespaltene Signale der NH- und Methin-Protonen der Porphyrinsysteme auf. Röntgen-Strukturanalysen für ein im Chinonring durch zwei Chloratome substituiertes **2** sowie für **13**, der nichtchinoiden unmittelbaren Vorstufe von **2**, ergaben prinzipiell ähnliche Strukturen wie die von **1**; die zentralen Ringe der Brücken von **2** und **13** sind jedoch zur Porphyrinebene stärker geneigt (49 bzw. 56°), und die Abstände vom Zentrum des Chinonrings zur mittleren Porphyrinebene sind auf 503 bzw. 516 pm vergrößert^[12].

Für das Porphyrin-Chinon-Cyclophan **4** mit Anthracen-Abstandshaltern konnten weder durch ¹H-NMR-Untersuchungen bei tiefer Temperatur noch durch eine Röntgen-Strukturanalyse Abstand und Anordnung der Chinon- und Porphyrineinheiten bestimmt werden. Konformationsberechnungen auf der Grundlage von MD-Simulationen und der Ermittlung der Geometrien der energieärmsten gefundenen Konformationen, die für **1** mit den experimentell ermittelten Konformationen gut übereinstimmen, ergaben für **4** eine gestreckte Chinon-Porphyrin-Anordnung mit einem vertikalen Abstand von 952 pm zwischen Chinonzentrum und Porphyrinebene (Abb. 1)^[13].

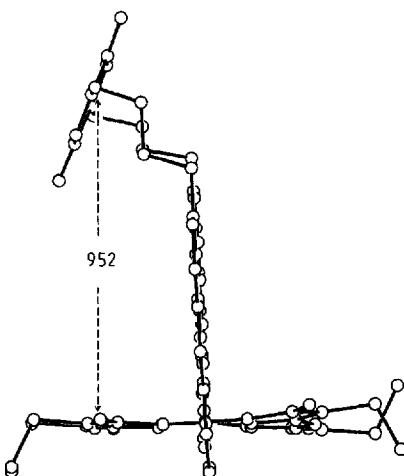


Abb. 1. Energieärmste gefundene Konformation von **4** (Details des MD-Stimulationsverfahrens siehe [13]).

Für alle Porphyrin-Chinon-Cyclophane der Strukturen **1**, **2** und **4**, ihre nichtchinoiden Vorstufen sowie das einfache 2,8,12,18-Tetraethyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,15-diphenylporphyrin stimmen die typischen Porphyrin-Absorptionen (Soret- und Q-Banden) weitgehend überein. Die Intensitäten der beiden Emissionsbanden (um 630 und 700 nm) hängen jedoch von der Geschwindigkeit des photoinduzierten Elektronentransfers ab, der durch strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Singulett-Zustands der Porphyrine mit der Fluoreszenzemission konkurriert. Annähernd vergleichbare Werte für die Emissionsintensitäten der Porphyrin-Chinon-Cyclophane erhält man durch die relativen Quantenausbeuten ϕ_{rel} der Fluoreszenz, in-

dem man deren Intensitäten auf diejenigen der unmittelbaren nichtchinoiden Vorstufen bezieht. Vergleicht man die Spektren von Verbindungen des Typs **2** mit denen der entsprechend substituierten Systeme **1**^[1], findet man eine nur geringfügig außerhalb der Fehlergrenzen liegende Erhöhung von ϕ_{rel} der Fluoreszenz, d.h. der Ersatz der Benzoleinheit durch Naphthalin als Abstandshalter hat nur einen sehr geringen Effekt [$\phi_{rel} \approx 3 \times 10^{-3}$ (Toluol), 2×10^{-3} (Dichlormethan)]. Dagegen nimmt beim Übergang zu **4** die Geschwindigkeit des Elektronentransfers (entsprechend einem $\phi_{rel} \approx 0.5$ in Toluol) drastisch ab. In der Größenordnung stimmt dies mit kurzzeitaufgelösten Messungen der Fluoreszenz-Lebensdauern überein^[14], die allerdings aus bisher nicht völlig geklärten Gründen (Elektronentransfer aus unterschiedlichen Konformationen?) einer Überlagerung von zwei oder drei Abklingzeiten entsprechen [**1**: 2 ps (95%); **2**: 3 ps (69%), 25 ps (17%); **4**: 2.4 ns (19%), 5.6 ns (81%); in Toluol]. Nach diesen vorläufigen Ergebnissen verlangsamt sich also von **2** zu **4** die photoinduzierte Elektronenübertragung um etwa drei Zehnerpotenzen, so daß das mit seinem transannularen Abstand dazwischen liegende **3** besonders von Interesse ist. Da prinzipiell unterschiedliche Solvationsmöglichkeiten in der Reihe **1–4** nicht auszuschließen sind, ist ferner eine systematische Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronentransfergeschwindigkeiten erforderlich.

Eingegangen am 2. August 1994 [Z 7204]

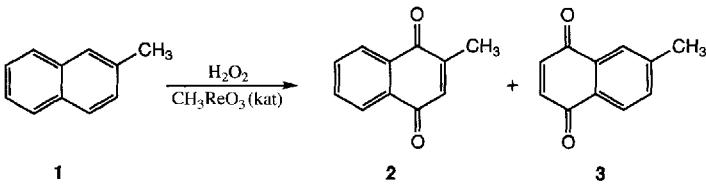
- [1] H. A. Staab, J. Weiser, M. Futscher, G. Voit, A. Rückemann, C. Anders, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2285–2301; H. A. Staab, G. Voit, J. Weiser, M. Futscher, *ibid.* **1992**, *125*, 2303–2310; H. A. Staab, C. Krieger, C. Anders, A. Rückemann, *ibid.* **1994**, *127*, 231–236.
- [2] H. Heitele, F. Pöllinger, T. Häberle, M. E. Michel-Beyerle, H. A. Staab, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7402–7410; H. Heitele, F. Pöllinger, K. Kremer, M. E. Michel-Beyerle, M. Futscher, G. Voit, J. Weiser, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *188*, 270–278.
- [3] J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 602–603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 623–625; H. A. Staab, J. Weiser, E. Baumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2275–2283.
- [4] a) H. A. Staab, M. Tercel, R. Fischer, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1531–1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1463–1465; b) H. A. Staab, T. Carell, *ibid.* **1994**, *106*, 1534–1536 bzw. **1994**, *33*, 1466–1468; c) F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, M. Tercel, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 251–257.
- [5] Vgl. hierzu M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461, zit. Lit.; J. W. Evenson, M. Karplus, *Science* **1993**, *262*, 1247–1249.
- [6] C. Krieger, M. Dernbach, G. Voit, T. Carell, H. A. Staab, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 811–821.
- [7] S. Quazzotti, H. A. Staab, unveröffentlicht; B. Kratzer, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1994**.
- [8] Hergestellt aus 7-Methyl-1-naphthylamin über 1-Brom-7-methylnaphthalin, 7-Methylnaphthalin-1-carbonsäuremethylester und dessen Bromierung mit Bromsuccinimid (A. Feurer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**).
- [9] Elementaranalysen, ¹H-NMR- und Massenspektren sowie andere spektroskopische Daten sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [10] R. Hauck, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1990**.
- [11] Die elementare Zusammensetzung von **4** wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmt (LSI-MS positiv, *m*-Nitrobenzylalkohol/1% Trifluoressigsäure; MH^+ ber. für $C_{14}H_{11}N_4O_2$ 1047.5577, gef. 1047.5604); die Struktur ist durch ¹H-NMR-Spektroskopie (vollständige Zuordnung durch COSY) gesichert.
- [12] C. Krieger, A. S. Kumar, A. Feurer, H. A. Staab, unveröffentlicht.
- [13] Detaillierte Angaben zu den Konformationsberechnungen: M. Dernbach, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
- [14] F. Pöllinger-Dammer, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, unveröffentlicht.

Homogenkatalytische Oxidation von Arenen und eine neue Synthese von Vitamin K₃**

Waldemar Adam*, Wolfgang A. Herrmann, Jianhua Lin, Chantu R. Saha-Möller, Richard W. Fischer und João D. G. Correia

Die selektive Oxidation aromatischer Verbindungen ist eine große Herausforderung an die Katalyseforschung. Dabei sind elementarer Sauerstoff und Wasserstoffperoxid die Oxidationsmittel der Wahl^[1]. Chinone werden zumeist durch Aren-Direkt-oxidation mit Chromsäure/Schwefelsäure hergestellt^[2]. Wir haben nun überraschend gefunden, daß Methyltrioxorhenium (MTO) die Oxidation aromatischer Verbindungen mit Wasserstoffperoxid effizient katalysiert^[3]. Dadurch ist insbesondere eine verbesserte Synthese von Vitamin K₃ möglich, das einen großen Markt als Tierfuttersupplement hat^[4].

2-Methylnaphthalin **1** wird in Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen CH_3ReO_3 (2 Mol-%) mit Wasserstoffperoxid vorzugsweise zum 1,4-Chinon **2** oxidiert (Vitamin K₃, „Menadion“). Bei 40 °C beträgt nach 4 h der Umsatz 81% (Chinonausbeute 67%), während in Abwesenheit von CH_3ReO_3 unter gleichen Bedingungen nahezu kein Umsatz erfolgt (<2%). Auffällig gut ist die Regioselektivität: Die isomeren 2-Methylnaphthochinone **2** und **3** werden je nach Reak-



tionsbedingungen und H_2O_2 -Konzentration (10–85 Gew.-%) in Molverhältnissen von ca. 7:1 gebildet, was ca. 85 % **2** entspricht. Die industrielle Synthese von Vitamin K₃ mit Chromsäure erzielt 38–60 % Ausbeute, wobei pro Kilogramm Produkt ca. 18 kg chromhaltiger Abfall entstehen, denn es handelt sich um eine stöchiometrische Reaktion^[5a, b]. Mit H_2O_2 unter Pd^{II} -Katalyse erzielt man maximal 66 % Regioselektivität^[5c]. Setzt man 2,3-Dimethylnaphthalin ein, so entstehen 59 % des 1,4-Naphthochinons und 1 % des 5,8-Naphthochinons (Umsatz 94%, 40 °C, 4 h, 83 Gew.-% H_2O_2 in Essigsäure). Phenanthren wird unter ähnlichen Bedingungen zu 54 % in Diphenyl-2,2'-dicarbonsäure überführt (Tabelle 1).

Wasser wirkt reaktionshemmend, weshalb hohe H_2O_2 -Konzentrationen (bis 85 %) wichtig sind. Alternativ kann Perhydrol (35proz. handelsübliches H_2O_2) in Acetanhydrid eingesetzt werden. Die Regioselektivität, d.h. das Verhältnis **2:3** ist in diesem

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. J. Lin, Dr. C. R. Saha-Möller
Institut für Organische Chemie der Universität

Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. W. Fischer^[+], J. D. G. Correia
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[+] Neue Adresse: Hoechst AG, Zentralforschung, D-65926 Frankfurt am Main

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Peroxidchemie: mechanistische und präparative Aspekte des Sauerstofftransfers“ und Sonderforschungsbereich 347 „Selektive Reaktionen metallaktivierter Moleküle“), der Bayerischen Forschungsstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für J. L.) und der Europäischen Gemeinschaft (Stipendium für J. D. G. C.) gefördert.