

sind weiterführende Arbeiten erforderlich, um das nicht-isotherme Verhalten des Reaktors während des Prozesses und den komplexen Reaktionsmechanismus zu verstehen.

Experimentelles

Zur Herstellung des Katalysators [SrO (17.3 Gew.-%)/La₂O₃ (17.9 Gew.-%)/SA 5205] wird der Träger SA 5205 der Firma Norton (USA) zuerst mit Lanthannitrat (GR, LOBA) und anschließend mit Strontiumnitrat (extra pure, LOBA) nach der Anfangsfeuchtetechnik (Incipient Wetness Technique) imprägniert. Dazu wird der Träger zunächst zu 22-30-mesh-Partikeln zerkleinert, nach jeder Imprägnierung die entstandene Paste 16 h bei 90 °C getrocknet und dann bei 900 °C in stehender Luft 4 h calciniert. Die Ethanumwandlungen werden bei Atmosphärendruck in einem kontinuierlich arbeitenden Röhrenreaktor aus Quarz (Innendurchmesser 5 mm) durchgeführt. Dieser ist mit 0.3 g des verdünnten Katalysators gepackt. (Verdünnung des Katalysators erfolgt durch Mischen von 0.1 g Katalysator und 0.2 g Trägermaterial der gleichen Partikelgröße) und besitzt nur ein sehr geringes Totvolumen. Das Molverhältnis C₂H₆/Wasserdampf im Zuström liegt bei 1.0 und die Raumgeschwindigkeit des Zuströms, gemessen bei 0 °C und 1 atm, bei 35 100 cm³ pro Gramm verdünnten Katalysators und pro Stunde. Der Reaktor befindet sich in einem konstanten Temperaturbereich des Röhrenofens (Durchmesser: 2.0 cm). Die Energiezufuhr zum Ofen, mit oder ohne Reaktion (bei gleicher Temperatur und Umgebungsbedingungen) wird mit einem Energie-Meßgerät bestimmt. Die Reaktionstemperatur wird mit einem Cr/Al-Thermoelement im Katalysatorbett gemessen. Das Wasser im Produktstrom wird bei 0 °C auskondensiert. Substrat- und Produktstrom werden gaschromatographisch on-line analysiert. Der Fehler der C,H,O-Bilanz lag unter 5%.

Eingegangen am 7. Juli,
veränderte Fassung am 30. September 1994 [Z 7107]

Stichworte: Cracken · Dehydrierung · Ethan · Ethylen · Heterogene Katalyse

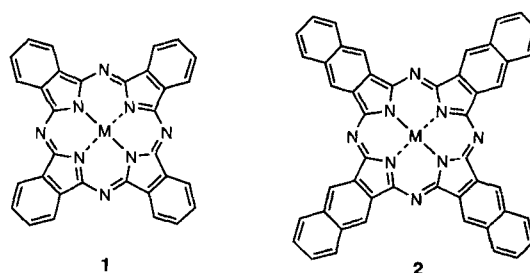
- [1] L. Kniel, O. Winter, K. Stork, *Ethylene: Keystone to the Petrochemical Industry*, Marcel Dekker, New York, 1980.
- [2] A. Argent, P. Harris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1058–1059.
- [3] E. Morales, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1989**, 118, 255–265.
- [4] S. J. Conway, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1991**, 131, 513–522.
- [5] H. M. Swaan, A. Toebes, K. Seshan, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* **1992**, 13, 629–634.
- [6] O. Desponds, R. L. Keiski, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **1993**, 19, 17–32.
- [7] M. Huff, L. D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11815–11822.
- [8] M. Zhang, J. Liu, R. Lan, L. Ji, X. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1480–1481.
- [9] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. A. R. Mulla, unveröffentlicht.
- [10] Q. Chen, J. H. B. J. Hoebink, G. B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2088–2097.
- [11] R. A. Geisbrecht, M. E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, 14, 159–166.

Tetraphenanthro[9,10-*b*:9,10-*g*:9,10-*l*:9,10-*q*]-porphyrin, ein neues hochkonjugiertes Porphyrinderivat**

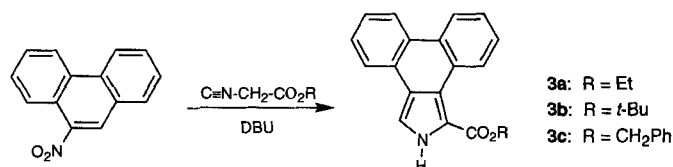
Timothy D. Lash* und Bennett H. Novak

Porphyrine haben in der Natur eine bemerkenswerte Vielzahl wichtiger Funktionen (als Hämverbindungen, Chlorophylle etc.) und weisen viele ungewöhnliche strukturelle und chemische Eigenschaften auf. Obwohl Organiker Porphyrine schon seit mehr als einem Jahrhundert eingehend untersuchen, wurden Strukturvarianten der Porphyrine^[2] wie Porphycen^[3] erst vor relativ kur-

zer Zeit entdeckt^[4], und viele symmetrisch substituierte Porphyrine von theoretischer und möglicherweise praktischer Bedeutung sind noch unbekannt^[5]. Wir interessieren uns für die Entwicklung von Synthesewegen zu neuen hochkonjugierten Porphyrinsystemen^[1,6,7]. Dabei gelang uns die erste Synthese von Mono-^[1,6] und Dinaphthoporphyrinen^[7]. Diese Untersuchungen waren ursprünglich durch unser Interesse an der Geochemie der Porphyrine angeregt worden^[8,9] sowie durch die Vermutung, daß Porphyrinstrukturen, eingebettet in graphitartige Matrices, in den Kerogen-Fractionen reifer Sedimente, die einen hohen Anteil an organischem Material haben, vorkommen^[10]. Diese Verbindungen sind strukturell mit den Phthalocyaninen **1** und den Naphthocyaninen **2** verwandt und könnten für materialwissenschaftliche Anwendungen wertvoll sein^[11]. Außerdem werden porphyrinartige Chromophore, deren Absorption rotverschoben ist, als Photosensibilisatoren für die photodynamische Therapie untersucht^[12].



Für die Synthese neuer Porphyrine, die polycyclische Areneinheiten enthalten, sind geeignet substituierte Pyrrol-Vorstufen nötig. Wie wir kürzlich berichteten, reagiert 9-Nitrophenanthren mit Isocyanacetaten in einer „Barton-Zard“-Pyrrol-Kondensation^[13] mit ausgezeichneten Ausbeuten zu den entsprechenden Phenanthropyrrolen **3a–c** (Schema 1)^[14,15]. Die neue tetracyclische Verbindung **3a** wurde von dazu verwendet, das erste Tetraphenanthroporphyrin herzustellen.

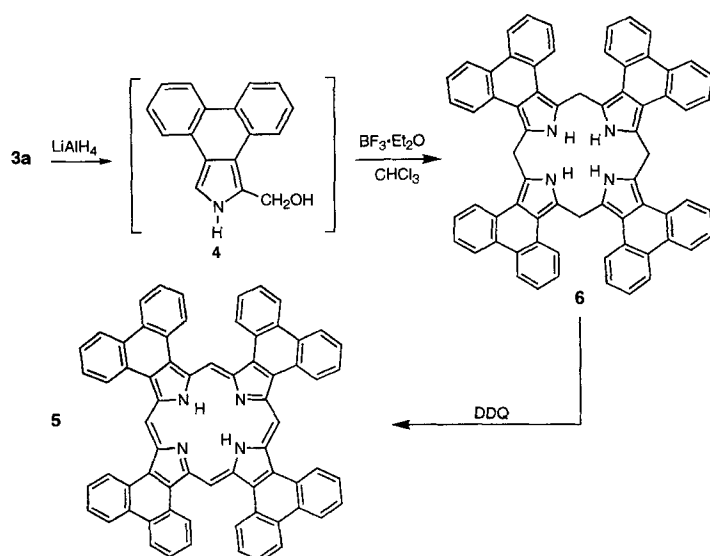


Schema 1. Phenanthropyrrol-Synthese aus 9-Nitrophenanthren. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Die Reduktion von **3a** mit Lithiumaluminiumhydrid unter milden Bedingungen ergab den entsprechenden Alkohol **4**; durch Behandlung von **4** mit Bortrifluorid-Ether in Chloroform und darauf folgende Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) erhielt man Tetraphenanthro[9,10-*b*:9,10-*g*:9,10-*l*:9,10-*q*]porphyrin **5** in 13% Ausbeute (Schema 2). Anfänglich hatten wir versucht, die Cyclotetramerisierung von **4** in Pyridin/Essigsäure unter Rückfluß durchzuführen^[9b,16]; dabei bildete sich jedoch kein Porphyrin. Dies wurde der sterischen Überfrachtung in diesem ungewöhnlichen Porphyrinsystem zugeschrieben. Mildere Bedingungen waren bei der Synthese sterisch anspruchsvoller Porphyrinstrukturen erfolgreich^[17]; dies legte nahe, daß die von Lindsey et al. für die Herstellung meso-tetrasubstituierter Porphyrine entwickelte Methode^[18] auch bei unserem System zu befriedigenden Ergebnissen führen könnte.

[*] Prof. T. D. Lash, B. H. Novak
Department of Chemistry, Illinois State University
Normal, IL 61790-4160 (USA)
Telefax: Int. + 309/438-5538

[**] Porphyrins with Exocyclic Rings, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant Nr. CHE-9201149) gefördert. Die MS-Daten stammen von der University of Illinois, Urbana-Champaign. – 5. Mitteilung: [1].



Schema 2. Synthese von Tetraphenanthro[9,10-b:9,10-g:9,10-l:9,10-q]porphyrin 5.

Die Reaktion von 4 in Dichlormethan mit Bortrifluorid-Ether als Säurekatalysator und die anschließende Dehydrierung mit DDQ ergaben eine recht stark verunreinigte Probe des Porphyrins 5. Nach dem Wechsel des Lösungsmittels zu Chloroform wurde das gewünschte heptadecacyclische Porphyrin in guter Ausbeute erhalten. Handelsübliches Chloroform enthält etwa 0.8% Ethanol, was wahrscheinlich die Hauptursache für die verbesserten Ergebnisse ist (siehe Lit.^[18b]). Vermutlich bildet sich als erstes Produkt das Porphyrinogen 6, und die anschließende Dehydrierung mit DDQ führt dann zu 5.

Das Porphyrin 5 wurde als dunkelgrünes Pulver isoliert, das in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. In Trifluoressigsäure (TFA)/Chloroform erhält man grüne Lösungen der diprotonierten Form von 5, und die Elektronenspektren weisen im Vergleich zu allen vorher beschriebenen Porphyrinen drastisch rotverschobene Banden auf (Abb. 1). Die Soret-Bande tritt nahe 480 nm auf und zwei bathochrom verschobene Q-Banden bei 615 und 668 nm. In neutralen Lösungsmitteln sind die Elektronenspektren von 5 durch sehr breite, schlecht definierte Absorptionsbanden charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum von 5 in Trifluoressigsäure/Deuteriochloroform

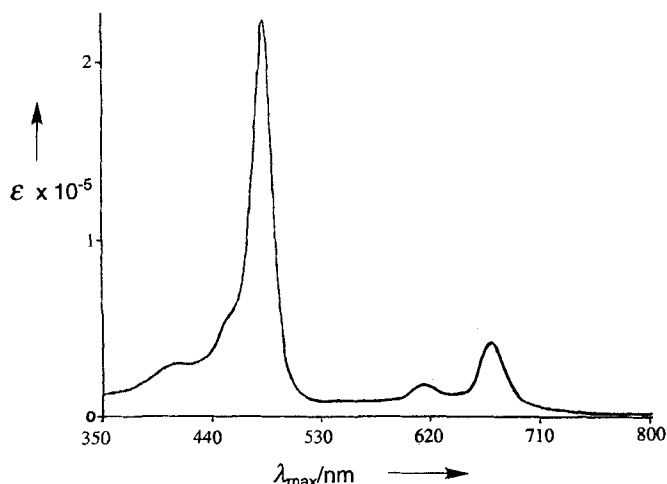


Abb. 1. Elektronenabsorptionsspektrum von 5 in 1% Trifluoressigsäure/Chloroform.

(Abb. 2) entspricht der für dieses hochsymmetrische Porphyrin-Dikation vorgeschlagenen Struktur: Es zeigt vier Signalgruppen, die den vier Arten von Phenanthrenprotonen zugeordnet werden können. Im Vergleich zu den Protonen von Phenanthropyrryl 3a sind diese, mit Ausnahme der Protonen, die in Richtung der *meso*-Brücken zeigen, nur schwach entschirmt; dies legt nahe, daß am Ringstrom des Makrocyclus hauptsächlich das innere 18 π -Elektronensystem des Porphyrins beteiligt ist.

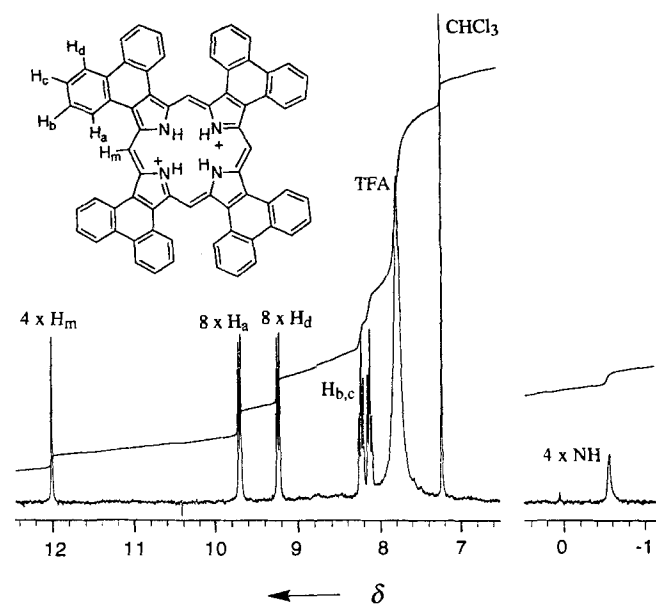


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) von 5 in Trifluoressigsäure/Chloroform.

Obwohl die in Abbildung 2 mit H_a bezeichneten Phenanthrenprotonen und die benachbarten *meso*-Protonen (H_m) signifikant entschirmt sind – die Signale der letzteren erscheinen bei $\delta \approx 12$ –, scheint dies vor allem auf die sterische Überfrachtung dieser Struktur zurückzuführen sein. Das ¹³C-NMR-Spektrum von 5 in Trifluoressigsäure/Deuteriochloroform weist nur neun Signale auf, wodurch die hohe Symmetrie dieses 68 Kohlenstoffatome enthaltenden Systems bestätigt wird. Bei der Fast-Atom-Bombardment (FAB)-Massenspektrometrie von 5 erhielt man den erwarteten [M + H]⁺-Peak bei $m/z = 911$.

Das Tetraphenanthroporphyrin 5 ist eines der am höchsten konjugierten Porphyrine, dessen faszinierende Struktur weitere Untersuchungen lohnen sollte. Die hier beschriebene Synthesemethode sollte neue Klassen hochkonjugierter Porphyrinsysteme zugänglich machen.

Experimentelles

5: Eine Lösung von Phenanthropyrryl 3a (0.500 g, 1.73 mmol) in THF (50 mL) wurde innerhalb von 20–30 min tropfenweise unter Rühren zu einer Mischung von Lithiumaluminiumhydrid (0.130 g, 3.425 mmol) in THF (50 mL) gegeben, wobei die Temperatur der Mischung mit einem Eis/Kochsalz-Bad auf 0 °C gehalten wurde. Das Gemisch wurde 1 h gerührt, Wasser wurde zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde mit Chloroform extrahiert (2 × 50 mL), und die vereinigten organischen Lösungen wurden mit Wasser (50 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert, wobei die Temperatur des Wasserbades bei 25–30 °C gehalten wurde. Das als Rückstand verbleibende Öl wurde in Chloroform aufgenommen (125 mL), Luft wurde durch Spülen mit Stickstoff entfernt, und 68 μ L einer 2.5 M Lösung von Bortrifluorid-Ether in Dichlormethan wurden zugegeben. Die resultierende schwach blaue Mischung wurde im Dunkeln bei Raumtemperatur 1 h gerührt. DDQ (0.290 g, 1.277 mmol) wurde in einer Portion zugegeben, und es wurde noch 1 h gerührt. Die Mischung wurde mit Wasser (50 mL), Spz. Natriumbicarbonat-

Lösung (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Den dunklen Rückstand kristallisierte man zweimal aus Chloroform/Methanol um, wodurch das Tetraphenanthroporphyrin **5** als dunkelgrünes Pulver erhalten wurde. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten für **5**: Schmp. > 400 °C; UV/Vis (1 % TFA-CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 482 (5.35), 615 (4.26), 668 (4.63); UV/Vis (Benzol): λ_{max} [nm] = 430, 650, 704; IR (KBr): ν = 3300, 3077, 3030, 1566, 1428, 1210, 1166, 967, 866, 812, 759, 714, 672, 616, 533 cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, TFA-CDCl₃): δ = -0.55 (4 H, br, 4 × NH), 8.13 (8 H, t), 8.24 (8 H, t), 9.24 (8 H, d, 8.3 Hz), 9.71 (8 H, d, J = 8.2 Hz) (32 × Phenanthren-H), 12.01 (4 H, s, 4 × meso-H); ¹³C-NMR (TFA-CDCl₃): δ = 101.37 (meso-CH), 125.06, 126.90, 127.33, 129.56, 129.68, 129.75, 133.80, 139.55; HR-MS (FAB): berechnet für C₆₈H₃₆N₄ + H: m/z 911.3175; gefunden: 911.3168. Korrekte C,H,N-Analyse für C₆₈H₃₆N₄ · 2 H₂O.

Eingegangen am 10. Oktober 1994 [Z 7390]

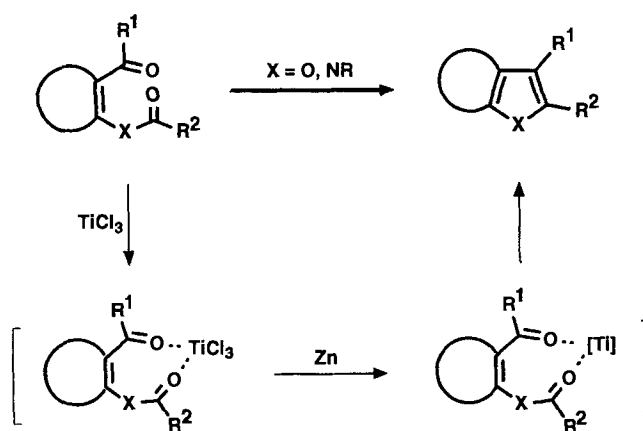
Stichworte: Porphyrine · Tetraphenanthroporphyrin

- [1] T. D. Lash, C. P. Denny, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 59.
 [2] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177–273.
 [3] E. Vogel, M. Kocher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257.
 [4] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779; H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767; J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1348.
 [5] Beispielsweise wurde 2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethoxyporphyrin erst kürzlich beschrieben: A. Merz, R. Schropp, J. Lex, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 291.
 [6] T. D. Lash, *Energy Fuels* **1993**, *7*, 166.
 [7] T. D. Lash, T. J. Roper, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7715.
 [8] T. D. Lash, R. P. Balasubramaniam, J. J. Catarello, M. C. Johnson, D. A. May, Jr., K. A. Bladel, J. M. Feeley, M. C. Hoehner, T. G. Marron, T. H. Nguyen, T. J. Perun, Jr., D. M. Quizon, C. M. Shiner, A. Watson, *Energy Fuels* **1990**, *4*, 668.
 [9] a) T. D. Lash, K. A. Bladel, C. M. Shiner, D. L. Zajacki, R. P. Balasubramaniam, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4809; b) D. A. May, Jr., T. D. Lash, *ibid.* **1992**, *57*, 4820–4828; c) T. D. Lash, J. J. Catarello, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4159; d) D. M. Quizon-Colquitt, T. D. Lash, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 477–482.
 [10] T. F. Yen in *The Role of Trace Metals in Petroleum* (Hrsg.: T. F. Yen), Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, USA, **1975**, S. 1–30.
 [11] *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 1–3, (Hrsg.: C. C. Leznoff), VCH, **1990–1993**.
 [12] S. B. Brown, T. G. Truscott, *Chem. Br.* **1993**, *29*, 955.
 [13] D. H. R. Barton, J. Kervagoret, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7587; T. D. Lash, J. R. Bellettini, J. A. Bastian, K. B. Couch, *Synthesis* **1994**, 170.
 [14] T. D. Lash, B. H. Novak, Y. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2493.
 [15] Siehe auch: N. Ono, H. Hironaga, K. Simizu, K. Ono, K. Kuwano, T. Ogawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1019.
 [16] A. Treibs, N. Haberle, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1968**, *450*, 164.
 [17] Beispielsweise, C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859.
 [18] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreimann, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827; b) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *ibid.* **1989**, *54*, 828.

Titaninduzierte Zipper-Reaktionen**

Alois Fürstner*, Arne Ptock, Holger Weintritt, Richard Goddard und Carl Krüger

Die im allgemeinen als McMurry-Reaktion^[1] bezeichnete Kupplung von Carbonylverbindungen zu Alkenen mit niedervalentem Titan hat in der letzten Zeit zwei wichtige Erweiterungen erfahren. So ist sie nicht mehr auf Aldehyde und Ketone als Ausgangsverbindungen beschränkt, da durch die reduktive Cyclisierung von Oxoestern und Oxoamiden eine Fülle von aromatischen Heterocyclen, wie unterschiedlich substituierte Furane, Benzo[b]-furane, Pyrrole und Indole, auf diesem neuartigen Weg aus einfachen Vorstufen zugänglich geworden ist (Schema 1)^[2–5].



Schema 1. Cyclisierungen von Oxoestern (X = O) und Oxoamiden (X = NR, R = H, Alkyl, Tosyl) mit niedervalentem Titan [Ti] im Instant-Verfahren^[3–5]. Die hier skizzierte Erklärung der „ortsselektiven“ Bildung von [Ti] impliziert keinesfalls die Bildung von Chelaten als einzige Zwischenstufe. Andere Komplexe der niedervalenten Titanspezies mit der Dicarbonylverbindung stehen mit diesen Chelaten im Gleichgewicht^[5].

Neben der Erschließung dieses neuen Anwendungsbereiches ließ sich auch die experimentelle Durchführung von McMurry-Reaktionen erheblich vereinfachen. Waren bislang stets zwei getrennte Arbeitsschritte – die Bildung des aktiven Titans und die anschließende Zugabe der zu kuppelnden Carbonylverbindung – erforderlich, kann nun die von uns entwickelte, stark verkürzte, einstufige Variante verwendet werden^[5]. Obwohl dieses neue „Instant“-Verfahren lediglich darin besteht, TiCl₃, Zink und die jeweilige Ausgangsverbindung gemeinsam zu erhitzen, wird durch die Komplexbildung des Lewis-sauren TiCl₃ an die zu kuppelnden Carbonylgruppen des Substrats sichergestellt, daß die aktive Titanspezies dort entsteht, wo sie zur Reaktion kommen soll (Schema 1). In dieser Zuschrift berichten wir nun, daß eine derartige „regioselektive Metallaktivierung“ bei der reduktiven Kupplung von Polycarbonylverbindungen zu einer bemerkenswerten und präzedenzlosen Chemo- und Regioselektivität führt.

Wird **1a**, das sich leicht aus kommerziell erhältlichem 2-Aminobenzophenon und Oxalylchlorid herstellen läßt, mit TiCl₃ und Zinkstaub in einem inerten Solvens, wie 1,2-Dimethoxyethan

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Fürstner, Dipl.-Chem. A. Ptock, H. Weintritt, Dr. R. Goddard, Prof. Dr. C. Krüger
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
 Telefax: Int. + 208/306-2980

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.