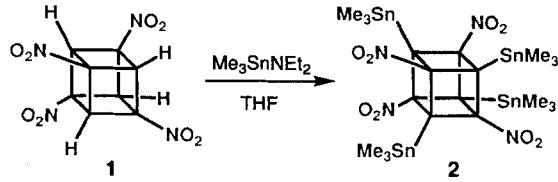


- [5] R. Dixon, A. Streitwieser, P. G. Williams, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 357.
 [6] Übersicht: P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1421.
 [7] N. Ono in *Nitro Compounds. Recent Advances in Synthesis and Chemistry* (Hrsg.: H. Feuer, A. T. Nielsen), VCH Publishers, New York, **1990**, S. 86.
 [8] P. E. Eaton, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7230.
 [9] P. E. Eaton, Y. Xiong, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10195.
 [10] Zu neueren Verbesserungen der Synthese von 1 siehe a) A. Bashir-Hashemi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 612; b) R. L. Hertzler, P. E. Eaton, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1993**, Beitrag 128.
 [11] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232.
 [12] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3505.
 [13] C. A. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 680.
 [14] Auch das Anion von 1,3,5-Trinitrobenzol konnte nicht durch direkte H-Abstraktion erhalten werden. Dieses und andere *o*-Nitrophenyliionen wurden durch Austausch von Br gegen Li unterhalb von -100°C erzeugt. Abgefangen wurden sie durch Carboxylierung. Zu Details siehe G. Köbrich, P. Buck, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1412; P. Buck, G. Köbrich, *ibid.* **1970**, *103*, 1420.
 [15] a) E. E. Gilbert US Army Research, Development and Engineering Center, Picatinny, NJ, persönliche Mitteilung **1979**; b) J. Alster, O. Sandus, R. Genter, N. Slagg, J. P. Ritchie, M. J. S. Dewar, Vortrag auf dem Working Group Meeting on High-Energy Molecules, **1981**; c) A. P. Marchand, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2377.
 [16] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *33*, 666.
 [17] a) H. Feuer in *The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives, Supplement F* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1982**, S. 805; b) für ein interessantes spezielles Beispiel siehe M. E. Sitzmann, L. A. Kaplan, I. Angers, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 563.
 [18] Ähnlich schlechte Ergebnisse wurden mit Nitrosierungsreagentien erzielt.
 [19] 7: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 6.637(3)$, $b = 23.275(14)$, $c = 7.860(5)$ Å, $\beta = 113.21(5)^{\circ}$, $V = 115.8(11)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.959$ g cm $^{-3}$. Die Kleinheit des dünnen Kristallplättchens ($0.01 \times 0.35 \times 0.40$ mm) führte zu recht geringen Streuintensitäten und damit auch zu einer relativ geringen Genauigkeit der berechneten Daten. Von 1542 Reflexen ($\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 1.54178$ Å, $T = 294(2)$ K, $\theta/2\theta$ -Scanmodus, $2\theta_{\text{max.}} = 96^{\circ}$) waren 1051 unabhängig und wurden mit $l > 2\sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (Integration, $T_{\text{max.}} = 0.98$, $T_{\text{min.}} = 0.72$) wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit den SHELLX-Programmen (G. M. Sheldrick, SHELLX86 und SHELLXL93, Universität Göttingen) gelöst und verfeinert; Volle-Matrix-Kleinste-Quadrat-Methode gegen F^2 mit 218 Parametern (Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome sowie isotrope für die H-Atome). $R = 0.0668$, $wR2 = 0.1647$ mit Differenz-Fourier-Abweichungen von 0.294 und -0.302 e Å $^{-3}$ [20 b].
 [20] a) $9 \cdot 2 \text{ MeCN}$: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 13.0102(7)$, $b = 7.7242(6)$, $c = 18.0758(12)$ Å, $\beta = 95.404(7)^{\circ}$, $V = 1808.4(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.676$ g cm $^{-3}$. Die asymmetrische Einheit umfaßt ein halbes Molekül **9** und ein Molekül Acetonitril. Eine zweizählige kristallographische Achse geht durch die Mitten der zwei- und vierfach substituierten Würffelflächen. Kristallgröße: $0.36 \times 0.6 \times 0.75$ mm. Von 1567 Reflexen ($\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 1.54178$ Å, $T = 223(2)$ K, $\theta/2\theta$ -Scanmodus, $2\theta_{\text{max.}} = 115^{\circ}$) waren 1241 unabhängig ($l > 2\sigma(I)$) und wurden zur Verfeinerung verwendet. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (Integration, $T_{\text{max.}} = 0.65$, $T_{\text{min.}} = 0.47$) wurden durchgeführt. Die Struktur wurde wie bei **7** angegeben [19] gelöst und verfeinert. $R = 0.0407$, $wR2 = 0.1062$ mit Differenz-Fourier-Abweichungen von 0.278 und -0.186 e Å $^{-3}$. Die Genauigkeit der Zahlenangaben ist hier ca. viermal größer als bei **7**. Das Auftreten von Bindungselektronendichtepeaks in der endgültigen Elektronendichtekarte spricht für die überdurchschnittliche Qualität der Röntgenbeugungsanalyse. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-6“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tched@chemcrys.cam.ac.uk).

Stabile Zinn- und Bleiderivate von Nitrocubanen und ihre Verwendung zur Mehrfachfunktionalisierung**

Kirill Lukin, Jianchang Li, Richard Gilardi und Philip E. Eaton*

Die Tatsache, daß 1,3,5,7-Tetranitrocuban **1** sauer genug ist, um in das Mononatriumsalz überführt zu werden^[11], veranlaßte uns zu Versuchen, Derivate mit mehreren Metallsubstituenten zu synthetisieren, indem Metalle verwendet werden, die stärker kovalente Bindungen bilden. Schwache Säuren wie Acetonitril und Cyclopentadien werden von Trialkyl(amino)stannanen metalliert^[22]. Der Mechanismus dieser Metallierungen ist nicht bekannt, wir vermuten aber, daß er nicht einfach ist. Da Cyclopentadien einen ähnlichen pK_a -Wert wie Methanol hat und wir bereits wußten, daß Natriummethanolat in $[\text{D}_1]\text{Methanol}$ basisch genug ist, um den Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium zu bewirken, hofften wir, auch **1** mit einem Aminostannan metallieren zu können. In der Tat verlief die Umsetzung von **1** mit (Dimethylamino)trimethylstannan^[33] im Überschuß sehr glatt und konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 20°C) verfolgt werden. Nach 15 min waren mehr als 50 % von **1** in das Monozinnnderivat ($\delta = 5.94$ (s)) überführt. Ein weiteres, der Dizinnverbindung entsprechendes Singulett ($\delta = 5.99$) erreichte seine maximale Intensität (60 % Ausbeute) nach etwa 1.5 h, das für die Trizinnverbindung ($\delta = 6.05$) nach 7.5 h (70 % Ausbeute). Nach 48 h waren alle Cubanprotonen-Signale verschwunden, und die Bildung der Tetrazinnverbindung **2** war



vollständig. In präparativem Maßstab (0.1 mmol) ergab die Umsetzung von **1** mit sieben Äquivalenten der Base in THF bei Raumtemperatur nach 24 h in 80 % Ausbeute 1,3,5,7-Tetranitro-2,4,6,8-tetrakis(trimethylstannyl)cuban **2** als stabilen, weißen Feststoff, der durch Säulenchromatographie einfach gereinigt werden konnte^[44].

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die angenommene Struktur (Abb. 1) und ergab eine Fehlordnung bei den Nitrogruppen^[51]. Dies ist bemerkenswert, weil im allgemeinen die intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den hochpolaren Nitrogruppen von Nitroverbindungen – einschließlich anderer Nitrocubane^[61] – zu einem hohen Ordnungsgrad führen. Offenbar dienen die raumfüllenden Trimethylstannylgruppen als „Schirme“, die die Nitrogruppen

[*] Prof. P. E. Eaton, Dr. K. Lukin
Department of Chemistry, The University of Chicago
5735 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637 (USA)

Dr. J. Li
Geo-Centers
762 Route 15 South, Lake Hopatcong, NJ 07849 (USA)

Dr. R. Gilardi
Laboratory for the Structure of Matter, The Naval Research Laboratory
Washington, DC 20375 (USA)

[**] Wir danken Prof. Larry Sita für ein anregendes Gespräch über Zinnamide und Dr. Eric Punzalan für Proben von **1**. Diese Arbeit wurde vom US Army Research, Development and Engineering Center (via Geo-Centers) und vom Office of Naval Research gefördert.

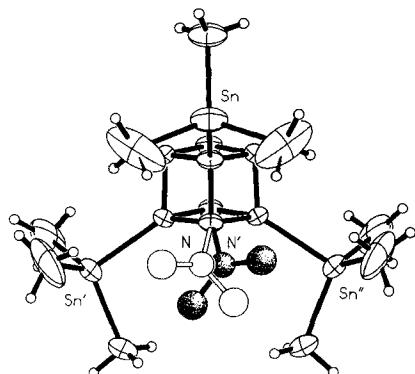


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **2** im Kristall (thermische Ellipsoide für 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Übersichtlichkeit halber sind nur eine Nitrogruppe und die ihr benachbarten Stannylgruppen gezeigt. Die beobachtete Fehlordnung (55:45) der Nitrogruppen wird durch die schattierten (Hauptanteil) und die nichtschattierten Atome wiedergegeben.

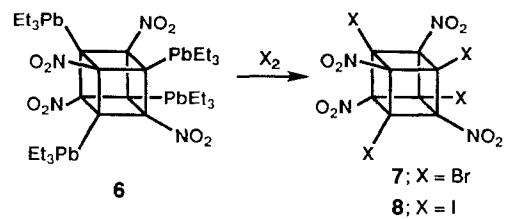
benachbarter Moleküle auf Abstand halten und damit ihre Wechselwirkungen vermindern. Der kleinste intermolekulare Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen beträgt in **2** mehr als 5.5 Å, während beim Tetranitrocuban **1** jede der vier Nitrogruppen weniger als 3.0 Å von einem Nitrogruppenatom eines benachbarten Moleküls entfernt ist.

Die übliche Reihenfolge Ethinyl > Phenyl > Vinyl > Methyl > Butyl für die Geschwindigkeit der Spaltung von Kohlenstoff-Zinn-Bindungen durch Elektrophile korreliert anscheinend mit der Acidität der entsprechenden Kohlenwasserstoffe^[7]. In Anbetracht der erhöhten Acidität von Tetranitrocuban erwarteten wir daher, daß durch Elektrophile zuerst eine Cubyl-Zinn-Bindung in **2** gespalten werden würde. Dies ist nicht der Fall: Die Umsetzung von **2** mit Elektrophilen wie Br₂, Hg(OAc)₂ und NO₂BF₄ unter milden Bedingungen führte lediglich zur Spaltung von Methyl-Zinn-Bindungen; die Cubyl-Zinn-Bindungen blieben erhalten^[8]. Versuche, unter drastischeren Bedingungen eine vollständige Spaltung aller Kohlenstoff-Zinn-Bindungen in **2** zu erreichen, schlugen fehl. Beim Erwärmen mit flüssigem Brom (50 °C, 5 h) wurden lediglich mehr Methyl-Zinn-Bindungen gespalten. Daraus schließen wir, daß die Tetranitrocubylgruppe Ähnlichkeit mit sehr elektronenarmen Gruppen wie der Trifluormethyl- und der Pentachlorphenylgruppe hat, deren Bindungen zu Zinn gegenüber Elektrophilen stabil sind^[9, 10].

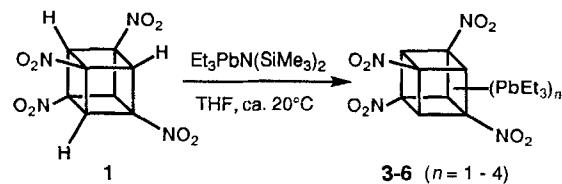
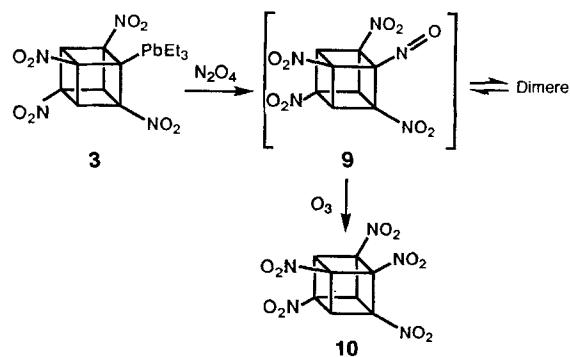
Da sich die Chemie bleiorganischer Verbindungen häufig von der anderer metallorganischer Verbindungen der vierten Hauptgruppe unterscheidet^[11], wandten wir uns der Untersuchung von Cubylplumbanen zu. [Bis(trimethylsilyl)amino]triethylplumban^[12] metalliert das Tetranitrocuban **1** glatt. NMR-spektroskopisch verfolgte Versuche zeigten, daß die erste Metallierung wesentlich schneller verlief als mit den Aminostannanen und unter ähnlichen Bedingungen bei Raumtemperatur nach 1 min vollständig war. Jede der nachfolgenden Metallierungen verlief langsamer und ermöglichte damit die gezielte Synthese und Isolierung der Verbindungen **3–6**, der vier mögli-

chen Bleiderivate von **1**: Die Monobleiverbindung **3** wurde in 40% Ausbeute, die Di-, Tri- und Tetrableiderivate **4**, **5** bzw. **6** in 65, 80 bzw. 60% Ausbeute isoliert^[13]. Alle Verbindungen sind weiße, an Luft stabile, aber etwas lichtempfindliche Feststoffe.

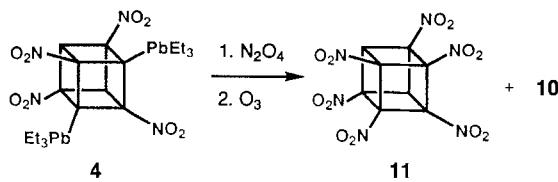
Die Umsetzung der Tetrableiverbindung **6** mit Brom wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Anfangs entsprach die Reihenfolge der Spaltung der Kohlenstoff-Blei-Bindungen derjenigen bei den Kohlenstoff-Zinn-Bindungen der Tetranitrocubylstannane: Von jedem Bleiatom wurde eine Ethylgruppe unter Bildung von Bromethan abgespalten. Anders als bei den Zinnverbindungen ging die Spaltung durch Brom jedoch rasch weiter und führte schließlich zum Ausfallen von Bleibromid und zur Bildung von 2,4,6,8-Tetrabrom-1,3,5,7-tetranitrocuban **7**, das in präparativem Maßstab (20 mmol) in 65% Ausbeute isoliert wurde^[14]. Die Struktur wurde durch Einkristallröntgenbeugungsanalyse bestätigt^[5b]. Bei der Iodierung von **6**, die allerdings langsamer verlief als die Bromierung, entstand das entsprechende Tetraiodtetranitrocuban **8** in 50% Ausbeute^[15].



Obwohl die Nitrodemetallierung eine für organische Synthesen sehr wünschenswerte Reaktion ist, sind nur wenige spezielle Verfahren bekannt^[16], und diese erwiesen sich auch zur Umwandlung von Tetranitrocubylzinn- oder -bleiderivaten in höher nitrierte Cubane als nicht geeignet. Die Nitrosodemetallierung wurde zwar schon etwas allgemeiner eingesetzt^[17], allerdings nie erfolgreich zur Spaltung aller vier Kohlenstoff-Blei-Bindungen eines Tetraalkylplumbans^[18]. Dennoch ergab die Umsetzung des Monobleiderivats **3** mit N₂O₄ in Dichlormethan bei –15 °C sauber Bleinitrat (75% Ausbeute; IR-spektroskopisch identifiziert). Jedes der beiden neuen organischen Produkte zeigte im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett (δ = 6.32 bzw. 6.41). Wegen ihrer Instabilität konnten sie nicht weiter identifiziert werden, wir nehmen aber an, daß es sich um die geometrischen Isomere des Dimers von Tetranitromitosocuban **9** (nicht beobachtet) handelt, die mit diesem im Gleichgewicht stehen. Die Ozonolyse des Gemisches in Aceton/Dichlormethan (1/5) ergab das Pentanitrocuban **10** (>90% Ausbeute laut NMR, 70% nach Isolierung), das mit der durch Nitrierung des Natriumsalzes von Tetranitrocuban erhaltenen Verbindung^[11] identisch ist.



Die Umsetzung der Dibleiverbindung **4** mit N_2O_4 unter den gleichen Bedingungen und die anschließende Ozonolyse ergaben in 40 % Ausbeute ein Gemisch (40:60) aus dem Pentanitrocuban **10**^[19] und dem Hexanitrocuban **11**. Letzteres wurde durch sorgfältige Kristallisation aus Chloroform/Acetonitril (95/5) abgetrennt und durch Vergleich mit einer authentischen Probe^[11] identifiziert.



Es gelang uns bisher nicht, noch höher nitrierte Cubane aus höher metallierten Vorstufen zu erhalten, wir setzen jedoch unsere Bemühungen fort und sind sicher, schließlich Erfolg zu haben.

Eingegangen am 12. Oktober 1995 [Z 8471]

Stichworte: Bleiverbindungen · Cubane · *ortho*-Metallierung · Nitroverbindungen · Zinnverbindungen

- [1] K. Lukin, J. Li, R. Gilardi, P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 8.
- [2] Übersicht: M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metallocene Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**, S. 847.
- [3] K. Jones, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1944.
- [4] **2**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 0.27$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -9.0, 75.6, 76.7$.
- [5] a) **2**: tetragonal ($\overline{4}\bar{4}$). $a = b = 11.5163(3)$, $c = 12.9457(8)$ Å, $V = 1716.9(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.809 \text{ g cm}^{-3}$. Wegen der vierzähligen Molekülsymmetrie enthält die asymmetrische Einheit nur 1/4 Molekül. Kristallgröße: $0.20 \times 0.30 \times 0.36$ mm. Von 2293 gesammelten Reflexen $[\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178 \text{ \AA}, T = 294(2) \text{ K}, \theta/2\theta\text{-Abtastung}, 2\theta_{\text{max}} = 75^\circ]$ waren 2096 unabhängig, und 2095 mit $I > \sigma(I)$ wurden für die Verfeinerung verwendet. Die Daten wurden Lorentz-, polarisations- und absorptionskorrigiert (Integration, $T_{\text{max}} = 0.61$, $T_{\text{min}} = 0.47$). Die Struktur wurde mit SHELX-Programmen gelöst und verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXS80 und SHELXS93, Universität Göttingen). Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 ; 85 Parameter (Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, isotrope für die Wasserstoffatome); $R = 0.0513$, $wR = 0.1271$ mit endgültigen Differenz-Fourier-Abweichungen von 0.749 und $-0.629 \text{ e \AA}^{-3}$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-8“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: tech@chemcrys.cam.ac.uk).
- [6] P. E. Eaton, Y. Xiong, R. Gilardi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10195.
- [7] Für eine Übersicht siehe beispielsweise M. Gielen, J. Nasielski in *Organotin Compounds*, Vol. 3 (Hrsg.: A. K. Sawyer), Marcel Dekker, New York, **1972**, S. 625.
- [8] Die Bildung von CH_3X und einem einzigen cubanhaltigen Produkt, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett ergibt, lässt darauf schließen, daß von jedem Zinnatom in **2** eine Methylgruppe abgespalten wurde. Eine weitere Charakterisierung dieser Verbindungen unternahmen wir nicht. Cubyl-Zinn-Bindungen werden leicht durch KF in wäßrigem Methanol gespalten.
- [9] a) D. C. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 131; b) S. N. Bhattacharya, A. S. Pakdaman, *Indian J. Chem. A* **1989**, *28*, 1888.
- [10] Ähnliche Reaktivität zeigten die Mono- und Bis(*tri-n*-butylstannyl)derivate.
- [11] Übersicht: P. G. Harrison in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1982**, S. 629.
- [12] a) W. P. Neumann, K. Kühlein, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3419; b) O. J. Scherer, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1961**, *1*, 49.
- [13] **3**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.49$ ($t, J = 8 \text{ Hz}, 9 \text{ H}$), 1.94 ($q, J = 8 \text{ Hz}, 6 \text{ H}$), 5.88 ($s, 3 \text{ H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13.9, 18.1, 67.5, 71.2, 73.6, 79.1$. **4**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.49$ ($t, J = 8 \text{ Hz}, 18 \text{ H}$), 1.90 ($q, J = 8 \text{ Hz}, 12 \text{ H}$), 5.90 ($s, 2 \text{ H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13.9, 17.6, 68.4, 73.8, 76.3, 81.2$. **5**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.48$ ($t, J = 8 \text{ Hz}, 27 \text{ H}$), 1.84 ($q, J = 8 \text{ Hz}, 18 \text{ H}$), 5.91 ($s, 1 \text{ H}$);

- $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13.9, 17.2, 69.5, 76.8, 79.4, 82.8$. **6**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.48$ ($t, J = 8 \text{ Hz}, 36 \text{ H}$), 1.80 ($q, J = 8 \text{ Hz}, 24 \text{ H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 13.9, 16.9, 80.3, 84.3$.
- [14] **7**: $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 64.6, 81.6$.
- [15] **8**: $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 38.4, 74.6$.
- [16] a) R. J. Schmitt, J. C. Bottaro, R. Malhotra, C. D. Bedford, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2294; b) V. Jager, J.-C. Motte, H. G. Viehe, *Chimia* **1975**, *29*, 516; c) E. J. Corey, H. Estreicher, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1113; d) G. A. Olah, C. Rochin, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 702.
- [17] a) S. Uemura, A. Toshimitsu, M. Okamo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 1076; b) E. Müller, H. Metzger, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 396; c) P. Tarrant, D. E. O'Connor, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2012.
- [18] K. C. Williams, D. W. Imhoff, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *42*, 107.
- [19] Vermutlich durch Oxidation des Anions zu einem Cubylradikal und Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus dem Lösungsmittel gebildet (vgl. Lit. [1]).

Heteronucleare Tripeldeckerkomplexe mit dem Ligandensystem Porphyrin/Phthalocyanin/Porphyrin**

Driss Chabach, André De Cian, Jean Fischer, Raymond Weiss* und Mohamed El Malouli-Bibout

Die Porphyrin- und Porphyrin-Phthalocyanin-Sandwichkomplexe $[\text{M}(\text{p})_2]$ bzw. $[\text{M}(\text{p})(\text{pc})]$ können in die symmetrischen oder asymmetrischen Tripeldeckerkomplexe $[\text{M}_2(\text{p})_3]$, $[\text{M}_2(\text{p})_2(\text{pc})]$ und $[\text{M}_2(\text{pc})_2(\text{p})]$ (M = dreiwertiges Metallion; p und pc = Porphyrin- bzw. Phthalocyanin-Dianion) überführt werden^[1–4]. Die elektronischen Strukturen dieser Tripeldeckerkomplexe wurden anhand der elektrochemischen, magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der neutralen, der einfach positiv geladenen und der einfach negativ geladenen Moleküle untersucht. Aus UV/Vis-spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen sowie Messungen der magnetischen Suszeptibilität lässt sich schließen, daß bei der Oxidation der Komplexe $[(\text{tpp})\text{M}(\text{pc})\text{M}(\text{tpp})]$ (tpp = Tetraphenylporphyrin-Dianion), die kein Ce^{III} enthalten ($\text{M} = \text{La}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}$), bevorzugt das Phthalocyanin-Dianion zum Radikal-Monoanion oxidiert wird^[5]. Dagegen wird in $[(\text{tpp})\text{Ce}(\text{pc})\text{Ce}(\text{tpp})]$, wie magnetische und Röntgen-photoelektronenspektroskopische Untersuchungen belegen, ein Ce^{III} -Zentrum zu Ce^{IV} oxidiert^[4b].

Wir haben nun die Tripeldeckerkomplexe $[(\text{tpp})\text{M}(\text{pc})\text{M}'(\text{tpp})]$ **1**(M, M'), die sowohl nichtoxidierbare ($\text{M} = \text{La}$, $\text{M}' = \text{Y}$) als auch ein oxidierbares Metallzentrum ($\text{M} = \text{Ce}$, $\text{M}' = \text{Gd}, \text{Lu}$ und Y) enthalten, und $[(\text{tpp})\text{Ce}(\text{pc})\text{Gd}(\text{oep})]$ **2**(Ce, Gd) (oep = Octaethylporphyrin-Dianion) hergestellt und charakterisiert. Dabei ist **2**(Ce, Gd) der erste röntgenographisch analysierte heteronucleare Tripeldeckerkomplex mit verschiedenen Liganden. Die Strukturformeln der Liganden und eine schematische Darstellung der Tripeldeckerkomplexe zeigt Schema 1. Die elektrochemischen Untersuchungen dieser Sandwichkomplexe ergaben zwei unterschiedliche lineare Korrelationen des ersten Oxida-

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dr. D. Chabach, Dr. A. De Cian, Prof. Dr. J. Fischer
Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale (UA 424)
Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 33 3 88415363

Prof. Dr. M. El Malouli-Bibout
Faculté des Sciences Aïn Chock, Université Hassan II
B.P. 5366 Maarif, Casablanca (Marokko)

[**] Jack Fajer, Gastprofessor vom Department of Applied Science des Brookhaven National Laboratory (USA), danken wir für wertvolle Diskussionen und hilfreiche Anmerkungen und Prof. Dr. Roger Guillard, Université de Bourgogne, für Octaethylporphyrin. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (UA 424) gefördert.