

zwei U^{VI} und vier U^{IV}), wenn man μ_3 -Oxo-Liganden annimmt. Bei μ_3 -Hydroxo-Liganden erwartet man eine mittlere Wertigkeit von 3.33 (formal vier U^{III} und zwei U^{IV}). In beiden Fällen scheinen die Valenzen allerdings vollständig delokalisiert zu sein, da alle Uranatome strukturell äquivalent sind. Aufgrund mehrerer Hinweise geben wir dem Vorliegen von μ_3 -Hydroxo-Liganden den Vorzug. Zunächst sind die thermischen Ellipsoide der μ_3 -Sauerstoffatome alle senkrecht zur Dreiecksfläche gedehnt, wie man es erwarten würde, wenn noch unberücksichtigte Elektronendichte aufgrund eines gebundenen Protons vorhanden wäre^[8]. Die analytischen Daten passen auch am besten zu einer Formulierung mit Hydroxogruppen, und die Gegenwart einer scharfen Bande bei 3581 cm^{-1} im IR-Spektrum läßt sich leicht der Streckschwingung einer O-H-Bindung zuordnen, die nicht an einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist. Schließlich haben wir auch eine Analyse der Bindungsordnungssummen (BVS-Analyse) durchgeführt, ein Verfahren, das bei der Zuordnung von Oxidationsstufen in Metallclustern breite Anwendung gefunden hat^[9]. Die BVS-Analyse liefert eine mittlere Wertigkeit von 3.33, und dieser Wert steht nur mit der Formulierung mit Hydroxo-Liganden im Einklang. Jedenfalls ist klar, daß das Vanadium(III) die Reduktionsäquivalente liefern muß, da der gut charakterisierte Vanadium(IV)-Komplex $\{[TpVO(C_6H_5O)_2PO_2]_2\}$ das einzige andere identifizierbare Produkt ist^[10]. Das magnetische Moment bei Raumtemperatur wurde gemessen, scheint aber geringer zu sein, als man es für jede der beiden Wertigkeitsformulierungen erwarten würde, was vielleicht auf eine durch Superaustausch vermittelte Spin-Spin-Kopplung hinweist^[11]. Die Interpretation magnetischer Daten bei Actinoiden ist jedoch sehr kompliziert, und für eine vollständige Analyse ist eine temperaturabhängige Untersuchung erforderlich.

Die Ergebnisse zeigen, daß vielkernige Actinoidkomplexe an sich keineswegs instabil sind, und wir erwarten, daß wegen ihrer möglichen Anwendungen rasch weitere synthetisiert werden. Die sich abzeichnende Chemie der Uranhydroxide und -alkoxide könnte zum Beispiel wichtige Modelle für die Komplexe liefern, die wahrscheinlich in wäßrigen Lösungen der Actinoide vorhanden sind und bei denen es sich um Spezies handeln könnten, die beim Transport dieser Elemente im Grundwasser beteiligt sind^[12]. Außerdem könnten derartige vielkernige Komplexe als Röntgenkontrastmittel und bei der Markierung von Proteinen Verwendung finden^[13].

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $[TpVCl_2(dmf)]$ (0.41 g, 1 mmol) und Uranylacetat (0.2 g, 0.5 mmol) in 30 mL Acetonitril wurde eine Lösung des Natriumsalzes von Diphenylphosphat (0.72 g, 3 mmol) in 1 mL Wasser gegeben. Nach ca. 15 h Rühren wurde der blaßgrüne Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und Acetonitril gewaschen; Ausbeute: 0.21 g (54%, bezogen auf Uran). C,H-Analyse (berechnete Werte in Klammern): C 38.06 (38.09), H 2.89 (2.83)%; IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3581 (w), 3071 (w), 1591 (m), 1491 (m), 1213 (s), 1095 (s), 951 (s), 780 (m), 683 (m), 533 (m), 510 (m). – Das magnetische Moment bei 298 K beträgt 2.3 BM mol^{-1} . UV/Vis (Dichlormethan): λ [nm] = 432, 468, 492, 510, 550, 636, 652, 670.

Eingegangen am 22. Dezember 1995 [Z 8683]

Stichworte: Mehrkernkomplexe · Phosphorverbindungen · Uranverbindungen

[1] Siehe zum Beispiel: a) D. M. P. Mingos, T. Sloe, L. Zhenyang, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 383; b) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709; c) *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**.

[2] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693.

[3] D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1452.

- [4] Einige Th-„Cluster“ sind bekannt, siehe beispielsweise: A. Simon, F. Böttcher, J. K. Cockcroft, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 101; T. P. Brown, A. Simon, F. Böttcher, F. Ueno, *ibid.* **1995**, 107, 647 bzw. **1995**, 34, 567.
- [5] Unsere Literaturrecherche ergab nur wenige vierkernige und keine größeren strukturell charakterisierten Urankomplexe. Siehe *Chem. Rev.* **1994**, 94, 895, sowie Lit. [11].
- [6] M. R. Bond, R. S. Czernuszewicz, B. Dave, Q. Yan, M. Mohan, R. Verastegue, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5857.
- [7] Kristallstrukturanalyse von 1: $C_{144}H_{128}O_{36}P_{12}U_6$, $M_r = 4554.2\text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 16.357(5)$, $b = 16.475(3)$, $c = 16.544(3)\text{ Å}$, $\alpha = 107.25(2)$, $\beta = 101.36(2)$, $\gamma = 108.06(2)^\circ$, $V = 3837.6(15)\text{ Å}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.967\text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen $0.5 \times 0.8 \times 0.25\text{ mm}^3$, Diffraktometer Siemens P4, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$), Messung bei 298 K im θ - 2θ -Scan, 11 168 gemessene Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$), davon 9598 unabhängig. $R_{\text{int}} = 0.0300$, 7409 beobachtet mit $F > 4\sigma(F_0)$, Strukturlösung mit Schweratommethode, $\sum w(F_o - F_c)^2$ minimiert mit $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$, 966 Parameter, $R = 0.0487$, $wR = 0.0587$. – Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-37“ beim Cambridge Crystallographic Data 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: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [8] Dies könnte natürlich auch die Folge einer einfachen Oxo/Hydroxo-Fehlordnung sein.
- [9] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244; siehe auch: a) V. Soghomonian, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1700, oder b) Q. Chen, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2663.
- [10] M. R. Bond, L. M. Mokry, T. Otieno, J. Thompson, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1894.
- [11] M. Bickel, B. Kanellakopoulos, *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 273.
- [12] W. G. Van der Sluis, A. P. Sattelberger, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1027.
- [13] E. A. Deutsch, K. F. Deutsch, D. L. Nosco, US-Pat.-Nr. 91-699848 910805, **1995**.

Porphyrinoide Makrocyclen auf Thiophen-Basis: Octaethyltetra-thiaporphyrin-Dikation

Emanuel Vogel*, Michael Pohl, Adalbert Herrmann, Torsten Wiß, Christoph König, Johann Lex, Maurice Gross* und Jean Paul Gisselbrecht

Professor Giorgio Modena zum 70. Geburtstag gewidmet

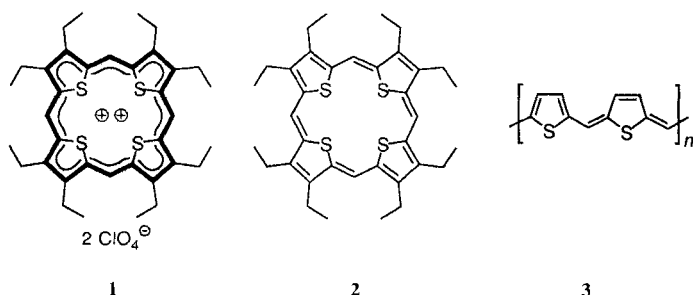
Die Bedeutung, die das Heteroaren Thiophen^[1] in den letzten Jahren als Baustein neuartiger Materialien (leitfähige Polymere^[2] mit potentiellen Anwendungen in der Mikroelektronik^[3], elektrolumineszente^[4] und andere funktionale Farbstoffe^[5] etc.) erlangt hat, macht die Entwicklung porphyrinoider Makrocyclen auf Thiophen-Basis zu einem reizvollen Unterfangen. Während Mono- und Dithiaporphyrine seit längerer Zeit bekannt sind^[6], gelang es erst kürzlich im hiesigen Arbeitskreis, das eigentliche Schwefelanalogon des Porphyrins, das Tetra-thiaporphyrin-Dikation mit Thiophen- statt Pyrroleinheiten (als Perchlorat), darzustellen^[7]. Dieses Dikation erweist sich jedoch als nur beschränkt chemisch ausbaufähig, da es relativ schwer zugänglich und zudem in gängigen organischen Solventen nahezu unlöslich ist. Angesichts des Modellcharakters, der

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Pohl, Dr. A. Herrmann, Dr. T. Wiß, C. König, Dr. J. Lex

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5102

Prof. Dr. M. Gross, Dr. J. P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

in der Porphyrin-^[8a], Tetraoxaporphyrin-^[8b, c] und Corrol-Reihe^[8d] den jeweiligen Octaethylderivaten zukommt, lag es nahe, sich dem Octaethyltetrathiaporphyrin-Dikation **1** (als Perchlorat) zuzuwenden.



Das Dikation **1** bietet die Chance, es durch Zweielektronen-Reduktion in das interessante [20]Annulen Octaethyltetrathiaphthalen **2**^[9], das als $4n\pi$ -Elektronensystem einen kleinen HOMO-LUMO-Abstand und fluktuierende π -Bindungen voraussehen läßt, überführen zu können. Verbindung **2** verdient nicht zuletzt deshalb Beachtung, weil sie in enger struktureller Beziehung zu den gegenwärtig eingehend untersuchten Poly(thienylenmethinen) **3**^[10] steht, für die Rechnungen eine kleine Energielücke zwischen Valenzband (HOMO) und Leitungsband (LUMO) erwarten lassen^[11]. Wir berichten nun über die Synthese von **1** (nebst unvorhergesehenen Erweiterungen), den spektroskopischen Nachweis von **2** und die Darstellung eines stabilen Tetrathiaphthalins.

Nach bewährtem Vorbild^[7] empfahl sich als Methode zur Synthese von **1** der Weg über das Octaethyltetrathiaporphyrinogen **5** (Schema 1; ausgewählte physikalische Daten dieser und

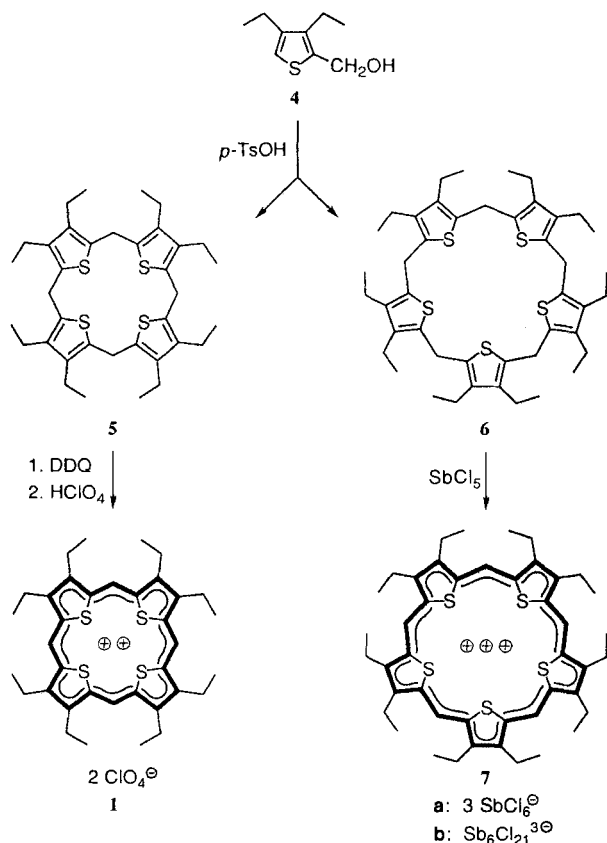
der weiteren neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). Um zu diesem Makrocyclus zu gelangen, kamen zwei Verfahren in Frage: zum einen der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel in dem neulich beschriebenen Octaethyltetraoxaporphyrinogen^[8b] im Sinne einer Jurjew-Reaktion^[12] und zum anderen die biomimetische, säurekatalysierte Cyclokondensation von 3,4-Diethyl-2-hydroxymethylthiophen **4**^[13].

Aus vermutlich sterischen Gründen ließ sich der bei der Tetraoxaporphyrinogen-Stammverbindung problemlos realisierbare Heteroatomaustausch^[7] bei ihrem Octaethylderivat bisher

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **1**, **4**, **5**, **6**, **10**, **13**, **14**, **15**. ¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75.5 MHz [a].

1 :	¹ H-NMR (CD ₃ NO ₂): δ = 12.53 (s, 4H, H- <i>meso</i>), 4.58 (q, 16H, H-2a,3a,7a,8a,12a,13a,17a,18a), 1.98 (t, 24H, H-2b,3b,7b,8b,12b,13b,17b,18b); ¹³ C-NMR (CD ₃ NO ₂): δ = 160.53, 160.40, 130.88, 24.35, 18.35; MS (FAB): m/z (%) 605 (80), 604 (100) [$M - 2ClO_4$] ⁺ , 603 (30), 589 (10); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2932, 2873, 1519, 1450, 1419, 1373, 1310, 1260, 1192, 1083, 929, 869, 728, 624, 527, 458 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂ , 1proz. CF ₃ CO ₂ H): λ_{max} (ϵ) = 266 nm (15000), 293 (14400), 452 (159000), 613 (11300), 667 (6700)
4 :	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 6.85 (t, 1H, H-5), 4.71 (s, 2H, H-2a), 2.59 (q, 2H, H-3a), 2.55 (q, 2H, H-4a), 2.14 (br.s, 1H, H-2b), 1.26 (t, 3H, H-4b), 1.12 (t, 3H, H-3b); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 144.04, 140.48, 137.01, 118.33, 57.99, 21.99, 19.87, 15.31, 13.78; MS (EI, 70 eV): m/z (%) 170 (100) [M] ⁺ , 153 (94), 141 (75), 137 (47); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3240, 3089, 2965, 2932, 2842, 2364, 2345, 1560, 1456, 1429, 1378, 1307, 1253, 1240, 1199, 1167, 1098, 1086, 1054, 1012, 996, 931, 870, 800, 748, 515, 464 cm ⁻¹ ; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) = 240 (7600), 275 nm (530)
5 :	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 3.99 (s, 8H, H-5,10,15,20), 2.46 (q, 16H, H-2a,3a,7a,8a,12a,13a,17a,18a), 1.06 (t, 24H, H-2b,3b,7b,8b,12b,13b,17b,18b); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 138.37, 135.71, 26.27, 20.27, 15.25; MS (EI, 70 eV): m/z (%) 608 (100) [M] ⁺ , 579 (68), 304 (28); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2928, 2869, 1467, 1450, 1370, 1312, 1289, 1223, 1132, 1052, 940, 801, 694 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} (ϵ) = 246 nm (28000)
6 :	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4.03 (s, 10H, H-5,10,15,20,25), 2.50 (q, 20H, H-2a,3a,7a,8a,12a,13a,17a,18a,22a,23a), 1.08 (t, 30H, H-2b,3b,7b,8b,12b,13b,17b,18b,22b,23b); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 138.37, 134.50, 26.36, 20.37, 14.67; MS (EI, 70 eV): m/z (%) 760 (100) [M] ⁺ , 731 (80), 380 (17), 351 (27); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960, 2929, 2870, 1462, 1423, 1373, 1300, 1229, 1145, 1054, 936, 791, 707 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} (ϵ) = 246 nm (37000)
10 :	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 6.61 (s, 2H, H-15,20), 4.13 (s, 4H, H-5,10), 2.58 (q, 8H, H-2a,3a,12a,13a), 2.48 (q, 4H, H-17a,18a), 2.45 (q, 4H, H-7a,8a), 1.17 (t, 6H, H-3b,12b), 1.13 (t, 6H, H-17b,18b), 1.12 (t, 6H, H-2b,13b), 1.05 (t, 6H, H-2b,8b); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 142.55, 141.66, 141.16, 140.81, 140.31, 137.25, 135.06, 134.48, 107.45, 26.34, 20.63, 20.54, 20.24, 19.59, 15.89, 15.34, 15.17, 14.67; MS (EI, 70 eV): m/z (%) 608 (40), 606 (100) [M] ⁺ , 604 (25), 579 (8), 303 (20); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2930, 2869, 1560, 1508, 1465, 1391, 1375, 1313, 1284, 1120, 1050, 928, 793, 707 cm ⁻¹ ; UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 248 nm (22900), 323 (17500), 445sh (11300), 469 (15900), 497 (14800), 506sh (13200)
13 :	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 5.98 (s, 2H, H-10,20), 5.84 (s, 1H, H-15), 2.63 (q, 4H, H-3a,7a), 2.41 (q, 4H, H-2a,8a), 2.26 (q, 4H, H-12a,18a), 2.23 (q, 4H, H-13a,17a), 1.22 (t, 6H, H-3b,7b), 1.13 (t, 6H, H-2b,8b), 1.04 (t, 6H, H-12b,18b), 1.01 (t, 6H, H-13b,17b); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ /CF ₂ Br ₂): δ = 151.71, 145.37, 145.26, 144.18, 143.40, 139.73, 118.19, 111.82, 108.30, 89.30, 21.07, 20.49, 20.41, 15.38, 15.23, 15.18; MS (FAB): m/z (%) 631 (30), 629 (100) [M] ⁺ , 614 (4), 314 (18); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2966, 2931, 2870, 2179, 1551, 1531, 1471, 1373, 1347, 1314, 1250, 1205, 1167, 1103, 1053, 988, 901, 857, 825, 786, 712 cm ⁻¹ ; UV/Vis-Spektrum (THF): λ_{max} (ϵ) = 305 nm sh (15000), 388 (47000), 622 (3900)
14 :	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 6.60 (br.s, 1H, COOH), 3.88 (s, 3H, OCH ₃), 2.96 (q, 4H, H-3a,4a), 1.16 (t, 6H, H-3b,4b); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 167.41, 162.32, 153.53, 152.24, 131.79, 129.67, 52.13, 20.99, 20.88, 14.93, 14.87; MS (EI, 70 eV): m/z (%) 242 (100) [M] ⁺ , 227 (90), 213 (13), 211 (76), 209 (84), 183 (25); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2978, 2876, 2630, 1723, 1687, 1659, 1535, 1471, 1427, 1402, 1373, 1320, 1283, 1260, 1232, 1186, 1159, 1091, 1054, 998, 963, 922, 874, 823, 772, 742, 524 cm ⁻¹ ; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} (ϵ) = 212 (11800), 284 nm (15900)
15 :	¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.08 (t, 1H, H-5), 3.83 (s, 3H, OCH ₃), 2.95 (q, 2H, H-3a), 2.55 (q, 2H, H-4a), 1.24 (t, 3H, H-4b), 1.13 (t, 3H, H-3b); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 163.02, 151.43, 145.05, 126.46, 125.35, 51.52, 21.76, 20.90, 14.40, 13.89; MS (EI, 70 eV): m/z (%) 198 (99) [M] ⁺ , 183 (100), 167 (81), 151 (33), 139 (25); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020, 2969, 2874, 1713, 1543, 1450, 1396, 1317, 1271, 1239, 1190, 1126, 1090, 1064, 1043, 967, 939, 918, 879, 833, 804, 782 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} (ϵ) = 259 (11300), 282 nm (6500)

[a] Außer von den empfindlichen Verbindungen **10** und **13** (korrekte Massenfeinbestimmungen) wurden von allen Verbindungen korrekte Elementaranalysen erhalten.



Schema 1. DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

nicht bewerkstelligen. Die alternative saure Kondensation von **4** verlief unter den üblichen biomimetischen Bedingungen ebenfalls enttäuschend, übertraf in ihrem Ergebnis jedoch die Erwartungen, wenn die Reaktion in Gegenwart von einem Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure in Nitromethan bei 100 °C durchgeführt wurde. Als Reaktionsprodukt entstand hierbei nämlich nicht nur das gesuchte **5** in relativ guter Ausbeute (30 %), sondern es fiel außerdem eine beachtliche Menge des Pentacyclokondensationsprodukts **6** (16 %) an. Bemerkenswerterweise wandeln sich die Cyclooligomere **5** und **6** unter ihren Bildungsbedingungen ineinander um, denn die isolierten Verbindungen liefern beim Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure (100 °C) Gleichgewichtsgemische, deren Zusammensetzung dem bei der Kondensation von **4** gefundenen Mengenverhältnis von **5** und **6** (ca. 2:1) annähernd entspricht. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird die reversible Umwandlung von **5** in **6** durch Protonierung eines Thiophenringes an einer der α -Positionen und nachfolgende Öffnung des Makrocyclus eingeleitet. Die relativ hohe Bildungstendenz von **5** und **6** dürfte, wie Untersuchungen von Franck et al.^[14] in der Porphyrinreihe nahelegen, hauptsächlich dem helicalen Effekt der 3,4-ständigen Ethylgruppen zuzuschreiben sein. Eine mögliche Erklärung dafür, weshalb bei **4** – anders als bei 3,4-Dialkyl-2-hydroxymethylpyrrolen – auch die Pentacyclokondensation zum Zuge kommt, bietet die bei Thiophen im Vergleich zu Pyrrol erhebliche Aufweitung des Winkels zwischen den exocyclischen Bindungen an den α -Positionen des Heterocyclus (von 131° auf 147°; entsprechender Wert für Furan: 126°)^[15].

Die Cyclokondensationsprodukte **5** und **6** wurden durch Chromatographie an Kieselgel getrennt, wobei sich das ternäre Gemisch Hexan/Toluol/Acetonitril (50:9:1) als Eluent bewährte; nach Kristallisation aus Ethanol erhielt man die beiden Verbindungen jeweils in farblosen Nadeln, die bei 196–198 °C (**5**) und 175–176 °C (**6**) schmolzen. Die ¹H-NMR-Spektren von **5** und **6** sind – dem Vorliegen von cyclischen Homologen entsprechend – in Habitus und Lage der Resonanzen nahezu identisch, so daß es der Massenspektren bedurfte, um die beiden Verbindungen strukturell eindeutig zuzuordnen.

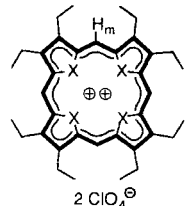
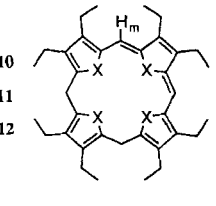
Die Oxidation des Octaethyltetrathiaporphyrinogens **5** zum Octaethyltetrathiaporphyrin-Dikation **1** (als Perchlorat) gelang nach dem bei der Synthese der Stammverbindung ausgearbeiteten Verfahren^[7], indem **5** in Eisessig sukzessive mit DDQ (3.3 Moläquiv., 2 h, 60 °C) und 70proz. Perchlorsäure (1:10 in HOAc; 5 Moläquiv., 0.5 h, 80 °C) behandelt wurde. Aus der Reaktionslösung schied sich beim Abkühlen eine tieffarbige, kristalline Verbindung ab, die aus Eisessig umkristallisiert wurde (blaue, metallisch glänzende Nadeln; Zers. oberhalb 230 °C). Laut ¹H-NMR-Spektrum liegt in dieser Verbindung **1** mit einem Gehalt von 1.5 Moläquivalenten Essigsäure vor, ein Befund, der durch Elementaranalyse untermauert wird; die Ausbeute an **1** als Perchlorat mit 1.5 CH₃COOH beträgt 70 %. Durch Ausheizen der Verbindung im Vakuum (60 °C, 0.01 mm) läßt sich die Essigsäure unter Zerfall der Kristalle in ein mikrokristallines Pulver entfernen^[16]. Die Ethylgruppen verleihen **1** Löslichkeit in organischen Säuren sowie in Dichlormethan, Acetonitril und Nitromethan. Alkohole scheiden als Solvens aus, da sie mit **1** rasch unter nucleophiler Addition an benachbarte *meso*-Positionen zu Tetrathia-5,10-dihydroisophlorinen^[17] reagieren.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** (in CD₃NO₂), das keine signifikante Temperaturabhängigkeit zeigt, entspricht der Erwartung für ein aromatisches, dikationisches Porphyrin, denn die *meso*-Protonen erscheinen als Singulett bei sehr niedriger Feldstärke (δ = 12.53). Bei nahezu gleichem Feld (δ = 12.46, allerdings nicht in CD₃NO₂, sondern in 68proz. DClO₄, CH₂Cl₂ int.)^[7] beobachtet man das Resonanzsignal der *meso*-Protonen

des unsubstituierten Tetrathiaporphyrin-Dikations. Daß sich im NMR-Spektrum von **1** die Auflösung verringert und zugleich leichte Resonanzverschiebungen auftreten, wenn man von Nitromethan zu dem weniger polaren Dichlormethan als Solvens übergeht (das Signal der *meso*-Protonen rückt hierbei um $\Delta\delta$ = 0.3 nach hohem Feld), deutet auf die Bildung von Aggregaten hin^[18].

Bei dem Vergleich der ¹H-NMR-Daten von **1** mit denen seines Sauerstoffanalogons **8** in Tabelle 2 fällt auf, daß das Resonanzsignal der *meso*-Protonen (*H_m*) bei noch niedrigerer Feld-

Tabelle 2. Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Dikationen **1**, **8**, **9** als Perchlorate (300 bzw. 75.5 MHz, CD₃NO₂) und der Dihydroisophlorine **10**, **11**, **12** (300 bzw. 75.5 MHz, CDCl₃).

		
X = S	1	10
X = O	8	11
X = NCH ₃	9	12

	1	8	9	10	11	12
δ^1H_m	12.53	11.85	10.39	6.61	5.35	5.28
$\delta^{13}C_m$	130.9	99.2	104.8	107.5	85.5	86.3
Lit.	[a]	[8b]	[7]	[a]	[8c]	[9b]

[a] Diese Arbeit.

stärke erscheint als das von **8**^[8b] ($\Delta\delta^1H_m$ = 0.68). Dieser Befund ist sicher nicht als Ausdruck eines ungewöhnlich starken diamagnetischen Ringstroms in **1** zu werten, sondern dürfte hauptsächlich einem Heteroatomeffekt des Schwefels zuzuschreiben sein. Wie man findet (Tabelle 2), ist nämlich auch beim Tetrathia-5,10-dihydroisophlorin **10**, in dem die cyclische Konjugation unterbrochen ist, eine Tieffeldverschiebung des *H_m*-Resonanzsignals relativ zu dem der analogen Sauerstoffverbindung **11** gegeben. Daß bei **1**, der Relation $\delta^{13}C_m(\mathbf{1}) > \delta^{13}C_m(\mathbf{8})$ nach zu schließen, die positiven Ladungen stärker als bei **8** an den *meso*-Kohlenstoffatomen lokalisiert sind, trägt sehr wahrscheinlich ebenfalls zu der ausgeprägten Entschirmung von *H_m* bei. Die leichte Wellung des Ringgerüsts von **1** (siehe unten) sollte auf den Ringstrom – und damit auf das *H_m*-Resonanzsignal – nur geringe Auswirkung haben, eingedenk der Tatsache, daß diese Resonanz selbst bei dem deutlich nichtplanaren Dikation **9** noch bei sehr niedrigem Feld auftritt^[7]. Das UV/Vis-Spektrum von **1** ist gegenüber dem der Stammverbindung^[7], bedingt durch die Alkylgruppen, bathochrom verschoben [$\Delta\lambda(\text{Soret}) \approx 25$ nm].

Nach einer Röntgenstrukturanalyse des Octaethyltetrathiaporphyrin-Dikations **1**^[19] ist dessen Ringgerüst als Folge des Raumbedarfs der Schwefelatome nicht mehr planar (Abb. 1). Das Dikation hat ebenso wie die unsubstituierte Verbindung im Kristall Zentrosymmetrie, unterscheidet sich von letzterer jedoch in der Konformation des Ringskeletts. Während bei der Stammverbindung zwei sich diagonal gegenüberliegende Thiophenringe aus der durch die vier *meso*-Kohlenstoffatome definierten Molekülebene in entgegengesetztem Sinn herausgedreht sind (Neigungswinkel jeweils 23°)^[7], nehmen in **1** die Thiophenringe bezogen auf diese Ebene eine *syn, syn, anti, anti*-Anordnung bei leicht verringerten Neigungswinkeln ($\approx 19^\circ$) ein. In beiden

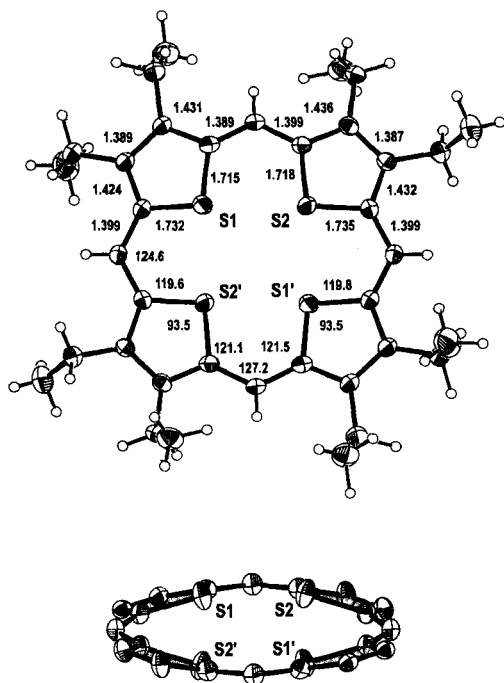


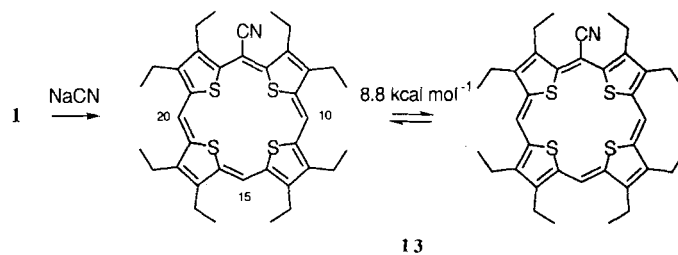
Abb. 1. Struktur von Octaethyltetrathiaporphyrin-Dikation **1** als Perchlorat im Kristall (oben: Aufsicht; unten: perspektivische Darstellung). Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit) und ausgewählte Bindungslängen [Å] sowie -winkel [°] (Standardabweichungen 0.009 Å bzw. 0.5°). Zur Verdeutlichung der Nicht-planarität von **1** wurden in der perspektivischen Darstellung die fünfgliedrigen Heterocyklen durch Schraffur gekennzeichnet und die Ethylgruppen sowie die Wasserstoffatome weggelassen.

Tetrathiaverbindungen unterschreitet der Abstand benachbarter Schwefelatome den doppelten van-der-Waals-Radius des Schwefels um fast 1 Å, so daß auf das Vorhandensein attraktiver S...S-Wechselwirkungen geschlossen werden kann. In Lösung hat man es bei **1** ohne Zweifel mit einem dynamischen Molekül zu tun, da anzunehmen ist, daß die fünfgliedrigen Heterocyklen sehr rasch ihre Positionen durch Inversion austauschen. In Einklang hiermit steht der negative Befund, daß im Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektrum (–100 °C) von **1** – anders als in dem der *N,N',N'',N'''*-Tetramethylverbindung **9**^[7] – keine Aufspaltung der Signale der diastereotopen CH₂-Protonen zu beobachten ist.

Eine elektrochemische Studie des Octaethyltetrathiaporphyrin-Dikations **1** diente vornehmlich dem Zweck, die Möglichkeit der Gewinnung von Octaethyltetrathiaisophlorin **2** durch Reduktion des Dikations zu sondieren. Die Untersuchung von **1** in Dichlormethan mit 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF₆) als Leitsalz an einer Platinelektrode^[20a] lieferte zwei definierte Halbstufenpotentiale bei + 0.37 V und + 0.07 V vs. Ag/AgCl, die, wie cyclovoltammetrische Messungen im gleichen Solvens bekräftigten^[20b], Einelektronen-Reduktionen zum Radikalkation bzw. zum Tetrathiaisophlorin **2** zuzuschreiben sind. Die Beobachtung, daß bei Vorschubgeschwindigkeiten < 1 Vs^{–1} die Amplitude der zweiten Reduktionsstufe gegenüber derjenigen der ersten abnahm und gleichzeitig eine neue Reduktionswelle geringerer Intensität bei – 0.32 V auftrat, deutet darauf hin, daß die Reduktionsprodukte – anders als beim Octaethyltetraoxaporphyrin-Dikation **8**^[8b] – im vorliegenden Fall unter den Meßbedingungen nicht stabil sind. Weitere Reduktionsschritte, die zum Radikalanion oder 22π-Dianion hätten führen können, wurden bis zum kathodischen Limit des Meßbereichs nicht festgestellt, so daß eine Gewinnung von **2** auf chemischem Wege möglich erschien.

Versuche, **1** mit Alkalimetallen und anderen konventionellen Reduktionsmitteln in **2** zu überführen, hatten kein eindeutiges Ergebnis. Einen Teilerfolg erbrachte der Einsatz von Samarium(II)-iodid^[21], das sich als Reagens empfahl, weil es neben seiner Löslichkeit in organischen Solventen ein geeignet erscheinendes Reduktionspotential ($\epsilon_0 = -1.5$ V)^[21c] hat. Setzte man **1** in Tetrahydrofuran unter Luftausschluß bei – 40 °C mit Samarium(II)-iodid um, so resultierte nach Filtration der Reaktionsmischung an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) bei – 78 °C ein extrem luftempfindliches, oberhalb – 20 °C stark zur Polymerisation neigendes, amorphes Produkt, in dem **2** als Hauptprodukt neben Oligomeren vorlag. Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, [D₈]THF, – 50 °C) von **2** weist in Einklang mit der Annahme, daß die Verbindung einer auf der NMR-Zeitskala raschen π-Bindungsverschiebung unterliegt, jeweils nur ein Singulett ($\delta = 5.26$) für die *meso*-Protonen, ein Quartett ($\delta = 2.05$) für die Methylenprotonen und ein Triplet ($\delta = 0.95$) für die Methylprotonen auf. Korrespondierend hierzu enthält das ¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, [D₈]THF, – 50 °C) fünf Signale bei $\delta = 145.5, 142.0, 108.1, 19.9$ und 15.1. Die Gegenwart eines paramagnetischen Ringstroms in **2**, der geometriebedingt gegenüber dem in Tetraoxaisophlorinen^[8b, 9a] abgeschwächt ist, gibt sich durch eine Hochfeldverschiebung des H_m-Signals relativ zu dem der Dihydroverbindung **10** ($\Delta\delta^1H_m = 1.35$; siehe Tabelle 1) zu erkennen. Eine eingehendere spektroskopische Untersuchung von **2** ließ die hohe Reaktivität der Verbindung nicht zu^[22].

Zu relativ stabilen Octaethyltetrathiaisophlorinen gelangt man interessanterweise bereits dann, wenn nur eines der *meso*-Wasserstoffatome in **2** durch einen elektronenziehenden Substituenten ersetzt wird. Illustratives Beispiel hierfür ist das 5-Cyano-octaethyltetrathiaisophlorin **13**, das, wie durch die Synthese von *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl-5-cyano-octaethylisophlorin^[9b] vorgezeichnet, bei der Umsetzung von **1** mit Natriumcyanid in wasserfreiem Ethanol bei – 20 °C entsteht (Schema 2). Das Nitril



Schema 2.

13 fällt nach Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Ether/THF 20:1, – 20 °C), gefolgt von langsamer Zugabe von *n*-Hexan zu dem im Vakuum konzentrierten Eluat als mikrokristallines blaues Pulver an (bei Luftzutritt im Dunkeln begrenzt haltbar); Zers. oberhalb 160 °C, Ausb. 45%.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **13** bei Raumtemperatur zeigt das bei rascher π-Bindungsverschiebung (auch hier entartet!) und Thiophenring-Inversion vorauszusehende relativ einfache – mit effektiver C_{2v}-Molekülsymmetrie vereinbare – Signalmuster. Die *meso*-Protonen ergeben zwei Singuletts bei $\delta = 5.98$ (H-10,20) und $\delta = 5.84$ (H-15), die bedingt durch die Präsenz des elektronegativen Substituenten, gegenüber dem Signal der *meso*-Protonen in **2** tieffeldverschoben sind ($\Delta\delta = 0.72$ bzw. 0.58). Es bedarf einer Senkung der Meßtemperatur auf – 110 °C, um die π-Bindungsverschiebung bei **13** soweit einzufrieren, daß das Singulett der *meso*-Protonen in 10- und 20-Posi-

tion in zwei Signale aufspaltet. Aus der Koaleszenztemperatur der beiden Signale von -83°C leitet sich für den dynamischen Prozeß in 13 eine freie Aktivierungsenthalpie ΔG_{190}^\ddagger von 8.8 kcal mol^{-1} ab. Dieser Energiewert erscheint plausibel im Vergleich mit den entsprechenden Werten für das stark von der Planarität abweichende N,N',N'',N''' -Tetramethyloctaethylisophlorin und das nahezu ebene Tetraoxaisophlorin ($\Delta G_{298}^\ddagger = 13.2\text{ kcal mol}^{-1}$ ^[9b] bzw. $\Delta G_{138}^\ddagger < 6\text{ kcal mol}^{-1}$ ^[9a]).

Das bei der Cyclocondensation von 4 in geringerer Menge gebildete Porphyrinogen-Homologe 6 – weit davon entfernt, ein unerwünschtes Nebenprodukt zu sein – erweckte sogleich unser Interesse, weil es im Idealfall zum Decaethylpentathiapentaphyrin-Trikation 7 mit potentiell aromatischem 22π -Elektronensystem^[23] oxidierbar sein sollte. Wie man anhand der Trika-tions-Resonanzstruktur mit den positiven Ladungen am Schwefel leicht erkennt, handelt es sich bei 7, der Beziehung zwischen Tetrathiaporphyrin-Dikation und Porphyrin entsprechend, um das Schwefelanalogon des von Gossauer et al. in Gestalt von Decaalkylderivaten synthetisierten Pentaphyrins^[24]. Letzteres ist in triprotonierter Form isoelektronisch mit 7.

Der erste Nachweis für die Bildung von 7 konnte bei der Umsetzung von 6 mit DDQ in Benzol und anschließender Aufnahme des hierbei angefallenen Niederschlags in $[\text{D}_2]$ -Schwefelsäure erbracht werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der auf diese Weise erhaltenen, intensiv kirschroten Lösung zeigt drei verbreiterte Signale bei $\delta = 14.66$ (5H, H-meso), $\delta = 5.69$ (20H, CH_2) und bei $\delta = 2.70$ (30H, CH_3), die mit der Struktur eines symmetrischen, aromatischen Trika-tions 7 vereinbar sind. Als besonders geeignetes Oxidans für 6 erwies sich schließlich Antimon(V)-chlorid. Behandelte man 6 mit dem Antimon-Reagens in Dichlormethan, so resultierte ein Gemisch von Trika-tions-Salzen, aus dem mechanisch geringe Mengen an Kristallen von 7a, dem erwarteten Tris-hexachloroantimonat, und 7b abgetrennt wurden. Gegenion von 7b ist das ungewöhnliche polymere Chloroantimonat(III) mit $[\text{Sb}_6\text{Cl}_{21}]^{3-}$ als repetierende Einheit^[25]. Wie Strukturuntersuchungen an 7a und 7b bereits zeigen, ist das Ringgerüst des Trika-tions 7 planar. Über 7a und 7b wird näher berichtet, sobald die Trennprobleme, die einer umfassenden Charakterisierung des Trika-tions noch entgegenstehen, gelöst sind.

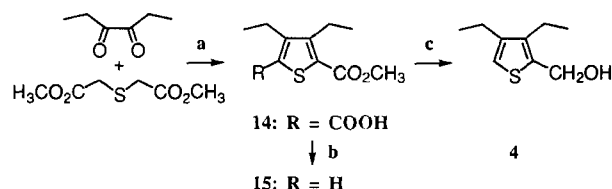
Eingegangen am 28. Juli 1995 [Z 8270]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Stichworte: Heterocyclen • Makrocyclen • Porphyrinoide • Thiophene

- [1] *Thiophene and its Derivatives, Part 1–4* (Hrsg.: S. Gronowitz), Wiley, New York, 1985–1991.
- [2] Übersicht zu Polythiophenen: J. Roncali, *Chem. Rev.* 1992, 92, 711; siehe auch S. Kozhushkov, T. Haumann, R. Boese, B. Knieriem, S. Scheib, P. Bäuerle, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 1995, 107, 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 781.
- [3] P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* 1995, 107, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 303; M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9832; M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll, T. M. Swager, *ibid.* 1995, 117, 9842; J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, *ibid.* 1993, 115, 1869; L. F. Lindoy, *Nature* 1993, 364, 17; G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* 1992, 4, 116; F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *ibid.* 1990, 2, 592.
- [4] P. Dyreklev, M. Berggren, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström, T. Hjertberg, *Adv. Mater.* 1995, 7, 43; R. E. Gill, G. G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hadzioannou, *ibid.* 1994, 6, 132; F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Bäuerle, E. Umbach, *ibid.* 1993, 5, 922.
- [5] S. Gilmour, S. R. Marder, J. W. Perry, L.-T. Cheng, *Adv. Mater.* 1994, 6, 494; F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.* 1993, 105, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 719.
- [6] A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, 1975, S. 729; Monothiaporphyrine: R. P. Pandian, T. K. Chandrashekar, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 3317; P. J. Chmielewski, L. Latos-

Grażyński, *ibid.* 1992, 31, 5231; L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, L. Sztrenberg, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 4043; L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4428; Dithiaporphyrine: R. L. Hill, M. Gouterman, A. Ulman, *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1450; A. Ulman, J. Manassen, F. Frolow, D. Rabinovich, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 7055.

- [7] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 557; E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1651.
- [8] a) J. L. Sessler, A. Mozzafari, M. R. Johnson, *Org. Synth.* 1992, 70, 68, zit. Lit.; b) E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1597; c) P. Walgenbach, Dissertation, Universität zu Köln, 1992; d) E. Vogel, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wiegardt, *Angew. Chem.* 1994, 106, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 731.
- [9] a) Tetraoxaisophlorine: E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 1993, 65, 143; R. Bachmann, F. Gerson, G. Gescheidt, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10855; b) N,N',N'',N''' -Tetramethyloctaethylisophlorin: M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1693. Das bislang hypothetische Isophlorin wurde erstmals von R. B. Woodward im Rahmen der Chlorophyll-Synthese diskutiert: R. B. Woodward, *Angew. Chem.* 1960, 72, 651.
- [10] W.-C. Chen, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* 1995, 28, 454; W.-C. Chen, S. A. Jenekhe, *ibid.* 1995, 28, 465; M. Hanack, U. Schmid, U. Röhrig, J.-M. Tossaint, C. Adant, J.-L. Brédas, *Chem. Ber.* 1993, 126, 1487; G. Hieber, M. Hanack, K. Wurst, J. Strähle, *ibid.* 1991, 124, 1597; A. O. Patil, F. Wudl, *Macromolecules* 1988, 21, 540; S. A. Jenekhe, *Nature* 1986, 322, 345.
- [11] J.-M. Tossaint, B. Thémans, J. M. André, J.-L. Brédas, *Synth. Met.* 1989, 28, C205; Y.-S. Lee, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 2609; M. Kertesz, Y. S. Lee, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 2690.
- [12] Y. Miyahara, T. Inazu, T. Yoshino, *Chem. Lett.* 1980, 397; J. K. Jurjew, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1936, 69, 440.
- [13] Das noch unbekannte 4 ist nach folgendem Reaktionsschema leicht erhältlich: a) $t\text{BuOK}$ in $t\text{BuOH}$, 1 h, 25°C ; b) Cu/Δ ca. 300°C (47%); c) LiAlH_4 in THF, 1 h, 25°C (90%); siehe hierzu die Darstellung der 14 entsprechenden 3,4-Dimethylverbindung: H. Wynberg, D. J. Zwanenburg, *J. Org. Chem.* 1964, 29, 1919:



- [14] B. Franck, A. Nonn, K. Fuchs, M. Gosmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1994, 503; G. Bringmann, B. Franck, *ibid.* 1982, 1272; siehe hierzu auch: L. F. Tietze, H. Geissler, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1038.
- [15] Berechnet aus den von C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Volume 4, Part 3* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon Press, Oxford 1984, S. 3, angegebenen relevanten Bindungswinkeln für Pyrrol, Thiophen und Furan.
- [16] Eine kristalline und zugleich säurefreie Form von 1 erhält man durch Kristallisation des essigsäurefreien Materials aus Trichlormethan/Dichlormethan (5:1): blaue Stäbchen der Zusammensetzung $1 \cdot 2\text{CHCl}_3$.
- [17] Das UV/VIS-Spektrum von 1 in wasserfreiem Methanol (λ_{max} [nm]: 251, 324, 439sh, 463, 492) ist nahezu identisch mit dem des strukturell gesicherten Octaethyl-5,10-dihydro-tetrathiaporphyrins 10. Verbindung 10 wurde durch Umsetzung von 1 mit NaBH_4 oder LiAlH_4 in Tetrahydrofuran gewonnen: mikrokristalline, gelbe Nadeln aus Ethanol, Zers. oberhalb 150°C , Ausb. 90%; spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.
- [18] Über die Bildung von Aggregaten zwischen 1 und π -Donoren: A. Mahammed, M. Rabinovitz, I. Willner, E. Vogel, M. Pohl, *J. Phys. Org. Chem.* 1995, 8, 647; A. Mahammed, M. Rabinovitz, R. E. Hoffman, I. Willner, E. Vogel, M. Pohl, *ibid.* 1995, 8, 659.
- [19] Kristallstrukturdaten von $1 \cdot 2\text{CHCl}_3$: $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{S}_4\text{Cl}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{CHCl}_3$, $M = 1042.59$, Kristalle aus $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, Zers. oberhalb 230°C ; Kristallabmessungen $0.4 \times 0.35 \times 0.35\text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.062(2)$, $b = 21.218(6)$, $c = 13.759(4)\text{ Å}$, $\beta = 102.89(2)^\circ$, $V = 2294.3\text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.509\text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 1076$; $\mu_{\text{Mo}} = 7.22\text{ cm}^{-1}$; $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; 5331 gemessene Reflexe; 4989 unabhängige Reflexe; 3730 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $R1 = 0.0698$, $wR2 = 0.1995$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069\text{ Å}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Struktur-

- bestimmung MolEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet auf Computern des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-41“ 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: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [20] a) Dichlormethan wurde über CaH_2 getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Als Leitsalz wurde TBAPF₆ (Fluka – Electrochemical Grade) verwendet. Als Elektrode diente eine rotierende Platinscheibe. Die logarithmische Analyse der Wellen ergab für jeden Reduktionsschritt eine Steigung von 0.058 Vlg⁻¹. Unter den vorliegenden Bedingungen wurde Ferrocen (interner Standard) bei 0.375 V vs. Ag/AgCl oxidiert. b) Die Messungen erfolgten an einer Platinelektrode mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0.01 und 20 Vs⁻¹. Die Potentiale wurden gegen eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode gemessen.
- [21] a) G. A. Molander, *Org. React.* **1994**, *46*, 211; b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29; c) H. B. Kagan, M. Sasaki, J. Collin, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1725.
- [22] Die Verbindung **2** polymerisiert in konzentrierter Lösung oberhalb – 20 °C spontan. Laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bilden sich hierbei durch intermolekulare Cycloaddition der chinoiden Thiopheneinheiten phanartige Strukturen.
- [23] Ein neutrales 22 π -Thiaphorphyrinoid wurde kürzlich von M. P. Cava et al. beschrieben: Z. Hu, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3493; Z. Hu, J. L. Atwood, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8071.
- [24] R. Charrière, T. A. Jenny, H. Rexhausen, A. Gossauer, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1561; A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4690; H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275.
- [25] Die NMR-Spektren der beiden Antimonate in CD₃NO₂ sind identisch und weisen nunmehr scharfe Signale auf. Spektroskopische Daten von **7**: ¹H-NMR (300 MHz, CD₃NO₂): δ = 14.74 (s, 5H, H-*meso*), 5.73 (q, 20H, CH₂), 2.60 (t, 30H, CH₃); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD₃NO₂): δ = 167.59, 153.15, 130.58, 26.18, 19.52.

Alkylierung von 1-Naphthol mit Alkoholen an einem Eisenoxidkatalysator**

Hanna Grabowska, Włodzimierz Miśta, Ludwik Syper, Józef Wrzyszczyk* und Mirosław Zawadzki

Die beiden Naphtholisomere 1-Naphthol und 2-Naphthol sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von Azofarbstoffen, Pigmenten, Insektiziden und Arzneimitteln. Die selektive Alkylierung dieser Verbindungen ist eine wichtige Reaktion in der industriellen Organischen Chemie, und es wird immer stärker nach saubereren, umweltfreundlichen Verfahren verlangt. Die heterogene Katalyse bietet Möglichkeiten, diese und weitere präparative Probleme zu lösen.

Brinner et al. und Plüss^[1] alkylierten Naphthole mit Methanol in Gegenwart von Al₂O₃ und erhielten Öle, in denen methylierte Naphthaline nachgewiesen werden können. Werden höhere Alkohole eingesetzt, bilden sich alkylierte Naphthole. Klemm et al.^[2] untersuchten die Alkylierung der Naphthole mit Methanol in Gegenwart von unterschiedlich acidem Al₂O₃ und beobachtete in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur die Bildung von vier Produkttypen: Naphthylether (O-Alkylierung),

methylierte Naphthole, methylierte Oxodihydronaphthalene und methylierte Naphthaline. Es lagen jedoch komplexe Produktgemische vor, die nicht aufgetrennt oder weiterverwendet werden konnten.

In den siebziger Jahren wurde Phenol zu *o*-Kresol und 2,6-Dimethylphenol mit Katalysatoren, die hauptsächlich aus Fe₂O₃ oder Cr₂O₃ bestanden^[3–5], methyliert. Eine Reihe anderer Katalysatorformulierungen, die auf diesen grundlegenden Systemen beruhen, wurde ebenfalls untersucht^[6, 7]. Inoue und Enomoto^[8] gelang die Alkylierung von 1-Naphthol mit Methanol zu 2-Methyl-1-naphthol in einem Autoklaven bei etwa 100 bar in der flüssigen Phase an einem Fe₂O₃-Katalysator in 57 % Ausbeute und 100 % Selektivität.

Wir konnten zeigen, daß die Alkylierung von 1-Naphthol mit Methanol in einem Strömungsreaktor an einem Oxidkatalysator, der vor allem Eisen, aber auch Zusätze von Chrom, Silicium und Kalium enthält, in über 90 % Ausbeute 2-Methyl-1-naphthol liefert, das leicht aus der Produktmischung abgetrennt werden kann^[9].

In Gegenwart dieses Eisenkatalysators bilden sich auch nach einer Versuchsdauer von 500 h keine Harze oder teerähnlichen Schichten, die sich auf dem Katalysator ablagern könnten. Werden die Experimente unterbrochen, der Reaktor gekühlt und das System neu gestartet, so stellt sich nach etwa einer Stunde ein stationäres Gleichgewicht ein, und man erhält die gleichen Ergebnisse wie zuvor. Der Katalysator kann wiederholt ohne Verlust seiner Aktivität regeneriert werden, indem man Luft durch das auf 743 K erwärmte Katalysatorbett hindurchleitet. Leitet man Alkoholdämpfe oder eine Alkohollösung von 1-Naphthol durch das Katalysatorbett, wird ab einer Temperatur von 473 K die Hauptkomponente des Katalysators, α -Fe₂O₃, reduziert. Während der Reduktion wandelt sich α -Fe₂O₃ in Magnetit um. Bei der oxidativen Regenerierung wird Magnetit partiell zu Hämatit oxidiert. Wegen der hohen Ausbeute pro Durchgang und einer Katalysatorbelastung (Liquid Hourly Space Velocity, LHSV) von 1.5–3.0 LL⁻¹ h⁻¹ erhält man pro Stunde mit 1 L Katalysator etwa 250–500 g Produkte, was eine Anwendung der Reaktion im industriellen Maßstab ermöglicht.

Die Alkylierung von 1-Naphthol setzt bei 520 K ein und wird bei Temperaturerhöhung kontinuierlich schneller. Bis 570 K steigt die Ausbeute an gebildeten 2-Alkyl-1-naphtholen auf über 50 % an bei nahezu 100 % Selektivität. Bei höheren Temperaturen bilden sich zusätzlich 4-Alkyl- und 2,4-Dialkyl-1-naphthole, allerdings in geringen Ausbeuten. Die Reaktionsprodukte, die bei höheren Temperaturen (640–660 K) erhalten werden, enthalten in Spuren Verbindungen mit kürzeren Alkylketten als der für die Alkylierung eingesetzte Alkohol.

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Produktausbeute sowie die Selektivität der Bildung des Hauptproduktes bei der Alkylierung von 1-Naphthol mit Ethanol.

2-Ethyl-1-naphthol **1a** wird in über 95 % Ausbeute und einer Selektivität von 95–96 % gebildet. Zusätzlich enthält die Reaktionsmischung 4-Ethyl-1-naphthol **2a** (bis zu 4 %), Spuren von 2-Methyl-1-naphthol (unter 1 %) und 2,4-Diethyl-1-naphthol **3a** in den in der Abbildung gezeigten Mengen. Interessanterweise tritt bei allen untersuchten Temperaturen in Gegenwart des Katalysators nur C-Alkylierung und keine O-Alkylierung, die zur Bildung von Ethern führen würde, auf.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Alkylierung von 1-Naphthol mit Ethylalkohol bei mehreren Beladungen und bei zwei Mischungen der Reaktanten in unterschiedlichen Molverhältnissen. Die Ausbeute an **1a** und die Selektivität der Bildung wurden durch Veränderungen in der Beladung und der Zusammensetzung der Produkte nicht signifikant beeinflusst. Bei einem Molverhältnis von 1-Naphthol zu Ethanol von 1:5 wurde statt

[*] Prof. Dr. J. Wrzyszczyk, H. Grabowska, Dr. W. Miśta, Dr. M. Zawadzki W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences P.O. Box 937, PL-50-590 Wrocław 2 (Polen) Telefax: Int. + 71/441029 E-mail: wrzyszczyk@highscreen.int.pan.wroc.pl

Dr. L. Syper Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology Technical University of Wrocław (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde vom Polish State Committee for Scientific Research, Grant Nr. 7S203 032 06, gefördert.