

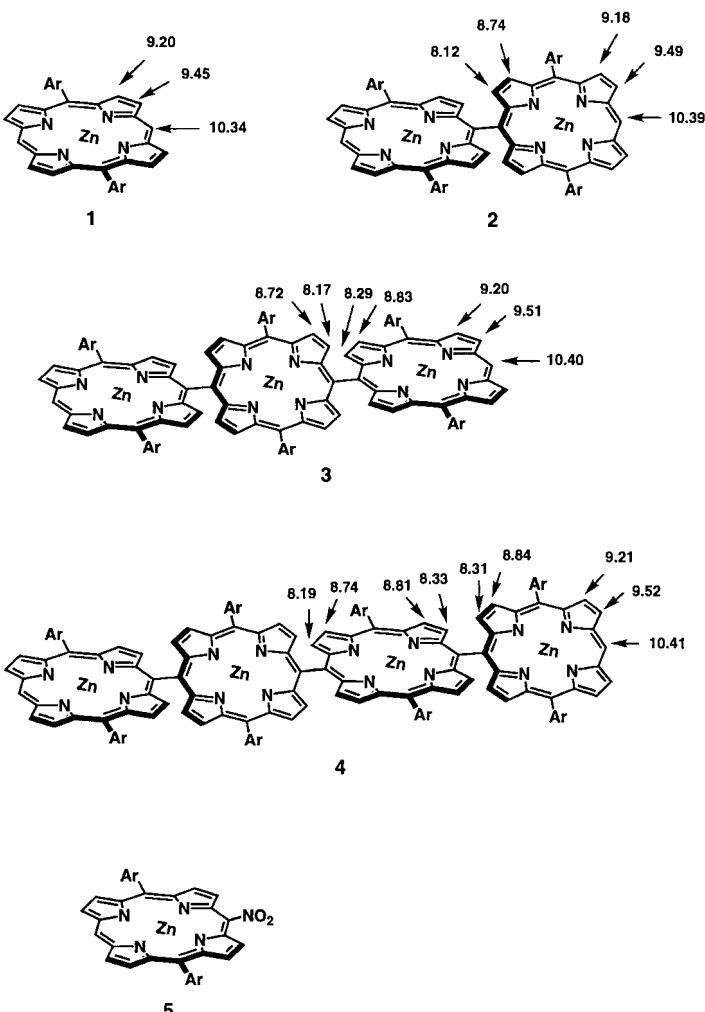
- [11] a) Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature* **1990**, *347*, 658; b) A. Doron, E. Katz, M. Portnoy, I. Willner, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1535.
 [12] S. Marx-Tibbon, I. Ben-Dov, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4717.
 [13] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.
 [14] Photoisomerisierung von (*E*)-**2** und (*E*)-**3** zu (*Z*)-**2** bzw. (*Z*)-**3** bis $\lambda = 355$ nm, ergibt photostationäre Zusammensetzungen, die 95 bzw. 91 % von (*Z*)-**2** und (*Z*)-**3** entsprechen (^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt).
 [15] a) D. A. Buttry in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 17 (Hrsg.: A. J. Bard) Dekker, New York, **1991**, S. 1; b) R. Schumacher, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 329.

*meso-meso-verknüpfte Porphyrine***

Atsuhiro Osuka* und Hitoshi Shimidzu

Aggregate aus mehreren Porphyrinen sind von zentraler Bedeutung als Reaktionszentren der Photosynthese und als lichtabsorbierende Antennenkomplexe. Deshalb wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Synthese kovalent verknüpfter Porphyrine gerichtet, die als effiziente biomimetische Modelle dienen. Systematische Untersuchungen mit diesen Modellen werden darüber hinaus zur Entwicklung neuartiger lichtaktiver Materialien und molekularer Schalter beitragen.^[1–6] So wurde bereits eine große Zahl an Brücken, die die Porphyrin-Chromophore verknüpfen, auf ihre Fähigkeit hin untersucht, den Elektronen- und Photonentransfer zu erleichtern oder die spektroskopischen Eigenschaften der Porphyrine zu verändern, und auch nicht über Brücken, sondern direkt verknüpfte Oligoporphyrine scheinen faszinierende, außergewöhnliche Verbindungen für die Untersuchung der Auswirkungen neuartiger Porphyrinverknüpfungen zu sein.

Wir berichten hier über die neuartige, sehr einfache oxidative Kupplung von Zink(II)-5,15-di(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin **1** ($\text{Ar} = 3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$) zum Bisporphyrin **2** und zum Trisporphyrin **3** als ersten Beispiele für *meso-meso-verknüpfte* Oligoporphyrine. Aus **1** in Chloroform und AgPF_6 (0.5 Äquiv.) in Acetonitril wurden nach 5 h Rühren bei 53 % Umsatz **2** (27 %, NMR), **3** (4 %) und **4** (Spuren) erhalten. Die Trennung der Produkte gelang säulenchromatographisch an Kieselgel nicht, wohl aber durch Gelpermeationschromatographie,^[7] wobei die Produkte mit abnehmenden Molekülmassen eluiert wurden: höhere Oligomere **4** > **3** > **2** > **1**. Die Ausbeuten an isolierten Produkten betrugen 25 % für **2** und 4 % für **3** (bezogen auf **1**). Aus **2** wurde mit AgPF_6 (0.5 Äquiv.) unter gleichen Bedingungen das Tetrakisporphyrin **4** in 25 % Ausbeute erhalten. Die Regioselektivität der Kupplung war sehr hoch.^[8] Die Verbindungen **2**–**4** wurden ^1H -NMR-spektroskopisch (500 MHz) und FAB-massenspektrometrisch vollständig charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren deuteten auf jeweils ein *meso*-Proton sowie zwei, vier, sechs bzw. acht β -Protonen hin (Schema 1). Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** sind die beiden Signale der inneren β -Protonen verglichen mit denen der entsprechenden Protonen von **1** um $\Delta\delta = 1.33$ bzw. 0.46 hochfeldverschoben, was



Schema 1. Strukturen der Verbindungen **1**–**5** mit Angabe der Lage der NMR-Signale der *meso*- und der β -Protonen (CDCl_3). $\text{Ar} = 3,5\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

auf den Ringstromeffekt des jeweils anderen Porphyrinrings zurückzuführen ist. Die äußeren β -Protonen weisen annähernd die gleichen chemischen Verschiebungen auf. Ähnliche Ergebnisse wurden mit **3** und **4** erhalten. Anhand dieser Befunde ist von einer nahezu senkrechten Anordnung der direkt benachbarten Porphyrinringe auszugehen. Mit AgClO_4 und AgBF_4 wurden ähnliche Kupplungsergebnisse erzielt, mit AgNO_2 entsteht dagegen die *meso*-Nitroverbindung **5** in annähernd quantitativer Ausbeute. Die Kupplung wurde durch Zugabe von I_2 beschleunigt, so daß die Reaktion nach 5 bis 10 min beendet war.^[9] In der durch I_2 beschleunigten Reaktion führten äquimolare oder größere Mengen an Ag^+ -Salz und I_2 unter ansonsten identischen Bedingungen zu niedrigeren Ausbeuten an **2** und **3**.^[10] Wahrscheinlich wird zunächst das Radikalkation **1**⁺ gebildet, das dann durch nucleophilen Angriff eines Neutralmoleküls **1** zum Bisporphyrin **2** reagiert, wie dies auch für verwandte *meso*-Substitutionen an Porphyrinen angenommen wird.^[11] Ganz ähnlich wird bei der Reaktion mit AgNO_2 das zunächst gebildete Radikalkation **1**⁺ durch das Nitrit-Ion abgefangen und zur Nitroverbindung **5** umgesetzt. Mit einem starken Oxidationsmittel (I_2/Ag^+ -Salz) im Überschuß reagiert **1** ebenfalls zum großen Teil zu **1**⁺, so daß die Bildung des Bisporphyrins **2** verhindert wird. Die gleichzeitige Bildung von **2** und **3** ist auf die sehr ähnlichen Oxidationspotentiale von **1** und **2** zurückzuführen.^[12, 13] Gestützt wird dieser Reaktionsmechanismus durch die Bildung

[*] Prof. A. Osuka, H. Shimidzu
Department of Chemistry, Graduate of Science, Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606-01 (Japan)
Telefax: Int. + 075/753-3970
E-mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aids for Scientific Research Nr. 07228232 („Photoreaction Dynamics“) und Nr. 07454249) sowie von der Ogasawara Foundation for the Promotion of Science and Engineering gefördert.

von **2** (8%) und **3** (2%) bei der Reaktion von **1** in Chloroform mit Tris(4-bromphenyl)ammonium-hexachloroantimonat, einem typischen Ein-Elektronen-Oxidationsmittel.

Die Ein-Elektronen-Oxidation von Metalloporphyrinen ist intensiv untersucht worden, besonders wegen ihrer bedeutenden Rolle bei Elektronentransfer- und Oxidationsprozessen in biologischen Systemen.^[14] Interessanterweise bilden Kationen wie $[\text{Mg}(\text{oep})]^+$ und $[\text{Zn}(\text{oep})]^+$ ($\text{oep} = 2,3,7,8,12,13,17,18\text{-Octaethylporphyrin-Dianion}$), die durch Ein-Elektronen-Oxidation erhalten wurden, bei tiefer Temperatur Dimere.^[15] Später wurde die Struktur eines Produktes, $[\{\text{Zn}^{\text{II}}(\text{oep})^+\}_2]$, durch Kristallstrukturanalyse allerdings als nichtkovalent gebundenes, planparallel gestapeltes Dimer identifiziert.^[16] Nur wenige Beispiele wie etwa die Bildung von Bistetrapyrrolen (von 5,15-Dioxoporphodimethen sowie von Oxophlorin (5-Hydroxyporphyrin)) mit einer ähnlichen, direkten *meso-meso*-Verknüpfung durch Oxidation von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{oep})]$ mit $\text{Ti}(\text{OTf})_3$ ^[17] oder durch Ein-Elektronen-Oxidation von *meso*-hydroxysubstituiertem $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{oep})]$ sind bekannt.^[18] Allerdings sind die Verbindungen **2–4** die ersten Beispiele für *meso-meso*-verknüpfte Porphyrin-Chromophore.

Die *meso*-Positionen sind bei Porphyrinen die reaktivsten Zentren für den Angriff elektrophiler und auch nucleophiler Reagentien.^[19] Diese Positionen sind allerdings in tpp- und oep-Derivaten (tpp = Tetraphenylporphyrin-Dianion) durch die *ipso*-Phenylgruppe geschützt bzw. durch die sterisch anspruchsvollen β -Ethylsubstituenten abgeschirmt. In dieser Hinsicht sind 5,15-Diarylporphyrine wegen der fehlenden β -Substituenten ausgezeichnete Substrate für die Untersuchung der wesentlich höheren Reaktivität der *meso*-Positionen, besonders gegenüber sterisch anspruchsvollen Reagentien.^[20] Wahrscheinlich verhindert die sterische Hinderung in der Umgebung der *meso-meso*-Brücke bei den bislang untersuchten Bistetrapyrrolen^[17, 18] die Bildung von *meso-meso*-verknüpften Porphyrinen, bei denen die Planarität des Porphyrins die sterische Hinderung vergrößern würde, weshalb **1** auch in dieser Hinsicht ein gutes Substrat für die Kupplung ist.

Die direkte *meso-meso*-Verknüpfung in **2–4** führt zu einer großen Excitonenaufspaltung der Soret-Bande (S_2 -Zustand), während die Veränderungen im Bereich der Q-Bande (S_1 -Zustand) nur gering sind (Abb. 1). Trägt man die Energie der Excitonenaufspaltung der Soret-Bande, ΔE , gegen $2 \cos[\pi/(N+1)]$ auf,^[21] so erhält man eine lineare Abhängigkeit mit der Steigung $E_0 = 2100 \text{ cm}^{-1}$. Obwohl dieser Wert, der mit der Energie der Excitonenkopplung zwischen den benachbarten Porphyrinringen korrespondiert, deutlich größer ist als der für 1,4-phenylen-verbrückte lineare Porphyrine (ca. 800 cm^{-1}),^[22] scheint er an-

gesichts der direkten Verknüpfung der Porphyrin- π -Elektronensysteme immer noch sehr klein. Im Fluoreszenzemissionsspektrum von **1** treten zwei Banden bei 584 und 634 nm auf, die charakteristisch für ein Zinkporphyrinmonomer sind. Die Verbindungen **2–4** geben jeweils nur eine leicht verbreiterte Emissionsbande bei 613, 626 bzw. 633 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeuten von **1–4** in THF betragen 0.036, 0.025, 0.036 bzw. 0.033 (bezogen auf 0.03 für $\text{Zn}(\text{tpp})$).^[23] Das Symmetrieverhalten von **2** erinnert an das von 9,9'-Bianthryl, das eine lösungsmittelinduzierte Asymmetrisierung eingeht, wodurch die Besetzung der Charge-Transfer-Zustände erhöht wird.^[24] Auch in polaren Lösungsmitteln wie DMF und Acetonitril wurde allerdings für die Porphyrine **2–4** keine signifikante Erniedrigung der Fluoreszenzquantenausbeute festgestellt. Wir interpretieren diese nur geringen elektronischen Wechselwirkungen im Grund- und S_1 -Zustand als Beweis dafür, daß die Porphyrinringe in **2–4** annähernd orthogonal zueinander sind, was gut mit den Ergebnissen der $^1\text{H-NMR}$ -Analysen übereinstimmt.

Die Ag^{+} -induzierte oxidative Kupplung von Zink(II)-5,15-diarylporphyrinen bietet einen leichten Zugang zu einer Klasse von *meso-meso*-verknüpften Porphyrinen, die neue Möglichkeiten zum Studium der elektronischen Eigenschaften sowie der langreichweiten intramolekularen Elektronen- und Energietransferprozesse dieser Oligoporphyrine mit direkter Verknüpfung der Porphyrineinheiten bietet.

Experimentelles

Zu **1** (60 mg, 80 mmol) in 40 mL CHCl_3 wurde eine Lösung von AgPF_6 (10.3 mg, 40 mmol) in Acetonitril gegeben. Die Mischung wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und dann mit CHCl_3 extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde eine gesättigte $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Lösung in Methanol (1 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Mischung mit CHCl_3 extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Durch präparative Gelpermeationschromatographie (BioRad Bio-Beads SX-1, gepackt in Benzol in einer 4.8 × 60-cm-Säule, Durchflußgeschwindigkeit 4 mL min⁻¹) wurden mit Benzol vier Hauptfraktionen in folgender Reihe eluiert: höhere Oligomere + **4** > **3** > **2** > **1**. Die Verbindungen **2** und **3** konnten nur durch aufwendige wiederholte chromatographische Reinigung in reiner Form isoliert werden. Die Fraktionen konnten UV-spektroskopisch leicht identifiziert werden. Die Verbindungen **3** (2.4 mg, 4%) und **2** (15 mg, 25%) wurden in reiner Form aus der zweiten bzw. dritten Fraktion und **1** (20 mg, 33%) aus der vierten Fraktion isoliert. Das Tetraporphyrin **4** wurde in 23% Ausbeute ausgehend von **2** (45 mg, 30 mmol) in 60 mL CHCl_3 analog erhalten.

1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (s, 36 H, $t\text{Bu}-\text{H}$), 7.84 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, Ar-4-H), 8.15 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4 H, Ar-2,6-H), 9.20 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 9.45 (d, 4 H, $J = 4.9 \text{ Hz}$, β -H), 10.34 (s, 2 H, *meso*-H); FAB-MS: m/z : 748.3 (ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{Zn}$: 748.5); UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 413$ (550 000), 543 (20 000), 580 nm (4170).

2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 72 H, $t\text{Bu}-\text{H}$), 7.71 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4 H, Ar-4-H), 8.11 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 8 H, Ar-2,6-H), 8.12 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.74 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 9.18 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 9.49 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 10.39 (s, 2 H, *meso*-H); FAB-MS: m/z : 1498.6 (ber. für $\text{C}_{96}\text{H}_{162}\text{N}_4\text{Zn}_2$: 1498.7); UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 416$ (234 000), 451 (229 000), 559 (50 100), 594 nm (5890).

3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (s, 36 H, $t\text{Bu}-\text{H}$), 1.49 (s, 72 H, $t\text{Bu}-\text{H}$), 7.57 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, Ar-4-H), 7.75 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4 H, Ar-4-H), 8.07 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4 H, Ar-2,6-H), 8.15 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 8 H, Ar-2,6-H), 8.17 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.29 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.72 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.83 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 9.20 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 9.51 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 10.40 (s, 2 H, *meso*-H); FAB-MS: m/z : 2245.1 (ber. für $\text{C}_{144}\text{H}_{152}\text{N}_{12}\text{Zn}_3$: 2247.0); UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 413$ (355 000), 475 (309 000), 570 (91 200), 611 nm (12300).

4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (s, 72 H, $t\text{Bu}-\text{H}$), 1.50 (s, 72 H, $t\text{Bu}-\text{H}$), 7.61 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4 H, Ar-4-H), 7.75 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 4 H, Ar-4-H), 8.11 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 8 H, Ar-2,6-H), 8.16 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 8 H, Ar-2,6-H), 8.19 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.31 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.33 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.74 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.81 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 8.84 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 9.21 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 9.52 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 4 H, β -H), 10.41 (s, 2 H, *meso*-H); FAB-MS: m/z : 2996.1 (ber. für $\text{C}_{192}\text{H}_{202}\text{N}_{14}\text{Zn}_4$: 2995.3); UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 413$ (479 000), 486 (447 000), 575 (151 000), 616 nm (20 000).

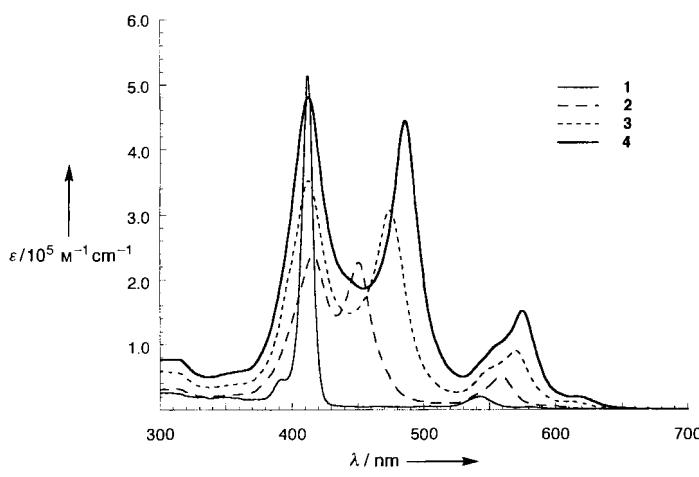


Abb. 1. Absorptionsspektren von **1–4** in THF ($c = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

eingegangen am 12. Juli 1996 [Z9329]

Stichworte: C-C-Verknüpfungen · Porphyrinoide

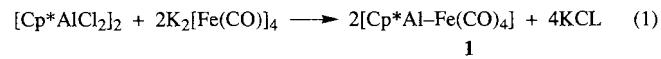
- [1] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435.
[2] J. P. Collman, F. C. Anson, C. E. Barnes, S. C. Bencosme, T. Geier, E. R. Evitt, R. P. Kreh, K. Meier, R. B. Pettman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2694; C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 164; H. Meier, Y. Kobuke, S. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 923; J. L. Sessler, J. Hugdall, M. R. Martin, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2838; D. Heiler, G. McLendon, P. Rogalskyj, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 604; A. Osuka, K. Maruyama, *ibid.* **1988**, *110*, 4454; A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J. P. Savage, *ibid.* **1991**, *113*, 8657; H. A. Staab, T. Carell, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1466; M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569; H. Segawa, K. Kunimoto, K. Susumu, M. Taniguchi, T. Shimidzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1193.
[3] a) V. S.-Y. Lin, M. Therien, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 645; b) V. S.-Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. Therien, *Science* **1994**, *264*, 1105.
[4] D. P. Arnold, G. A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12197; H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 655.
[5] S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7519; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *ibid.* **1994**, *116*, 9759.
[6] a) H. Higuchi, K. Shimidzu, J. Ojima, K. Sugiura, Y. Sakata, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5359; b) M. O. Senge, K. R. Gerzhevsk, M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 750; F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8090.
[7] R. W. Wagner, T. E. Johnson, F. Li, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5266.
[8] Gemäß den 500-MHz-¹H-NMR-Spektren der Reaktionsgemische lagen keine an anderen Positionen gekoppelte Produkte vor (< 1%).
[9] Wurde 1 mit I₂ versetzt, trat auch nach 72 h keine Reaktion ein. Mit I₂/Ag⁺-Salz wird dagegen ein Elektron von 1 abstrahiert: A. G. Padilla, S.-M. Wu, H. J. Shine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 236; J. E. Baldwin, M. J. Crossley, J. DeBernardis, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 685.
[10] Nach Umsetzung von 1 mit je 1 Äquiv. I₂ und AgPF₆ (5 min) wurden 1–3 in 17, 11 bzw. 4% Ausbeute isoliert.
[11] G. Barnett, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 772; K. M. Smith, G. H. Barnett, B. Evans, Z. Martynenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5953.
[12] Die Ein-Elektronen-Oxidationspotentiale von **1** und **2** betragen in CH₂Cl₂ 0.34 bzw. 0.33 V gegen Ferrocen/Ferrocenium-Ion.
[13] Ähnliche Dimere und Trimere anderer Metalloporphyrine wie Mg^{II}- und Pd^{II}-Porphyrin sowie die freien Porphyrinbasen wurden mit Ag⁺ oder I₂/Ag⁺-Salz erhalten; die relativen Reaktivitäten hängen von den Ein-Elektronen-Oxidationspotentialen ab.
[14] R. H. Felton in *The Porphyrins*, Vol. 5 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 53.
[15] J.-H. Fuhrhop, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4174; J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *ibid.* **1970**, *92*, 3451; J. H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, *ibid.* **1972**, *94*, 7996.
[16] H. Song, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6867; H. Song, R. D. Orosz, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4274.
[17] J.-H. Fuhrhop, E. Baumgartner, H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5854.
[18] A. L. Balch, B. C. Noll, S. M. Reid, E. P. Zovinka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2531.
[19] J. H. Fuhrhop in *The Porphyrins*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 131.
[20] Sogar die sterisch ungünstige meso-Iodierung war mit Zink(II)-5,15-diphenylporphyrin möglich: R. W. Boyle, C. K. Johnson, D. Dolphin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 527. Eine ähnlich effektive Iodierung kann mit einem Ag⁺-Salz und I₂ durchgeführt werden: A. Osuka, H. Shimidzu, unveröffentlichte Ergebnisse.
[21] Nach der Excitonkopplungstheorie hängt die Aufspaltungsenergie ΔE von der Zahl N der Pigmente wie folgt ab: $\Delta E = 2E_0 \cos[\pi/(N+1)]$; M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55.
[22] T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3054; A. Osuka, N. Tanabe, S. Nakajima, K. Maruyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 199.
[23] P. G. Seybold, M. Goutermann, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *31*, 1.
[24] N. Nakashima, M. Murakawa, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 854.

[(η⁵-Cp*)Al–Fe(CO)₄] – Synthese, Struktur, Bindungsverhältnisse

Jurij Weiß, Dana Stetzkamp, Bernhard Nuber, Roland A. Fischer,* Christian Boehme und Gernot Frenking*

Die Reihe überraschend stabiler subvalenter Halogenide und Organometallverbindungen von Aluminium und Gallium ist in den letzten Jahren um einige interessante Verbindungen bereichert worden, die auch für präparative Zwecke neue Perspektiven eröffnen.^[1] Repräsentativ dafür sind das faszinierende tetradermiforme (Cp*Al)₄ (Cp* = C₅Me₅), seine verwandten Alkylverbindungen (RE)₄ und R₂E–ER₂ (R = (Me₃Si)₂CH, (Me₃Si)₃C; E = Al, Ga, In)^[3] sowie [R₂Al–AlR₂][–] (R = (Me₃Si)₂CH, 2,4,6-iPr₃C₆H₂)^[3] als Beispiele für Al-Al-π-Bindungen. Interessant sind auch Carbonylmetall-Komplexe von donorstabilisierten Al^I- und Ga^I-Fragmenten, z. B. [(CO)₅Cr–Ga(C₂H₅)L₂](L₂ = tmida),^[4a] die sich als flüchtige Vorstufen zur Abscheidung intermetallischer Phasen (z. B. CrGa) nach dem Metal-Organic-Chemical-Vapor-Deposition-(MOCVD)-Verfahren eignen.^[4a] Zu den entsprechenden Komplexen mit donorfreien Al-Zentren gibt es nur zwei Beispiele: [(Cp*Al)₂(CpNi)₂]^[4b] und [{EtAl–CoCp*(η²-C₂H₄)₂}]^[4c] wobei die RAi^I-Fragmente als CO-analoge 2e-Brückenliganden beschrieben wurden. Quantentheoretische Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen wurden allerdings nicht durchgeführt. Unser Interesse galt daher der Synthese eines möglichst einfach strukturierten Modellkomplexes, in dem eine donorfreie RAi^I-Einheit terminal an ein Übergangsmetall-Fragment gebunden ist.

Versetzt man eine Lösung von [Cp*AlCl₂]₂^[5] in Toluol mit K₂[Fe(CO)₄] im Überschub [Gl. (1)], so liegt schon nach kurzer



Zeit das für einen pseudo-*C*_{3v}-symmetrischen [LM(CO)₄]-Komplex typische ν(CO)-Bandenmuster vor. Bricht man die Reaktion in diesem Stadium ab, filtriert und engt ein, erhält man den Komplex **1** in Form farbloser Quader (Ausbeute 10 bis 20%). Versuche, die Ausbeute durch andere Reaktionsmedien (THF, Et₂O, CH₂Cl₂), durch Zusatz von Phasentransferreagentien ([R_nN][PF₆], Dibenzo-[18]krone-6), Ultraschall oder durch Erwärmen zu steigern, blieben bisher erfolglos.

Die Lage des ²⁷Al-NMR-Signals bei $\delta = -0.4$ ($w_{1/2} = 2600$ Hz) macht deutlich, daß **1** sich sehr von den donorstabilisierten Komplexen vom Typ [(R)₂Al–M(CO)]^[4a] unterscheidet, allerdings dem Tetramer (Cp*Al)₄ ($\delta = -80$)^[2] ähnelt, dessen Al-Kerne elektronisch vergleichsweise abgeschirmt sind.^[6] Die Einkristallröntgenbeugung^[7] ergab, daß die Cp*Al-Einheit tatsächlich in apikaler Position terminal an das 16e-Fe(CO)₄-Fragment gebunden ist. Die Al-Fe-Bindung ist mit 223.1(3) pm wesentlich kürzer als die Al-Fe-Bindungen in typi-

* Prof. Dr. R. A. Fischer, Dipl.-Chem. J. Weiß, D. Stetzkamp, Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 503, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/546617
E-mail: roland.fischer@urz.uni-heidelberg.de
Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. C. Boehme
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/282189
E-mail: frenking@ps1515.chemie.uni-marburg.de