

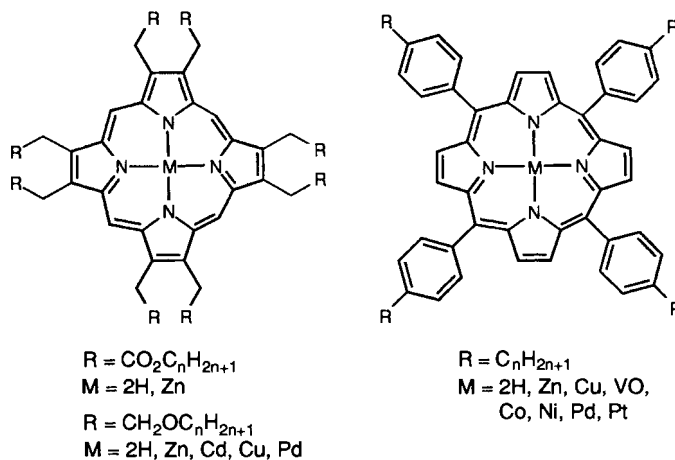
- [9] Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten ($^1\text{H-NMR}$: 200.13 MHz, C_6D_6 , 295 K, $^{13}\text{C-NMR}$: 50.32 MHz, C_6D_6 , 295 K, die Metall-Analysen wurden von 200 bis 300 mg Proben erhalten): 1: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_5$: Ti 60.67, C 19.97, H 4.37, N 4.99; gef.: Ti 60.61, C 21.01, H 4.54, N 5.38; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.15$ (br. s, 54H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.56 (s, 3H, H_3CC), 0.66 (s, 3H, H_3CC), 2.99–3.78 (br. m, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Die Ergebnisse kryoskopischer Untersuchungen in Benzol deuten daraufhin, daß die Verbindung vollständig in ihre beiden Komponenten dissoziiert. 2: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_4$: Ti 55.28, C 22.74, H 4.91, N 5.68; gef.: Ti 55.11, C 22.21, H 4.63, N 5.45; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.28$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.46 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.70 (s, 3H, CH_3), 3.50–4.30 (br., $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{In}_4$: In 40.98, C 30.01, H 6.48, N 7.50; gef.: In 40.87, C 29.89, H 6.41, N 7.39; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.24$ (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.59 (s, 6H, H_3CC), 2.96 (d, $J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 4H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.22 (d, 4H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.50 (s, 4H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.7$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 27.8 (H_3CC), 37.8 (H_3CC), 58.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 63.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).
- [10] Kristallstrukturdaten von 1: $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_5$, $M = 1684.31$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.377(10)$, $b = 13.900(13)$, $c = 15.769(13)$ Å, $\alpha = 105.58(6)$, $\beta = 94.57(4)$, $\gamma = 103.29(5)^\circ$, $V = 2514(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.225$ Mg m⁻³, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.136$ mm⁻¹, der Datensatz wurde mit einem im Öltropfen schockgekühlten Kristall ($0.6 \times 0.5 \times 0.1$ mm) erhalten, [23] Reflexe im Bereich von $4 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ mit einem Stoe-Siemens-AED; von den 5951 gesammelten Reflexen waren 5456 unabhängig; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, [24a] Verfeinerung durch Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen F^2 ; [24b] $R1 = (I > 2\sigma(I)) = 0.052$ und $wR2 = 0.143$ (alle Daten) mit $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ und $wR2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$; höchste Restelektronendichte: 4.04 e Å^{-3} ; Kristallstrukturdaten für 2: $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{Ti}_4$, $M = 1478.94$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.109(5)$, $b = 16.885(5)$, $c = 12.411(10)$ Å, $\beta = 90.77(4)^\circ$, $V = 2328(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.110$ Mg m⁻³, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 13.984$ mm⁻¹; der Datensatz wurde mit einem im Öltropfen schockgekühlten Kristall ($0.6 \times 0.5 \times 0.1$ mm) erhalten [23], Reflexe im Bereich von $8 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ mit einem Stoe-Siemens-AED. Von den 4859 gesammelten Reflexen waren 3034 unabhängig; Strukturlösung mit Patterson-Methoden, [24a] Verfeinerung durch Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen F^2 ; [24b] $R1 = (I > 2\sigma(I)) = 0.054$ und $wR2 = 0.150$ (alle Daten) mit $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ und $wR2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$; höchste Restelektronendichte: 3.09 e Å^{-3} ; Kristallstrukturdaten für 3: $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{In}_4$, $M = 1120.74$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.365(2)$, $b = 17.046(2)$, $c = 12.484(2)$ Å, $\beta = 90.03(1)^\circ$, $V = 2418.5(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.539$ Mg m⁻³, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 293(2)$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.056$ mm⁻¹; der Datensatz wurde mit einem hellgelben Kristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm) erhalten, Reflexe im Bereich von $4 \leq 2\theta \leq 52^\circ$ mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; von den 5487 gesammelten Reflexen waren 2744 symmetrieunabhängig; Strukturlösung mit Direkten Methoden, [24a] Verfeinerung durch Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen F^2 ; [24b] $R1 = (I > 2\sigma(I)) = 0.032$ und $wR2 = 0.093$ (alle Daten) mit $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$ und $wR2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$; höchste Restelektronendichte: 0.43 e Å^{-3} ; für alle Strukturen wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-134“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director of the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] G. Igel-Mann, A. Savin, H. Preuß in Lit. [1], S. 3; W. Kutzelnigg, F. Schmitz in Lit. [1], S. 17.
- [12] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1967.
- [13] Beispiele: a) J. S. Casas, A. Castineiras, I. Haiduc, A. Sanchez, J. Sordo, E. M. Vasques-Lopez, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1805; b) H. Pritzkow, P. Jennische, *Acta Chem. Scand. Sect. A* **1975**, *29*, 60; c) R. Atencio, J. Barbera, C. Cativiela, F. J. Lahoz, J. L. Serrano, M. M. Zurbano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11558; d) P. Jutzi, D. Wegener, M. B. Hursthouse, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1660; e) P. Jutzi, J. Schnittger, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1991**, *124*, 4870; f) D. Labahn, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *ibid.* **1991**, *124*, 1127.
- [14] P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1660, zit. Lit.
- [15] Alle Versuche, ein Radikal ESR-spektrometrisch während der Ummetallierung zu detektieren, schlugen fehl.
- [16] S. Henkel, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 681.
- [17] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 65.
- [18] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 758.
- [19] Beispiele für strukturell charakterisierte Hg_2^{2+} -Verbindungen mit $d(\text{Hg-Hg}) = 2.5$ bis 2.9 Å: a) R. C. Elder, J. Halpern, J. S. Pond, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6877; b) D. L. Kepert, D. Taylor, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1639; c) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 893; d) D. Taylor, *Aust. J. Chem.*

- 1977**, *30*, 2647; e) K. Brodersen, G. Liehr, M. R. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3291; f) K. Brodersen, G. Liehr, M. R. Rosenthal, G. Thiele, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 3354; g) K. Brodersen, G. Liehr, W. Roly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 166; h) K. Brodersen, N. Hacke, G. Liehr, *ibid.* **1975**, *414*, 1; i) K. Brodersen, R. Dolling, G. Liehr, *ibid.* **1980**, *464*, 17; j) J. C. Dewan, D. L. Kepert, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 490.
- [20] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [21] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386.
- [22] W. Uhl, persönliche Mitteilung. Zu Insertionen von Isocyaniden in Al-Al- und Ga-Ga-Bindungen siehe: W. Uhl, U. Schütz, W. Hiller, M. Heckel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1587; W. Uhl, J. Hahn, U. Schütz, S. Pohl, W. Saak, J. Martens, J. Manikowski, *ibid.* **1996**, *129*, 897.
- [23] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [24] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) SHELXL-96, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1996.

Niedrigschmelzende, flüssigkristalline Metalloporphyrine**

Qing Min Wang und Duncan W. Bruce*

Die der Porphyrineinheit eigene scheibenartige Form war der Anlaß für erste Arbeiten über flüssigkristalline Porphyrine, wobei achtfach an der Peripherie substituierte Systeme im Mittelpunkt standen, die columnare Mesophasen bilden (Schema 1 links).^[1] Spätere Arbeiten über columnare Systeme von Shimizu



Schema 1. Porphyrine, die columnare Mesophasen bilden.

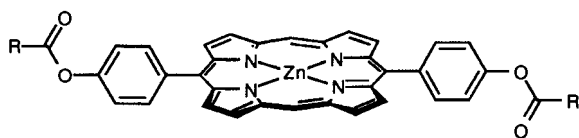
et al. hatten meso-tetrasubstituierte Porphyrine zum Thema, deren Phasen lamello-columnar waren (Schema 1 rechts).^[2] Seit kurzem interessieren wir uns für die Synthese von Porphyrinen, die eine eher lineare Form haben, weil wir hofften, so zu Materialien mit Mesophasen zu kommen, die normalerweise von stäbchenförmigen (calamitischen) Molekülen gebildet werden.

[*] Prof. Dr. D. W. Bruce
 Department of Chemistry, University of Exeter
 Stocker Road, Exeter EX44QD (Großbritannien)
 Telefax: Int. +1392/263434
 E-mail: d.bruce@exeter.ac.uk.

Dr. Q. M. Wang
 Department of Chemistry, University of California
 Berkeley, CA 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Sino-British-Friendship-Stipendium für QMW unterstützt.

Wir konnten zeigen, daß Zink-5,15-di(4-(alkylcarboxy)phenyl)-porphyrine **1a** kristalline, smektische Mesophasen bilden,^[3] während bei den Zink-5,15-di(4-(4-alkoxybenzoyloxy)phenyl)- und Zink-5,15-di(4-(4-alkylcyclohexanoyloxy)phenyl)porphyrinen **1b** bzw. **1c**, die eine größere räumliche Ausdehnung haben, nematische Phasen und smektische A-Phasen auftreten.^[4] Durch geeignete Substituenten am Porphyringerüst läßt sich also die molekulare Organisation so steuern, daß entweder columnare oder calamitische Mesophasen resultieren.



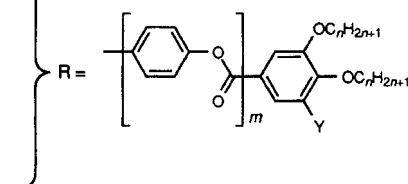
- 1a** $R = C_{nH_{2n+1}}$
1b $R = C_{nH_{2n+1}}O-C_6H_4-CO$
1c $R = C_{nH_{15}}-C_6H_{10}-CO$

Systeme mit vier Alkoxyketten: $Y = H$

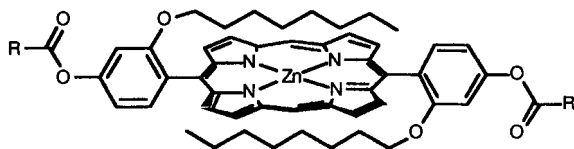
- 3a** $n = 10, m = 0$
3b $n = 12, m = 1$

Systeme mit sechs Alkoxyketten:

- $Y = C_{nH_{2n+1}}O$
4a $n = 10, m = 0$
4b $n = 12, m = 1$
4c $n = 12, m = 2$

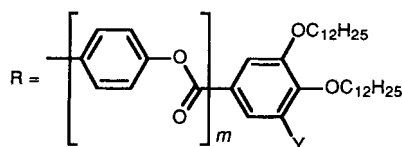


Die Übergangstemperaturen dieser flüssigkristallinen Porphyrine waren allerdings recht hoch ($> 300^\circ\text{C}$), und uns interessierte nun, wie sich diese Temperaturen erniedrigen ließen. Die Verringerung der Übergangstemperaturen ist sowohl für genaue physikalische Studien erforderlich als auch für potentielle Anwendungen – denn die Materialien müssen verarbeitbar sein. Bei einem unserer Versuche^[5] führten wir Seitenketten ein, die sich über die Porphyrinebene legten und so als „Schmiermittel“ intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen^[6] reduzierten, so daß niedriger schmelzende Materialien mit niedrigeren Klärpunkten erhalten wurden (Verbindungen **2**). So schmilzt **2a** (α,β -Atropisomer, $n = 7$) bei 141°C zu einer nematischen Phase, die bei 177°C klar wird, während die Werte beim entsprechenden Stammporphyrin **1b** ($n = 7$) 305 bzw. 433°C (Zers.) sind. Hier beschreiben wir eine andere Strategie, nämlich die Synthese von Metalloporphyrinen mit vielen terminalen Alkylketten,^[7]



- 2a** $R = C_{nH_{2n+1}}O-C_6H_4-CO$
2b $R = C_{nH_{15}}-C_6H_{10}-CO$

- 5a** $Y = H; m = 1$
5b $Y = C_{12}H_{25}O; m = 2$



die zu Materialien mit niedrigeren Schmelzpunkten führt. Zugleich steht uns damit eine andere Methode zur Steuerung des Aggregationsverhaltens von Metalloporphyrinen in Mesophasen zur Verfügung. Weiterhin berichten wir, daß die Kombination aus „Schmiermittel“einsatz und Verwendung mehrerer Seitenketten sehr niedrig schmelzende Porphyrine liefert.

Ausgangsmaterialien bei unseren Studien waren Zink-5,15-di(4-hydroxyphenyl)porphyrin und Zink-5,15-di(4-hydroxy-2-octyloxyphenyl)porphyrin, die aus Dipyrromethan^[8] und 4-Hydroxybenzaldehyd bzw. 4-Hydroxy-2-octyloxybenzaldehyd nach bekannten Vorschriften erhalten wurden.^[4, 5] Diese wurden mit zwei Äquivalenten der entsprechenden Benzoesäure in Gegenwart von 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin und Dicyclohexylcarbodiimid zu den Porphyrinen **3–5** umgesetzt.

Wir waren zunächst etwas enttäuscht, weil nur zwei der sieben neuen Porphyrine mesomorph waren. Die aus fünf Ringen (vier Benzolringe an der Peripherie und der Porphyrinring) und vier Alkoxyketten bestehende Verbindung **3a** lieferte überhaupt keine Mesophase, obschon der Schmelzpunkt rund 50 K niedriger war als der eines typischen Porphyrins mit nur einer Alkoxykette an jedem Ende. Es ist klar, daß die Mesophase in diesem Fall durch die beiden zusätzlichen Ketten in der 3- und der 3'-Position stark destabilisiert wurde. Die aus sieben Ringen bestehende Verbindung **3b** war mesomorph und bildete eine smektische C- und eine nematische Phase. Eigentlich würde man von einem solchen Material mit vier Dodecyloxyketten die Bildung einer columnaren Mesophase erwarten, wie sie von anderen Materialien mit vier langen Alkylketten bekannt ist. Columnare Mesophasen bilden sich einigen Untersuchungen zufolge aber nur, wenn der Anteil der Kette an der gesamten Molekülmasse wenigstens 50% beträgt.^[9] Außerdem gibt es wenige oder gar keine mesogenen Siebenring-Verbindungen mit vier Alkylketten, die zu Vergleichen herangezogen werden könnten.

Die Materialien mit sechs Alkoxyketten, **4**, sind auch weitgehend frei von Mesomorphie, und sowohl die Fünfring-**4a** als auch die Siebenring-Verbindung **4b** sind nicht mesomorph, obschon beide mehrere Kristallmodifikationen und stark erniedrigte Schmelzpunkte aufweisen. Die bemerkenswerte Neunring-Verbindung **4c** dagegen ist tatsächlich mesomorph und bildet eine columnare Mesophase zwischen 188 und 288°C . In Anbetracht der sehr hohen relativen Molekülmasse dieses Porphyrins ist der Schmelzpunkt sehr niedrig.

Die interessantesten Porphyrine wurden allerdings durch Kombination der beiden geschilderten Ansätze erhalten.^[5] Sie führte zu den Materialien **5**. Das Mesomorphieverhalten aller neuen Porphyrine ist in Tabelle 1 zusammengestellt. **5a** geht bei 133°C in eine nematische Phase über; der Klärpunkt liegt bei 169°C . Die Stammverbindung ohne die lateralen Seitenketten, **3b**, bildet zwischen 276 und 321°C smektische C- und nematische Phasen. Der Schmelzpunkt konnte also um rund 140 , der Klärpunkt um 150 K erniedrigt und das Auftreten der smektischen Phase unterdrückt werden. Das neun Ringe und sechs endständige Seitenketten enthaltende Porphyrin **5b** schmilzt sogar bei nur 50°C zu einer nematischen Phase, die bei 153°C klar wird. Gegenüber der Stammverbindung **4c** ohne laterale Seitenketten beträgt die Schmelz- und Klärpunktniedrigung 138 bzw. 135 K , was den bei **3b/5a** erhaltenen Ergebnissen ähnelt. Bei **4c/5b** liegt ein Übergang von einer columnaren Mesophase zu einer fluiden, nematischen Phase vor, und der Schmelzpunkt ist nahezu auf Raumtemperatur erniedrigt – dies ist enorm, wenn man bedenkt, daß die ersten von uns beschriebenen nematischen Porphyrine Schmelzpunkte von über 300°C aufwiesen.^[4]

Es ist interessant festzustellen, daß bei den Verbindungen **5** keine Komplikationen durch Atropisomerie nachgewiesen wer-

Tabelle 1. Phasenübergänge der Porphyrine 3–5.

Porphyrin	Übergang [a]	<i>T</i> [°C]	ΔH [kJ mol ⁻¹]	ΔS [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
3a	Cry-I	251	53.0	101
3b	Cry ₁ -Cry ₂	138	2.4	6
	Cry ₂ -S _C	276	35.3	64
	S _C -N	287	2.0	4
	N-I [b]	321	–	–
4a	Cry ₁ -Cry ₂	58	3.1	9
	Cry ₂ -Cry ₃	88	1.5	4
	Cry ₃ -Cry ₄	120	5.0	13
	Cry ₄ -I	131	24.7	61
4b	Cry ₁ -Cry ₂	54	1.8	6
	Cry ₂ -Cry ₃	61	6.5	19
	Cry ₃ -I	164	60.4	138
4c	Cry ₁ -Cry ₂	107	24.1	63
	Cry ₂ - ϕ	188	44.9	97
	ϕ -I	288	1.8	3
5a [c]	Cry-N	133	10.5	26
	N-I	169	1.6	4
5b	Cry-N	50	48.6	150
	N-I	153	0.7	2

[a] Abkürzungen: Cry = kristalline Phase, I = isotrope Phase, S_C = smektische C-Phase, N = nematische Phase, ϕ = columnare Phase. Die genaue Symmetrie der columnaren Mesophasen ist noch nicht bestimmt worden; allerdings sprechen mikroskopische Untersuchungen dafür, daß sie hexagonal ist. [b] Zersetzung nahe *T*_m, daher wurde *T*_N unter dem Mikroskop bestimmt. [c] Die thermodynamischen Daten wurden aus dem Thermogramm des zweiten Aufheizens erhalten. Beim ersten Aufheizen wurde das Thermogramm durch die Phasenumwandlung vom α , α - in das α , β -Atropisomer verkompliziert. Beim zweiten Aufheizen lag die Verbindung schon zu Beginn als α , β -Atropisomer vor.

den konnten. Bei verwandten Verbindungen hatten wir differenzthermoanalytisch eindeutige Beweise dafür gefunden, daß sich das eine Isomer in das andere umwandelt.^[5b] Die Isomere konnten leicht identifiziert werden, da die Anisotropie des α , β -Isomers zu mesomorphen Materialien führt, während die stark verminderte Anisotropie des α , α -Isomers Mesomorphie ausschließt. Das ¹H-NMR-Spektrum von gelöstem **5a** enthält Hinweise auf das Vorliegen beider Isomere, wobei sich das α , α -Isomer beim Erhitzen offensichtlich leicht in das α , β -Isomer umwandelt, da sich das Material sonst wie eine reine Verbindung verhält. Das NMR-Spektrum von **5b** weist auf das Vorliegen nur eines Isomers hin.

Unsere hier vorgestellten neuen Strategien zur Verringerung der Schmelzpunkte calamitischer Metalloporphyrine sind vor allem deshalb von großem Interesse, weil dabei auch die Mesophasen, die 5,15-disubstituierte Porphyrine bilden, gezielt eingestellt werden können. Dies ist im Hinblick auf das Design von Materialien mit diaxialen nematischen Mesophasen von besonderer Bedeutung. Es ist postuliert worden,^[10] daß solche Phasen von Molekülen gebildet werden könnten, die sowohl stäbchen- als auch scheibenförmige Strukturelemente aufweisen. Nun stehen uns Verbindungen zur Verfügung, deren potentielle diaxiale Eigenschaften einfach zu bewerten sein sollten, und wir erwarten die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit großer Spannung.

Experimentelles

Die Zielporphyrine wurden aus den entsprechenden Carbonsäuren und Zink-5,15-di(4-hydroxyphenyl)porphyrin sowie Zink-5,15-di(4-hydroxy-2-octyloxyphenyl)porphyrin [5] unter Verwendung von 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) hergestellt. Die Porphyrine wurden blitochromatographisch und durch Kristallisieren gereinigt. Befriedigende spektroskopische und analytische Daten wurden von allen neuen Verbindungen erhalten. Die Mesophasen wurden durch optische Mikroskopie (Zeiss-Labpol, ausgestattet mit einer

Linkam-PR-600-Kontrolleinheit und einer TH600-Heizvorrichtung) und differenzthermokalorimetrisch (Perkin Elmer DSC7) charakterisiert.

4-(3,4-Di(dodecyloxy)benzoyloxy)benzoesäure: 1.0 g 3,4-Di(dodecyloxy)benzoesäure (2.0 mmol), 0.5 g Benzyl-4-hydroxybenzoat (2.0 mmol) und 0.1 g DMAP (1.0 mmol) wurden in einer Mischung aus 30 mL Dichlormethan und 20 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.4 g DCC (2.0 mmol) und 2–3 g aktiviertes Molekularsieb (4 oder 5 Å) gegeben. Die Mischung wurde ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel und Kristallisieren aus wasserfreiem Ethanol wurde das reine Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten (1.2 g, 80%). 1.1 g (1.6 mmol) dieser Verbindung wurden in frisch destilliertem THF gelöst. Danach wurde Palladium auf Holzkohle (10%, 160 mg) zugegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur und 1 atm H₂-Druck 3 h gerührt und anschließend durch Celite filtriert, wobei eine farblose Lösung resultierte. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisieren aus wasserfreiem Ethanol wurde das reine Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten (0.73 g, 73%). Schmp. 147 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, 6H, 2CH₃), 1.26 (m, 32H, 16CH₂), 1.48 (m, 4H, 2CH₂), 1.84 (m, 4H, 2CH₂), 4.07 (m, 4H, 2OCH₂), 6.93 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.33 und 8.20 (m, 4H, Benzolring, AA'XX', *J*_{AX} = 9 Hz), 7.65 (d, 1H, *J* = 2 Hz), 7.82 (dd, 1H, *J* = 8, *J'* = 2 Hz). Elementaranalyse (%): gef. C 74.8, H 9.6; ber. für C₃₈H₅₈O₆: C 74.7, H 9.6.

4-(3,4,5-Tri(dodecyloxy)benzoyloxy)benzoesäure: Die Synthese wurde ausgehend von 3,4,5-Tri(dodecyloxy)benzoesäure wie oben beschrieben durchgeführt. Ausbeuten: Veresterung 92%, Hydrierung: 75%. Schmp. 92 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (m, 9H, 3CH₃), 1.26 (m, 48H, 24CH₂), 1.49 (m, 6H, 3CH₂), 1.83 (m, 6H, 3CH₂), 4.04 (m, 6H, 3OCH₂), 7.40 (s, 2H, Benzolring), 7.32 und 8.20 (m, 4H, Benzolring, AA'XX', *J*_{AX} = 9 Hz). Elementaranalyse (%): gef. C 75.7, H 10.9; ber. für C₅₀H₈₂O₇: C 75.5, H 10.4.

4-[(3,4,5-Tri(dodecyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy]benzoesäure: Die Synthese wurde ausgehend von 3,4,5-Tri(dodecyloxy)benzoesäure wie oben beschrieben durchgeführt, wobei die Veresterung und die Hydrierung zweimal durchgeführt wurden. Ausbeuten: Veresterung 97%, Hydrierung: 86%. Schmp. 90 °C. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (m, 9H, 3CH₃), 1.26 (m, 48H, 24CH₂), 1.49 (m, 6H, 3CH₂), 1.84 (m, 6H, 3CH₂), 4.05 (m, 6H, 3OCH₂), 7.41 (s, 2H, Benzolring), 7.35, 7.38, 8.21, 8.29 (m, 8H, zwei Benzolringe, zwei AA'XX'-Systeme, *J*_{AX} = 9 Hz). Elementaranalyse (%): gef. C 74.8, H 9.6; ber. für C₅₇H₈₆O₉: C 74.8, H 9.5.

Porphyrin **3a**: δ = 0.90 (t, 12H, 4CH₃), 1.25–1.54 (m, 56H, 28CH₂), 1.94 (m, 8H, 4CH₂), 4.17 (m, 8H, 4OCH₂), 7.05 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.65 und 8.34 (m, 8H, zwei innere Benzolringe, AA'XX', *J* = 8.5 Hz), 7.88 (d, 2H, *J* = 2 Hz), 8.04 (dd, 2H, *J* = 8.5, *J'* = 2 Hz), 9.24 und 9.49 (d, 8H, 8 β H, AB, *J* = 5 Hz), 10.39 (s, 2H, 2meso-H). Ausbeute 30%. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 411.1, 539.3, 574.4 nm. C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 74.2(74.3), H 7.8(7.8), N 3.9(4.0). FAB-MS (positive Ionen): *m/z*: 1391 [*M*⁺] (ber.: 1391.22).

Porphyrin **3b**: δ = 0.89 (t, 12H, 4CH₃), 1.20–1.50 (m, 72H, 36CH₂), 1.88 (m, 8H, 4CH₂), 4.10 (m, 8H, 4OCH₂), 6.97 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.49 und 8.34 (m, 8H, zwei innere Benzolringe, AA'XX', *J* = 8.5 Hz), 7.69 und 8.50 (m, 8H, zwei mittlere Benzolringe, AA'XX', *J* = 8.5 Hz), 7.71 (d, 2H, *J* = 2 Hz), 7.88 (dd, 2H, *J* = 8.5, *J'* = 2 Hz), 9.21 und 9.47 (d, 8H, 8 β H, AB, *J* = 4.6 Hz), 10.35 (s, 2H, 2meso-H). Ausbeute 61%. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 410.5, 538.9, 574.4 nm. C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 74.2(74.4), H 7.7(7.6), N 2.9(3.2). FAB-MS (positive Ionen): *m/z*: 1743 [*M*⁺] (ber.: 1743.66).

Porphyrin **4a**: δ = 0.90 (t, 18H, 6CH₃), 1.20–1.52 (m, 84H, 42CH₂), 1.88 (m, 12H, 6CH₂), 4.15 (m, 12H, 6OCH₂), 7.62 (s, 4H), 7.65 und 8.33 (m, 8H, zwei innere Benzolringe, AA'XX', *J* = 8.5 Hz), 9.21 und 9.49 (d, 8H, 8 β H, AB, *J* = 4.6 Hz), 10.37 (s, 2H, 2meso-H). Ausbeute 51%. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 410.6, 539.2, 574.4 nm. C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 74.5(74.7), H 9.0(8.8), N 3.2(3.3). FAB-MS (positive Ionen): *m/z*: 1703 [*M*⁺] (ber.: 1703.6).

Porphyrin **4b**: δ = 0.82 (t, 18H, 6CH₃), 1.16–1.46 (m, 108H, 54CH₂), 1.76 (m, 12H, 6CH₂), 4.03 (t, 12H, 6OCH₂), 7.40 (s, 4H), 7.42 und 8.28 (m, 8H, zwei innere Benzolringe, AA'XX', *J* = 8.2 Hz), 7.63 und 8.44 (m, 8H, zwei mittlere Benzolringe, AA'XX', *J* = 8.5 Hz), 9.16 und 9.43 (d, 8H, 8 β H, AB, *J* = 4.6 Hz), 10.31 (s, 2H, 2meso-H). Ausbeute 56%. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 410.7, 539.2, 574.4 nm. C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 75.0(75.1), H 8.5(8.5), N 2.6(2.7). FAB-MS (positive Ionen): *m/z*: 2111 [(*M* – 1)⁺] (ber.: 2112.3).

Porphyrin **4c**: δ = 0.88 (t, 18H, 6CH₃), 1.22–1.52 (m, 108H, 54CH₂), 1.82 (m, 12H, 6CH₂), 4.07 (t, 12H, 6OCH₂), 7.43 (s, 4H), 7.41, 7.52, 7.69, 8.35, 8.36, 8.52 (m, 24H, sechs Benzolringe, drei AA'XX'-Systeme, *J* = 8.2–8.9 Hz), 9.22 und 9.49 (d, 8H, 8 β H, AB, *J* = 4.6 Hz), 10.37 (s, 2H, 2meso-H). Ausbeute 55%. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 410.4, 538.5, 574.8 nm. C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 74.0(74.5), H 8.0(8.1), N 2.3(2.4). FAB-MS (positive Ionen): *m/z*: 2351 [(*M* – 1)⁺] (ber.: 2352.52).

Porphyrin **5a**: δ = 0.32 (m, Protonen der Methylgruppen der lateralen Seitenketten), 0.36–1.06 (m, 36H, 4CH₃ + 12CH₂ in den lateralen Seitenketten), 1.22–1.52 (m, 72H, 36CH₂), 1.89 (m, 8H, 4CH₂), 3.91 (t mit sehr kleinen Kopplungen, 4H, 2OCH₂ in den lateralen Seitenketten), 4.11 (m, 8H, 4OCH₂), 6.98 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz), 7.26 (m, überlappend mit dem CHCl₃-Signal, 2H), 7.31 (d, 2H, *J* = 2.2 Hz), 7.49 und 8.49 (m, 8H, zwei mittlere Benzolringe, AA'XX', *J* = 8.5 Hz), 7.72 (d, 2H, *J* = 2.1 Hz), 7.89 (dd, 2H, *J* = 8.6, *J'* = 2.1 Hz), 8.12 und 8.15 (d in zwei Sätzen, 2H, *J* = 7.6 Hz), 9.15 (d in zwei Sätzen, 4H, 8 β H, AB, *J* = 4.6 Hz), 9.42 (d, 4H, 4 β H, AB, *J* = 4.6 Hz), 10.29 (s, 2H, 2meso-H). Ausbeute 61%.

UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 410.4, 538.5, 573.7 \text{ nm}$. C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 74.0(74.5), H 8.4(8.3), N 2.7(2.8). FAB-MS (positive Ionen): m/z : 1999 [$(M-1)^+$] (ber.: 2000.09).

Porphyrin **5b**: $\delta = 0.33$ (m, Protonen der Methylgruppen der lateralen Seitenketten), 0.36–1.08 (m, 42H, $6\text{CH}_3 + 12\text{CH}_2$ in den lateralen Seitenketten), 1.27 (m, 96H, 48CH_2), 1.51 (m, 12H, 6CH_3), 1.82 (m, 12H, 6CH_2), 3.91 (t, 4H, 2OCH_2 in den lateralen Seitenketten), 4.07 (m, 12H, 6OCH_2), 7.26 (m, überlappend mit dem CHCl_3 -Signal, 2H), 7.31 (d, 2H, $J = 1.9 \text{ Hz}$), 7.43 (s, 4H), 7.41, 7.51, 8.36, 8.51 (m, 16H, vier mittlere Benzolringe, zwei AA'XX'-Systeme, $J = 8.9 \text{ Hz}$), 8.12 und 8.15 (d in zwei Sätzen, 2H, $J = 7.3 \text{ Hz}$), 9.14 (d in zwei Sätzen, 4H, $4\beta\text{H}$, AB, $J = 4.6 \text{ Hz}$), 9.42 (d, 4H, $4\beta\text{H}$, AB, $J = 4.6 \text{ Hz}$), 10.28 (s, 2H, 2meso-H). Ausbeute 55%. UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 410.9, 539.2, 574.4 \text{ nm}$. C,H,N-Analyse: gef.(ber.): C 74.1(74.6), H 8.5(8.5), N 2.4(2.2). FAB-MS (positive Ionen): m/z : 2609 [M^+] (ber.: 2608.95).

Eingegangen am 30. April,
veränderte Fassung am 2. Oktober 1996 [Z9083]

Stichworte: Flüssigkristalle • Nematische Phasen • Porphyrinoide

- [1] J. W. Goodby, P. S. Robinson, B.-K. Teo, P. E. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, *56*, 303; B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1134; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3024; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4227; *ibid.* **1990**, *94*, 1586.
- [2] Y. Shimizu, J.-Y. Matsuno, K. Nakao, K. Ohta, M. Miya, A. Nagata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *260*, 491, zit. Lit.
- [3] D. W. Bruce, D. A. Dunmur, L. S. Santa, M. A. Wali, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 363.
- [4] D. W. Bruce, M. A. Wali, Q. M. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2089.
- [5] a) Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **1996**, 2505; b) Q. M. Wang, PhD Thesis, University of Sheffield, **1996**.
- [6] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [7] Einen Überblick über vielkettige Systeme findet man bei J. Malthête, H. T. Nguyen, C. Destrade, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 171.
- [8] Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Synlett* **1995**, 1267.
- [9] A. M. Levelut, J. Malthête, C. Destrade, N. H. Tinh, *Liq. Cryst.* **1987**, *2*, 877.
- [10] K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündoğan, D. Singer, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl, U. Bakowsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *198*, 393.

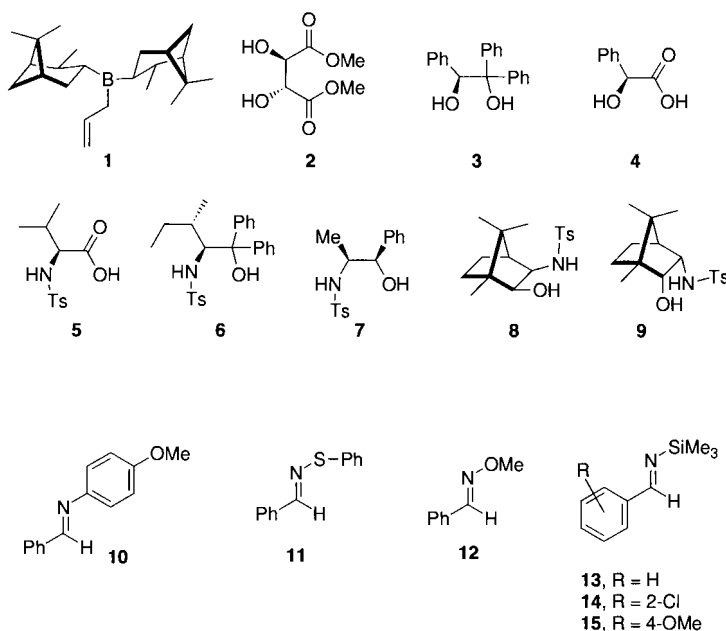
Enantioselective Synthese von Homoallylaminen durch nucleophile Addition von chiralen Allylborreagentien an Imine**

Shinichi Itsuno,* Katsuhiro Watanabe, Koichi Ito, Ashraf A. El-Shehawey und Ali A. Sarhan

Reaktionen von Allylborreagentien mit Iminen sind für die stereoselektive Synthese acyclischer Amine von beträchtlichem Interesse.^[1] So sind in den letzten Jahren einige diastereoselektive Allylborationen enantiomerenreiner Imine unter Bildung chiraler Amine entwickelt worden.^[2] Während die enantioselective Addition chiral modifizierter Allylmetallverbindungen an Aldehyde ausgiebig untersucht worden ist,^[3] gibt es bisher nur wenige Berichte über die analoge Reaktion mit Iminen. Bei unseren Untersuchungen zur asymmetrischen Synthese optisch aktiver Amine^[4] durch asymmetrische Addition an die C-N-Dop-

pelbindung prochiraler Imine interessierten wir uns unter anderem für die Herstellung optisch aktiver Homoallylamine durch enantioselective Allylboration von Iminen. Die dabei entstehenden enantiomerenangereicherten Homoallylamine sind als Teilstrukturen vieler biologisch aktiver Naturstoffe und als Bausteine für die Synthese von β -Lactamen von besonderer Bedeutung.^[2c, 5] Wir konnten jetzt zeigen, daß derartige Allylborationen möglich sind und mit chiralen *B*-Allyloxazaborolidinen als Allylboreierungsreagentien zu guten Enantiomerenüberschüssen führen.

Für unsere Untersuchungen wählten wir N-geschützte Imine mit einer labilen N-X-Bindung wie Oximether, Sulfenimine und *N*-Trimethylsilylimine, da die Reaktion von N-unsubstituierten Aldiminen wegen deren Instabilität nicht praktikabel ist. Zunächst untersuchten wir die Reaktion von Triallylboran mit dem *N*-Arylbenzaldimin **10**; sie lieferte nach 16 h bei Raumtemperatur das entsprechende sekundäre Homoallylamin in 55% Ausbeute. Mit dem chiral modifizierten Allylboran **1**^[6] erhielten wir



aus **10** das chirale Amin mit 22% *ee*. Die Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit einigen repräsentativen prochiralen Iminen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Wuts und Jung berichteten, daß die Addition von Allylborationen an Arylsulfenimine in siedendem Toluol zu Sulfenamiden führt.^[7] Wir konnten feststellen, daß das Sulfenimin **11** bei Raumtemperatur von **1** asymmetrisch allyliert wird und so das

Tabelle 1. Asymmetrische Allylierung von Iminen mit **1** in THF.

Imin	<i>T</i> [°C]	Homoallylamin		
		Ausb. [%] (<i>t</i> [h])	<i>ee</i> [%] [a]	Konfig. [b]
10	RT	22 (3)	22	–
11	RT	92 (30)	32	<i>S</i>
11	–78	36 (30)	79	<i>S</i>
12	70	36 (32) [c]	26	<i>S</i> [d]
12	0	46 (120) [c]	63	<i>S</i> [d]
13	–78	70 (3)	73 [e]	<i>S</i>

[a] HPL-chromatographisch bestimmt (Daicel-Chiralcel-OD-H; Hexan/*i*-PrOH/*Et*₃NH, 90/10/0.1). [b] Durch Vergleich des gemessenen Drehwerts mit Literaturangaben [2b] ermittelt. [c] Es wurde das entsprechende Methoxyamin erhalten. [d] Konfiguration des freigesetzten Amins. [e] Lösungsmittel: Diethylether.

[*] Prof. Dr. S. Itsuno, K. Watanabe, Prof. Dr. K. Ito, A. A. El-Shehawey
Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology
Tempaku-cho, Toyohashi 441 (Japan)
Telefax: Int. + 532/48-5833
E-mail: itsuno@tutms.tut.ac.jp

Prof. Dr. A. A. Sarhan
Chemistry Department, Faculty of Science, Mansoura University, Mansoura
(Ägypten)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid for Scientific Research 08651027). S. I. dankt für einen Yamanouchi Award in Synthetic Organic Chemistry (Japan).