

Addition von **17**, die mit der Eliminierung der C₂-Einheit in Form von Acetaldehyd verbunden ist, führt schließlich zum Produkt.

Die hier beschriebenen Cyclisierungen von **15** lassen die Er-schließung der Metallocisoporphycene auf breiter Basis voraus-sehen. Damit rückt zugleich die Gewinnung freier Isoporphycen-liganden, selbst wenn es sich um instabile Verbindungen handeln sollte, in den Bereich des Möglichen.^[21]

Eingegangen am 28. Mai 1996 [Z9161]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Stichworte:

Palladium · Porphyrinoide · Templatssynthesen

- [1] J. Waluk, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2729.
 - [2] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Nendel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2511.
 - [3] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767; P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiaik, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779; P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 68; siehe auch A. Ghosh, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1028.
 - [4] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557; c) *ibid.* **1993**, *65*, 143; d) *ibid.* **1996**, *68*, 1355.
 - [5] H. J. Callot, A. Rohrer, T. Tschanber, B. Metz, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 155; E. Vogel, M. Bröring, J. Lex, S. J. Weghorn, J. L. Sessler, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [6] J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2308; M. A. Aukauloo, R. Guillard, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1205; H. Falk, Q.-Q. Chen, *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 69.
 - [7] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384; J. A. S. Cavaleiro, A. M. d'A. Rocha Gonsalves, G. W. Kenner, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1974**, 1771.
 - [8] Zur Synthese von Isocorrolen und Metallocisocorrolen, einschließlich der hier erwähnten Kupfer(II)- und Cobalt(II)-Komplexe des 9-Formyloctaethylisocorrols siehe E. Vogel et al., noch unveröffentlichte Ergebnisse. Über einen bromsubstituierten 19-Formylisocorrolaldehyd wurde berichtet: S. Will, A. Rahbar, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1390.
 - [9] S. Sepulveda-Boza, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 894. Die (Z)-syn-Konfiguration des Tetrapyrrolo-**6** folgt aus der Auswertung eines ROESY-NMR-Experiments.
 - [10] E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukauloo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600.
 - [11] M. Strell, F. Kreis, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1011; F.-W. Ullrich, E. Breitmaier, *Synthesis*, **1983**, 641; G. Knübel, B. Franck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1170.
 - [12] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2418; J. A. P. Baptista De Almeida, G. W. Kenner, K. M. Smith, M. J. Sutton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 111.
 - [13] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**; W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broßmer, K. Ofele, T. Priemer, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51; W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371; A. de Meijere, F. E. Meyer, *ibid.* **1994**, *106*, 2473 bzw. **1994**, *33*, 2379; O. Reiser, *ibid.* **1993**, *105*, 576 bzw. **1993**, *32*, 547; B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395; B. M. Trost, J. Dumas, M. Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9836.
 - [14] Metall-Komplexe von Octaethylcorphycen sind Gegenstand gemeinsamer Untersuchungen von J. L. Sessler und E. Vogel, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [15] Kristallstrukturdaten von **8/9**: C₃₆H₄₄N₄Pd, $M_r = 639.15$; Kristalle aus Hexan/Diethylether (4/1); Kristallabmessungen: 0.40 × 0.32 × 0.24 mm; monoklin, Raumgruppe P2₁, $a = 8.183(2)$, $b = 21.075(5)$, $c = 9.606(3)$ Å, $\beta = 112.99(2)$ °, $V = 1525.0(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 668$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.40 \text{ cm}^{-1}$; 3413 gemessene Reflexe; 2932 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_c^2$); $\theta_{\text{max.}} = 27$ °; $R_1 = 0.0360$, $wR_2 = 0.0714$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$. Strukturbestimmung mit dem Programm MoLEN (Enraf-Nonius), Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Berechnet auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln.
- Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-154“ 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: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [16] [15-Cyan-(Z)-octaethylisoporphycenato]palladium(II) wird aus **10** über das Oxin und dessen anschließende Dehydratisierung mit Acetanhydrid erhalten; Kristalle (Plättchen) aus Hexan/Dichlormethan (5/1); Schmp. > 300°C. Ausbeute 45%.
 - [17] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852; E. A. LaLancette, R. E. Benson, *ibid.* **1963**, *85*, 2853; H. E. Simmons, D. B. Chesnut, E. A. LaLancette, *ibid.* **1965**, *87*, 982.
 - [18] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1795; zu Isophlorinen als [4n]Annulene siehe M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1991**, *103*, 1737 bzw. **1991**, *30*, 1693.
 - [19] G. Boche, D. Martens, W. Danzer, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 984; siehe auch G. Boche, H. Weber, A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2833; G. Boche, A. Bieberbach, *ibid.* **1978**, *111*, 2850.
 - [20] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043; D. S. C. Black in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 156; F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**, S. 163; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 186; E. C. Constable, *Metals and Ligand Reactivity*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 138.
 - [21] [15-Formyl-(Z)-octaethylisoporphycenato]nickel(II) **18** wird bei der Reaktion mit Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid in siedendem Benzonitril unter Bildung von [(Z)-Octaethylisoporphycenato]nickel(II) **19** decarbonyliert. Dieser Demetallierung mit konzentrierter Schwefelsäure liefert ein Produktgemisch, aus dem durch Chromatographie mit Hexan/Dichlormethan (2/1) an Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II–III) eines der beiden Octaethylisoporphycene als recht stabile Verbindung isoliert wurde. Laut ¹H-NMR (D_6 Toluol, 90°C): $\delta = 9.31$ (d, 2H, H-14,16), 9.26 (s, 1H, H-5), 3.79, 3.71, 3.63, 3.48 (jeweils q, 2H, CH₂), 1.71, 1.69, 1.68, 1.60 (jeweils t, 3H, CH₃), 1.57 (br. s, 2H, NH), –1.87 (t, 1H, H-15).

Nickel- und Kupfercorrole: altbekannte Komplexe in neuem Licht

Stefan Will, Johann Lex, Emanuel Vogel,* Hans Schmickler, Jean-Paul Gisselbrecht, Catherine Haubtmann, Maxime Bernard und Maurice Gross*

Professor Guy Ourisson zum 70. Geburtstag gewidmet

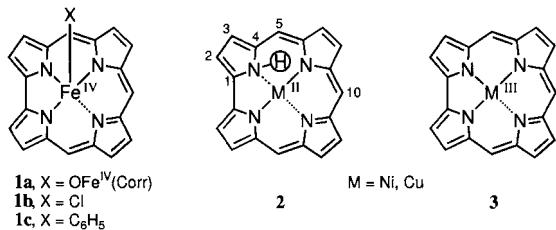
Die Entdeckung der biologisch wichtigen Metalloporphyrine mit vierwertigem Eisen (in Gestalt von Hämoproteinen)^[1] und die inzwischen erfolgreich durchgeführten Synthesen zahlreicher Fe^{IV}-Komplexe mit diversen Liganden^[2] schufen den Anreiz, das lange Zeit im Schatten der Porphyrine stehende, potentiell trianionische Corrol^[3,4] auf seine Fähigkeit zur komplexchemischen Stabilisierung von Metallatomen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu untersuchen. Dieses Vorhaben führte zu überraschenden Ergebnissen: Eisen(III)-Corrole werden

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. S. Will, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5102

Prof. Dr. M. Gross, Prof. Dr. J.-P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
URA au CNRS No. 405, Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 8861/553

Dr. C. Haubtmann, M. Bernard
Institut Charles Sadron
6, rue Boussingault, F-67083 Strasbourg Cedex (Frankreich)

durch Luftsauerstoff spontan oxidiert, wobei bemerkenswert beständige zweikernige Komplexe des Typs **1a** mit formal vierwertigem Eisen entstehen, die sich mit Säuren leicht in einkernige Fe^{IV}-Komplexe wie **1b** spalten lassen.^[5] Nachträgliche elektrochemische Oxidation von **1a–1c** liefert unter Angriff am Corrolliganden Eisen(IV)-π-Radikalkationen, von denen eines (abgeleitet von **1c**) als Perchlorat isoliert werden konnte, doch ergaben sich keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Eisen(V)-Corrolen.^[6]



Die Existenz stabiler Eisen(IV)-Corrole weckte den Verdacht, daß die lange bekannten Kupfer- und Nickelcorrole, die bislang als Cu^{II}- bzw. Ni^{II}-Komplexe des Typs **2** aufgefaßt wurden^[3b–f] (auch die zu **2** tautomere Form mit dem Wasserstoffatom an einem *meso*-Kohlenstoff- statt an einem Stickstoffatom wurde in Betracht gezogen), das Metallion in Wirklichkeit formal im Oxidationszustand + III enthalten (**3**). Wie nun anhand von Strukturanalysen in Verbindung mit ¹H-NMR- und ESR-spektroskopischen, magnetooptischen und elektrochemischen Untersuchungen gezeigt wird, liegen hier in der Tat Komplexe des Typs **3** vor.

Neutrale Nickel- und Kupfercorrole (als Octaalkylderivate) wurden erstmals von A. W. Johnson, dem Pionier der Corrolchemie, erhalten, der die Problematik ihrer Konstitution wie folgt beschrieb: „Unfortunately both the nickel(II) and copper(II) corroles are paramagnetic and n.m.r. studies with a view to locating the ‘extra’ hydrogen have been of no avail.“^[3e, 7] Ausschlaggebend für die Formulierung der Komplexe als **2** war, abgesehen von UV/Vis-spektroskopischen Argumenten, vor allem die Feststellung, daß sie mit Basen unter Bildung anionischer M^{II}-Corrole^[3, 8, 9] reagieren, ein Verhalten, das als Deprotonierung gedeutet wurde.

Zur Klärung der Konstitution der Nickel- und Kupfercorrole durch Strukturanalyse wurden zunächst die Komplexe des beim Studium der Eisencorrole bewährten Octaethylcorrolliganden hergestellt, doch scheiterten die Analysen an mangelnder Qualität der Kristalle. Als geeignet erwiesen sich die von Murakami et al.^[8] beschriebenen Komplexe **5** und **6** des Tetraethyltetramethylcorrols **4** (die von den Autoren ebenfalls als M^{II}-Komplexe formuliert wurden). Sie wurden durch Umsetzung des freien Liganden **4** mit den entsprechenden M^{II}-Acetaten in heißem DMF unter Luftzutritt synthetisiert (60 °C, 10 min). Das in Lösung nur mäßig stabile Nickelcorrol **5** (blaugraue, metallisch

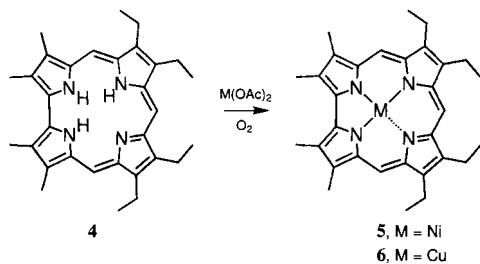


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **5** und **6**.

5: MS (EI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 521 (100) [M ⁺], 260 (38) [M ²⁺]; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2929, 2869, 1599, 1533, 1465, 1450, 1380, 1309, 1161, 1136, 1055, 1020, 952, 917, 808, 775, 737, 697, 645 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} (ϵ) = 250 sh (19500), 292 sh (7700), 258 (62200), 305 (8700), 358 (62200), 383 sh (48900), 479 sh (5400), 529 sh (3200), 595 (3300), 653 nm (11000); magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 1.7 \mu_B$ (293 K); X-Band-ESR (CH ₂ Cl ₂): <i>g</i> = 2.01 (298 K), <i>g</i> = 2.011, 1.998 (200 K)
6: ¹ H-NMR (300 MHz, CS ₂ /CD ₂ Cl ₂ , 226 K): δ = 7.12 (s, 1 H, H-10), 6.99 (s, 2 H, H-5,15), 2.70, 2.63 (q, jeweils 4 H, CH ₂ CH ₃), 2.62, 2.26 (s, jeweils 6 H, CH ₃), 1.25, 1.23 (t, jeweils 6 H, CH ₂ CH ₃); ¹ H-NMR (300 MHz, C ₆ D ₆ Cl ₄ , 386 K): δ = 4.33 (br. s, 6 H, CH ₃), 3.36 (br. q, 4 H, CH ₂ CH ₃), 3.10 (s, 6 H, CH ₃), 3.01 (q, 4 H, CH ₂ CH ₃), 2.35 (br. s, 3 H, H-5,10,15), 1.25, 1.24 (t, jeweils 6 H, CH ₂ CH ₃); ¹³ C-NMR (75.5 MHz, CDCl ₃ , 298 K): δ = 151.48, 149.12, 144.12, 144.02, 135.80, 130.84 (br., quart. C-Atome), 102.48 (br., C-5,15; J (C,H) = 156.2 Hz), 101.64 (br., C-10; J (C,H) = 152.9 Hz), 18.34, 17.76, 17.47, 16.99, 13.32, 10.15 (C-Atome der Alkylsubstituenten); MS (EI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 526 (100) [M ⁺], 263 (65) [M ²⁺]; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2961, 2927, 2867, 1522, 1466, 1445, 1382, 1350, 1305, 1262, 1232, 1190, 1159, 1105, 1057, 1015, 995, 961, 866, 834, 766, 736 cm ⁻¹ ; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} (ϵ) = 266 sh (27600), 277 (29400), 306sh (17600), 396 (98100), 506sh (7900), 546 nm (10800); magnetisches Moment: $\mu_{\text{eff}} = 0.7 \mu_B$ (293 K)

glänzende Nadeln aus Dichlormethan/Methanol; Ausbeute 53%; Zersetzung > 200 °C; Tabelle 1) und das beständigere Kupfercorrol **6** (rötlichbraune Nadeln aus Chloroform/Hexan; Ausbeute 76%; Zersetzung > 210 °C; Tabelle 1) sind mit den von Murakami et al. auf anderem Wege erhaltenen Komplexen identisch.

Auf das Vorliegen von Nickel- und Kupfercorrolen mit formal dreiwertigem Metallzentrum weisen bereits die EI-Massenspektren von **5** bzw. **6** hin, denn diese zeigen das für die beiden Verbindungen jeweils zu erwartende Molekülion als Basispeak. Daß die IR-Spektren keine Bande für die NH-Valenzschwingung erkennen lassen, deutet in die gleiche Richtung. Den Beweis für den molekularen Bau der Corrol-Komplexe **5** und **6** lieferten Röntgenstrukturanalysen.^[10] Die Kristallstruktur von **5** (Abb. 1) besteht aus Schichten gleichartig ausgerichteter, keine signifikante intermolekulare Wechselwirkung aufweisende Moleküleinheiten. Im Falle der Kupferverbindung **6**, die in

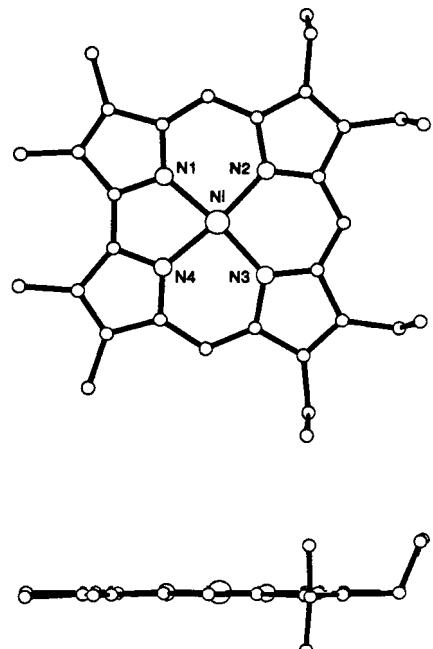


Abb. 1. Struktur des Nickelcorrols **5** im Kristall (oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht; ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Ni-N1 1.836(3), Ni-N2 1.858(3), Ni-N3 1.859(3), Ni-N4 1.829(3).

Form ihres Dichlormethan-Solvats **6**·CH₂Cl₂ analysiert wurde, enthält der Einkristall zwei kristallographisch unabhängige, in ihren Strukturparametern nahezu übereinstimmende Kupfercorrolmoleküle (Abb. 2). Wie Abbildung 2 veranschaulicht, treten diese beiden Moleküle unter Bildung eines π-π-Dimers^[11]

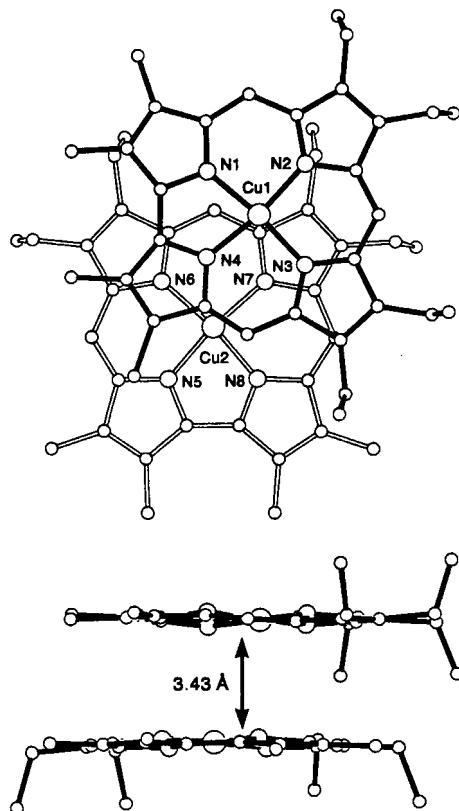


Abbildung 2. Struktur der beiden kristallographisch unabhängigen Kupfercorrolmoleküle des Solvats **6**·CH₂Cl₂ im Kristall (oben: Aufsicht, unten: Seitenansicht; ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [Å]: Cu1-N1 1.868(5), Cu1-N2 1.896(5), Cu1-N3 1.885(5), Cu1-N4 1.872(6), Cu2-N5 1.879(6), Cu2-N6 1.880(6), Cu2-N7 1.889(6), Cu2-N8 1.867(6), Cu1-Cu2 4.721.

miteinander in Wechselwirkung (intermolekularer Cu-Cu-Abstand 4.721 Å, mittlerer Ringebenenabstand 3.43 Å). Die Restelektronendichte in den Strukturanalysen von **5** und **6** gibt keine Hinweise auf das früher angenommene N- oder C-gebundene, zusätzliche Wasserstoffatom (die Wasserstoffatome H-5,10,15 in den *meso*-Positionen konnten für beide Komplexe in der Elektronendichtheckarte lokalisiert werden).

Die Metallokorrole **5** und **6** enthalten das Metallatom jeweils in verzerrt quadratisch-planarer Koordination im Zentrum der N₄-Cavität. Mit dem Einbau des Nickel- bzw. Kupfersions in den nichtplanaren Corrolmakrocyclus^[12] wird dessen Gerüst in unterschiedlichem Grade eingeebnet. Während **5** völlig planar ist (max. Abstand Δ_{max} der C,N-Atome von der mittleren Ebene des Ringgerüsts: 0.037 Å), nehmen die Kupfercorrolmoleküle in **6**·CH₂Cl₂ eine leicht gewellte Konformation ein (Δ_{max}: 0.168 bzw. 0.215 Å), in der im Vergleich zu **5** der N₄-Kern geringfügig aufgeweitet ist. Die Bindungswinkel und N-N-Abstände des Corrolgerüsts ändern sich durch den Einbau des Metallions nur unwesentlich, was die relative Starrheit des Corrolliganden unterstreicht. Beachtung verdient außerdem, daß die Metall-Stickstoff-Bindungen in **5** (Ni-N 1.829–1.859 Å) und **6** (Cu-N 1.867–1.896 Å) kürzer sind als die der entsprechenden vierfach koordinierten M^{II}-Octaethylporphyrinate (Ni-N 1.928–1.958, Cu-N

1.998 Å).^[13] Im Falle von **6** liegen die Längen der Metall-Stickstoff-Bindungen in einem Bereich, der charakteristisch für Kupfer(III)-Komplexe mit N-Donor-Liganden ist (Cu-N 1.804–1.907 Å)^[14] und deuten somit auf ein Cu^{III}-Zentrum hin.

Weiteren Einblick in die Natur der Komplexe **5** und **6** gewähren ESR- und ¹H-NMR-Spektren sowie die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität an pulverförmigen Proben im Temperaturbereich 81–293 K.^[15] Der ESR-aktive (siehe unten) Nickelkomplex **5** weist im Feststoff ein schwach temperaturabhängiges effektives Moment von 1.7 μ_B (293 K) auf, das für einen Komplex mit einem Spin-Grundzustand S = 1/2 spricht. Daß man es bei **5** mit einer paramagnetischen Verbindung zu tun hat, wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) bestätigt, denn in diesem treten in Übereinstimmung mit früheren Berichten^[3, 8] nur extrem breite Signale auf. Diese Befunde sind nicht vereinbar mit einem Ni^{II}-Corrol-Komplex (d⁸) mit quadratisch-planarer Koordination entsprechend Formel **2**; ein solcher Komplex sollte in einem Singulett-Grundzustand vorliegen. Der Kupferkomplex **6** (ESR-inaktiv) ist wie andere quadratisch-planar koordinierte Kupfer(III)-Verbindungen^[14] im Feststoff effektiv diamagnetisch. Für das ¹H-NMR-Spektrum von **6**, das im Bereich von 165–406 K (165–298 K in CD₂Cl₂/CS₂, 298–406 K in C₂D₂Cl₄) untersucht wurde, ist eine starke Temperaturabhängigkeit kennzeichnend (Abb. 3): So zeigt das

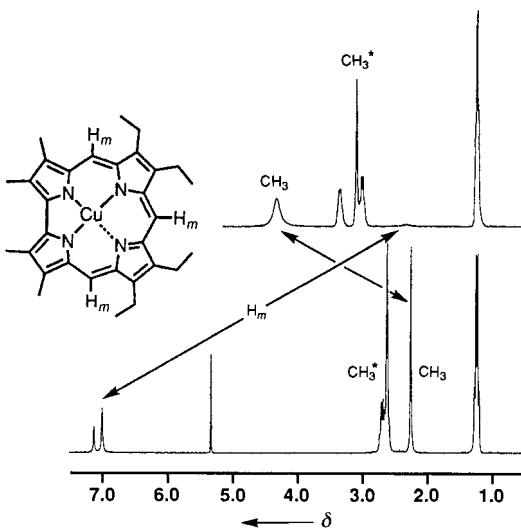
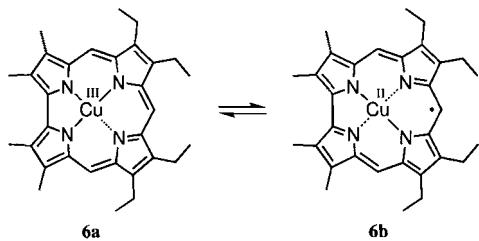


Abbildung 3. ¹H-NMR-Spektren des Kupfercorrols **6** (300 MHz) bei 226 (CS₂/CD₂Cl₂, unten) und bei 386 K (C₂D₂Cl₄, oben).

Spektrum von **6** bei 226 K zwei scharfe *meso*-Protonen-Signale (H-10 und H-5,15), denen zufolge die Verbindung als Corrol-Komplex mit effektiver C_{2v}-Symmetrie ausgewiesen wird. Erhöht man die Temperatur, so tritt Linienverbreiterung ein – ein Indiz für aufkommenden Paramagnetismus –, und gleichzeitig werden das (nun nicht mehr getrennte) Signal der *meso*-Protonen zu höherem Feld und die Signale der Alkyprotonen zu tieferem Feld verschoben (siehe Spektrum bei 386 K in Abb. 3). Oberhalb 386 K ist die Verbreiterung der Signale so weit fortgeschritten, daß das *meso*-Protonen-Signal nicht mehr detektiert werden kann (Aggregationsphänomene und Wechselwirkungen mit dem Solvens sind vernachlässigbar, da das Spektrum keinem signifikanten Konzentrations- oder Lösungsmittelleinfluß unterliegt).

Die Merkmale des Spektrums von **6** im untersuchten Temperaturbereich – diamagnetisches Erscheinungsbild bei tiefen, paramagnetisches bei hohen Temperaturen – legen nahe, daß im

Falle von **6** ein auf der ^1H -NMR-Zeitskala schnelles Gleichgewicht zwischen Molekülen im diamagnetischen Cu^{III} -Grundzustand, **6a**, und solchen in einem höherenergetischen (paramagnetischen) Triplett-Zustand existiert. Angesichts der relativ leichten Oxidierbarkeit des Corrolliganden^[16] ist es gerechtfertigt, den Triplett-Zustand mit dem Kupfer(II)-Corrol- π -Radikalkation **6b** zu identifizieren; das Vorliegen eines ebenfalls in Betracht zu ziehenden High-spin-Kupfer(III)-Corrols ist wegen der festgestellten quadratisch-planaren Koordination nicht wahrscheinlich.



Um das Nickelcorrol **5** hinsichtlich seines Oxidationszustands näher zu charakterisieren, wurde die Verbindung ESR-spektroskopisch untersucht.^[16] Der Komplex **5** gibt in Einklang mit einem ($S = 1/2$)-Spin-Grundzustand im Feststoff und in Dichlormethan-Lösung ($T = 298 \text{ K}$) ein isotropes ESR-Signal bei $g = 2.01$ (Peak-Peak-Abstand: 43 G). Bei tiefen Temperaturen ($T = 200 \text{ K}$) liefert **5** ein anisotropes Spektrum mit g -Werten von 2.011 und 1.998 sowie mit deutlich geringeren Linienbreiten (Peak-Peak-Abstand: 11 G). Eine Spin-Quantifizierung ergab einen Wert von einem ungepaarten Elektron pro Molekül. Das ESR-Spektrum von **5** unterscheidet sich signifikant von den Spektren der Ni^{III} -Komplexe von Porphyrinen^[17] und anderen N-Donorliganden^[18], für die ein breites Resonanzsignal bei $g = 2.2 - 2.3$ typisch ist, und gleicht hinsichtlich g -Werten und Linienbreiten dem eines π -Radikalkations. Der Nickelkomplex **5** enthält demzufolge einen oxidierten Corrolliganden und ist als Nickel(II)-Corrol- π -Radikalkation zu formulieren.

In Einklang mit dem radikalischen Charakter des Nickelcorrols **5** ist auch dessen UV/Vis-Spektrum, das sich beträchtlich von dem der Kupferverbindung **6** unterscheidet. Während **6** Absorptionen aufweist, die in ihrer Bandenlage den Soret- und Q-Banden bei den Porphyrinen entsprechen, zeichnet sich **5** durch eine sehr kurzwellige UV-Bande sowie eine im langwelligen Bereich des Spektrums lokalisierte Absorption aus. Ähnlich niedrigerenergetische Elektronenübergänge wurden bei einigen am Liganden oxidierten Metalloporphyrinen mit $^3A_{1u}$ -Symmetrie festgestellt.^[19]

Die eingangs erwähnte Reaktion der Nickel- und Kupfercorrole mit Basen unter Bildung anionischer M^{II} -Komplexe (früher als Deprotonierung aufgefaßt), auf die sich die Annahme der Ni^{II} - bzw. Cu^{II} -Komplexe hauptsächlich stützte, ist nach elektrochemischen Untersuchungen^[20] als Ein-Elektronen-Reduktion zu interpretieren. Wie coulometrisch nachgewiesen wurde, werden **5** und **6** in Dichlormethan (0.1 M TBAPF₆) bei -0.85 bzw. -0.77 V (gegen Ferrocen/Ferrocenium) jeweils reversibel in einem Ein-Elektronen-Schritt reduziert. Weitere Reduktionsstufen ließen sich bis -2.1 V nicht feststellen. Die nach potentialkontrollierter Dünnschichtelektrolyse bei -1 V (in CH_2Cl_2 mit 0.1 M TBAPF₆) aufgenommenen UV/Vis-Spektren der Reduktionsprodukte stimmen mit den für anionische Nickel- und Kupfercorrole beschriebenen Spektren gut überein.^[8]

Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen erwarten, daß auch die seit kurzem bekannten Isocorrole^[21] Komplexe mit formal

dreiwertigem Nickel und Kupfer bilden können. Tatsächlich wurde ein erstes Kupferisocorrol dieses Typs, dessen elektronische Feinstruktur allerdings noch der Klärung bedarf, im Zuge unserer Untersuchungen über die Metallkomplexe der stereoisomeren Isoporphycene^[22] erhalten.

Eingegangen am 15. Juli 1996 [Z 9332]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Stichworte: EPR-Spektroskopie · Kupfer · Nickel · N-Liganden · Porphyrinoide

- [1] L. A. Andersson, J. H. Dawson, *Struct. Bonding (Berlin)* **1990**, *74*, 1; J. H. Dawson, M. Sono, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1255; T. J. McMurry, J. T. Groves in *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry* (Hrsg.: P. R. Ortiz de Montellano), Plenum, New York, **1986**, S. 1.
- [2] cyclo-Tetraamidliganden: M. J. Bartos, C. Kidwell, K. E. Kauffmann, S. W. Gordon-Wylie, T. J. Collins, G. C. Clark, E. Münck, S. T. Weintraub, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1216; T. J. Collins, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 279; K. L. Kostka, B. G. Fox, M. P. Hendrich, T. J. Collins, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6746; T. J. Collins, B. G. Fox, Z. G. Hu, K. L. Kostka, E. Münck, C. E. F. Rickard, L. J. Wright, *ibid.* **1992**, *114*, 8724; T. J. Collins, K. L. Kostka, E. Münck, E. S. Uffelman, *ibid.* **1990**, *112*, 5637; S-Alkylisothiosemicarbazone-liganden: U. Knof, T. Weyhermüller, T. Wolter, K. Wieghardt, E. Bill, C. Butzlaß, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1635; N. V. Gerbeleu, Y. A. Simonov, V. B. Arion, V. M. Leovac, K. I. Turta, K. M. Indrchan, D. I. Gradijan, V. E. Zavodnik, T. I. Malinovskii, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3264; Triazacyclononanligand: T. Jüstel, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, E. Bill, M. Lengen, A. X. Trautwein, P. Hildebrandt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 669; Porphycene: K. M. Kadish, F. D'Souza, E. Van Caemelbecke, P. Boulas, E. Vogel, A. M. Aukauloo, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4474.
- [3] a) A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620; b) A. W. Johnson, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 195; c) R. Grigg, A. W. Johnson, G. Shelton, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2287; d) R. Grigg, A. W. Johnson, G. Shelton, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *746*, 32; e) A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 729; f) siehe auch R. Grigg in *The Porphyrins, Vol. II* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 327.
- [4] Zur gegenwärtigen Renaissance der Corrolchemie siehe: S. Licoccia, R. Paollesse, *Struct. Bonding (Berlin)* **1995**, *84*, 71; über einen σ -Phenyl-Cobaltkomplex mit formal vierwertigem Cobalt wurde berichtet: S. Will, J. Lex, E. Vogel, V. A. Adamian, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5577; R. Paollesse, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, L. Jaquinod, K. R. Gerzevske, D. J. Nurco, M. O. Senge, S. Licoccia, T. Boschi, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3869; R. Paollesse, S. Licoccia, G. Bandoli, A. Dolmella, T. Boschi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1171; M. Autret, S. Will, E. Van Caemelbecke, J. Lex, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9141.
- [5] E. Vogel, S. Will, A. Schulze Tilling, L. Neumann, J. Lex, E. Bill, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 731.
- [6] E. Van Caemelbecke, S. Will, M. Autret, V. A. Adamian, J. Lex, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 184.
- [7] Der im ^1H -NMR-Spektrum festgestellte Paramagnetismus der (vermeintlichen) Nickel(II)-Corrole wurde der Gegenwart geringer Mengen an Metallocorrolradikalen zugeschrieben, die durch Abstraktion des „Extra“-Wasserstoffatoms entstehen [3f].
- [8] Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, S. Yamada, Y. Tanaka, Y. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 163. Von diesen Autoren wurden für die Nickel- und Kupferkomplexe des Tetraethyltetramethylcorolliganden **4** Elementaranalysen angegeben, die im Rahmen der Fehlergenauigkeit mit den Summenformeln der Komplexe sowohl des Typs **2** als auch des Typs **3** in Einklang sind (Differenz von lediglich einem Wasserstoffatom).
- [9] N. S. Hush, J. M. Dyke, M. L. Williams, I. S. Woolsey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 395; N. S. Hush, J. M. Dyke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 4341.
- [10] Kristallstrukturanalysen: Die Reflexintensitäten wurden auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer gemessen (Raumtemperatur, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$. Strukturbestimmung mit dem Programm MolEN (Enraf-Nonius), Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Berechnet auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. **5**: $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{Ni}$, $M_r = 522.34$; Kristalle aus Dichlormethan; Kristallabmessungen $0.42 \times 0.25 \times 0.22 \text{ mm}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 7.759(2)$, $b = 12.942(3)$, $c = 13.331(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.16(2)$, $\beta = 91.08(2)$, $\gamma = 96.63(2)^\circ$, $V = 1303.3(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.331 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 554$;

$\mu_{\text{Mo}} = 7.71 \text{ cm}^{-1}$; 4583 gemessene Reflexe; 3514 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\max} = 25^\circ$; $R1 = 0.050$, $wR2 = 0.141$; max./min. Restelektronendichte 0.46–0.29 e \AA^{-3} . – 26·2CH₂Cl₂·C₆H₇Cl₂Cu₂N₈, $M_r = 1224.19$; Kristalle aus Dichlormethan; Kristallabmessungen 0.45 × 0.35 × 0.28 mm, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$; $a = 11.702(3)$, $b = 12.092(3)$, $c = 22.278(6)$ Å, $\alpha = 80.88(2)$, $\beta = 77.67(2)$, $\gamma = 74.55(2)$, $V = 2950.9(13)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.378 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.387 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1280$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.50 \text{ cm}^{-1}$; 10357 gemessene Reflexe; 6787 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\max} = 26^\circ$; $R1 = 0.099$, $wR2 = 0.246$; max./min. Restelektronendichte 1.75–1.85 e \AA^{-3} (evtl. bedingt durch nichtstöchiometrischen Einbau von weiteren Lösungsmittelmolekülen). – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-155“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [11] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1.
- [12] Zur Röntgenstrukturanalyse eines Diethylhexamethylcorrols siehe H. R. Harrison, O. J. R. Hodder, D. Crowfoot Hodgkin, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 640.
- [13] W. R. Scheidt, I. Turowska-Tyrk, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1314.
- [14] U. Knof, T. Weyhermüller, T. Wolter, K. Wieghardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *726*; F. C. Anson, T. J. Collins, T. G. Richmond, B. D. Santarsiero, J. E. Toth, B. G. R. T. Treco, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2974; L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1021; K. J. Oliver, T. N. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1111.
- [15] Die magnetischen Suszeptibilitäten von **5** und **6** wurden an polykristallinen Proben im Temperaturbereich 81–293 K auf einer Faraday-Waage bestimmt. Der diamagnetische Anteil der magnetischen Suszeptibilität wurde mit Pascal-Konstanten korrigiert. Wir danken Herrn Prof. K. Wieghardt (Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr) für die Durchführung der Messungen.
- [16] Die ESR-Messungen wurden mit einem X-Band-BRUKER-ESR-300E-Spektrometer mit 1-mm-Quartz-Meßröhren durchgeführt.
- [17] D. Chang, T. Malinski, A. Ulman, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 817; D. Dolphin, T. Niem, R. H. Felton, I. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5288; A. Wolberg, J. Manassen, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2365.
- [18] P. A. Connick, K. A. Macor, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4654; T. J. Collins, T. R. Nichols, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4708.
- [19] M. W. Renner, K. M. Barkigia, Y. Zhang, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8582; Z. Gross, C. Barzilay, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1615; J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. H. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451.
- [20] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in Dichlormethan in Gegenwart von 0.1 mol L⁻¹ Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF₆) durchgeführt. Die angegebenen Potentiale wurden mit einer Ag/AgCl-Elektrode gemessen. Als interner Standard diente Ferrocen, das bei +0.48 V (gegen Ag/AgCl) oxidiert wurde.
- [21] S. Will, A. Rahbar, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1390.
- [22] E. Vogel, M. Bröring, C. Erben, R. Demuth, J. Lex, M. Nendel, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 4.

Nichttoxische Silicium-Keramiken über einen wasserfreien Sol-Gel-Prozeß**

Andreas O. Gabriel und Ralf Riedel*

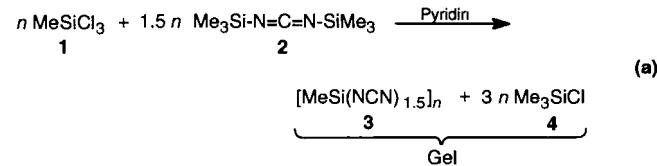
Der Sol-Gel-Prozeß zur Synthese oxidischer Gläser und Keramiken ist seit Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen in der anorganischen Synthesechemie und hat eine breite technische Anwendung erlangt.^[1, 2] Dennoch ist er bislang auf sauer-

* Prof. Dr. R. Riedel, Dipl.-Ing. A. O. Gabriel
Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Hochschule
Fachgebiet Disperse Feststoffe
Petersenstraße 23, D-64287 Darmstadt
Telefax: Int. +6151/16-6346
E-mail: dg9b@hrzpub.th-darmstadt.de

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Ein besonderer Dank gilt Dipl.-Chem. S. Storck und Prof. Dr. W. F. Maier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, für die Porositätsmessungen.

stoffhaltige Systeme beschränkt geblieben.^[2] Hier stellen wir nun den ersten wasserfreien Sol-Gel-Prozeß zur Herstellung sauerstofffreier Silicium-Keramiken vor.

Bei der Umsetzung von Trichlor(methyl)silan **1** mit dem Carbodiimidsynthesebaustein Bis(trimethylsilyl)carbodiimid **2** erhält man unter Pyridinkatalyse einen transparenten, formstabilen Gelkörper [Gl. (a)]. Die Reaktion wird ohne Lösungsmittel



durchgeführt. Die Dauer bis zur Bildung des Gels kann durch Variation des Pyridingehaltes und durch Änderung der Reaktionstemperatur eingestellt werden (Abb. 1). Eine Gelierung des Reaktionsgemisches tritt auch bei Raumtemperatur und ohne Pyridin auf. Die Reaktionszeit bis zum Gelierungspunkt erhöht sich z. B. bei einem Pyridingehalt von 0.25 Äquiv. bezüglich **1** von 6 h (Rückflußtemperatur) auf 24 Tage (Raumtemperatur).

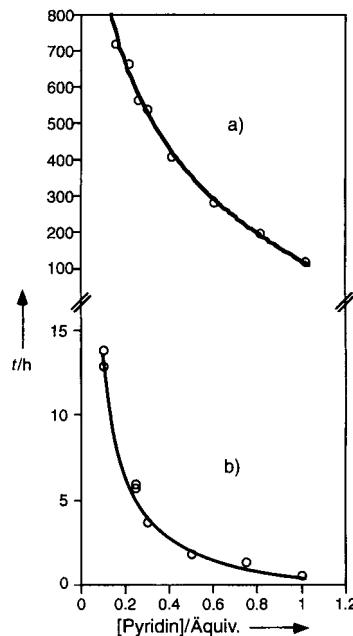


Abb. 1. Reaktionsdauer bis zum Gelierungspunkt in Abhängigkeit von der Pyridinkonzentration bei der Umsetzung von **1** mit **2** ohne Lösungsmittel a) bei Raumtemperatur und b) bei Rückflußtemperatur.

Reaktion (a) verläuft völlig analog zum bekannten wässrigen Sol-Gel-Prozeß, wobei das Carbodiimid **2** die Rolle des Wassers bei der Substitution und der Kondensation übernimmt [Gl. (b)]. Beim Alterungsprozeß wird die Zahl der Bindungen im Gelnetz durch eine fortschreitende Polykondensation erhöht. Die FT-IR-Spektren der nicht gealterten Gele zeigen das Vorliegen von Trimethylsilylendgruppen, welche nach dem Alterungsprozeß spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind [Gl. (c)]. Die Kondensationsreaktionen sind somit beim Gelierungspunkt nicht abgeschlossen, sondern setzen sich bei der Alterung fort. Die Alterungsgeschwindigkeit ist sowohl eine Funktion des Pyridingehaltes als auch der Temperatur: Ein höherer Pyridingehalt und eine höhere Auslagerungstemperatur (20–45 °C) be-