

Lösungen in 0.05%igem Tween-80/H₂O untersucht. Die Lösungen wurden durch Filtration durch ein Acrodisc-Filter (0.45 µm) sterilisiert. Die Zelllinien wurden nach Standardtechniken gezüchtet und versorgt. Zur Bestimmung der Cytotoxizität wurde das National Cancer Institute (NCI)-Protokoll verwendet [10]. Die Cytotoxizität wird als ED₅₀ in µg mL⁻¹ angegeben, d. h. als die Konzentration der Verbindung die nach drei Tagen 50% des Zellwachstums inhibiert hat. Das Wachstum fester Tumorzelllinien wurde mit Kristallviolett/Methanol durch Messung bei 580 nm in einem Plättchenzähler [11] bestimmt.

Einbaustudien: ³H-markierte Vorstufen (2 µCi) wurden in 10⁶ L-1210-Lymphoid-Leukämiezellen während 60 min eingebaut. Die Reaktion wurde mit kalten Säuren gestoppt und die Lösung filtriert [12]. Der Einbau in DNA, RNA oder Protein wird in dpm pro 10⁶ Zellen angegeben. Die Verbindungen wurden bei Konzentrationen von 25, 50 und 100 µM inkubiert.

Untersuchung der Topoisomerase-Inhibierung: Die DNA des P4-Phagen wurde nach der Methode von Liu et al. [13] isoliert. L-1210-Topoisomerase-II wurde isoliert und die Enzymaktivität nach Miller et al. [14] bestimmt. Die Wirkstoffe wurden in Konzentrationen zwischen 0 und 100 µM während 1 h gemessen und VP-16 als Standard verwendet. IC₅₀-Werte (50% Inhibierung der Proteinmenge) wurden densitometrisch bestimmt.

Eingegangen am 23. Januar,
ergänzte Fassung am 21. April 1997 [Z 10029]

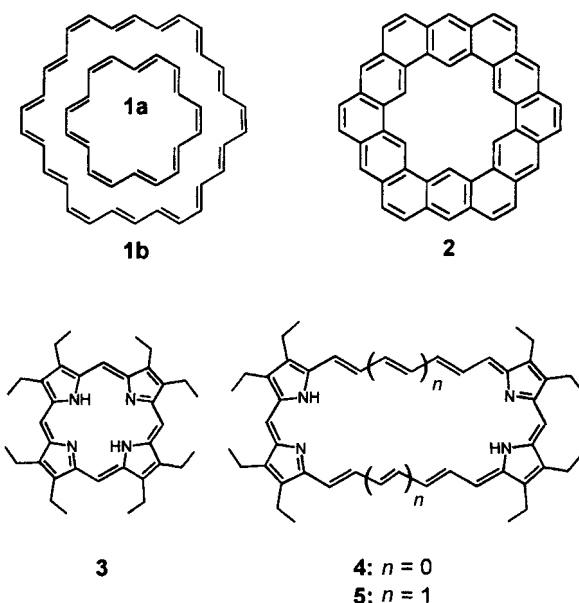
Stichwörter: Bor · Cytostatica · Eisen · Sandwichkomplexe · Topoisomerasen

- [1] S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1153–1181, zit. Lit.
 [2] a) K. E. Dombrowski, W. Baldwin, J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302*, 281–306; b) P. Köpf-Maier, H. Köpf, *Struct. Bonding*, **1988**, *70*, 103–185.
 [3] a) C. A. Plumb, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *Organometallics* **1992**, *11*, 1665–1671; b) *ibid.* **1992**, *11*, 1672–1680.
 [4] a) P. Köpf-Maier, H. Köpf, E. W. Neuse, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 456–457; b) E. W. Neuse, B. S. Mojapelo, J. Ensling, *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 135–141; c) N. Motohashi, R. Meyer, S. R. Gollapudi, K. R. Bhattachipolu, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, 205–217; d) C.-W. Ong, J.-Y. Jeng, S.-S. Juang, C.-F. Chen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1992**, *2*, 929–932; e) L. V. Popova, V. N. Babin, Y. A. Belousov, Y. S. Nekrasov, A. E. Snegireva, N. P. Borodina, G. M. Shaposhnikova, O. B. Bychenko, P. M. Raevskii, N. B. Morozova, A. I. Ilyina, K. G. Shitikov, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, *7*, 85–94; f) V. J. Fiorina, R. J. Dubois, S. Brynes, *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 393–395.
 [5] A. Houlton, R. M. G. Roberts, J. Silver, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 107–112.
 [6] Kristallstrukturanalyse von $1^+ \cdot \text{AsF}_6^-$: $M_r = 445.66$, $0.40 \times 0.12 \times 0.03 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.4551(4)$, $b = 27.945(2)$, $c = 7.0102(3) \text{ Å}$, $\beta = 92.405(5)^\circ$, $V = 1654.9(1) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.789 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 29.44 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 49.7^\circ$, $T = 295 \text{ K}$, 11 105 gemessene, davon 2836 unabhängige Reflexe, 1868 > 3.0 σ , 254 Parameter, Restelektroendichte +0.77/–0.77 e Å⁻³. Die Intensitätsdaten wurden mit einem MSC/RAXIS-IIc-Flächendetektor unter Verwendung von graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ Å}$) vermessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92) und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden (teXsan-Programmpaket, Molecular Structure Corp.) gegen F verfeinert um den Ausdruck $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/\sigma^2(F)$ zu minimieren. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, und Wasserstoffatome wurden in Form konstanter Beiträge zu den Strukturfaktoren berücksichtigt und nicht verfeinert. $R_1 = 0.0612$, $R_2 = 0.0650$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100113“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk)
 [7] Y.-K. Yan, D. M. P. Mingos, T. E. Müller, D. J. Williams, M. Kurmoo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1735–1741.
 [8] Verbindungen mit ED₅₀-Werten von weniger als 4 µg mL⁻¹ nach drei Tagen werden bezüglich Reduktion des Tumorzellwachstums als signifikant aktiv angesehen.
 [9] Na⁺- und K⁺/AsF₆⁻ sowie –SbF₆⁻-Salze waren als cytotoxische Wirkstoffe gegenüber L-1210-Zellen bei gleichen molaren Anionenkonzentrationen wie bei 1⁺-AsF₆⁻ und 1⁺-SbF₆⁻ inaktiv. Auch unterdrückten sie weder DNA- noch RNA-Synthesen (60 min bei 100 µM).
 [10] R. I. Geran, N. H. Greenberg, M. M. Macdonald, A. M. Schumacher, B. J. Abbott, *Cancer Chemother. Rep. Part 3* **1972**, *3*, 7–24.
 [11] A. Leibovitz, J. C. Stinson, W. B. McCombs III, C. E. McCoy, K. C. Mazur, N. D. Mabry, *Cancer Res.* **1976**, *36*, 4562–4569.
 [12] L.-L. Liao, S. M. Kupchan, S. B. Horwitz, *Mol. Pharmacol.* **1976**, *12*, 167–176.
 [13] L. F. Liu, J. L. Davis, R. Calendar, *Nucleic Acids. Res.* **1981**, *9*, 3979–3989.
 [14] K. G. Miller, L. F. Liu, P. T. Englund, *J. Biol. Chem.* **1981**, *256*, 9334–9339.

Hexavinylloge Porphyrine mit aromatischen 30 π -Elektronensystemen**

Christian Eickmeier und Burchard Franck*

Bei Pionierarbeiten über cyclisch konjugierte Verbindungen gelang es Sondheimer et al.^[1] nach der Synthese des aromatischen [18]Annulens **1a** bis zum [30]Annulen der Struktur **1b** vorzustoßen. Obwohl dessen π -Elektronenzahl der $(4n+2)$ -Regel^[2] für aromatische Systeme entspricht, war es nicht stabil. Eine perfekte konformative Stabilisierung des äußeren C₃₀-Perimeters liegt im Kekulen **2** von Staab und Diederich^[3] vor. Darin lassen jedoch die anellierte benzoiden π -Elektronensysteme keine Konjugation zu einem 30 π -Perimeter zu. Wie in neuerer Zeit zahlreiche Beispiele zeigten, können planare Cyclopolyene unter Erhaltung der peripheren Konjugation durch Eingliederung von Pyrroleinheiten^[4–7] stabilisiert werden, doch wurde noch keine dem [30]Annulen **1b** entsprechende aromatische Verbindung synthetisiert.



Nachdem wir gefunden hatten, daß das *tetravinylloge* Porphyrin **4** ein stabiles, aromatisches 26 π -Elektronensystem hat,^[8] stellte sich die Frage, ob die stabilisierende Wirkung der Pyrroleinheiten darüber hinaus für ein *hexavinylloges* Porphyrin **5**, das dem [30]Annulen **1b** von Sondheimer et al.^[1] in der Größe seines Perimeters entspräche, ausreichen würde. Erschwerend kam hinzu, daß die Synthese von **5** über ein hochreaktives Pyrropolyen **11** (Schema 1) verlaufen müßte.

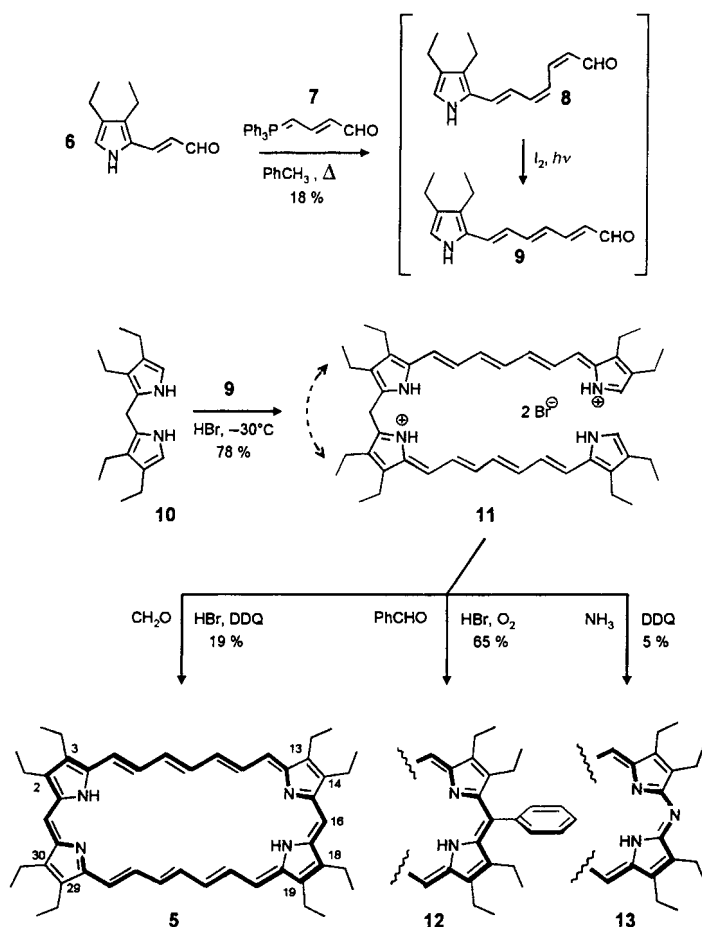
Hier berichten wir über die erste Synthese eines hexavinylloges Porphyrins mit einem aromatischen 30 π -Elektronensystem (**5**). Diesem Octaethyl[30]porphyrin kommt außer seiner Bedeutung für das Verständnis der Aromatizität auch prak-

[*] Prof. Dr. B. Franck
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83 39972
E-mail: franck@uni-muenster.de
Dr. C. Eickmeier
Boehringer Ingelheim KG
D-55216 Ingelheim am Rhein

[**] Neuartige Porphyrinoide, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Ludwigshafen) gefördert. – 15. Mitteilung: [7].

tisches Interesse zu, da es sich bei der Stammverbindung, dem Octaethyl[18]porphyrin **3**,^[9] um das in Chemie und Medizin meistverwendete Porphyrin handelt.

Schlüsselbaustein für die Synthese des Octaethyl[30]porphyrins **5** war das hexavinyloge Biladien-bishydrobromid oder Bilaoctaen **11** (Schema 1). Dieses ließ sich in einer zweistufigen



Schema 1. Synthese des hexavinylogen Biladiens **11** und dessen Cyclocondensation zu den Octaethyl[30]porphyrinen **5**, **12** und **13** [13].

Synthese aus dem Pyrrolylacrolein **6**^[4c, 10] gewinnen. Dessen Kettenverlängerung durch Wittig-Reaktion mit dem Phosphoran **7**^[11] und eine säurekatalysierte Kondensation mit dem Dipyrrrolylmethan **10**^[12] führten zum dunkelgrünen Bishydrobromid **11**. Das 7-(3,4-Diethylpyrrol-2-yl)hepta-2,4,6-trienal **8**/**9** fiel als Gemisch der (4*E*)- und (4*Z*)-Isomere an, aus dem das *all-E*-Produkt **9** durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ether/Cyclohexan 2:1) und Umkristallisation (Ether/*n*-Hexan) als roströtes Kristallisat abgetrennt wurde. Das ölige (4*Z*)-Isomere **8** gab nach Isomerisierung mit I₂/hν (24 h, Tageslicht) weiteres **9**.

Das Bilaoctaensalz **11**, das zwei heptavinyloge Amidinstrukturen enthält, erwies sich als luftstabil, zersetzte sich aber in Lösung. Seine Cyclocondensation mit Formaldehyd gelang in methanolischer HBr. Das nach anschließender In-situ-Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) isolierte, in Lösung tiefviolette 2,3,13,14,18,19,29,30-Octaethyl[30]porphyrin (7.1.7.1) **5**^[14] wurde durch zweimalige FSC^[15] (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 10:1) gereinigt. **5** ist in Substanz und in Lösung nicht unzersetzt haltbar, konnte jedoch vollständig charakterisiert werden.^[13] Das wesentlich stabilere

16-Phenyl[30]porphyrin **12** ließ sich durch säurekatalysierte Kondensation des Biladiens **11** mit Benzaldehyd im Überschuß gewinnen.^[13] Hier reichte Luftsauerstoff zur Dehydrierung der primär entstandenen cyclischen Zwischenstufe aus. Nach SC (Kieselgel, CH₂Cl₂/MeOH 20:1) fiel **12** in Form feiner grüner Nadeln an. Die hohe Ausbeute von 65% kann wie bei früheren Untersuchungen^[4g, 7] einer Begünstigung der Haarnadelkonformation von **11** (Schema 1) durch die mit dem Doppelpfeil ange deutete sterische Abstoßung der Ethylgruppen in der Dipyrrrolylmethan-Einheit („helicaler Effekt“^[4g]) zugeschrieben werden. In der Reihe der neuen [30]Porphyrine ist die Stabilität des 16-Aza[30]porphyrins **13** am geringsten.^[13] Seine Synthese gelang nach sorgfältiger Optimierung der Reaktionsbedingungen durch Kondensation des Biladiensalzes **11** mit NH₃/MeOH bei Raumtemperatur in Gegenwart der stöchiometrischen Menge an DDQ.

Trotz geringer Löslichkeiten konnte für die [30]Porphyrine **5** und **12** ein Nachweis der Aromatizität durch diatrophe Ringstromeffekte in den ¹H-NMR-Spektren erbracht werden. Dies gelang in [D₆]Dimethylsulfoxid/[D₁]Trifluoressigsäure ([D₆]DMSO/[D₁]TFA, Abb. 1). Bei **5** beträgt die maximale Differenz

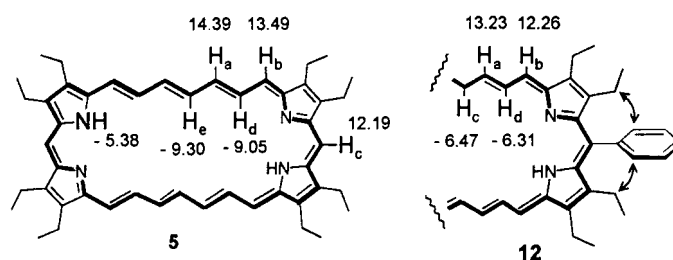


Abb. 1. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen des [30]Porphyrins **5** und des 16-Phenyl[30]porphyrins **12** [13].

Δδ zwischen den δ-Werten der inneren (H_c) und äußeren (H_a) Protonen 23.7. Dieser Ringstromeffekt ist etwas geringer als beim [26]Porphyrin **4** (Δδ = 24.1)^[8] und zeigt an, daß beim Übergang von **4** nach **5** keine weitere Zunahme der Aromatizität nach dem Ringstromkriterium erfolgte. Daraus läßt sich schließen, daß beim 30π-Perimeter von **5** mit seinen zwei langen C₇-Brücken möglicherweise die Grenze einer planaren Stabilisierung mit Hilfe von vier Pyrroleinheiten erreicht ist.

Aufschlußreich für die Abhängigkeit des Ringstromeffektes von der Planarität des Ringsystems sind die δ-Werte des 16-Phenyl[30]porphyrins **12** (Abb. 1). So ist die maximale Differenz der δ-Werte von inneren (H_c) und äußeren Protonen (H_a) mit Δδ = 19.7 vier Einheiten kleiner als bei **5**. In Einklang mit früheren Erkenntnissen^[16] kann dies unter anderem durch eine Deplanarisierung des 30π-Perimeters durch Wechselwirkung der Phenylgruppe mit den benachbarten Ethylresten erklärt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Gültigkeit der (4n + 2)-Regel von E. Hückel^[2] für die Aromatizität cyclisch konjugierter Systeme vom Typ der Annulene auch bei höheren Systemen zu erkennen ist, sofern es gelingt, deren Planarität zu stabilisieren. Die Stabilisierung der 30π-Systeme von **5**, **12** und **13** durch vier Pyrrolkerne folgt dem Porphyrin-Vorbild der Natur.

Eingegangen am 24. März 1997 [Z 10275]

Stichwörter: Annulene · Aromatizität · Porphyrinoide · Wittig-Reaktion

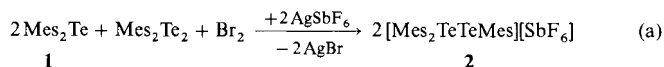
- [1] a) F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274–284; b) F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 81–91.
- [2] a) E. Hüchel, *S. Phys.* **1931**, *70*, 204–286; b) S. Kikuchi, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 194–201.
- [3] H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503.
- [4] *Vinyloge Porphyrine*: a) R. A. Berger, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4225–4228; b) E. LeGoff, O. G. Weaver, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 710–711; c) M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1100–1101; d) B. Franck, M. Gosmann, DOS DE 3,635,820, 28. April 1988, BASF AG [*Chem. Abstr.* **1988**, *109*, 97748u]; e) B. Franck, H. König, C. Eickmeier, DOS DE 4,029,768, 26. März 1992, BASF AG [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 26197d]; f) B. Franck, H. König, C. Eickmeier, M. Völker, Th. Wessel, DE 4,029,768, Eur. Pat. Appl. EP 477,611, 1. April 1992, BASF AG [*Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 7740j]; g) B. Franck, A. Nonn, K. Fuchs, M. Gosmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 503–510.
- [5] *Vinyloge Porphyrine*: a) N. Jux, P. Koch, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1429–1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1385–1387; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143–152.
- [6] *Expandierte Porphyrine*: a) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1572–1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1509–1512; b) J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177–273.
- [7] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1941–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1795–1811.
- [8] T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1201–1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1148–1151.
- [9] a) H. Fischer, R. Bäumler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 468, 58–98; b) H. H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop, H. Voigt, H. Brockmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 695, 133–143.
- [10] M. Gosmann, A. Vogt, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 163–168.
- [11] M. J. Berenguer, J. Castells, R. M. Galard, M. Moreno-Manas, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 495–496.
- [12] J. B. Paine, R. B. Woodward, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2826–2835.
- [13] Ausgewählte spektroskopische und analytische Daten: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_2]\text{TFA}$, TMS): $\delta = -9.30$ [t, $J = 12.8$ Hz, 2H, $(\text{CH})_3\text{-CH}(\text{CH}_3)_3$], -9.05 [m, 4H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}(\text{CH}_3)_3$], -5.38 (s, NH), 12.19 (s, 2H, Monomethinbrücken-CH), 13.49 [d, $J = 13.9$ Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$], 14.39 [t, $J = 12.8$ Hz, 4H, $(\text{CH})_2\text{CHCHCH}(\text{CH}_3)_2$]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960, 2920, 2860$ (CH), 1440 cm^{-1} (konj. C = C); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 545 (5.62), 717 nm (4.55); UV/VIS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{max} (log ϵ) = 562 (5.77), 588 (5.36), 761 nm (4.56); MS (70 eV): m/z (%): 690 (34) [M^+], 661 (8) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 345 (8) [$M^+ / 2$]; hochaufgelöstes MS: $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{N}_4$: ber. 690.4662, gef. 690.4679. – 12: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}/[\text{D}_2]\text{TFA}$, TMS): $\delta = -6.72, -6.47, -6.31$ (3t, $J = 13.3$ Hz, je 2H, CHCHCHCHCHCHCHCH), $-3.09, -1.72$ (2s, NH), $8.15\text{--}8.21$ (m, 3H, m - und p -Phenyl-H), 8.86 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, o -Phenyl-H), 10.95 (s, 1H, Monomethinbrücken-CH), 12.26 [br. d, 2H, $(\text{CH})_6\text{CH}$], 12.42 [d, $J = 13.3$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 13.23 [t, $J = 12.9$ Hz, $(\text{CH})_2\text{CHCHCH}(\text{CH}_3)_2$]; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400$ (NH), 2960, 2920, 2860 (CH), 1590 cm^{-1} (konj. C = C); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 553 (5.67), 599 (5.00), 726 nm (4.66); UV/VIS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{max} (log ϵ) = 574 (5.74), 778 nm (4.64); MS (70 eV): m/z (%) = 766 (100) [M^+], 736 (32) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 689 (20) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 383 (100) [$M^+ / 2$]; hochaufgelöstes MS: $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{N}_4$: ber. 766.4975, gef. 766.4989; korrekte C,H,N-Analyse. – 13: UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} = 519 nm; UV/VIS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$ TFA): λ_{max} = 550, 567 nm; MS (70 eV): m/z (%) = 691 (38) [M^+], 662 (4) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; hochaufgelöstes MS: $\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{N}_4$: ber. 691.4614, gef. 691.4600.
- [14] Zur Nomenklatur der vinylogen Porphyrine siehe Lit. [4c, g]. In Anlehnung an die Bezeichnung der Annulene wird die Anzahl der π -Elektronen des aromatischen Perimeters in eckigen Klammern vorangestellt. Der Name schließt ab mit der Angabe der C-Atomzahlen in den meso-Brücken zwischen den Pyrrolkernen, beginnend oben links, in runden Klammern. Somit handelt es sich z. B. beim Porphyrinsystem von **5** um das [30]Porphyrin(7.1.7.1).
- [15] FSC = Flash-Säulenchromatographie nach W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925; Kieselgel (Merck), Korngröße < 0.063 mm, N_2 -Überdruck 1.3 bar.
- [16] B. Franck, G. Krautstrunk, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1069–1073.

Synthese eines triiodidartigen Pentamesityltritellur-Kations durch Anlagerung von Dimesityltellurid an das außergewöhnlich elektrophile Trimesitylditelluronium-Ion**

Jörg Jeske, Wolf-Walther du Mont* und Peter G. Jones

Professor Manfred Weidenbruch zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Analogie der linearen Te_3 -Baugruppen einiger nicht-klassischer Polytelluride und Polytelluridchelatekomplexe^[1–5] zum bekannten I_3^- -Ion führt zur Frage, ob für die Existenz derartiger triiodidähnlicher Te_3 -Einheiten Matrixeffekte oder Metallkoordination essentiell sind^[3] und ob hypervalente Te_3 -Einheiten ähnlich reaktiv wie das I_3^- -Ion sind. Eine Modellreaktion, deren Studium Antworten auf diese Fragen geben könnte, wäre der gezielte Aufbau linearer Te_3 -Einheiten aus „normal-valenten“ Te - und Te_2 -Einheiten. Aufgrund von Rechnungen werden für hypothetische Te_3^{2+} -Ionen bei Annahme eines Te-Te-Abstands von 307.7 pm (linear koordiniertes Te in der $[\text{Cs-Te}_6]^{2+}$ -Schicht von Cs_3Te_2)^[6] lineare Strukturen für $n = 3\text{--}5$ vorausgesagt.^[7] Das durch formale Anlagerung von Te^{2+} an Te_2^{2-} gebildete, zu I_3^- -isoelektronische Te_3^{2+} -Ion^[3, 7] wurde bisher weder in festem Zustand noch in Lösung nachgewiesen. Ingegnen ist das erste, kationische Pentaarylderivat des hypothetischen Te_3^{4+} -Ions bemerkenswert beständig. Die jetzt gelungene Synthese von $[\text{Mes}_5\text{Te}_3]^+$ nutzt die ausgeprägte Elektrophilie des Ditelluronium-Ions $[\text{Mes}_3\text{Te}_2]^+$, an das sich Mes_2Te 1 glatt anlagern läßt (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl). Gewöhnliche Telluronium-Ionen gehen mit Tellurnucleophilen nur sehr schwache Wechselwirkungen ein,^[8] doch im Triarylditelluronium-Ion $[\text{Mes}_3\text{Te}_2]^+$ wird die Lewis-Acidität des zweibindigen Telluratoms durch das benachbarte Telluroniumzentrum außerordentlich gesteigert. Entsprechende Trialkyldisulfonium-Ionen $[\text{R}_2\text{SSR}]^+$ ^[9] lassen sich zwar in Synthesen zur Übertragung von RS^+ -Einheiten nutzen,^[10] sie neigen aber nicht zur Oktettüberschreitung durch Kation-Anion-Wechselwirkung^[11] oder durch Anlagerung von weiterem Dialkylsulfid. Die Synthese des stabilen Ditelluroniumsalzes $[\text{Mes}_3\text{Te}_2][\text{SbF}_6]$ **2** gelang durch Koordination von dem aus Dimesitylditellurid, Brom und Silberhexafluoroantimonat in situ hergestellten MesTe^+ -Ion an **1** [Gl. (a)].



Die Auffassung des Ditelluronium-Ions in **2** als durch die Lewis-Base **1** donorstabilisiertes Mesityltellurenyl-Kation Mes-Te^+ wird durch die Wechselwirkungen der Kationen von **2** mit den SbF_6^- -Gegenionen in festem Zustand gestützt (siehe Kristallstrukturanalyse^[12]). Die Struktur des Kations von **2** unterscheidet sich grundsätzlich von der des zugrundeliegenden Ditellurids^[13] und von denen bekannter Disulfonium-Ionen.^[11] In **2** bilden jeweils zwei Kationen und zwei Anionen durch sekundäre $\text{Te} \cdots \text{F}$ -Wechselwirkungen ringförmige Einheiten (Abb. 1). Die Koordinationsgeometrien beider Telluratome in **2**

[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dipl.-Chem. J. Jeske, Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/3915387
E-mail: dumont@mac1.anchem.nat.tu-bs.de

[**] Eigenschaften von Chalkogen-Chalkogen-Bindungen, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 21. Mitteilung: Lit. [8].