

- [1] a) S. P. Albracht, *Biochem. Biophys. Acta* **1994**, *1188*, 167–204; b) A. F. Kolodziej, *Progr. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 493–598; c) M. W. W. Adams, *Biochem. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 115–145; d) R. Cammack, V. M. Fernandez, K. Schneider in *Bioinorganic Chemistry of Nickel* (Hrsg.: J. R. Lancaster, Jr.), VCH, Weinheim, **1988**, S. 167–190; e) R. Cammack in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 189–226.
- [2] a) A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580–587; b) M. A. Halcrow, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1307–1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1193–1196; c) A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989–12996.
- [3] a) J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* **1998**, *282*, 1853–1858; b) Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13–23.
- [4] a) J. C. Fontecilla-Camps, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *91*, 1–29; b) M. Frey, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *90*, 97–126; c) M. J. Maroney, G. Davidson, C. B. Allan, J. Figlar, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, *92*, 2–65.
- [5] E. G. Graf, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1981**, *136*, 165–169.
- [6] M. J. Maroney, M. A. Pressler, S. A. Mirza, J. P. Whitehead, R. J. Gurbel, B. M. Hoffmann, *Adv. Chem. Ser.* **1995**, *246*, 21–60.
- [7] a) A. L. de Lacey, E. C. Hatchikian, A. Volbeda, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, V. M. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7181–7189; b) C.-H. Lai, W.-Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Dahrensborg, M. Y. Dahrensborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10103–10114.
- [8] M. Zimmer, G. Schulte, X.-L. Luo, R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 205–207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 193–195.
- [9] a) M. A. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2421–2481; b) D. Sellmann, S. Fünfgelder, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4772–4778; c) H. J. Krüger, G. Peng, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 734–742; d) S. Fox, Y. Wang, A. Silver, M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3218–3220; e) C. A. Grappenhau, M. Y. Dahrensborg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 451–459; f) M. Kumar, G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8323–8325; g) S. A. Mirza, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1992–1995; h) G. Musie, P. J. Farmer, T. Tuntulani, J. H. Reibenspies, M. Y. Dahrensborg, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2176–2183; i) G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5053–5055; j) F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Commun.* **1996**, 777–778; k) F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Commun.* **1997**, 979–980; l) C.-H. Lai, J. H. Reibenspies, M. Y. Dahrensborg, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2551–2553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2390–2392; m) D. K. Mills, Y. M. Hsiao, P. J. Farmer, E. V. Atnip, J. H. Reibenspies, M. Y. Dahrensborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1421–1423; n) E. Bouwman, R. K. Henderson, A. L. Spek, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 217–219; o) Th. L. James, L. Cai, M. C. Muetterties, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4148–4161.
- [10] D. Sellmann, F. Geipel, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] a) D. Sellmann, G. H. Rackelmann, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2071–2080; b) D. Sellmann, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3982–3988; c) D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 460–469.
- [12] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo in *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 295–309.

Doppelt meso- β -verknüpfte Diporphyrine durch Oxidation von 5,10,15-Triaryl-substituierten Ni^{II}- und Pd^{II}-Porphyrinen**

Akihiko Tsuda, Aiko Nakano, Hiroyuki Furuta, Hideki Yamochi und Atsuhiro Osuka*

In den letzten Jahren erfuhr die Synthese kovalent verknüpfter Multiporphyrine einen beträchtlichen Aufschwung. Diese Verbindungen sind interessant wegen ihrer einzigartigen photoelektronischen Eigenschaften, ihrer möglichen Anwendungen als Mimetika der lichtsammelnden Systeme der Photosynthese sowie als Struktureinheiten für die Übertragung von Elektronenenergie in molekularen Drähten.^[1] Dabei sind anellierte Oligoporphyrine mit einem ausgedehnten gemeinsamen π -Elektronensystem wegen ihrer bemerkenswerten rotverschobenen Absorptionsbanden und der deutlich erhöhten Elektronenbeweglichkeit, die für molekulare Drähte günstig ist, von besonderem Interesse.^[2, 3] Tatsächlich weisen mehrere anellierte Diporphyrine und Oligoporphyrine erheblich rotverschobene Soret-Banden und intensive Q-Banden auf,^[2, 3] was auf das vielversprechende Potential anellierter Oligoporphyrine hinweist. Wir berichten hier über eine leicht durchzuführende Synthese von weiteren anellierten Diporphyrinen mit zwei direkten meso- β -Verknüpfungen.

Vor kurzem fanden wir, dass die Ein-Elektronen-Oxidation von 5,15-Diaryl-substituierten Metalloporphyrinen, die in den meso-Positionen keine sterisch anspruchsvollen Liganden tragen, zu direkt verknüpften Porphyrindimeren führt. Ausgehend von dem Zn^{II}-Komplex wurde durch Oxidation mit einem Ag^I-Salz sowie durch elektrochemische Oxidation ein meso-meso-verknüpftes Diporphyrin erhalten,^[4, 5] während die elektrochemische Oxidation des Ni^{II}- und des Pd^{II}-Komplexes jeweils zum meso- β -verknüpften Diporphyrin führte.^[6] In Anbetracht des Reaktionsmechanismus, der die Reaktion eines Radikalations mit einem neutralen Metalloporphyrin beinhaltet, kann die unterschiedliche Regioselektivität mit einem Unterschied der HOMOs des Zn^{II}-Porphyrs einerseits und des Ni^{II}- sowie des Pd^{II}-Porphyrs andererseits erklärt werden. Wahrscheinlich ist bei ersterem das A_{2u}-HOMO bevorzugt, das eine große Elektronendichte an den meso-Kohlenstoffatomen aufweist, bei letzteren dagegen

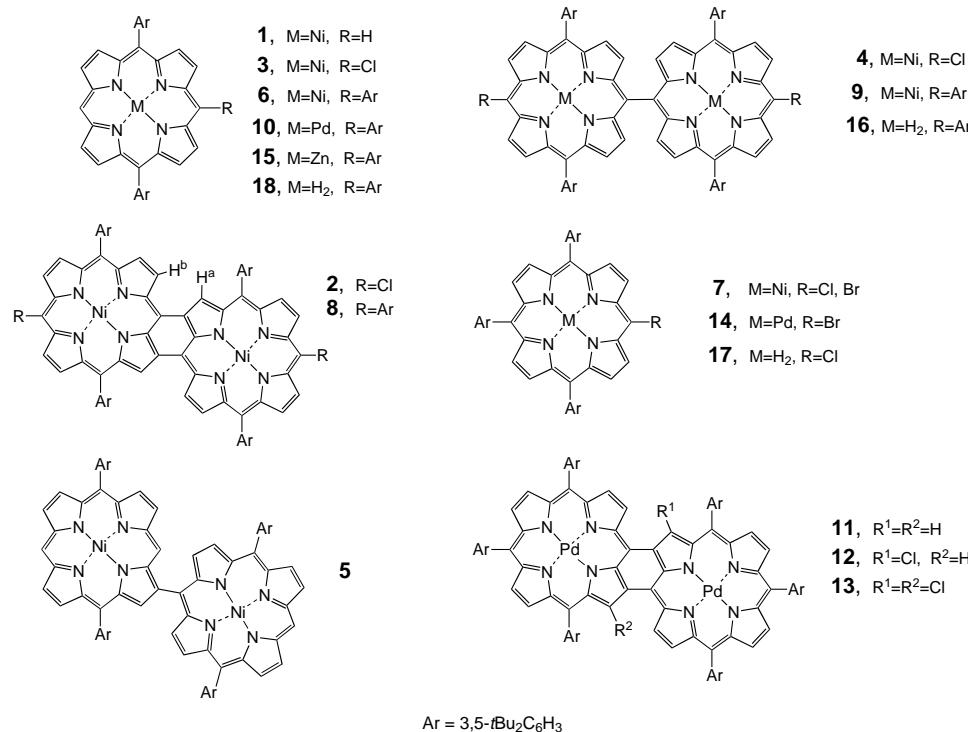
[*] Prof. A. Osuka, A. Tsuda, A. Nakano, Prof. H. Furuta, Prof. H. Yamochi
Department of Chemistry
Graduate School of Science
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto 606–8502 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-3970
E-mail: osuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant-in-Aids for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Kultur und Sport sowie von der Japan Science and Technology Corporation (JST; Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST)) gefördert. A.T. dankt dem JSPS für ein Research Fellowship for Young Scientists. Wir danken Prof. G. Saito und Herrn T. Aoki für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Einkristall-Röntgenstrukturdaten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

das A_{1u} -HOMO mit einer erheblichen Elektronendichte an den β -Pyrrol-Kohlenstoffatomen.^[7]

Daraufhin untersuchten wir die Reaktionen von Metallporphyrinen mit einem starken Oxidationsmittel, die die spontane Bildung eines Porphyrin-Radikalkations ermöglichen. Zunächst wurde das 5,15-Diaryl-Ni^{II}-Porphyrrin **1** in CHCl₃ 12 h mit einem Äquivalent Tris(4-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat (BAHA), einem typischen Ein-



Elektronen-Oxidationsmittel, umgesetzt. Nach Trennung durch präparative Ausschlusschromatographie (SEC) deutete die Analyse durch matrixunterstützte Laserdesorption/ionisations-Flugzeit(MALDI-TOF)-Massenspektrometrie auf die Bildung von di-, tri- und tetrameren Porphyrinen hin. Das Diporphyrin **2**, das flash-chromatographisch an Kieselgel in reiner Form aus der Diporphyrinfraktion isoliert wurde, wurde Fast-Atom-Bombardment(FAB)-massenspektrometrisch (m/z 1550.0 [$M+1$], berechnet für C₉₆H₉₈N₈Cl₂Ni₂: 1548.6) und ¹H-NMR-spektroskopisch (kein *meso*-Proton, drei Sätze von jeweils zwei miteinander koppelnden Doublets für die β -Protonen bei δ = 9.42 und 9.11, 9.08 und 8.74 bzw. 8.46 und 8.41 sowie ein Singulett für das β -Proton (H^a) bei δ = 8.98) charakterisiert. Außerdem ergab eine 2D-ROESY-NMR-Messung mit **2** ausgeprägte ROESY-Effekte zwischen den Protonen H^a und H^b, was darauf hinweist, dass sie sehr nahe beieinander liegen. Bei der Reaktion von **3** mit BAHA wurde das Diporphyrin **2** ebenfalls erhalten, und zwar in 68 % Ausbeute, zusammen mit dem *meso*-*meso*-verknüpften Diporphyrin **4** (10 % Ausbeute). Bemerkenswerterweise wurde das einfache *meso*- β -verknüpfte Diporphyrin **5**^[6] bei der Umsetzung mit BAHA quantitativ in das doppelt *meso*- β -verknüpfte Diporphyrin **2** überführt, vermutlich durch einen oxidativen Ringschluss unter Bildung einer weiteren *meso*- β -Verknüpfung und eine *meso*-Chlorierung. Die aus der Reak-

tion von **1** mit BAHA erhaltenen Triporphyrin- und Tetraporphyrinfraktionen erwiesen sich als komplexe Gemische, und ihre nähere Charakterisierung ist noch im Gange.^[8]

Um diese komplizierten Kupplungsreaktionen höherer Ordnung zu vermeiden, untersuchten wir als Nächstes die Reaktion des 5,10,15-Triaryl-Ni^{II}-Porphyrrins **6**.^[9] Neben den *meso*-halogenierten Produkten **7**^[10] (29 %) wurden das doppelt *meso*- β -verknüpfte Diporphyrin **8** (53 %) und das *meso*-*meso*-verknüpfte Diporphyrin **9**^[9] (10 %) erhalten. Die Molekülstruktur von **8** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 1).^[11] Die beiden Porphyrinringe sind nahezu coplanar, aber in sich leicht gewellt, wobei die 24 Kernatome im Durchschnitt 0.82 Å ober- oder unterhalb der mittleren Ebene liegen. Die beiden neu gebildeten *meso*- β -Bindungen haben eine Länge von 1.45 Å und sind damit ähnlich lang wie die C2-C3-Bindung in 1,3-Butadien (1.48 Å); der Ni-Ni-Abstand beträgt 8.61 Å.

Ähnliche doppelt *meso*- β -verknüpfte Diporphyrine (**11**–**13**) erhielt man bei der Reaktion des Pd^{II}-Porphyrrins **10** mit 1.2 Äquivalenten BAHA in Ausbeuten von 20, 18 bzw. 19 %. Das Verhältnis der Produkte **11**–**13** hängt von der

Reaktionszeit und der verwendeten BAHA-Menge ab. So entstanden mit 3 Äquivalenten BAHA das dichlorierte Di-

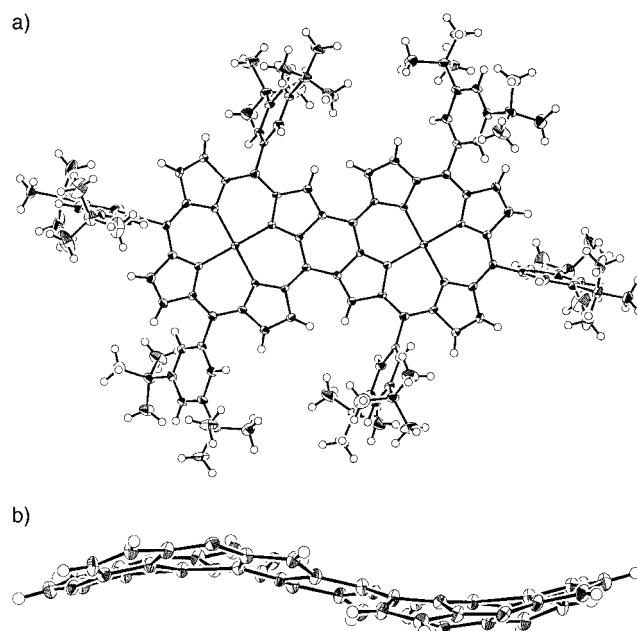


Abbildung 1. Molekülstruktur von **8**. a) Ansicht von oben, b) Ansicht von der Seite.

porphyrin **13** in 49 % Ausbeute als einziges doppelt *meso*- β -verknüpftes Diporphyrin-Produkt und das *meso*-bromierte Produkt **14**.^[12] Den ¹H-NMR-Daten zufolge fand die Chlorierung interessanterweise bemerkenswert regioselektiv fast ausschließlich in der β -Position in Nachbarschaft zum anellierten Ring statt. Die Reaktion des 5,10,15-Triaryl-Zn^{II}-Porphyrins **15** mit BAHA lieferte das *meso*-*meso*-verknüppte Diporphyrin **16** (31 %) als einziges Diporphyrin-Produkt und das *meso*-chlorierte Porphyrin **17** (31 %). Die analoge Oxidation der freien Porphyrin-Base **18** gab **16** in 41 % Ausbeute, wobei **18** zurückgehalten wurde (38 %). Das Ni^{II}- und das Pd^{II}-Porphyrin mit einem A_{1u}-HOMO-Orbital geben also bei der Reaktion mit BAHA ein doppelt *meso*- β -verknüpftes Diporphyrin als Hauptprodukt, während das Zn^{II}-Porphyrin und die freie Porphyrin-Base mit einem A_{2u}-HOMO-Orbital ein *meso*-*meso*-verknüpftes Diporphyrin liefern.

Die Absorptionsspektren von **5**, **6**, **8** und **9** sind in Abbildung 2 gezeigt. Im Unterschied zum üblichen Absorptionsspektrum von **6** mit einer scharfen Soret-Bande bei

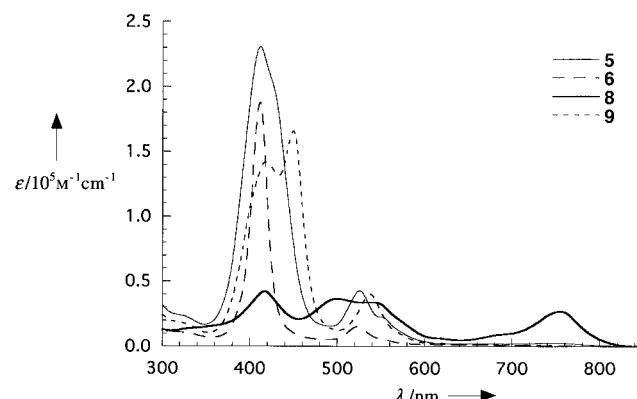


Abbildung 2. Absorptionsspektren von **5**, **6**, **8** und **9** in CHCl_3 .

412 nm weisen die Absorptionsspektren des einfach *meso*- β - und des *meso*-*meso*-verknüpften Dimers **5** bzw. **9** verbreiterte bzw. aufgespaltene Soret-Banden auf. Das Absorptionsspektrum des doppelt *meso*- β -verknüpften Diporphyrins **8** hat eine völlig andere Spektrenform mit vier Banden ähnlicher Intensität bei 417, 501, 538 und 756 nm. Am bemerkenswertesten ist eine intensive rotverschobene Q-Bande. Die anderen doppelt *meso*- β -verknüpften Diporphyrine **2** und **11–13** geben ähnliche Absorptionsspektren mit einer rotverschobenen Q-Bande bei 756, 748, 747 bzw. 734 nm; dies lässt vermuten, dass diese breiten Absorptionsspektren mit einer intensiven rotverschobenen Q-Bande bei derartigen doppelt *meso*- β -verknüpften Diporphyrinen üblich sind. Diese Charakteristika, die denen eines 1,4,5,8-Tetraazaanthracen-verbrückten Diporphyrins^[2] und eines direkt β -anellierten Diporphyrins^[3] sehr ähneln, aber viel stärker ausgeprägt sind als bei diesen, weisen auf ausgedehnte Systeme delokalizierter π -Elektronen hin. Daher sind diesen neuen Diporphyrine interessant im Hinblick auf nichtlineare optische Eigenschaften^[8, 13] und eine Verwendung als leitende „molekulare Drähte“.^[14]

Die elektrochemischen Eigenschaften doppelt *meso*- β -verknüpfter Diporphyrine sind ebenfalls interessant, da die Ein-Elektronen-Oxidationspotentiale der doppelt *meso*- β -ver-

knüpften Diporphyrine **2** und **8** gegenüber denen der Ni^{II}-Porphyrin-Monomere **3** und **6** (0.87 V^[15] bzw. 0.76 V) auf 0.63 bzw. 0.52 V abgesenkt sind. Ähnliche Trends beobachtet man auch bei den Pd^{II}-Porphyrinen: Die Ein-Elektronen-Oxidationspotentiale von **11–13** betragen 0.57, 0.59 bzw. 0.62 V und sind damit wesentlich niedriger als das von **10** (0.82 V).

Die Oxidation von 5,10-Diaryl- und 5,10,15-Triaryl-Ni^{II}- und -Pd^{II}-Porphyrinen mit BAHA ist ein neuer, einfacher Syntheseweg zu doppelt *meso*- β -verknüpften Diporphyrinen mit einzigartigen optischen und elektrochemischen Eigenschaften, die auf eine vollständige π -Konjugation zurückgehen.^[16] Die niedrigeren Oxidationspotentiale der doppelt *meso*- β -verknüpften Diporphyrine gegenüber denen der ursprünglichen Metalloporphyrine lassen eine Anwendung dieser Synthesestrategie auf höhere Oligoporphyrine möglich erscheinen.

Experimentelles

In einen 50-mL-Rundkolben wurde eine Lösung von **6** (30 mg, 32 mmol) in CHCl_3 (20 mL) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Metallfolie abgedeckt. BAHA (32 mg, 39 mmol) wurde in einer Portion hinzugefügt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt. Die organische Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet. Die Auf trennung des Produktgemisches erfolgte zunächst durch präparative Ausschlusschromatographie (BioRad-Bio-Beads SX-1, Packung in CHCl_3 in einer Säule mit einem Durchmesser von 4.5 cm und einer Länge von 95 cm; Fließgeschwindigkeit 3.8 mL min⁻¹). Mit CHCl_3 wurde zuerst die Diporphyrinfaktion und danach die Monoporphyrinfaktion eluiert. Diese enthielt **7** (9 mg, 28 %), ein ca. 1:1-Gemisch aus *meso*-chloriertem und *meso*-bromiertem Porphyrin. Die Diporphyrinfaktion wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Wakogel FC-40) weiter aufgetrennt. Die Elution mit Hexan/ CH_2Cl_2 (95/5) lieferte als erste Fraktion **8** und als zweite Fraktion **9**. Ein Teil des Produkts **8** verblieb auf dem Kieselgel und wurde mit CH_2Cl_2 eluiert. Die Ausbeuten betrugen 16 mg (53 %) für **8** und 3 mg (10 %) für **9**.

8: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.45 (s, 36 H, *tBu*), 1.51 (s, 36 H, *tBu*), 1.54 (s, 36 H, *tBu*), 7.67 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.72 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.75 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.79 (d, J = 1.8 Hz, 4 H, Ar-H), 7.84 (d, J = 1.8 Hz, 4 H, Ar-H), 7.96 (d, J = 1.8 Hz, 4 H, Ar-H), 8.37 (d, J = 4.9 Hz, 2 H, Por- β), 8.40 (s, 4 H, 8.46, Por- β), 8.45 (d, J = 4.9 Hz, 2 H, Por- β), 8.77 (d, J = 4.9 Hz, 2 H, Por- β), 9.05 (s, 2 H, Por- β), 9.49 (d, J = 4.9 Hz, 2 H, Por- β); FAB-MS: *m/z*: 1858, ber. für $\text{C}_{124}\text{H}_{140}\text{N}_8\text{Ni}_2$: 1857; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} = 417 (Soret), 501, 538, 756 nm.

9: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.40 (s, 72 H, *tBu*), 1.48 (s, 36 H, *tBu*), 7.64 (t, J = 1.8 Hz, 4 H, Ar-H), 7.74 (t, J = 1.8 Hz, 2 H, Ar-H), 7.87 (d, J = 1.8 Hz, 8 H, Ar-H), 7.94 (d, J = 1.8 Hz, 4 H, Ar-H), 8.09 (d, J = 4.9 Hz, 4 H, Por- β), 8.58 (d, J = 4.9 Hz, 4 H, Por- β), 8.81 (d, J = 4.9 Hz, 4 H, Por- β), 8.86 (d, J = 4.9 Hz, 4 H, Por- β); FAB-MS: *m/z*: 1861.9, ber. für $\text{C}_{124}\text{H}_{142}\text{N}_8\text{Ni}_2$: 1859.0; UV/Vis (CHCl_3): λ_{\max} = 419 (Soret), 450 (Soret), 538 nm.

Eingegangen am 14. Juni 1999 [Z13549]

- [1] a) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev. Jpn.* **1992**, 92, 435; b) D. P. Arnold, G. A. Hearth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12197; c) V. V. Borovkov, G. V. Ponomarev, A. Ishida, T. Kaneda, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1993**, 1409; d) V. S. Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. J. Therien, *Science* **1994**, 264, 1105; e) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9759; f) B. Jiang, S. W. Yang, D. C. Barbini, W. E. Jones, Jr., *Chem. Commun.* **1998**, 213; g) D. A. Shultz, H. Lee, K. P. Gwaltney, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7584; h) P. N. Taylor, J. Huuskonen, G. Rumbles, R. T. Aplin, E. Williams, H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1998**, 909; i) J. Wytko, V. Berl, M. McLaughlin, R. R. Tykwiński, M. Schreiber, F.

- Diederich, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1964; j) K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8399; k) R. G. Khoury, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, *1057*; l) L. Ruhlmann, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudieu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1352; m) O. Mongin, A. Gossauer, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6835; n) M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165.
- [2] a) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *39*; b) M. J. Crossley, P. L. Burn, *Chem. Commun.* **1991**, *1569*; c) M. J. Crossley, L. J. Govenlock, J. K. Prasker, *Chem. Commun.* **1995**, *2379*.
- [3] a) L. Jaquinod, O. Siri, R. G. Khoury, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, *1261*; b) M. G. H. Vicente, M. T. Cancilla, C. B. Lebrilla, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, *2355*.
- [4] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 135.
- [5] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Chem. Commun.* **1998**, *337*.
- [6] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 176.
- [7] P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 386.
- [8] Eine MALDI-TOF-MS-Analyse ergab relative Molekülmassen von 2260 (monochlorierte Triporphyrine) und 2295 (dichlorierte Triporphyrine) für die Triporphyrinfraktion sowie 2970 (Tetraporphyrine), 3000 (monochlorierte Tetraporphyrine) und 3032 (dichlorierte Tetraporphyrine) für die Tetraporphyrinfraktion. Die Triporphyrin- und die Tetraporphyrinfraktion absorbieren bei 405, 555, 765 und 899 nm bzw. bei 407, 559, 776 und 910 nm.
- [9] N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, *55*.
- [10] 1:1-Gemisch aus *meso*-chloriertem und -bromiertem Porphyrin.
- [11] Kristallstrukturdaten von **8**· $2\text{C}_6\text{H}_{14}$: $\text{C}_{124}\text{H}_{140}\text{N}_8\text{Ni}_2\cdot 4\text{C}_6\text{H}_{14}$, $M_r = 2204.63$, Kristall aus $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{14}$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.25$ mm, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 14.807(1)$, $b = 15.293(1)$, $c = 16.595(1)$ Å, $\alpha = 68.256(4)$, $\beta = 77.287(5)$, $\gamma = 75.368(5)$ °, $V = 3344$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.09$ g cm⁻³, $\mu_{\text{Mo}} = 3.23$ cm⁻¹, $\theta_{\text{max}} = 27.5$ °. 11968 gemessene Reflexe, $R_1 = 0.093$ für 8446 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $wR_2 = 0.114$ für alle gemessenen Reflexe. Die Beugungsdaten wurden mit einem Flächenzähler-Diffraktometer Mac Science DIP-2020K gesammelt (105 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit allen beobachteten Reflexen gegen F^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen einbezogen. Verwendete Programme: Strukturbestimmung mit SIR92 und Verfeinerung mit teXane für Windows. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-133210“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] In diesem Fall wurde kein *meso*-chloriertes Produkt erhalten. Ein möglicher Mechanismus für die *meso*-Bromierung verläuft angesichts der Tatsache, dass BAHA die einzige verfügbare Bromquelle ist, über die Abstraktion eines Bromatoms durch ein Metalloporphyrin-*meso*-Radikal.
- [13] M. Terazima, H. Shimidzu, A. Osuka, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 2946.
- [14] J. R. Reimers, T. X. Lü, M. J. Crossley, N. S. Hush, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 353.
- [15] Die Redoxpotentiale wurden cyclovoltammetrisch in CHCl_3 gegen AgClO_4/Ag gemessen.
- [16] Nach dem Einreichen dieses Beitrags erfuhren wir, dass bei der Reaktion von **1** mit TeCl_4 das analoge doppelt *meso*- β -verknüpfte Diporphyrin ohne Chlorsubstituent in der *meso*-Position gebildet wurde: K. Sugiura, T. Matsumoto, S. Ohkouchi, Y. Naitoh, T. Kawai, Y. Takai, K. Ushiroda, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1967.

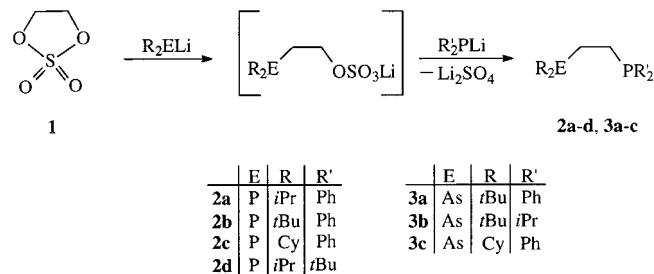
Ein neuer Weg zu unsymmetrischen 1,2-Bis(phosphanyl)ethanen und 1-Arsanyl-2-phosphanyl Ethanen mit und ohne stereogenes Zentrum**

Guido Fries, Justin Wolf, Matthias Pfeiffer,
Dietmar Stalke und Helmut Werner*

Professor Egon Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet

Ditertiäre Phosphane der allgemeinen Zusammensetzung 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PR}_2)_2$ zählen zu den am häufigsten verwendeten Chelatliganden in der Koordinationschemie.^[1] Die bekannten, 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)ethan (dmpe), werden nach etablierten Verfahren entweder aus 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ und NaPPh_2 ,^[2] aus 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, HPPH_2 und NaOH ,^[3] oder aus 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{PCl})_2$ und CH_3MgI im Überschuss^[4] hergestellt. 1,2-Bis(phosphanyl)ethane mit unterschiedlichen Substituenten an den Phosphoratomen wie $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ oder $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PnBu}_2$ sind durch schrittweise Umsetzung von Dimethylvinylthiophosphoran mit HPR'_2 und $\text{LiAlH}_4^{[5]}$ oder durch Reaktion von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ mit LiPPr' und nachfolgende Hydrolyse zugänglich.^[6] Die Ausbeuten sind hierbei allerdings in den meisten Fällen recht mäßig (Ausnahme: $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), selten erreichen sie mehr als 50%.

Wir haben uns bei der Suche nach reaktiven, koordinativ ungesättigten Rhodium- und Rutheniumkomplexen, die für Metall-katalysierte C-C-Verknüpfungen eingesetzt werden können,^[7] für die Ligandeneigenschaften von unsymmetrisch substituierten 1,2-Bis(phosphanyl)ethanen interessiert und stellen hier eine einfache und allgemein anwendbare Ein-topfsynthese für diese Verbindungen vor. Ausgangsverbindung für **2a–d** ist das cyclische Sulfat **1** (Schema 1), das bei



Schema 1. Synthese von **2a–d** und **3a–c**. Cy = Cyclohexyl.

der Umsetzung von 1,2-Ethanol mit SOCl_2 und anschließender katalytischer Oxidation mit NaIO_4 entsteht.^[8, 9] Die Spaltung einer der C-O-Bindungen von **1** und die damit einhergehende Öffnung des Fünfrings erfolgt bei Zugabe des Lithiumphosphids LiPPr'_2 zu einer Lösung von **1** in THF bei

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. G. Fries, Dr. J. Wolf, Dipl.-Chem. M. Pfeiffer, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.