

0.30 × 0.20 × 0.20 mm; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.157(1)$, $b = 8.849(1)$, $c = 14.055(1)$ Å, $\alpha = 73.56(1)$, $\beta = 87.68(1)$, $\gamma = 83.90^\circ$, $V = 967.5(2)$ Å³; $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.359$ g cm⁻³; $F(000) = 418$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.231$ mm⁻¹; 8544 gemessene, 4348 unabhängige, 3340 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 27.48^\circ$; $R1 = 0.059$, $wR2 = 0.153$. Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, Raumtemperatur, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturbestimmung SHELXS-86 und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet wurde auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-119094“ 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). Die Synthese von **8a** – analog zu der von **8** – ist in der Dissertation von H.-S. Böhm, Universität Köln, **1993**, beschrieben.

- [14] 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; N. Jux, Dissertation, Universität Köln, **1994**.
 [15] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1667–1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1597–1600.
 [16] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484–495.
 [17] J. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **1974**, *32*, 111–134.
 [18] R. Bachmann, F. Gerson, C. Pütz, E. Vogel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 541–546.
 [19] M. Bröring, H.-J. Dietrich, J. Dörr, G. Hohlneicher, J. Lex, N. Jux, C. Pütz, M. Roeb, H. Schmickler, E. Vogel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1147–1150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1105–1108.

26 π -Porphyrinoide: Moleküle mit exzeptionellen spektroskopischen Eigenschaften**

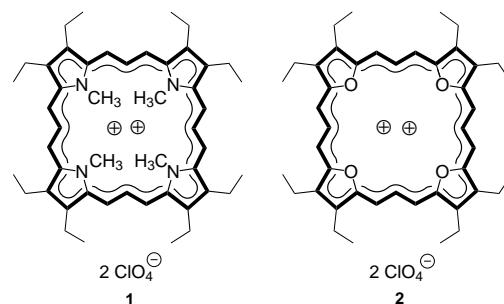
Martin Bröring, Hans-Jürgen Dietrich, Joachim Dörr, Georg Hohlneicher,* Johann Lex, Norbert Jux, Claudia Pütz, Martin Roeb, Hans Schmickler und Emanuel Vogel*

Professor Burchard Franck gewidmet

Das interdisziplinäre Interesse an Porphyrinen und ihren Metallkomplexen machte die Entwicklung von Strukturvarianten des Tetrapyrrol-Stammakrocyclus im letzten Jahr-

zehnt zu einem der Schwerpunkte in der Porphyrinforschung. Wie eine kürzlich erschienene Monographie über dieses Gebiet zeigt,^[1] ist die Zahl der aus Expansion, Kontraktion, Reorganisation oder sonstigen Modifizierungen des Porphyrin-Ringgerüsts hervorgegangenen neuen porphyrinoiden Makrocyclen inzwischen bereits Legion. Große Aufmerksamkeit erlangten von Anfang an die expandierten Porphyrine, da anzunehmen war, dass die Vergrößerung des π -Elektronensystems und die der Cavität zu ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Moleküle Anlass geben.

Exzeptionelle spektroskopische Eigenschaften trifft man in der Tat bei den N,N',N'',N''' -Tetramethyl- und Tetraoxa[26]-porphyrin-(3.3.3.3)-Dikationen **1** (ursprünglich als Bis(trifluoracetat)) und **2** an, die in komplementären Untersuchungen in



den Arbeitskreisen von Franck^[2] bzw. Vogel^[3] synthetisiert wurden. Obwohl die Dikationen **1** und **2** eng miteinander verwandt sind, stellt man überraschenderweise fest, dass die beiden Verbindungen in ihren Spektren zum Teil sehr markante Unterschiede aufweisen. Es schien uns daher reizvoll, **1** und **2** dem nachfolgenden Struktur- und Spektrenvergleich zu unterziehen.

Octaethyltetraoxa[26]porphyrin-Dikation als Bisperchlorat **2** liefert aus wasserfreier Ameisensäure der Röntgenstrukturanalyse zugängliche Kristalle,^[4] in denen Solvensmoleküle – erforderlich zur Aufrechterhaltung eines stabilen Kristallgitters – eingeschlossen sind. Laut Analyse (Abbildung 1 b) sind

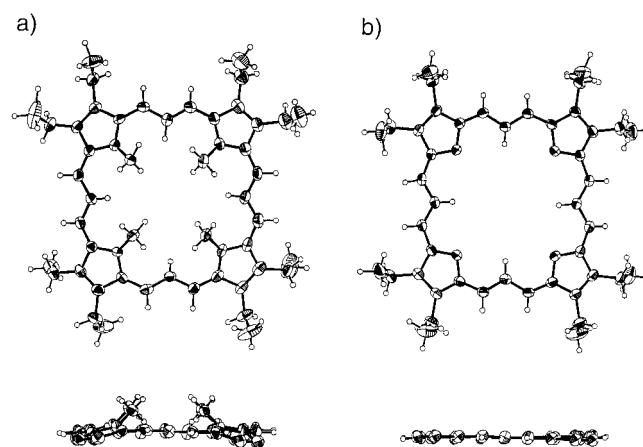


Abbildung 1. Molekülstrukturen der 26 π -Porphyrinoide **1** und **2** im Kristall. a) **1**; oben: Aufsicht; unten: seitliche Ansicht. b) **2**; oben: Aufsicht; unten: seitliche Ansicht (in den seitlichen Ansichten sind die Ethylgruppen weggelassen).

[*] Prof. Dr. G. Hohlneicher, Dr. M. Roeb
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 Luxemburger Straße 116, 50939 Köln (Deutschland)
 Fax: (+49) 221-470-5144
 E-mail: gehohl@hp710.pc.uni-koeln.de

Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Bröring, Dr. H.-J. Dietrich, Dr. J. Dörr,
 Dr. J. Lex, Dr. N. Jux, Dr. C. Pütz, Dr. H. Schmickler
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
 Fax: (+49) 22-470-5057
 E-mail: emanuel.vogel@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

die Alkylgruppen in der Weise angeordnet, dass dem Gesamtmolekül angenäherte Zentrosymmetrie zukommt. Im Einklang hiermit ist das Ringgerüst von **2** nahezu planar (eine geringfügige Abweichung des Gerüsts von der implizierten D_{4h} -Symmetrie dürfte auf Packungseffekte zurückzuführen sein). Die porphyrinoide aromatische Natur von **2** spiegelt sich nicht nur in einem weitgehenden Ausgleich der C-C-Bindungslängen in den C_3 -Segmenten wider, sondern wird auch durch die Längenrelation $C_\alpha-C_\beta > C_\beta-C_\beta$ der Heterofünfringe angezeigt.^[5] Die beiden Perchlorationen, die in unterschiedlicher Entfernung ober- bzw. unterhalb des Ringgerüsts angeordnet sind, bilden mit je einem Ameisensäuremolekül ein Assoziat.

Auch das Octaethyl- N,N',N'',N''' -tetramethyl[26]porphyrin-Dikation als Bisperchlorat **1**, erhältlich durch Versetzen einer Lösung des Bis(trifluoracetats) in Acetonitril mit 70-proz. Perchlorsäure (grüne, metallisch glänzende Plättchen mit Einschluss von Acetonitril im Verhältnis 1:1), eignete sich für die Strukturanalyse.^[4] Diese weist das Dikation als ein annähernd C_4 -symmetrisches Molekül aus, dessen Ringgerüst die Gestalt einer flachen Schüssel annimmt (Abbildung 1 a). Die leichte Abweichung des Gerüsts von der Planarität, die der π -Elektronendelokalisation im C_{28} -Perimeter kaum abträglich sein sollte, kommt dadurch zustande, dass die vier Pyrrolringe um 16 – 19° nach der gleichen Molekülseite aus der durch die vier C_3 -Segmente gebildeten Ebene herausgedreht sind. Bedingt durch eine Pyramidalisierung an den Stickstoffatomen ragen die NCH_3 -Gruppen um zusätzliche 21 – 25° aus der genannten Bezugsebene heraus (Abbildung 2).

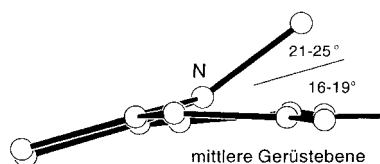


Abbildung 2. Teilstruktur von **1** (schematisch) in seitlicher Ansicht. Illustration der Abweichung der Pyrrolringe von der mittleren Ebene und der Pyramidalisierung an den Stickstoffatomen.

Wie aus Molekülmodellen und Rechnungen^[6] hervorgeht, ist für die Verdrängung der NCH_3 -Gruppen aus dem Molekülinneren hauptsächlich deren sterische Wechselwirkung mit den jeweils benachbarten inneren Perimeter-Wasserstoffatomen – und nicht eine gegenseitige Behinderung – verantwortlich. Hinsichtlich der Bindungslängen in den C_3 -Perimetersegmenten und der Bindungslängen-Relation in den Heterofünfringen ähnelt **1** dem Tetraoxa[26]porphyrin-Dikation **2**. In Vorwegnahme von NMR-Befunden sei hier bereits angeführt, dass **1** eine Dynamik aufweist, die als Inversionsprozess zu interpretieren ist.

Eine Gegenüberstellung der 1H -NMR-Spektren (Raumtemperatur) der Dikationen **1** und **2** (Tabelle 1) lässt erkennen, dass die in **1** durch die Strukturanalyse sichtbar gemachte Abweichung des Ringgerüsts von der Planarität zu gering ist, um sich in einer Abschwächung des diamagnetischen Ringstromeffekts zu manifestieren. Diese Feststellung deckt sich mit der Beobachtung, dass das niedere Homologe von **1**, das

Tabelle 1. Charakteristische 1H -NMR-Daten von **1** und **2** (in CD_3CN) sowie von **3**–**6** (in $[D_8]THF$).

	1, 2		3, 4	5, 6	
X = NCH_3	1			3	5
$\delta(H_a)$	14.06		$\Delta\delta = 26.0$	2.53	12.27
$\delta(H_i)$	– 11.98			16.48	– 11.78
$\delta(NCH_3)$	– 9.46			10.23	– 8.89
X = O	2			4	6
$\delta(H_a)$	14.42		$\Delta\delta = 25.5$	2.58	12.78
$\delta(H_i)$	– 11.12			15.94	– 12.21

Octaethyl- N,N',N'',N''' -tetramethyl[18]porphyrin-Dikation (als Bisperchlorat),^[7a,b] in dem das Ringgerüst eine starke Deformation aufweist, immer noch einen beträchtlichen Ringstromeffekt zeigt. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, besteht zwischen den chemischen Verschiebungen der äußeren und inneren Perimeterprotonen H_a bzw. H_i von **1** und **2** – und damit auch für die als Gradmesser des Ringstromeffekts anzusehenden $\Delta\delta$ -Werte ($\delta(H_a) - \delta(H_i)$) – eine auffallend gute Übereinstimmung. Die auf den ersten Blick abnorm erscheinenden Tief- und Hochfeldverschiebungen von H_a bzw. H_i in **1** und **2** (zum Vergleich: das Signal von H_a in **2** ist gegenüber demjenigen der *meso*-Protonen im Octaethyltetraoxa[18]porphyrin-Dikation^[8] um ca. 2.8 ppm tieffeldverschoben) lassen sich, zumindest zum Teil, rationalisieren, wenn man berücksichtigt, dass die Stärke des diamagnetischen Ringstromeffekts mit der π -Elektronenzahl und mit der Fläche des Moleküls zunimmt.^[9]

Das 1H -NMR-Spektrum von **1** bei Raumtemperatur, das das Vorliegen eines D_{4h} -symmetrischen und damit planaren Moleküls suggeriert, ist im Licht der Strukturbefunde nur mit der Annahme zu erklären, dass die NCH_3 -Gruppen auf der NMR-Zeitskala rasch durch das Ringgerüst hindurchschwingen. Im Einklang hiermit tritt im Tieftemperatur-Spektrum (in CD_2Cl_2/CF_2Br_2) des Bis(trifluoracetats) des Dikations (diesem wurde aufgrund besserer Löslichkeit der Vorzug vor dem Bisperchlorat gegeben) bei $-135^\circ C$ eine Aufspaltung der Signale der diastereotopen CH_2 -Ethylprotonen ein. Für den Inversionsprozess der NCH_3 -Gruppen leitet sich aus der Koaleszenztemperatur der CH_2 -Signale ($-93^\circ C$) nach der Eyring-Gleichung eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ab.

Der NMR-Spektrenvergleich zwischen **1** und **2** wird sinnvollerweise ergänzt durch Einbeziehung der Spektren der neutralen [28]Annulene **3** und **4** ($4n\pi$ -Systeme) und der 30π -Dianionen **5** und **6** ($(4n+2)\pi$ -Systeme) (Tabelle 1), die aus den zugehörigen Dikationen durch chemische 2- bzw. 4-Elektronenreduktion mit Kalium in Tetrahydrofuran entstehen.^[10] Während das Tetraepoxy[28]annulen **4** mit einigem Aufwand durch Rückoxidation des sich leicht bildenden

Dianions **6** (erhalten bei Raumtemperatur) mit Luftsauerstoff bei -78°C in Substanz isoliert werden konnte (blauer, mikrokristalliner Feststoff; Zersetzung bereits oberhalb 0°C), wurde **3**, das bei Reduktion von **1** bei -78°C ohne nennenswerte Überreduktion entsteht, lediglich NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die finalen Reduktionsprodukte **5** und **6** sind in Lösung erwartungsgemäß vollkommen stabil. Nach Tabelle 1 bewirkt der Übergang von den diatropen Dikationen **1** und **2** zu den paratropen Annulenen **3** bzw. **4** eine spektakuläre „Umpolung“ der chemischen Verschiebungen sowohl der inneren als auch der äußeren Perimeterprotonen, die bei **1/3**, ungeachtet der leichten Deformation des Ringgerüsts, ähnlich stark ist wie bei **2/4**. Letzterer Befund ist insofern bemerkenswert, als die Paratropie von $[4n]$ Annulenen auf Abweichungen des Ringgerüsts von der Planarität relativ empfindlich anspricht.^[7c] Die Spektren der wiederum diatropen Dianionen **5** und **6** sind mit der Einschränkung, dass die erhöhte Elektronendichte in **5** und **6** eine moderate Hochfeldverschiebung der Signale der Perimeterprotonen hervorruft, denen der Dikationen **1** und **2** analog.^[11]

Die UV/Vis-Spektren von **1** und **2** (Abbildung 3) sind einander hinsichtlich der Lage und der Struktur der Soret- und der Q-Banden erwartungsgemäß sehr ähnlich. Überraschenderweise unterscheiden sich die Spektren jedoch

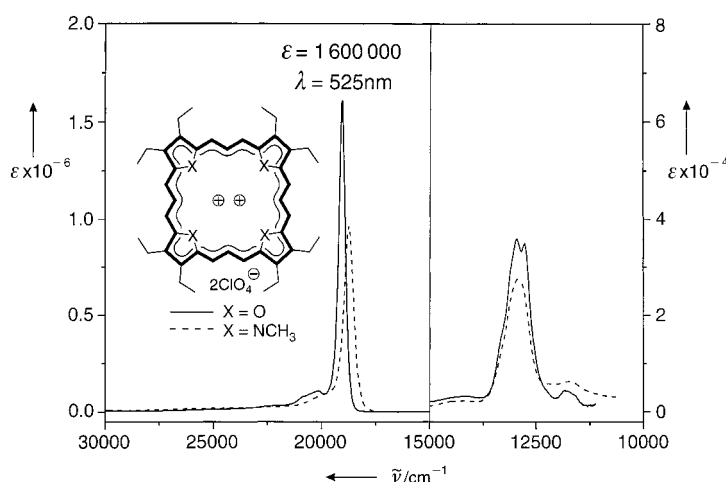


Abbildung 3. UV/Vis-Spektren (in HCOOH) von **1** (---) und **2** (—).

geradezu dramatisch in den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ der Soret-Bande, denn ϵ_{Soret} , das bei **1** bereits den ungewöhnlich hohen Wert von nahezu $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweist, ist bei **2** noch weiter auf den Rekordwert von $1.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erhöht. Dieser Befund ist umso erstaunlicher, als die Oszillatorstärke der Soret-Bande mit **2** mit 3.8 nur marginal größer ist als die von **1** (3.6). Das Auftreten von jeweils nur einer Soret-Bande in den Spektren von **1** und **2** zeigt an, dass die beiden Soret-Übergänge, wie bei Vorliegen einer vierzähligen Symmetrie gefordert, entartet sind. Sowohl bei **1** als auch bei **2** besitzt die Soret-Bande eine nur wenig ausgeprägte Schwingungsstruktur, was darauf hindeutet, dass die Molekülgeometrie im elektronischen Grundzustand S_0 und im Singulettzustand S_2 nahezu identisch ist. Der bei **2** beobachtete extrem hohe ϵ_{Soret} -Wert korrespondiert mit der

gleichzeitig festzustellenden erheblichen Verringerung der Halbhöhenbreite der Soret-Bande auf 600 cm^{-1} verglichen mit ca. 1000 cm^{-1} bei **1**. Es liegt nahe, die relativ große Halbhöhenbreite dieser Bande bei **1** vor allem auf eine gestörte vierzählige Symmetrie zurückzuführen, die durch die unterschiedliche Verdrillung der Pyrrolringe und die damit verbundene merkliche Streuung in der konformativen Ausrichtung der NCH_3 -Gruppen hervorgerufen wird. Die leicht erhöhte Oszillatorstärke von **2** gegenüber der von **1** spricht dafür, dass die Grenzorbitale bei **2** noch stärker auf dem C_{28} -Perimeter lokalisiert sind, als es bei **1** der Fall ist.

Obwohl bei **1** und **2**, bedingt durch die vierzählige Molekülsymmetrie, nicht nur die entarteten Soret-, sondern auch die entarteten Q-Übergänge erlaubt sind,^[12] ist der in beiden Molekülen bei 11800 cm^{-1} auftretende 0-0-Übergang der Q-Bande relativ schwach ($\epsilon \approx 4000$; Abbildung 3). Die geringe Intensität dieses Übergangs ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei S_1 um einen Zustand mit Pseudoparität Minus^[13] handelt. Da Soret- und Q-Übergänge in porphyrinoiden Systemen mit vierzähliger Symmetrie zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören, kommt es zu einer starken Schwingungskopplung, die ein merkliches Anwachsen der Intensität bei 12800 cm^{-1} hervorruft.

Die Diskussion der UV/Vis-Spektren von **1** und **2** steht unter dem Aspekt UV/Vis-Spektroskopie und Molekülsymmetrie in engem Zusammenhang mit der vorstehenden Untersuchung über Tetraoxa $[4n+2]$ porphyrin-Dikationen ($n = 4-6$).^[3c] Wurde dort die Abhängigkeit des Spektrentypus von der Geometrie der jeweils planaren C_{4n+2} -Perimeter demonstriert, so konnte hier deutlich gemacht werden, wie sich die Störung der D_{4h} -Symmetrie in $[26]$ Porphyrin-Dikationen auf die Spektren auswirkt.

Eingegangen am 27. Juli 1999 [Z13788]

- [1] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted & Isomeric Porphyrins*, Tetrahedron Organic Chemistry Series Vol. 15, Pergamon, Oxford, **1997**.
- [2] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1100–1101; B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1941–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1795–1811; siehe auch G. Schermann, R. Schmidt, A. Völcker, H.-D. Brauer, H. Mertes, B. Franck, *Photochem. Photobiol.* **1990**, 52, 741–744. Das in diesen Arbeiten beschriebene Bis(trifluoracetat) des Octaethyl- N,N',N'',N''' -tetramethyl $[26]$ porphyrin-(3.3.3.3)-Dikations stimmt mit dem Bisperchlorat **1** (des Vergleichs mit **2** wegen hier verwendet) in den NMR- und UV/Vis-Spektren nahezu überein.
- [3] a) R. Bachmann, F. Gerson, C. Pütz, E. Vogel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 541–546; b) E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1461–1487; c) E. Vogel, N. Jux, J. Dörr, T. Pelster, T. Berg, H.-S. Böhm, F. Behrens, J. Lex, D. Bremm, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1143–1147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 38, 1101–1105.
- [4] Kristallstrukturdaten von **1**: $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{N}_4 \cdot 2 \text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $M = 936.99 \text{ g mol}^{-1}$; Kristalle aus Acetonitril/Perchlorsäure, Kristallabmessungen $0.35 \times 0.30 \times 0.25 \text{ mm}$; orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 11.783(1)$, $b = 17.576(1)$, $c = 24.358(1) \text{ Å}$, $V = 5044.5(6) \text{ Å}^3$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.234 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 2000$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.185 \text{ mm}^{-1}$; 11006 gemessene, 10564 unabhängige, 6412 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 27^{\circ}$; $R1 = 0.065$, $wR2 = 0.140$. – Kristallstrukturdaten von **2**: $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{O}_4 \cdot 2 \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{HCOOH}$, $M = 935.81 \text{ g mol}^{-1}$; Kristalle aus Acetonitril, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.592(1)$, $b = 13.143(1)$, $c = 16.464(1) \text{ Å}$,

$\alpha = 110.80(1)$, $\beta = 107.09(1)$, $\gamma = 97.04(1)^\circ$, $V = 2354.9(3) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.320 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 988$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.207 \text{ mm}^{-1}$; 20159 gemessene, 9992 unabhängige, 6497 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$); $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$; $R1 = 0.066$, $wR2 = 0.175$. – Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, Raumtemperatur, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturbestimmung SHELXS-86 und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet wurde auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-119092 und -119093 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).

- [5] E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 445–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 406–409.
- [6] M. Roeb, Dissertation, Universität Köln, **1996**.
- [7] a) B. Franck, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 327–337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 343–353; b) E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1683–1687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1651–1655; c) M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1737–1741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1693–1697.
- [8] E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1667–1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1597–1600.
- [9] R. C. Haddon, T. Fukunaga, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1191–1192. Zu einer ausführlichen Diskussion von Ringstromeffekten in Abhängigkeit von Ringgröße, Planarität und π -Elektronenzahl siehe K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603–646.
- [10] Die Durchführung der Reduktionen von **1** und **2** erfolgte auf schon früher beschriebene Weise; K. Müllen, T. Meul, P. Schade, H. Schmickler, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4992–5003.
- [11] Über eine zu **1/3/5** bzw. **2/4/6** analoge Triade von $(4n+2)\pi$ -Dikation, $[4n]$ Annulen und $(4n+2)\pi$ -Dianion berichteten K. Müllen, T. Meul, E. Vogel, U. Kürschner, H. Schmickler, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 3091–3094.
- [12] Je nach dem, ob das π -Elektronensystem planar und vierzählig oder nur vierzählig ist, gehören die Soret- und Q-Übergänge zur Symmetrie E_u bzw. E_g .
- [13] P. R. Callis, T. W. Scott, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 16–22.

Gekreuzte Kondensation von zwei unterschiedlichen hydrogensulfidoverbrückten zweikernigen Komplexen: Struktur und Reaktivität von cubanartigen TiRu_3S_4 -Sulfidoclustern**

Shin-ichiro Kabashima, Shigeki Kuwata, Keiji Ueno, Motoo Shiro und Masanobu Hidai*

Ein wichtiges Ziel in der Anorganischen Synthesechemie stellt der rationale Aufbau von Sulfidoclustern dar, da diese Cluster eine mögliche Relevanz für Metalloenzyme und nichtmolekulare Metallsulfidmaterialien einschließlich Hydrosulfurierungskatalysatoren haben.^[1] Wie wir gezeigt haben, liefert die Selbstkondensation der hydrogensulfidoverbrückten zweikernigen Komplexe $[\text{Cp}^*\text{MCl}(\mu_2\text{-SH})_2\text{MClCp}^*]$ **1** (**1a**: $\text{M} = \text{Ru}$, **1b**: $\text{M} = \text{Rh}$, **1c**: $\text{M} = \text{Ir}$; $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) in Gegenwart einer Base eine Reihe von cubanartigen Sulfidoclustern des Typs $[(\text{Cp}^*\text{M})_4(\mu_3\text{-S})_4]$ **2** (**2a**: $\text{M} = \text{Ru}$,^[2] **2b**: $\text{M} = \text{Rh}$,^[3] **2c**: $\text{M} = \text{Ir}$ ^[3]). Interessanterweise wird sogar Cyclopentadien aus dem hydrogensulfidoverbrückten heterobimetallischen Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu_2\text{-SH})_2\text{RuClCp}^*]$ **3** ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) eliminiert, wobei der heterobimetallische Cluster $[(\text{CpTi})_2(\text{Cp}^*\text{Ru})_2(\mu_3\text{-S})_4]$ **4** entsteht.^[4] In Erweiterung dieser Untersuchungen beschreiben wir hier die gekreuzte Kondensation der beiden unterschiedlichen hydrogensulfidoverbrückten zweikernigen Komplexe **1a** und **3**, die zur Bildung des neuen cubanartigen TiRu_3S_4 -Sulfidoclusters $[(\text{CpTi})(\text{Cp}^*\text{Ru})_3(\mu_3\text{-S})_4]$ **5a** führt.

Bei Zugabe von Triethylamin im Überschuss zu einem 1:1-Gemisch von **1a** und **3** bei -78°C schlug die dunkle, rötlich-braune Farbe der Lösung sofort nach Tiefviolett um; beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur änderte sie sich weiter zu Dunkelbraun. Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte, dass vorwiegend das Produkt der gekreuzten Kondensation, **5a**, gebildet wurde [Gl. (1)]; daneben entstanden in Spuren die Selbstkondensationsprodukte **2a** und **4**. Die chromatographische Aufarbeitung und Umkristallisieren lieferten den cubanartigen Sulfidocuster **5a** (71 % Ausbeute an isoliertem Produkt). Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die cubanartige TiRu_3S_4 -Struktur von **5a**

[*] Prof. Dr. M. Hidai, S. Kabashima, Dr. S. Kuwata
Department of Chemistry and Biotechnology
Graduate School of Engineering
The University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 (Japan)
Fax: (+81) 3-5841-7265
E-mail: hidai@chembio.t.u-tokyo.ac.jp

Dr. K. Ueno
Department of Chemistry
Graduate School of Science
Tohoku University
Aoba-ku, Sendai 980-8578 (Japan)

Dr. M. Shiro
Rigaku Corporation X-ray Research Laboratory
Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196-8666 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Grant-in-Aid for Specially Promoted Research (09102004) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.