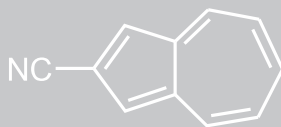
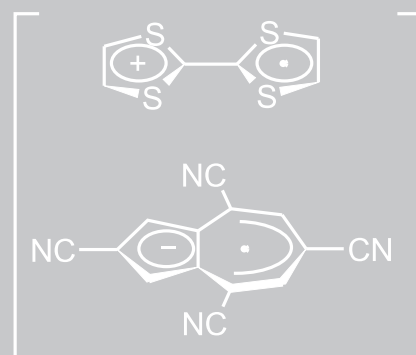
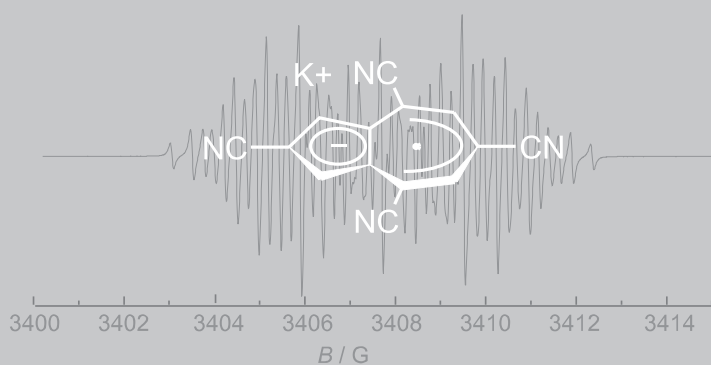
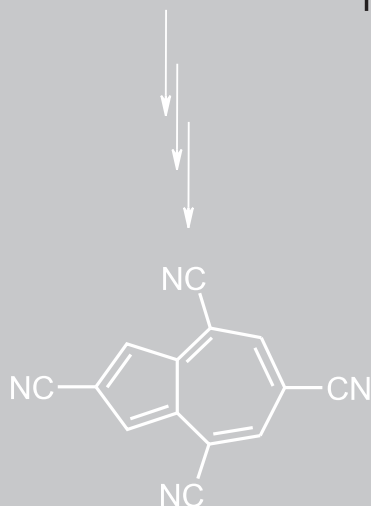


## Azulen-Renaissance

Durch schrittweise Einführung von Nitrilgruppen in den siebengliedrigen Ring des 2-Cyanazulens gelangt man zum hochsymmetrischen 2,4,6,8-Tetracyanazulen.



Dieses ergänzt die bisher bekannten starken Acceptoren (TCNE, TCNQ und DCNQI) elektrisch leitender CT-Komplexe und Radikalanionen-Salze.

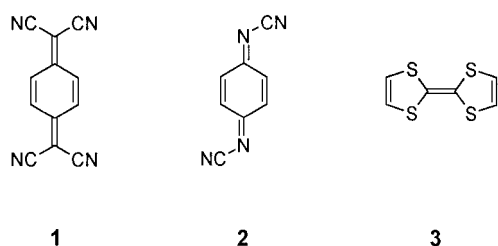


Über Synthese und Eigenschaften dieses neuartigen Acceptors berichten K. Hafner et al. auf den folgenden Seiten.

## 2,4,6,8-Tetracyanazulen: ein neuer Baustein für „Organische Metalle“\*\*

Stefan Schmitt, Martin Baumgarten, Joachim Simon und Klaus Hafner\*

Organische Charge-Transfer(CT)-Komplexe werden zunehmend theoretisch und experimentell untersucht,<sup>[1]</sup> da sich aufgrund ihrer Molekülstruktur einkristalline, gut charakterisierbare Verbindungen mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten leicht herstellen lassen. Die Bildung solcher CT-Komplexe wird auf die Wechselwirkung eines energetisch hochliegenden HOMOs (des Donors) mit einem LUMO geringer Energie (des Acceptors) zurückgeführt. Viele eindimensionale Verbindungen, die auf den Acceptoren 7,7,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ)<sup>[2]</sup> **1** und *N,N*-Dicyan-*p*-chinodimin (DCNQI)<sup>[3]</sup> **2** sowie dem Donor Tetrathiafulvalen (TTF)<sup>[4]</sup> **3** beruhen (Schema 1), sind bereits untersucht



Schema 1. Elektronenacceptoren und -donoren.

worden, wobei auch für Radikationen-Salze<sup>[5]</sup> Supraleitung nachgewiesen wurde.

Formal läßt sich die Leitung freier Elektronen entlang getrennter Donor- oder Acceptorstapel als „Wanderung der Aromatizität“ auffassen.<sup>[6]</sup> Dementsprechend können für die Radikationen von **1–3** Resonanzstrukturen mit einem cyclischen Elektronensextett formuliert werden. Wie zahlreiche experimentelle Untersuchungen und Berechnungen<sup>[7]</sup> der Redox Eigenschaften von Azulen **4**, einem bicyclischen, nicht-alternierenden Kohlenwasserstoff und seiner Derivate ergeben, können auch dessen Radikalanion **4A** (Cyclopentadienidion) und -kation **4B** (Tropyliumkation) mit einer aromatischen Teilstruktur beschrieben werden (Abb. 1). Während die Donoreigenschaften des Azulens eingehend untersucht wurden,<sup>[8]</sup> ist bislang keines seiner substituierten Derivate als Acceptor für die Herstellung von CT-Komplexen eingesetzt worden. Nach der HMO-Theorie sollte die Einführung von

Acceptorsubstituenten in Positionen des Azulens mit großen LUMO-Koeffizienten (2-, 4-, 6- und 8-Position; Abb. 1) zu einer Erniedrigung der LUMO-Energie und damit zu einer erhöhten Elektronenaffinität führen.<sup>[9]</sup>

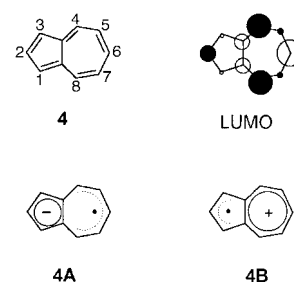
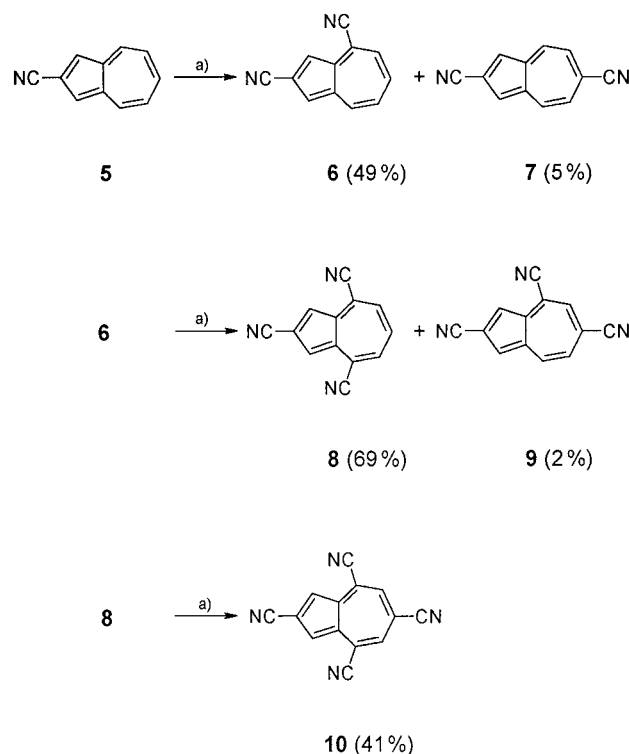


Abb. 1. Schematische Darstellung des Radikalanions **4A** und -kations **4B** sowie der LUMO-Koeffizienten des Azulens **4**.

Wir berichten hier über die Synthese von 2,4,6,8-Tetracyanazulen (TCNA) **10** und über die der Di- und Tricyanazulene **6–9**

(Schema 2) sowie über ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften. Unser besonderes Interesse galt der Elektro-



Schema 2. Herstellung der Azulennitrile **6–10**. a) 1. KCN/DMF; 2. 2N AcOH; 3. *p*-Chloranil.

nenaffinität dieser neuen  $\pi$ -Acceptoren und der damit verbundenen Tendenz zur Bildung von CT-Komplexen.

Im Unterschied zu Azulen **4**, das nur von starken Nucleophilen wie alkalimetallorganischen Verbindungen in der 4- oder 8- und 6-Position angegriffen wird,<sup>[10]</sup> lassen sich Azulene mit Acceptorsubstituenten am fünfgliedrigen Ring bereits bei Raumtemperatur mit Cyanidionen in Dimethylformamid (DMF) zu  $\sigma$ -Addukten umsetzen.<sup>[11]</sup> Diese können nach der Hydrolyse mit 2N AcOH und der Dehydrierung mit *p*-Chloranil in 4-, 8- bzw. 6-Cyanazulene als blaue oder grüne Nadeln überführt werden. Ausgehend von 2-Cyanazulen **5**<sup>[12]</sup> wurde so durch wiederholte nucleophile Addition und Dehydrierung 2,4,6,8-Tetracyanazulen **10** erhalten.<sup>[13]</sup> Die Regioisomerenverhältnisse stehen in Einklang mit Befunden

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. S. Schmitt  
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
 Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt  
 Fax: (+49) 6151-163574  
 E-mail: khafner@hrz.tu.darmstadt.de  
 Priv.-Doz. Dr. M. Baumgarten  
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
 Ackermannweg 10, D-55021 Mainz

Dr. J. Simon  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
 Petersenstraße 18, D-64287 Darmstadt

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung und der Degussa AG gefördert.

von McDonald et al.,<sup>[14]</sup> wonach bei der Umsetzung von Azulenen mit Nucleophilen stets Gemische von Regioisomeren gebildet werden, sofern nicht aus sterischen oder elektronischen Gründen ein Angriff in nur einer Position begünstigt wird. Eine Unterscheidung der Verbindungen **6** und **7** sowie **8** und **9** ist aufgrund ihrer unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften bereits durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie möglich (Schema 2).

Kennzeichnend für die Substitution an einer elektronenarmen Position des siebengliedrigen Rings mit einer Nitrilgruppe ist eine bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorption von ca. 50 nm im Elektronenspektrum der Azulene **6–10**. Dies deutet auf eine Senkung der LUMO-Energie hin. Weitere Informationen über die Energie der Grenzorbitale sowie die Elektronenaffinität der Verbindungen **6**, **8** und **10** lieferten cyclovoltammetrische Untersuchungen. Danach verläuft sowohl die Bildung der Radikal-anionen als auch der paratropen Dianionen vollständig reversibel (Abb. 2). Ein Vergleich der ersten Reduktionshalbstufenpo-

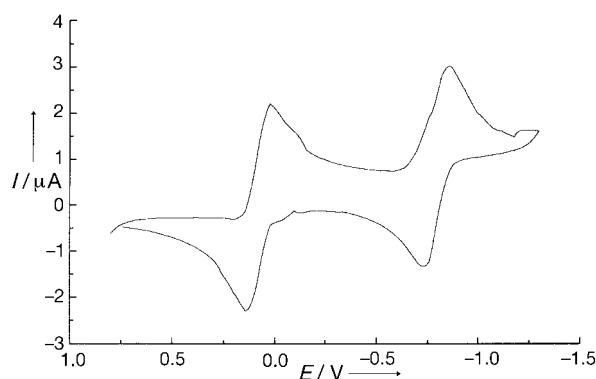


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **10** (*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, 10<sup>-4</sup>M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C, 100 mV s<sup>-1</sup>, Arbeitselektrode: Pt-Knopf, Referenzelektrode: Pt-Blech (1 cm<sup>2</sup>), Bezugslektrode: gesättigte Kalomelektrode (SCE)).

tentiale von **6**, **8** und **10** zeigt, daß sich mit zunehmender Substitution an den elektronenarmen Positionen des siebengliedrigen Rings das Halbstufenpotential erhöht (Tabelle 1).

Tabelle 1. Erstes und zweites Halbstufenpotential der Azulenitrile **6**, **8** und **10**.

Verb.	<i>E</i> <sub>1</sub> [mV]	<i>E</i> <sub>2</sub> [mV]
<b>6</b>	-765	-1631
<b>8</b>	-320	-1240
<b>10</b>	80	-795

Diese Daten lassen sich mit einer Resonanzstabilisierung sowohl der negativen Ladung als auch des ungepaarten Elektrons durch die Cyangruppen interpretieren.

Erste Hinweise auf die Fähigkeit von **10**, farbige CT-Komplexe zu bilden, lieferten UV-spektroskopische Untersuchungen der Lösungen von **10** und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) in Dichlormethan oder Acetonitril (Abb. 3). Während in Dichlormethan neben den charak-

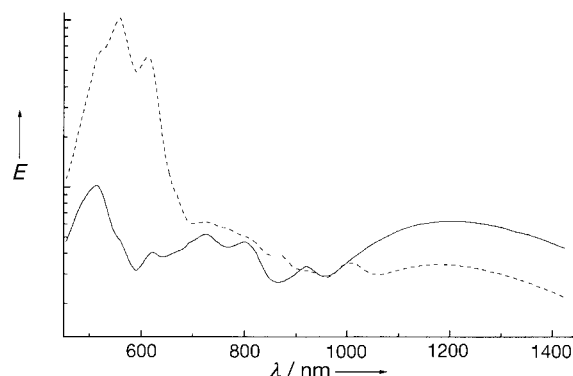
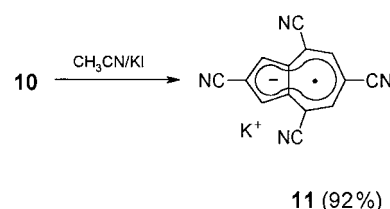


Abb. 3. UV/Vis-Spektren von **10**/TMPD in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (—) und CH<sub>3</sub>CN (---). *E* = Extinktion (in willkürlichen Einheiten).

teristischen Absorptionen von **10** zwischen 600 und 950 nm zwei unstrukturierte, konzentrationsabhängige CT-Banden bei 513 und 1200 nm auftreten, erhält man in Acetonitril Absorptionsbanden, die auf das Vorliegen des Wurster-Radikals TMPD<sup>•+</sup> und somit auf einen vollständigen Ladungstransfer hinweisen.

Da die Konzentration von CT-Komplexen in Lösung und der Grad der Ladungsübertragung durch die Komplexbildungskonstante sowie die Potentialdifferenz zwischen Acceptor und Donor bestimmt werden, führt ein positiveres Reduktions- bzw. Oxidationspotential zu einem stärkeren salzartigen Charakter und damit zu einer schlechteren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.<sup>[15]</sup> So liefert die Umsetzung des Tetracyanazulens **10** mit einem Überschuß an Kaliumiodid in Acetonitril das Kaliumsalz des Radikal-anions **11** als grünes Pulver, das sowohl in Lösung als auch im Kristall bei Raumtemperatur sowie in Gegenwart von Luft-sauerstoff stabil ist und sich in polaren Lösungsmitteln mit intensiv violetter Farbe löst (Schema 3).



Schema 3. Herstellung des Radikal-anionsalzes **11**.

Das UV/Vis-Spektrum von **11** in Acetonitril weist drei Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 489$ , 517 und 554 nm sowie zwischen 600 und 1100 nm eine breite Bande geringer Extinktion mit charakteristischer Feinstruktur auf. Aus den Abständen zusammengehöriger Multiplettlinien im ESR-Spektrum waren Informationen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an den einzelnen Positionen zu erwarten. Im ESR-Spektrum (Abb. 4a) treten sehr viele Linien (ca. 100) auf, die jedoch aufgrund der geringen Breite des Signals nicht zugeordnet werden konnten. Die Protonenhyperfeinkopplungskonstanten von 0.95 und 0.45 G wurden mit der ENDOR-Technik eindeutig bestimmt. Daraus ließen sich die Stickstoffkopplungen durch Computersimulation<sup>[16]</sup> (Abb. 4b) ermitteln. Erwartungsgemäß ergeben

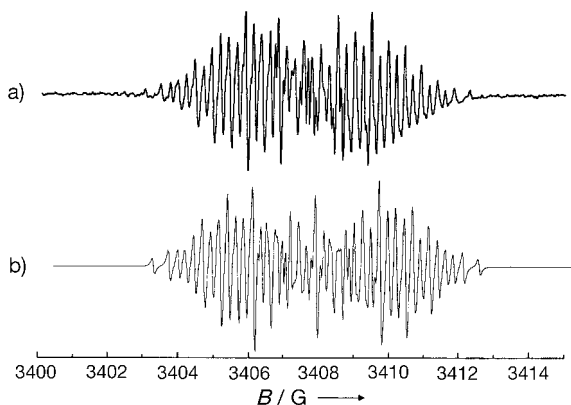


Abb. 4. ESR-Spektren von **11**: a) in Acetonitril; b) simuliert.

sich für die 2-, 4-, 6- und 8-Position große und für die 1/3- und 5/7-Position kleine Spindichten (Abb. 5). Auch der *g*-Wert von 2.0027 spricht für nur kleine Spindichten an den Stickstoffzentren, da sich stickstoffzentrierte Radikale meist durch größere Abweichungen vom *g*-Wert des freien Elektrons auszeichnen, die durch erhöhte Spin-Bahn-Kopplungsbeiträge verursacht werden.

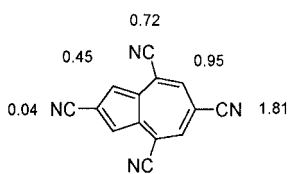
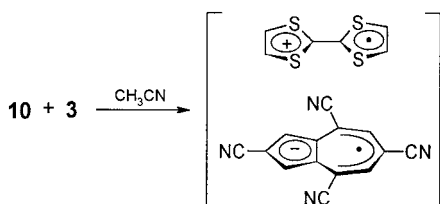


Abb. 5. Stickstoff- und Protonenhyperfeinkopplungskonstanten [G] von **11**.

Angeregt durch diesen Befund schien es interessant zu prüfen, ob durch ein

aprotisches dipolares Solvens auch die Ladungsübertragung von organischen Donoren erhöht werden kann. Tatsächlich läßt sich durch Vereinigung der Acetonitrillösungen von **10** und **3** ein CT-Komplex **12** mit der elementaranalytisch bestätigten 1:1-Zusammensetzung als mikrokristallines Pulver erhalten,<sup>[13]</sup> das eine durch Zwei-Punkt-Pulvermessung bestimmte Leitfähigkeit von 1–3 S cm<sup>-1</sup> hat (Schema 4).<sup>[17]</sup>



**12** (80 %)

Schema 4. Herstellung des CT-Komplexes aus **10** und **3**.

Entsprechend dem gegenüber **10** veränderten Bindungszustand von **11** und **12** tritt in deren IR-Spektren eine charakteristische Erniedrigung der CN-Wellenzahl auf, die oft als Maß für den Ladungstransfer dient.

Experimentelles

Standardverfahren zur Darstellung von Azulennitrilen: Unter Reinststickstoff werden 1.0 mmol des am fünfgliedrigen Ring acceptorsubstituierten Azulens mit 72 mg (1.1 mmol) Kaliumcyanid in 10 mL wasserfreiem DMF gelöst und bis zur vollständigen Entfärbung (ca. 12 h) bei Raumtemperatur

gerührt. Anschließend hydrolysiert man mit 1 mL 2N Essigsäure, gibt die Mischung in 100 mL gesättigte NaCl-Lösung und extrahiert dreimal mit je 50 mL Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und mit 245 mg (1.0 mmol) *p*-Chloranil versetzt. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Dabei lassen sich als vorlaufende Zonen nicht umgesetztes *p*-Chloranil, das Edukt und danach die gewünschten in 4-, 6- und/oder 8-Position substituierten Azulene isolieren.

**6**: Schmp. 174–176 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS): δ = 7.46 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.8 Hz, 1 H, 7-H), 7.51 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.9 Hz, 1 H, 5-H), 7.70 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.6 Hz, 1 H, 1-H), 7.75 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.1 Hz, 1 H, 6-H), 7.85 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.2 Hz, 1 H, 3-H), 8.47 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.3 Hz, 1 H, 8-H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2229 cm<sup>-1</sup> (CN); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 257 (3.94), 295 (4.24), 307 (sh, 4.02), 348 (3.13), 362 (3.19), 367 (3.16), 379 (3.12), 597 (sh, 2.18), 636 (2.29), 689 (2.27), 758 nm (1.93); MS (70 eV): *m/z* (%): 178 (100), 151 (19) [M – HCN]<sup>+</sup>.

**7**: Schmp. 225 °C (subl.); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS): δ = 7.47 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.3 Hz, 1 H, 7-H und 5-H), 7.68 (s, 1 H, 1-H und 3-H), 8.38 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.4 Hz, 1 H, 4-H und 8-H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2227 cm<sup>-1</sup> (CN); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 281 (4.76), 327 (sh, 3.49), 338 (3.68), 351 (3.85), 362 (sh, 3.70), 368 (4.06), 603 (sh, 2.55), 646 (2.70), 702 (2.68), 775 nm (2.32); MS (70 eV): *m/z* (%): 178 (100), 151 (26) [M – HCN]<sup>+</sup>.

**8**: Schmp. 264–265 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS): δ = 7.75 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.2 Hz, 1 H, 5-H und 7-H), 7.93 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.4 Hz, 1 H, 6-H), 8.10 (s, 1-H und 3-H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2227 cm<sup>-1</sup> (CN); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 269 (4.33), 291 (sh, 4.21), 302 (4.30), 311 (4.32), 324 (sh, 4.00), 360 (3.30), 377 (3.39), 395 (3.17), 639 (sh, 2.30), 684 (2.44), 752 (2.42), 840 nm (2.01); MS (70 eV): *m/z* (%): 203 (100), 176 (15) [M – HCN]<sup>+</sup>.

**9**: Schmp. 268 °C (Subl.); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS): δ = 7.67 (s, 1 H, 5-H), 7.71 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 10.2 Hz, 1 H, 7-H), 7.85 (s, 1 H, 3-H), 7.97 (s, 1 H, 1-H), 8.50 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 9.7 Hz, 1 H, 8-H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2222 cm<sup>-1</sup> (CN); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 295 (4.72), 353 (3.54), 371 (3.75), 389 (3.87), 637 (sh, 2.49), 684 (2.63), 752 (2.61), 838 nm (2.21); MS (70 eV): *m/z* (%): 203 (100), 176 (21) [M – HCN]<sup>+</sup>.

**10**: Schmp. 348 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, TMS): δ = 7.94 (s, 2 H, 5-H und 7-H), 8.24 (s, 2 H, 1-H und 3-H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2235 cm<sup>-1</sup> (CN); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 277 (4.45), 306 (4.78), 366 (3.60), 385 (3.83), 404 (3.82), 675 (sh, 2.49), 725 (2.63), 802 (2.58), 912 nm (2.19); MS (70 eV): *m/z* (%): 228 (100), 201 (20) [M – HCN]<sup>+</sup>.

**11**: Schmp. 281 °C (Zers.); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2197 cm<sup>-1</sup> (CN); UV/Vis (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> = 247, 306, 325 (sh), 364, 380, 399, 410 (sh), 462 (sh), 489, 517, 554, 687, 753, 864, 1000 nm.

**12**: Schmp. 256 °C (Zers.); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2201 cm<sup>-1</sup> (CN).

Eingegangen am 17. Oktober 1997 [Z11043]

**Stichwörter:** Azulene • Charge Transfer • Cyclovoltammetrie • Donor-Acceptor-Systeme • EPR-Spektroskopie

[1] a) M. R. Bryce, *Introd. Mol. Electron.* **1995**, 168–184; b) C. M. Gossell, C. S. Weston, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 367–385.  
 [2] a) T. Yanagimoto, K. Takimiya, T. Otsubo, T. Ojura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 519–520; b) Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyasahi, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6749–6755; c) P. Gruz, N. Martin, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F. H. Cano, A. Gonzalez, J. M. Pingarron, *ibid.* **1992**, *57*, 6192–6198.  
 [3] a) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, H. C. Wolf, G. Klebe, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1445–1451; b) S. Hünig, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1469–1479.  
 [4] a) J. M. Williams, A. J. Sultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M. H. Wangbo, J. E. Schreiber, *Science* **1991**, *252*, 1501–1508; b) M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 355–390.  
 [5] a) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz, H.-P. Werner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 759–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 740–742; b) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn,

- K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors, Synthesis, Structure, Properties and Theory*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, **1992**.
- [6] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 534–549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 519–554.
- [7] a) R. Bachmann, C. Burda, F. Gerson, M. Scholz, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta.* **1994**, *77*, 1458–1465; b) I. Bernal, P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1489–1495; c) R. M. Dessau, S. Shih, *ibid.* **1970**, *53*, 3169–3172.
- [8] a) J. E. Frey, A. M. Andrews, S. D. Combs, S. P. Edens, J. J. Puckett, R. E. Seagle, L. A. Torreano, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6460–6466; b) K. Hafner, K.-L. Moritz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *650*, 92–96; c) K. Hafner, K.-L. Moritz, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 918.
- [9] I. Fleming, *Grenzbereiche und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [10] a) K. Hafner, H. Welde, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *606*, 90–99; b) K. Hafner, C. Bernhard, R. Müller, *ibid.* **1961**, *650*, 35–39; c) K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1952–, Vol. 5/2c, **1985**, S. 127–418.
- [11] M. Römer, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1977**.
- [12] a) T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1990–1998; b) M. K. O. Goltz, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1986**.
- [13] Für alle beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [14] R. N. McDonald, H. E. Petty, N. C. Wolfe, J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 1877–1887.
- [15] R. C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3926–3930.
- [16] Simulationsspektren wurden mit einem Computerprogramm der Firma Bruker für isotrope Dublettradikale ( $S=1/2$ ) basierend auf der Zeeman- und der Hyperfeinwechselwirkung erhalten. Die ENDOR-Spektren ermöglichten die Bestimmung der beiden Protonenhyperfeinkopplungen, die in der Simulation vorgegeben wurden. Mit diesen Computersimulationen wurden dann die Stickstoffkopplungen unter Berücksichtigung der Symmetrie und der berechneten Spindichten ermittelt. Die Gesamtbreite des ESR-Spektrums ließ bereits vermuten, daß nur kleine Stickstoffkopplungen vorliegen können; H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, Deerfield Beach, FL, USA, **1988**.
- [17] Für die Durchführung der Pulver-Leitfähigkeitsmessungen danken wir Herrn Dipl.-Ing. J. Leuninger, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz.

## Ein zwei Nichtmetallzentren koordinierender Porphyrinligand: Synthese und Struktur eines Komplexes aus einem Porphyrin und einem koordinierten $B_2O_2$ -Ring

Warwick J. Belcher, Matthis Breede,  
Penelope J. Brothers\* und Clifton E. F. Rickard

Die ausgesprochen häufige Verwendung von Porphyrinliganden in der Komplexchemie erklärt sich zum Teil dadurch, daß im Zentrum der quadratisch-planaren  $N_4$ -Anordnung mit einem Abstand von 2 Å zu den Stickstoffatomen viele Elemente in unterschiedlichen Oxidationsstufen gebunden

[\*] Dr. P. J. Brothers, Dr. W. J. Belcher, M. Breede, Prof. C. E. F. Rickard  
Department of Chemistry, University of Auckland  
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)  
E-mail: p.brothers@auckland.ac.nz

werden können. Selbst Elemente mit sehr viel größerem Radius bilden Komplexe, in denen sich das koordinierende Atom außerhalb der Ebene befindet. Auch kleine Atome können koordiniert werden. Dabei wird der Ligand verzerrt und die Porphyrinöffnung komprimiert. Wir konnten kürzlich zeigen, daß mit Bor ein Porphyrinkomplex<sup>[1]</sup> erhältlich ist, bei dem zwei Borzentren einer F-B-O-B-F-Einheit, die durch die Öffnung eines Porphyrinringes eingefädelt ist, wobei jedes Borzentrum von zwei verschiedenen Stickstoffzentren des Porphyrins koordiniert wird. Ein Borzentrum liegt dabei annähernd in der Ligandenebene, während sich das andere deutlich außerhalb der Ebene befindet. Insgesamt ist der Komplex  $C_5$ -symmetrisch. Die Produkte  $[B_2OF_2(tp)]$  **1** ( $tp =$  Dianion von 5,10,15,20-Tetra-*para*-tolylporphyrin) und  $[B_2OF_2(tpClpp)]$  **2** ( $tpClpp =$  Dianion von 5,10,15,20-Tetra-*para*-chlorphenylporphyrin) wurden durch Umsetzung von  $BF_3 \cdot OEt_2$  mit den freien Porphyrinbasen  $H_2por$  ( $por = tp, tpClpp$ ) in Gegenwart von Wasserspuren hergestellt. Die Struktur von **2** konnte röntgenographisch bestimmt werden.<sup>[1]</sup>

Die entsprechende Reaktion von  $BCl_3 \cdot MeCN$  mit  $H_2tp$  in Chlorbenzol<sup>[2]</sup> mit Spuren von Wasser ist komplizierter als die von  $BF_3 \cdot OEt_2$ . Zunächst fällt ein blaugrüner Feststoff aus, der hochreaktiv ist und die gebundene Einheit unter Bildung der freien Porphyrinbase abgibt, wenn man ihn in neutralen oder sauren Lösungsmitteln auflöst. Chromatographiert man eine Lösung des Feststoffs in Dichlormethan an basischem Aluminiumoxid, erhält man  $[B_2O(OH)_2(tp)]$  **3**. Diese Verbindung ist zum fluorhaltigen **1** analog, enthält aber anstelle der Fluoratome zwei Hydroxygruppen.<sup>[1]</sup>

Der blaugüne Niederschlag, der sich bei der Reaktion von  $BCl_3 \cdot MeCN$  mit  $H_2tp$  bildet, ist in  $CDCl_3$ -Lösung einige Minuten stabil – ausreichend, um ein  $^1H$ -NMR-Spektrum aufnehmen zu können. Demzufolge ist das Produkt höhersymmetrisch als  $[B_2OX_2(tp)]$  ( $X = F, OH$ ), und die Tolylmethylgruppen bedingen zwei Singulets im Verhältnis von 1:1. Durch sorgfältige Kontrolle der Reaktionsbedingungen und Verwendung von  $H_2tpClpp$  sowie des Solvens Benzol war es möglich, nach Umkristallisation aus  $BCl_3 \cdot MeCN$ -gesättigtem  $CHCl_3$  Kristalle des blaugrünen Produkts zu isolieren. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge liegt ein zweiter Strukturtyp für Borporphyrine und auch ein neuer Koordinationstyp für Porphyrinliganden vor.<sup>[3]</sup>

Im kristallinen  $[B_2O_2(BCl_3)_2(tpClpp)]$  **4** werden die Borzentren der  $B_2O_2$ -Vierringe, die sich in den Öffnungen der Porphyrinmoleküle befinden, von den Stickstoffatomen des Porphyrins koordiniert, wobei die  $B_2O_2$ -Ringebenen rechte Winkel mit den Ligandenebenen bilden (Abb. 1). Zwei Stickstoffatome koordinieren je zwei Boratome, die annähernd coplanar zum Porphyrinring angeordnet sind. Jedes Brückensauerstoffatom koordiniert ein  $BCl_3$ -Molekül. Die Kristalle enthalten zwei unabhängige Molekülhälften, die über ein Symmetriezentrum vervollständigt werden. Im  $B_2O_2$ -Ring gibt es zwei geringfügig verschiedene B-O-Abstände, die durchschnittlich 1.49(2) Å betragen. Der B1-B1'-Abstand beträgt etwa 2.1 Å, während die B2-Atome der  $BCl_3$ -Moleküle 1.49(2) Å von den Sauerstoffatomen entfernt sind.

Damit die beiden Boratome in der Porphyrinebene liegen können, hat sich der Makrocyclus entlang einer Achse