

bildung 4 zeigt die Abhängigkeit des Trägheitsradius  $R_g$  und des hydrodynamischen Radius  $R_h$  von der Kettenlänge. Bei Polymeren konstanter Segmentdichte werden in einer solchen Auftragung über den gesamten Bereich Geraden erhalten. Die in Abbildung 4 dargestellte Abweichung von der Linearität bei größerem Molekulargewicht hin zu kleineren Radien bedeutet eine Erhöhung der Segmentdichte bei hohem Polymerisationsgrad, die ein deutlicher Hinweis für eine intramolekulare Vernetzung ist. Eine derartige ausschließlich intramolekulare Vernetzung kann nur in hochverdünnter Lösung eintreten<sup>[14]</sup>. Intermolekulare Vernetzung zwischen Ketten sollte bei höheren Konzentrationen auftreten, insbesondere, wenn die sogenannte Überlappungskonzentration  $c^{*[15]}$  überschritten wird. Dieser Effekt wurde in der Tat beobachtet: es kommt zu einer Clusterbildung und schließlich zur Gelierung.

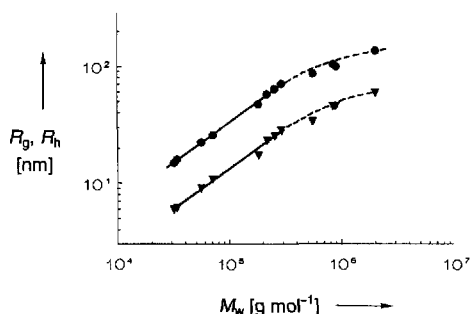


Abb. 4. Abhängigkeit der Molekülradien  $R_g$  (Kreise) und  $R_h$  (Dreiecke) vom Molekulargewicht  $M_w$ . Die Anomalität im Bereich hohen Molekulargewichts (gestrichelt) beruht auf einer Kontraktion des Molekülknäuels als Folge intramolekularer Vernetzung (siehe Text).

Die Ergebnisse zeigen, daß es für Cellulose über ein Strukturmodell, das aus Einkristalldaten an Cyclodextrin-Komplexen abgeleitet wurde, gelingt, komplexchemische Größen mit polymerchemischen Parametern zu verknüpfen. Zu beachten ist jedoch die Vorläufigkeit sowohl des Modells wie vor allem aber von Zahlenwerten, wie sie in Abbildung 2 dargestellt sind. Besonders auf der komplexchemischen Seite sind weitere Untersuchungen notwendig, die den Konzentrationsbereich der Polymeranalyse einschließen, um zu präziseren Aussagen zu gelangen. Bei der jetzt beobachteten Übereinstimmung von Zahlenwerten (50 Anhydroglucose-Einheiten im kettensteifen Abschnitt gegen 98 % Komplexierungsgrad bei hoher Verdünnung) spielt die Kompensation verschiedener Fehler gewiß eine Rolle.

Eingegangen am 11. November 1993 [Z 6491]

- [1] E. Schweizer, *J. Prakt. Chem.* **1857**, 72, 109–111.
- [2] G. von Sengbusch, H. D. Lemke, J. Viencken in *Uremia Therapy* (Hrsg.: H. J. Gurland), Springer, Berlin, **1987**, S. 111–124.
- [3] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 661–668.
- [4] Titration einer entsprechend zusammengesetzten Lösung unter Schutzgas und Registrierung der VIS-Spektren (Varian Cary 3 mit Probenraumerweiterung, 10 cm-Durchflußküvette) in den angegebenen pH-Grenzen (Meßsystem Orion 960 mit EA-940-pH-Meter, Orion-„Ross“-Elektrode 8102 SC),  $T = 25^\circ\text{C}$ , ein im Text bei  $c$  und der Ionenstärke  $I$  angegebener Index 0 verweist auf die Bedingungen zu Beginn der Messung. Analyse mit Hilfe des Programms SPEC-FIT (H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. Zuberbühler, *Talanta*, **1985**, 32, 257–264, 1133–1139; *ibid.* **1986**, 33, 943–951).
- [5] Berechnung der Kurven mit SPE (A. Martell, R. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 197–208), Abbildungen mit GNUPLOT.
- [6]  $\log\beta_{1210} = 17.5$ ,  $\log\beta_{101-2} = -10.8$ , Indices  $ijkl$  bezogen auf die Formel  $\text{Cu}_i(\text{NH}_3)_j(\text{Me}-\beta\text{-D-Glcp}4\text{MeH}_{-2})_k\text{H}_l$ ,  $I_0 = 0.15\text{ M}$  (Ammoniumsulfat),  $c_0(\text{Cu}) = 2\text{ mM}$ ; Dihydroxo-glucosidato-cuprat (Spezies 101–2) wird im untersuchten pH-Bereich (bis 13.76) nicht vollständig gebildet.
- [7] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 852–854.

- [8] Siehe zum Beispiel: A. Sarko in *Cellulose* (Hrsg.: R. A. Young, R. M. Powell), Wiley, New York, **1986**, S. 29–49; die Formulierung der Wasserstoffbrückenbindungen ist Gegenstand der Diskussion (vgl. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**, S. 216–218).
- [9] Siehe zum Beispiel: M. B. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, London, **1972**, S. 89–164; B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, **1976**, S. 53–91.
- [10] W. Kuhn, *Kolloid-Z.* **1934**, 68, 2–15.
- [11] Die Messungen wurden im Konzentrationsbereich von  $1\text{--}10\text{ g L}^{-1}$  Cellulose bei Streuwinkeln von  $30\text{--}150^\circ$  in Stufen von  $10^\circ$  vorgenommen und nach der Zimm-Auswertung auf  $c = 0$  extrapoliert. Die Grenzkonzentration ist unabhängig von Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und war Grundlage der Strukturanalyse der Einzelmoleküle.
- [12] a) H. Benoit, P. Doty, *J. Phys. Chem.* **1953**, 57, 958–963; b) P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York, **1969**, S. 16–18; c) R. Koyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, 34, 1029–1036; d) P. Denking, W. Burchard, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 589–600.
- [13] J. Bandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley, New York, **1975**, S. IV-40–IV-41.
- [14] Der Vernetzungsgrad  $n$  ist die Summe eines intra- und eines intermolekularen Anteils. Es ist zu beachten, daß die im Zuge der Polymeranalyse angewendete Extrapolation auf  $c = 0$  nicht mit einer entsprechenden Extrapolation im  $n(c)$ -Diagramm einhergeht. Dort führt die Grenzwertbildung nämlich zu infinitesimal wenigen Diol-Einheiten in der Amminkupfer-Umgebung und damit natürlich zu  $n \rightarrow 0$  für  $c \rightarrow 0$ . In der Polymeranalytik wird hingegen durch die Extrapolation das Verhalten isolierter Cellulosemoleküle im Lösungsmittel erfaßt, in denen aber eine endliche Zahl von Diol-Einheiten für Komplexbildung zur Verfügung stehen. Unter diesen Bedingungen entspricht  $n$  einem intra-molekularen Vernetzungsgrad.
- [15] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, **1979**, S. 76–80.
- [16] R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Vol. 2, Plenum, New York, **1975**, S. 37; *Critical Stability Constants*, Vol. 6, **1989**, S. 181, 439.

## Porphyrene mit biskonkavem Gerüst\*\*

Yvan Ramondenc, Reinhold Schwenninger, Thao Phan, Karl Gruber, Christoph Kratky und Bernhard Kräutler\*

Professor Hans Gruber zum 65. Geburtstag gewidmet

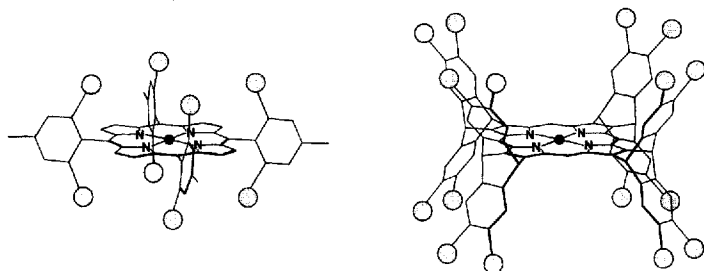
In jüngerer Zeit machten neue porphyrinartige Verbindungen, wie die Franckschen „vinylogen“ Porphyrine<sup>[1]</sup>, die „erweiterten“ Porphyrine, z.B. die von Woodward et al., Sessler et al. und Gossauer et al.<sup>[2]</sup>, sowie Vogels „Porphyrene“<sup>[3]</sup>, auf die beträchtlichen Gestaltungsmöglichkeiten aufmerksam, die sich allein aus der zunächst zweidimensionalen Struktur von Porphyrinen ergeben. In Collmans „picket-fence“-Porphyrin<sup>[4]</sup> gelang erstmals die Strukturierung der dritten Dimension durch kovalent gebundene, periphere Substituenten. Bei dem dabei verwendeten *meso*-Arylporphyrin waren die Arylsubstituenten die Basis für den Gerüstaufbau in der dritten Dimension. Auch in (nahezu) allen<sup>[5]</sup> später hergestellten und in der dritten Dimension gezielt strukturierten Porphyrinen<sup>[6]</sup> wurde dieses Konstruktionsprinzip angewendet (Schema 1 links).

[\*] Prof. Dr. B. Kräutler, Dr. Y. Ramondenc, Mag. R. Schwenninger, Dipl.-Ing. T. Phan  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)  
Telefax: Int. + 512/507-3303  
Mag. K. Gruber, Doz. Dr. C. Kratky<sup>(+)</sup>  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz (Österreich)  
Telefax: Int. + 316/32248

[+] Korrespondenzautor für die Röntgenstrukturanalyse

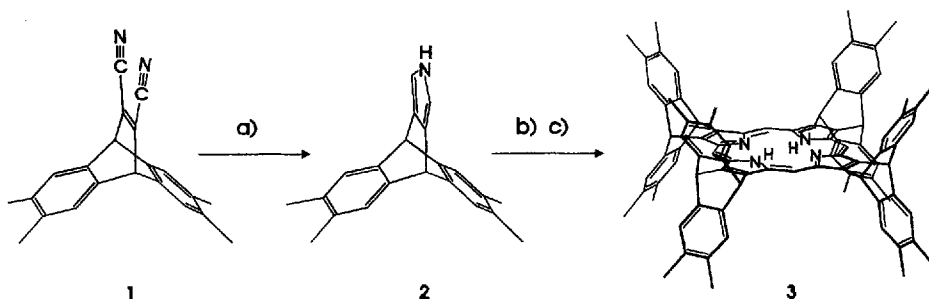
[\*\*] Wir danken Dr. W. Amrein und R. Häfner (ETH, Zürich) sowie E. Williams (Fisons Instruments) für Massenspektren. Diese Arbeit wurde vom Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank (Proj. Nr. 4194) gefördert.

Wir berichten hier am Beispiel von Porphyrinen mit „biskonkavem“ Gerüst (Schema 1 rechts) über eine zweite, breit anwendbare Strategie zur Synthese von „dreidimensional strukturierten“ Porphyrinen. Cycloadditionen eröffneten den Zugang



Schema 1. Gerütaufbau in *meso*-Aryl- (links) und in „biskonkaven“ Porphyrinen (rechts).

zu neuartigen, sperrigen Pyrrolen mit oligocyclischem Aufbau. Die Synthese der hierfür benötigten  $\beta,\beta'$ -disubstituierten Pyrrole gelang mit oligocyclisch substituierten Maleinsäuredinitrilen, deren Reduktion einen neuen Zugang zu Pyrrolen eröffnete<sup>[7, 8]</sup>. Das Dinitril **1** (aus Acetylendicarbonitril und 2,3,6,7-Tetramethylanthracen, analog Lit.<sup>[9]</sup>) ließ sich mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) mit ca. 33% Ausbeute zum Pyrrol **2** reduzieren (Schema 2), das vom Gerüsttyp dem Triptycen ähnlich



Schema 2. Herstellung des Pyrrols **2** und Tetramerisierung zum Porphyrin **3**. a) DIBAH, -20 °C; b) 30proz. Formaldehydlösung, Essigsäure, Raumtemperatur, 7 d; c) DDQ, Raumtemperatur, 2 h.

ist. Nach einer Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) stehen in **2** die Ebenen der beiden Phenylringe im Mittel in einem Winkel von 115,5° zueinander, die Abstände C2-C7 und C2'-C7' betragen 6,52 bzw. 8,68 Å<sup>[10]</sup>.

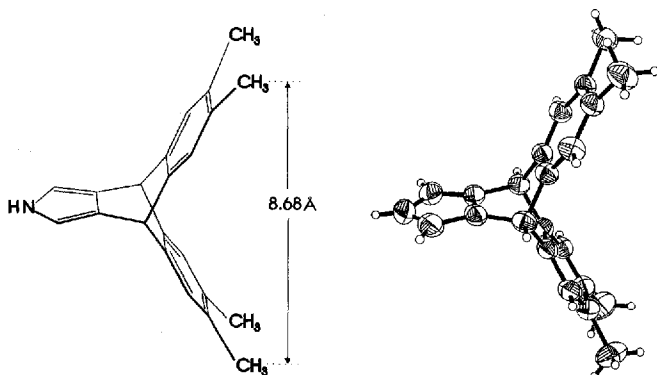


Abb. 1. Links: Strukturformel des Pyrrols **2**; rechts: Struktur von **2** im Kristall (Projektion eines der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle; Verschiebungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **1–5** [a].

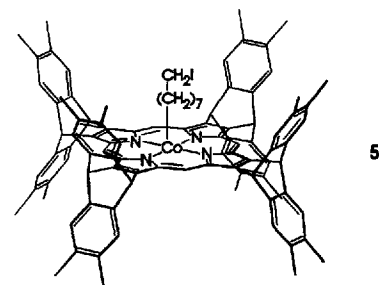
<b>1:</b> Farblose Kristalle, Schmp. 237 °C; <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 2.20 (s, 12H), 5.27 (s, 2H), 7.18 (s, 4H); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta$ = 19.38 (q), 53.37 (d), 113.92 (CN), 125.51 (d), 134.44 (s), 137.34 (s), 138.97 (s); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 2222 cm <sup>-1</sup> ; MS: <i>m/z</i> (%): 310 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 234 (45) [ <i>M</i> <sup>+</sup> - 76].
<b>2:</b> Farblose Kristalle, Schmp. 277 °C (Zers.); <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 2.17 (s, 12H), 5.19 (s, 2H), 6.50 (d, 2H, <i>J</i> = 2.9 Hz), 7.12 (s, 4H); <sup>13</sup> C-NMR: $\delta$ = 19.37 (q), 46.32 (d), 109.16 (d), 124.63 (d), 131.26 (s), 132.19 (s), 144.99 (s); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3421, 3377 cm <sup>-1</sup> . UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) = 263.0 (3.39), 272.0 (3.52), 281.0 (3.58), 289.0 nm (3.71); MS: <i>m/z</i> (%): 299 (63.0) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 284 (100.0) [ <i>M</i> <sup>+</sup> - 15].
<b>3:</b> Rotbraunes Pulver, Schmp. > 280 °C (Zers.); <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = -4.93 (s, 2H, NH), 2.18 (s, 48H), 6.94 (s, 8H), 7.63 (s, 16H), 10.46 (s, 4H, <i>meso</i> -H); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3318, 1468, 1454 cm <sup>-1</sup> . UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) = 398.0 (5.39), 500.5 (4.32), 532.5 (3.87), 569.5 (3.88), 623.5 nm (2.95); FAB-MS: <i>m/z</i> (%): 1240.7 (88), 1239.7 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ].
<b>4:</b> Hellrote Kristalle (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Hexan); <sup>1</sup> H-NMR: $\delta$ = 2.64 (s, 48H), 10.38 (s, 16H), 14.31 (s, 8H), 30.95 (s, br, 4H); UV/VIS (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) = 402.5 (5.42), 514.0 (4.16), 546.0 nm (4.17); FAB-MS: <i>m/z</i> (%): 1298.6 (26), 1297.6 (62), 1296.6 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 1295.6 (86).
<b>5:</b> Rote Kristalle; <sup>1</sup> H-NMR (vgl. Abb. 2): $\delta$ = -5.83 (quint, 2H), -4.40 (t, 2H), -2.16 (quint, 2H), -1.23 (quint, 2H), -0.62 (quint, 2H), 0.10 (quint, 2H), 1.03 (quint, 2H), 2.13 (s, 24H), 2.23 (s, 24H), 2.69 (t, 2H), 6.85 (s, 8H), 7.54 (s, 8H), 7.65 (s, 8H), 10.38 (s, 4H).

[a] <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz) und <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): Bruker AM 300, CDCl<sub>3</sub>, 30 °C. FT-IR: Mattson 3000. UV/VIS: Hitachi U-3000. Positiv-Ionen-FAB-MS: ZAB-2 SEQ (NOBA-Matrix). EI-MS (70 eV) VARIAN MAT 44/S.

Die Tetramerisierung des Pyrrols **2** durch Kondensation mit Formaldehyd und Oxidation führte in Analogie zu einer bewährten Methode<sup>[11]</sup> zum rötlichen, fluoreszierenden biskonkaven Tetrakis(9,10-dihydro-9,10-anthraceno)porphyrin **3** in 72% Ausbeute. Die Struktur von **3** ließ sich aus den UV/VIS-, FAB-MS- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ableiten (Tabelle 1).

**3** ist wie andere Porphyrine ein ausgezeichneter Ligand für Übergangsmetall-Ionen; z.B. gelang die Herstellung<sup>[12]</sup> des Co<sup>II</sup>-Porphyrins **4**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des paramagnetischen Co<sup>II</sup>-Komplexes **4** sind die Signale der Wasserstoffatome des Porphyrinliganden charakteristisch anisotrop verschoben<sup>[13]</sup>. Aus **4** ließ sich nach Reduktion und Umsetzung mit 1,8-Diiodooctan das lichtempfindliche, diamagnetische 8-Iodoctylporphyrinatocobalt(III) **5** gewinnen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** erschienen die Signale der cobaltgebundenen Alkylgruppe charakteristisch hochfeldverschoben (bis  $\delta \approx -5.8$ , Abb. 2).

In Metalloporphyrinen wie **4** und **5**, die von biskonkaven Porphyrinen des Typs **3** abstammen, schirmt der periphere Kranz der substituierten Phenylringe das Metallzentrum beidseitig ab. Das biskonkave Gerüst wirkt der Bildung dimerer Spezies entgegen



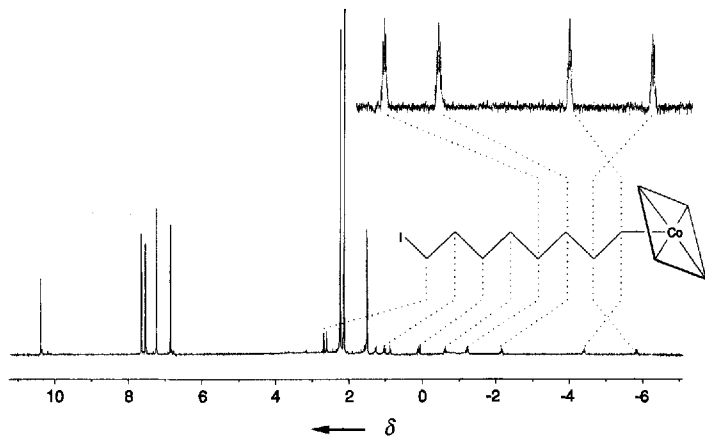


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 8-Iodooctylporphyrinatocobalt(III) **5** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$ ; Signalzuordnungen im Hochfeldbereich aus H,H-COSY-Spektren).

und kann einer räumlich kontrollierten Anlagerung von organischen Gastmolekülen dienen. Im Festkörper werden nach orientierenden Untersuchungen<sup>[14a]</sup> größere Fremdmoleküle (wie Fullerene) in strukturierte Hohlräume eingebaut<sup>[14b]</sup>.

Das hier vorgestellte, neuartige Vorgehen beim Aufbau von  $\beta,\beta'$ -disubstituierten Pyrrolen eröffnet einen rationellen und vielseitig anwendbaren, direkten Zugang zu Porphyrinen mit dreidimensional strukturierter Peripherie. Dadurch sind erstmals biskonkave Metalloporphyrine herstellbar, deren Gerüststruktur interessante katalytische Eigenschaften verspricht.

### Experimentelles

**1:** In eine auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzte Suspension von 452 mg (1.93 mmol) 2,3,6,7-Tetramethylanthracen [15] in 5 mL Benzol wurden 234 mg Acetylendicarbonitril (3.08 mmol) in 5 mL Benzol in 4 h unter  $\text{N}_2$  getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Abkühlen und Einengen des Gemisches, Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$  1:1) und Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergaben 562 mg (1.81 mmol, 94%) **1**.

**2:** Unter  $\text{N}_2$  wurden bei  $-20^\circ\text{C}$  12 mmol DIBAH (1 M in Hexan) unter Rühren mit 0.60 g **1** (1.93 mmol) in 20 mL wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Das Gemisch wurde 3.5 h bei  $-20^\circ\text{C}$  gerührt, mit 16 mL 0.5 M wässriger Citronensäure versetzt und bei Raumtemperatur mit je 12 mL 0.5 M wässriger Citronensäure und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt. Die organische Phase wurde eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$  1:1). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  (1:5) kristallisierten 190.5 mg (0.64 mmol, 33%) des farblosen Pyrrols **2**.

**3:** Eine Lösung von 81 mg (0.27 mmol) **2** in 0.6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde unter  $\text{N}_2$  mit 0.84 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 78  $\mu\text{L}$  Essigsäure und 111  $\mu\text{L}$  30proz. Formaldehydlösung versetzt. Das Gemisch wurde unter  $\text{N}_2$  bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß 7 d gerührt und dann eingengt. Der Rückstand wurde unter  $\text{N}_2$  in 2 mL Benzol gelöst und mit 42.3 mg (0.18 mmol) Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) in 4 mL Benzol versetzt. Nach 2.5 h bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit 2 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt und mit 3 mL 0.1 M Phosphatpuffer (pH 7) geschüttelt. Die organische Phase wurde säulenchromatographisch ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) getrennt. Aus der roten Porphyrinfraktion erhielt man nach Einengen und Ausfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  60 mg (72%) mikrokristallines **3**.

**4:** Unter  $\text{N}_2$  wurden 90 mg (72  $\mu\text{mol}$ ) **3** in 20 mL wasserfreiem THF gelöst und mit 283 mg (1.3 mmol) wasserfreiem  $\text{Co}^{II}$ -Bromid und 200  $\mu\text{L}$  (1.4 mmol) Triethylamin in 15 mL THF versetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 6 h gerührt, im Vakuum eingengt und der Rückstand mit 200 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der Extrakt wurde wässrig aufgearbeitet, auf 100 mL eingengt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch eine Aluminiumoxid-Säule filtriert. Die rote Fraktion (**4**) wurde im Vakuum eingengt und getrocknet. Man erhielt 83 mg (88.9%) des  $\text{Co}^{II}$ -Porphyrinats **4** als rotbraunes Pulver.

**5:** In 48% Ausbeute durch Reduktion von **4** und Alkylierung mit 1,8-Diiodoctan (analog Lit. [16]).

Eingegangen am 10. November 1993 [Z 6490]

- [1] a) B. Franck, M. Gosmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1100; b) B. Frank, G. Knübel, *ibid.* **1988**, 100, 1203 bzw. **1988**, 27, 1170.
- [2] a) V. J. Bauer, D. R. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6429; b) H. Furuta, M. J. Cyr, J. Sessler, *ibid.* **1991**, 113, 6677; c) H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275.
- [3] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 143.
- [4] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 265.
- [5] Ausnahmen: Porphyrindimere und -oligomere: a) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6027; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89; c) G. M. Dubowchik, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 293; d) C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1988**, 692.
- [6] a) Dimere: J. P. Collman, C. M. Elliot, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, 74, 18; b) „Chiral-wall“-Porphyrine: S. O'Malley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9116; c) „Gewölbe“-Porphyrine: J. T. Groves, P. Viskí, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3628; d) „Bis-pocket“-Porphyrine: K. S. Suslick, M. M. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3507; e) „Basket-handle“-Porphyrine: M. Momenteau, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1493.
- [7] A. Gossauer, *Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin, **1974**.
- [8] Erste Experimente zu Pyrrolen des Typs **2** durch Cycloaddition: F. Roth-Kutter, B. Kräutler, unveröffentlicht; F. Roth-Kutter, Diplomarbeit, ETH, Zürich, **1987**.
- [9] C. D. Weis, *J. Org. Chem.* **1962**, 28, 74.
- [10] Kristallstrukturbestimmung von **2**. Kristallisation aus  $n$ -Hexan/ $\text{CHCl}_3$ ; Raumgruppe  $P1$ ;  $a = 6.972(1)$ ,  $b = 20.611(4)$ ,  $c = 20.864(4)$  Å,  $\alpha = 117.73(3)$ ,  $\beta = 90.96(3)$ ,  $\gamma = 90.56(3)^\circ$ ,  $V = 2652.9(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$  für  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}$ ,  $M_r = 299.4$  (drei Moleküle in der asymmetrischen Einheit),  $\rho_{\text{ver.}} = 1.124$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Cu}_K) = 4.90$  cm<sup>-1</sup>; Strukturbestimmung mit 9206 gemessenen und 6942 symmetrieunabhängigen Reflexen ( $\text{Cu}_K$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5418$  Å,  $T = 298$  K);  $R = 0.049$  für 5329 Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) und 713 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] a) D. O. Cheng, E. Le Goff, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1469; b) A. Treibs, N. Häberle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 183.
- [12] Ähnliche Bedingungen beim Cobalt-Einbau: „Die Porphyrinogen  $\leftrightarrow$  Pyrrocin-Phen-Tautomerisierung“: R. Waditschka, Dissertation, ETH, Zürich, **1985**.
- [13] G. La Mar, F. A. Walker in *The Porphyrins*, Vol. 4 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, S. 61.
- [14] a) R. Schwenninger, J. Maynollo, B. Kräutler, K. Gruber, C. Kratky, unveröffentlicht. b) Die Untersuchung lösungsmittelhaltiger Porphyrin-Einkristalle beschreiben M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tenfick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6549.
- [15] D. Bender, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1187.
- [16] H. Ogoshi, E. Watanabe, N. Koketani, Z. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 2529.

## Propellerisomerie des Triphenylphosphanliganden in Halbsandwich- $\text{Ru}^{II}$ -Komplexen\*\*

Henri Brunner\*, Ralf Oeschey und Bernd Nuber

Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Phenylringe von Triphenylphosphan nehmen sowohl im freien als auch im komplexgebundenen Zustand eine propellerartige Anordnung ein<sup>[1, 2]</sup>. In Organometallkomplexen wird die Konfiguration der drei Phenylringe im Kristall primär durch

[\*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. R. Oeschey  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
D-93040 Regensburg  
Telefax: Int. + 941/943-4439

Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe, 105. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF AG für Chemikalienspenden. – 104. Mitteilung: H. Brunner, S. Forster, B. Nuber, *Organometallics* **1993**, 12, 3819.