

$J = 8.5$  Hz, 1 H, Ph), 7.49 (dd,  $J = 8.6$ ,  $J' = 2.2$  Hz, 1 H, Ph), 7.42 (dd,  $J = 8.6$ ,  $J' = 2.2$  Hz, 1 H, Ph), 7.09 und 7.02 (2d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H, Ph), 6.95 und 6.94 (2d,  $J = 2.2$  Hz, 1 H, Ph), 1.32 (s, 9 H, *t*Bu), 1.31 (s, 9 H, *t*Bu), 1.30 (s, 9 H, *t*Bu), 1.26 (s, 9 H, *t*Bu);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 168.4$ , 164.4, 151.1, 150.0, 147.0, 146.0, 144.2, 135.0, 132.1, 131.7, 130.0, 128.9, 128.8, 127.9, 127.2, 126.6, 126.2, 125.8, 125.3, 117.0, 107.7, 35.6, 35.4, 34.4, 34.2, 31.8, 31.8, 31.2, 31.2; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 614 (0.3) [ $M^+$ ], 557 (100) [ $M^+ - t\text{Bu}$ ].

Eingegangen am 5. Mai 1995 [Z 7916]

**Stichworte:** Fluoreszenz · Imide · Lactame · Umlagerungen

- [1] Zur Synthese von **7** wird zum Teil geschmolzenes Alkalimetallhydroxid eingesetzt; für eine Übersicht siehe H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500.
- [2] Y. Nagao, T. Misono, *Shikizai Kyokaishi* **1976**, *49*, 29–34 [*Chem. Abstr.* **1976**, *85*, 20928s].
- [3] Bei der Umsetzung der Perylen-3,4-dicarbonsäureimide mit Alkalimetallhydroxid können die Carboxamid-Carbonsäuren als Zwischenstufen der Hydrolyse abgefangen werden; L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, 1229–1244.
- [4] E. F. Bondarenko, V. A. Shigalevskii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1986**, *22*, 1155–1159.
- [5] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 529–535.
- [6] G. I. Bystritskii, S. V. Ovsyannikova, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1979**, *15*, 2329–2333.
- [7] S. S. Dalvi, S. Seshadri, *Indian J. Chem. Sect. B* **1985**, *24*, 377–382.
- [8] Korrekte Elementaranalysen wurden für **6a–6c** und **6e** erhalten. Die anderen Derivate von **6** waren mit geringen Anteilen an den Ausgangsverbindungen **5** verunreinigt, auf deren Entfernung allerdings verzichtet wurde, da sie bei den spektroskopischen Untersuchungen nicht stören.
- [9] Eine Bildung von CO konnte entgegen Lit. [4] nicht festgestellt werden (MS); statt dessen wurde aber die Entwicklung von stöchiometrischen Mengen an  $\text{CO}_2$  nachgewiesen.
- [10] Ausbeute an  $\text{CO}_2$  (adsorbiert an Natronkalk nach Ansäuern mit  $\text{HCl}$  und Reinigung der Reaktionsgase mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bezogen auf die Ausgangsverbindung): Aus 117.5 mg **5c** entstanden 9.38 mg (7.98%)  $\text{CO}_2$  (ber. 9.74 mg, 8.29%).
- [11] Breite, unstrukturierte Absorptionbande bei 542 nm in einer Mischung aus 2 mL EtOH, 1 mL DMSO und 0.2 g KOH.
- [12] Entgegen Lit. [4] wurden bei den Umsetzungen von **5a** und **5c** nicht die vollständig versetzten Produkte, sondern **9a** bzw. **9c** mit einem intakten Carboximidring erhalten (**9c**: 96% Ausbeute,  $R_f$  (Kieselgel/ $\text{CHCl}_3$ ) = 0.05); der intakte Carboximidring lässt sich z. B. für **9c** IR-spektroskopisch ( $\text{KBr}$ ;  $3429 \text{ cm}^{-1}$  m, 1700 s, 1653 s und 1605 m) und anhand des im Negativ-Ionen-Modus aufgenommenen FAB-Spektrums ( $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4^-$ ;  $m/z$ : ber. 519, gef. 519) beleben; UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{max} = 451.4$  nm.
- [13] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta Part A* **1988**, *44*, 1189–1193.
- [14] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927–2934.
- [15] H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1975**.
- [16] T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, 1. Aufl., Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1951**.
- [17] Für **6** wurden durch eine HMO-Rechnung mit den üblichen Heteroatom-Koeffizienten im HOMO Atomkoeffizienten von 0.24 für das Lactam-Stickstoffatom und –0.03 für das Imid-Stickstoffatom ermittelt. Die Koeffizienten betragen für das LUMO –0.03 bzw. –0.33.
- [18] H. Langhals, DE-A 3016764, **1980** [*Chem. Abstr.* **1982**, *96*, P70417x].

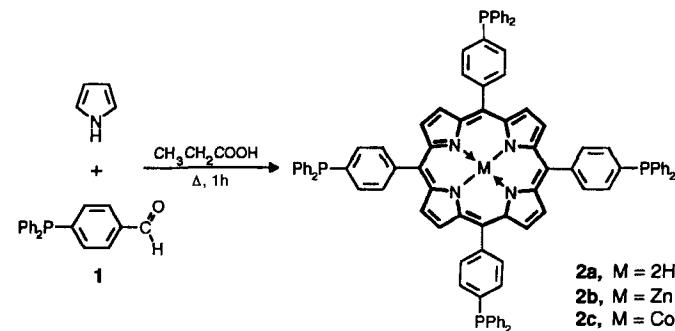
## *meso*-Tetrakis[4-(diphenylphosphino)phenyl]-porphyrin und ein wasserlöslicher Octakis(phosphoniumsalz)-Porphyrindoppeldecker mit Käfigstruktur

Gottfried Märkl\*, Martin Reiß, Peter Kreitmeier und Heinrich Nöth\*

*Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet*

Wasserlösliche Porphyrine sind wegen ihrer möglichen Wechselwirkungen mit biologischen Systemen (z.B. Doppelstrang-Spaltungen von DNA, photochemische Oxidationen, photodynamische Therapie von Tumoren, photoinduzierter intramolekularer Elektronen- oder Energietransfer) von Bedeutung<sup>[1–3]</sup>. In diesem Zusammenhang wurde über eine Reihe von ammoniosubstituierten Porphyrinen<sup>[4–6]</sup>, über Porphyrinyluridine<sup>[7]</sup> und zuckersubstituierte Porphyrine<sup>[8]</sup> berichtet. Phosphinoporphyrine sind bislang nicht beschrieben worden, unseres Wissens sind lediglich Komplexe aus Octaethylporphyrin (OEP) und drei- sowie fünfbindigem Phosphor als „metallischem“ Zentralatom bekannt,  $[(\text{P(OEP)})^+\text{X}^-$  bzw.  $(\text{P(OEP})(\text{OH})_2)^+\text{ClO}_4^-$ <sup>[9]</sup>. Wir beschreiben hier erstmals ein phosphinsubstituiertes Porphyrin, das Tetrakis[4-(diphenylphosphino)phenyl]porphyrin **2a**, dessen kationische Form einen neuen Typ wasserlöslicher Porphyrine repräsentiert.

Die Synthese von **2a** gelingt nach der universellen Methode von A. D. Adler et al.<sup>[10]</sup> aus (4-Diphenylphosphino)benzaldehyd **1** und Pyrrol. **1** ist in Anlehnung an die Vorschrift von



G. Schiemenz et al.<sup>[11]</sup> aus 4-Brombenzaldehyd-ethylenglycolal über die Grignard-Verbindung durch Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan<sup>[12a]</sup> und anschließende Hydrolyse<sup>[12b]</sup> zugänglich. Die Adler-Kondensation von **1** mit Pyrrol liefert **2a** in 21% Ausbeute (Reinigung durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , Schmp.  $> 350^\circ\text{C}$ , schwarzrote, glänzende Nadeln). Die charakteristische Soret-Bande bei 423 nm (Benzol,  $\epsilon = 490\,000$ ) wird in der diprotonierten Spezies von **2a** (Lösung von **2a** in Benzol/ $\text{HCl}_g$ ) um 18 nm bathochrom verschoben ( $\epsilon = 412\,000$ ). Das Fluoreszenzspektrum von **2a** ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>[13]</sup> zeigt Absorptionsmaxima bei 650, 707 und 760 nm (die längstwellige Bande ist nur wenig ausgeprägt); der Stokes-Shift ist mit 4 nm wegen der starren Struktur des Systems nur sehr klein.

\* Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. M. Reiß, Dr. P. Kreitmeier  
Institut für Organische Chemie der Universität  
D-93040 Regensburg  
Telefax: Int. + 941/943-4505  
Prof. Dr. H. Nöth  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/590-2451

In Verbindung **2a** sind die tervalenten Phosphoratome überraschend leicht oxidierbar, obwohl es sich um formale Tripheptylphosphaneinheiten handelt. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Autoxidation von **2a** in  $\text{CHCl}_3$  durch Luftsauerstoff im Tageslicht – die zum Tetraoxid **3a** (Tabelle 1) führt – zeigt, daß die Phosphanoxidbildung etwa 1000mal schneller erfolgt als beim Triphenylphosphan selbst. Diese offenbar durch das Porphyrinsystem autokatalysierte Oxidation von **2a** könnte auf einer intramolekularen, photoinduzierten Aktivierung des Luftsauerstoffs beruhen<sup>[14]</sup>. Da Triphenylphosphan in Gegenwart von katalytischen Mengen *meso*-Tetraphenylporphyrin (TPP) unter den gleichen Bedingungen allerdings ähnlich schnell durch Luftsauerstoff oxidiert wird, kann bei **2a** auch eine intermolekulare Katalyse nicht ausgeschlossen werden. Umsetzungen von **2a** müssen wegen dieser extremen Autoxidierbarkeit unter strengem Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt werden. Im Kristall des Oxsids **3a**<sup>[15]</sup> sind die *meso*-Phenylsubstituenten propellerartig am Porphyrin angeordnet, und die  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ -Sauerstoffatome stehen *syn, anti, syn, anti* zueinander (Abb. 1 a, b).

Das Porphyrin **2a** wird auch durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Aceton in das Tetraoxid **3a** und durch Schwefel in Benzol in das Tetrasulfid **4a** überführt (Tabelle 1). Der Zugang zu **3a** und **4a** ist auch durch Adler-Kondensation des Oxsids (Schmp. 104–106 °C) bzw. Sulfids von **1** (Schmp. 82–84 °C) mit Pyrrol möglich (Ausbeute 12 bzw. 16%).

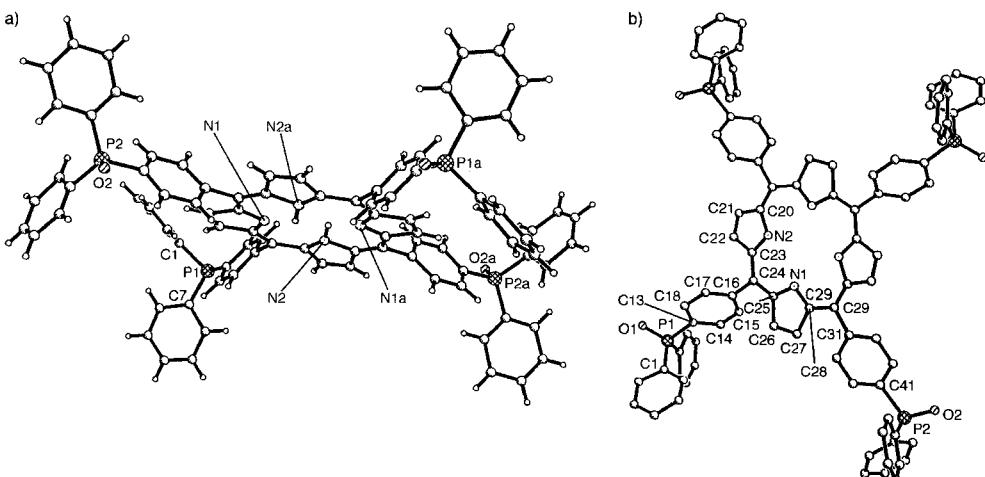
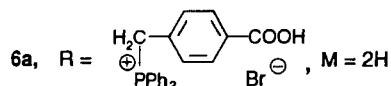
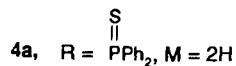
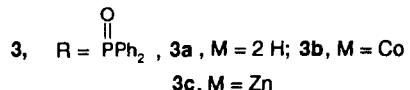
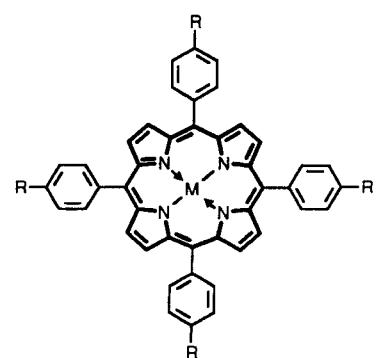


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. a) Seitenansicht. b) Aufsicht. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]. Standardabweichungen in Klammern: P1-C1 1.80(2), P1-C13 1.77(2), P1-O1 1.491(10), P2-C41 1.77(2), P2-O2 1.484(12), N1-C28 1.37(2), C27-C28 1.48(2), C26-C27 1.38(2), C24-C25 1.40(2), C23-C24 1.39(2), N2-C23 1.38(2), C22-C23 1.45(2), C21-C22 1.34(2), C25-N1-C28 106.7(11), N1-C25-C24 126.5(12), N2-C23-C24 125.3(13), C23-N2-C20 106.9(11), N2-C20-C21 108.1(13), C21-C22-C23 107.6(14), C25-C24-C23 126.7(13), C23-C24-C16 116.4(12).

Die Bildung der quartären Ionen von **2a** in Dimethylformamid gelingt bereits bei Raumtemperatur z.B. mit Methyljodid zu **5a** und mit (4-Brommethyl)benzoësäure zu **6a** (Tabelle 1). Die Phosphoniumsalze zeigen normale Soret-Banden (**5a**,  $\lambda_{\max} = 416 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 420\,000$ )), **6a**,  $\lambda_{\max} = 417 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 392\,500$ )). Aus den Lösungen in wenig Ethanol (**5a**) oder DMF (**6a**) fallen die Salze beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr aus.

Die Umsetzung von **2a** mit *para*-Xylylendibromid im Verhältnis 1:2 (DMF, 100 °C, Verdünnungsprinzip, Zutropfen des Bromids im Verlauf von 24 h, Gesamtreaktionszeit 48 h) liefert das Oktakis(phosphoniumsalz) **7**. Man isoliert **7** durch Auffällen mit Ether als dunkelviolettes, in DMF, Alkoholen und Wasser gut lösliches Kristallpulver ohne Nebenprodukte in nahezu quantitativer Ausbeute. Das Auftreten eines einzigen Signals im



$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 25.0$  beweist, daß sich alle Phosphoratome in gleicher chemischer und magnetischer Umgebung befinden. Das UV/Vis-Spektrum von **7** (MeOH:  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 408 (468 500), Soret-Bande, Q-Banden: 516 (21 000), 547 (12 000), 584 (7000), 650 (5600); MeOH/HCl: 428 (430 000), 598 (14 700), 649 (55 300)) läßt keine elektronische Wechselwirkung der Porphyrinringe erkennen, bemerkenswert ist allerdings die drastische Erhöhung des  $\epsilon$ -Wertes der langwelligen Q-Bande bei 649 nm. Die extreme Hochfeldverschiebung der NH-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (von  $\delta \approx 2.5$ –3.0 zu  $\delta \approx 6.5$ ) beweist eindeutig die Existenz eines Quartärsalzes.

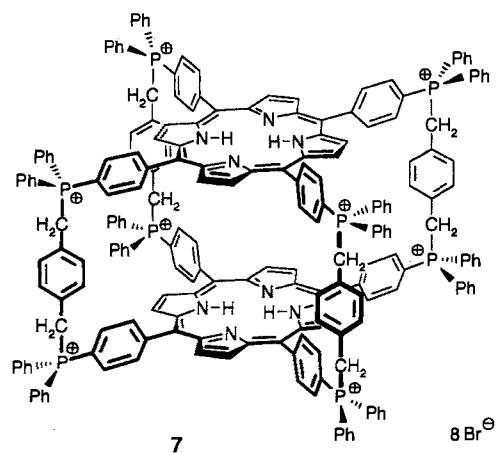


Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2b**, **3a**, **3b**, **4a**, **5a**, **5b**, **6a**, **8a**, **8b**.

| Verb.   | UV/Vis [Solvans]  | m/z  | $\delta(^3\text{P})$   |   |
|---|---|--|--|---|
|   | unprotonierte<br>Spezies<br>$\lambda_{\max} (\text{\AA})$   | diprotonierte<br>Spezies<br>$\lambda_{\max} (\text{\AA})$                            | [Solvans]  |   |
| Oxid <b>3a</b>                                      | [Benzol]<br>421 (482 000)<br>519 (20 900)<br>554 (10 900)<br>595 (7 300)<br>647 (5 450)             | [Benzol]<br>361 (25 400)<br>442 (43 000)<br>609 (10 900)<br>651 (44 500)             | (Toluol,<br>PI-FDMS):<br>1416.1                                  | +30.00 (s)<br>[CHCl <sub>3</sub> ]  |
| Sulfid <b>4a</b>                                    | [CHCl <sub>3</sub> ]<br>420 (536 500)<br>515 (24 400)<br>550 (12 500)<br>586 (7 750)<br>643 (5 700) | [CHCl <sub>3</sub> ]<br>373 (25 000)<br>444 (50 500)<br>619 (13 100)<br>653 (62 800) | (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>PI-FDMS):<br>1479.2        | +44.53 (s)<br>[CHCl <sub>3</sub> ]  |
| Phosphonium-<br>salz <b>5a</b>                      | [MeOH]<br>416 (420 000)<br>514 (20 000)<br>548 (9 600)<br>590 (7 000)<br>653 (3 500)                | [MeOH]<br>378 (26 000)<br>445 (33 700)<br>653 (35 700)                               | —  | +23.24 (s)<br>[CDCl <sub>3</sub> ]  |
| Phosphonium-<br>salz <b>6a</b>                      | [MeOH]<br>417 (392 500)<br>512 (19 400)<br>550 (8 300)<br>586 (5 500)<br>641 (3 200)                | [MeOH]<br>365 (19 400)<br>447 (35 300)<br>594 (8 300)<br>651 (38 700)                | —  | +24.96 (s)<br>[CDCl <sub>3</sub> ]  |
| Zn-Komplex <b>2b</b>                                | [THF]<br>405 (49 900)<br>425 (57 000)<br>556 (22 900)<br>583 (9 400)                                | —  | (MNBA/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>PI-LISIMS):<br>1416.3 | — 5.61 (s)<br>[CDCl <sub>3</sub> ]  |
| Zn-Komplex<br><b>5b</b> [a]<br>(aus MeOH/<br>Ether) | [MeOH]<br>425 (550 100)<br>553 (23 800)<br>592 (9 500)<br>405 (58 700)                              | —  | —  | +23.88 (s)<br>[CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ]  |
| Co-Komplex <b>3b</b>                                | [CHCl <sub>3</sub> ]<br>413 (475 000)<br>533 (21 600)   | —  | (MNBA/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>PI-LISIMS):<br>1472.2 | —   |
| W(CO) <sub>5</sub> -<br>Komplex <b>8a</b>           | [THF]<br>420 (507 000)<br>514 (23 700)<br>547 (13 700)<br>588 (6 800)<br>652 (6 000)                | [THF]<br>456 (399 000)<br>609 (11 400)<br>667 (66 400)                               | (MNBA/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>PI-LISIMS):<br>2647.0 | +21.66 (s)<br>[[D <sub>8</sub> ]THF]<br>IR (KBr):<br>$\tilde{\nu}$ = 1900–1955<br>(vs, br., CO) |
| W(CO) <sub>5</sub> -Zn-<br>Komplex <b>8b</b>        | [THF]<br>406 (54 200)<br>427 (544 000)<br>556 (26 300)<br>596 (11 700)                              | —  | (MNBA/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,<br>PI-LISIMS):<br>2712.2 | 21.75 (s)<br>[CDCl <sub>3</sub> ]<br>IR (KBr):<br>$\tilde{\nu}$ = 1900–1955<br>(vs, br., CO)    |

[a] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>):  $\delta$  = 3.21 (d, <sup>3</sup>J(P,H) = 13.64 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.92–8.23 (m, 48 H), 8.64 (d, 8 H), 8.96 (s, 8 H).

Tabelle 2. Electrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektrum von **7** [a].

| 7, Kation       | m/z (Zuordnung)   |
|-----------------|---|
| M <sup>8+</sup> | 389.93 ([M <sup>8+</sup> ]/8)   |
| M <sup>7+</sup> | 445.50 ([M <sup>8+</sup> – H <sup>+</sup> ] <sup>7+</sup> /7); 457.06 ([M <sup>8+</sup> + Br <sup>-</sup> ] <sup>7+</sup> /7)   |
| M <sup>6+</sup> | 519.59 ([M <sup>8+</sup> – 2H <sup>+</sup> ] <sup>6+</sup> /6), 533.07 ([M <sup>8+</sup> + Br <sup>-</sup> – H <sup>+</sup> ] <sup>6+</sup> /6), 546.55 ([M <sup>8+</sup> + 2Br <sup>-</sup> ] <sup>6+</sup> /6)  |
| M <sup>5+</sup> | 623.30 ([M <sup>8+</sup> – 3H <sup>+</sup> ] <sup>5+</sup> /5), 639.48 ([M <sup>8+</sup> + Br <sup>-</sup> – 2H <sup>+</sup> ] <sup>5+</sup> /5), 655.67 ([M <sup>8+</sup> + 2Br <sup>-</sup> – H <sup>+</sup> ] <sup>5+</sup> /5), 671.845 ([M <sup>8+</sup> + 3Br <sup>-</sup> ] <sup>5+</sup> /5)  |
| M <sup>4+</sup> | 778.89 ([M <sup>8+</sup> – 4H <sup>+</sup> ] <sup>4+</sup> /4), 799.11 ([M <sup>8+</sup> + Br <sup>-</sup> – 3H <sup>+</sup> ] <sup>4+</sup> /4), 819.33 ([M <sup>8+</sup> + 2Br <sup>-</sup> – 2H <sup>+</sup> ] <sup>4+</sup> /4), 839.56 ([M <sup>8+</sup> + 3Br <sup>-</sup> – H <sup>+</sup> ] <sup>4+</sup> /4), 859.78 ([M <sup>8+</sup> + 4Br <sup>-</sup> ] <sup>4+</sup> /4)  |
| M <sup>3+</sup> | 1038.17 ([M <sup>8+</sup> – 5H <sup>+</sup> ] <sup>3+</sup> /3), 1065.14 ([M <sup>8+</sup> + Br <sup>-</sup> – 4H <sup>+</sup> ] <sup>3+</sup> /3), 1092.11 ([M <sup>8+</sup> + 2Br <sup>-</sup> – 3H <sup>+</sup> ] <sup>3+</sup> /3), 1119.08 ([M <sup>8+</sup> + 3Br <sup>-</sup> – 2H <sup>+</sup> ] <sup>3+</sup> /3), 1146.04 ([M <sup>8+</sup> + 4Br <sup>-</sup> – H <sup>+</sup> ] <sup>3+</sup> /3), 1173.01 ([M <sup>8+</sup> + 5Br <sup>-</sup> ] <sup>3+</sup> /3)   |
| M <sup>2+</sup> | 1556.76 ([M <sup>8+</sup> – 6H <sup>+</sup> ] <sup>2+</sup> /2), 1597.21 ([M <sup>8+</sup> + Br <sup>-</sup> – 5H <sup>+</sup> ] <sup>2+</sup> /2), 1637.66 ([M <sup>8+</sup> + 2Br <sup>-</sup> – 4H <sup>+</sup> ] <sup>2+</sup> /2), 1678.11 ([M <sup>8+</sup> + 3Br <sup>-</sup> – 3H <sup>+</sup> ] <sup>2+</sup> /2), 1718.57 ([M <sup>8+</sup> + 4Br <sup>-</sup> – 2H <sup>+</sup> ] <sup>2+</sup> /2), 1759.02 ([M <sup>8+</sup> + 5Br <sup>-</sup> – H <sup>+</sup> ] <sup>2+</sup> /2), 1799.47 ([M <sup>8+</sup> + 6Br <sup>-</sup> ] <sup>2+</sup> /2)   |
| M <sup>+</sup>  | 3112.52 ([M <sup>8+</sup> – 7H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup> ), 3193.42 ([M <sup>8+</sup> + Br <sup>-</sup> – 6H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup> ), 3274.32 ([M <sup>8+</sup> + 2Br <sup>-</sup> – 5H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup> ), 3355.23 ([M <sup>8+</sup> + 3Br <sup>-</sup> – 4H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup> ), 3436.13 ([M <sup>8+</sup> + 4Br <sup>-</sup> – 3H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup> ), 3517.03 ([M <sup>8+</sup> + 5Br <sup>-</sup> – 2H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup> ), 3597.94 ([M <sup>8+</sup> + 6Br <sup>-</sup> – H <sup>+</sup> ] <sup>+</sup> ), 3678.84 ([M <sup>8+</sup> + 7Br <sup>-</sup> ] <sup>+</sup> ) |

[a] C<sub>216</sub>H<sub>164</sub>Br<sub>8</sub>N<sub>8</sub>P<sub>8</sub>, M<sub>r</sub> = 3758.75; (C<sub>216</sub>H<sub>164</sub>N<sub>8</sub>P<sub>8</sub>)<sup>8+</sup>, M<sub>r</sub> = 3119.52; Meßbedingungen: Lösung in Methanol/Wasser (1/1), geheizte Kapillare (180 °C), 196 eV Beschleunigungsspannung.

tig, daß die NH-Protonen auch unter dem Ringstromeinfluß des jeweils anderen Porphyrinringes stehen<sup>[16]</sup>.

Das Massenspektrum (,TSQ/SSQ 7000 Atmospheric Pressure Ionization (API) System, Electrospray ionization (ESI) process“, Finnigan MAT<sup>[17]</sup>) beweist die Struktur von **7** schließlich einwandfrei<sup>[18]</sup>. In Tabelle 2 sind die im ESI-Spektrum auftretenden Ionen aufgelistet.

Das Oktakis(phosphoniumsalz) **7** ist das erste ionische, vertikal gestapelte Porphyrin. Es kann als „Porphyridoppeldecker“ (Abstand der Porphyrinringe ca. 7 Å) mit Käfigstruktur betrachtet werden. Bislang sind unseres Wissens nur zwei neutrale Systeme mit zwei vertikal gestapelten Porphyrinen in kovalenter Bindung bekannt geworden<sup>[19, 20]</sup>.

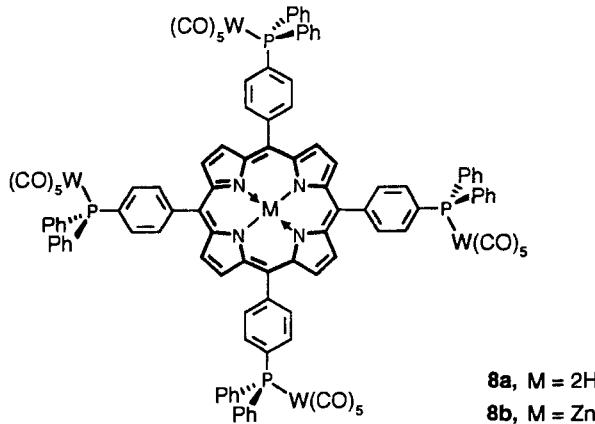
In Abhängigkeit von der Länge der  $\alpha,\omega$ -Dibromide sollte sich die Höhe der Porphyrinkäfige so einstellen lassen, daß die unterschiedlichsten Gastmoleküle (organische Moleküle, Komplexfragmente) stabile Wirt-Gast-Komplexe bilden können. Ebenso könnte die Stapelung von Porphyrinen, die Metall-Ionen enthalten, zur Bildung „molekularer“ Metalle führen<sup>[21]</sup>.

Die Reaktion von **2a** mit Zn(OAc)<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub> ergibt den Zinkkomplex **2b** (Tabelle 1). Der Cobaltkomplex **2c** (Umsetzung von **2a** mit Co(OAc)<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub>) ist noch wesentlich leichter autoxidierbar als das metallfreie Phosphinoporphyrin **2a**, so daß bis jetzt nur das entsprechende Phosphanoxid **3b** isoliert werden konnte. Dies ist plausibel, da Cobaltkomplexe mit Stickstoffdonorliganden leicht mit molekularem Sauerstoff zu Peroxo- und Superoxo-Komplexen reagieren. Diese Komplexe können zum Teil als reversibel arbeitende Sauerstoffüberträger wirken und als Modelle für biologische Sauerstofftransport-Systeme betrachtet werden<sup>[22]</sup>. ( $\mu$ -O<sub>2</sub>)-Cobaltkomplexe könnten deshalb auch die extrem leichte intra- oder intermolekulare Autoxidation der Phosphoratome in **2c** auslösen.

Der Zinkkomplex **2b** kann bei sorgfältigem Sauerstoff- und Lichtausschluß mit Methyliodid ebenfalls glatt (DMF, 20 h, Raumtemperatur) in 90 % Ausbeute in das Phosphoniumsalz **5b** überführt werden (Tabelle 1).

Mit W(CO)<sub>5</sub> · THF in THF reagiert **2a** bereits bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 20 h) zum Tetrakis(pentacarbonylwolfram)-Komplex **8a** (Tabelle 1), dessen Massenspektrum (PI-LISIMS, MNBA/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MNBA = *m*-Nitrobenzylalkohol) die Zusammensetzung C<sub>112</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub>P<sub>4</sub>W bestätigt. Der beobachtete komplexe Molekülpeak<sup>[23]</sup> stimmt mit den für die gegebenen Isotopenverhältnisse berechneten Werten völlig überein.

Modellbetrachtungen zeigen, daß die *meso*-Phenylsubstituenten senkrecht auf der Ebene des Porphyrinringes stehen und die PPh<sub>2</sub>W(CO)<sub>5</sub>-Substituenten frei drehbar sind. Das Moleköl hat eine räumliche Ausdehnung von ca. 20 Å.



Auch der Zinkkomplex **2b** kann analog **2a** bei Raumtemperatur mit  $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$  in THF umgesetzt werden. Dabei entsteht der Komplex **8b** (Tabelle 1), der auch aus **8a** mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in siedendem Methanol (Reaktionszeit 1 h) zugänglich ist<sup>[24]</sup>. **8b** ist unseres Wissens das einzige bislang bekannte Metallporphyrin, in dem ein Übergangsmetallkomplexfragment ( $\text{W}(\text{CO})_5$ )  $\sigma$ -gebunden vorliegt<sup>[25]</sup> (Mono- und Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3\pi$ -Komplexe von TPP wurden von N. J. Gogan et al.<sup>[26]</sup> beschrieben).

Eingegangen am 1. Juni 1995 [Z 8052]

**Stichworte:** Käfigverbindungen · Makrocyclen · Porphyrinoide · Phosphorverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] E. J. Gibbs, R. F. Pasternack, *Semin. Hematol.* **1989**, *26*, 77; R. J. Fiel, *J. Biomol. Struct. Dyn.* **1989**, *6*, 1259; siehe auch Lit. [14].
- [2] B. Garcia, C.-H. Lee, A. Blaskó, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8118; A. Robert, B. Loock, M. Momenteau, B. Meunier, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 706; T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 243; H. van den Bergh, P. Cornaz, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1985**, *33*, 582.
- [3] a) T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3054; b) R. J. Fiel, M. R. Munson, *Nucleic Acids Res.* **1980**, *8*, 2835; J. M. Kelly, M. J. Murphy, D. J. McConnell, C. Oh Uigin, *ibid.* **1985**, *13*, 167.
- [4] R. F. Pasternack, E. J. Gibbs, J. J. Villafranca, *Biochemistry* **1983**, *22*, 2406; Lit. [3b].
- [5] M. J. Carvin, N. Datta-Gupta, R. J. Fiel, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1982**, *108*, 66.
- [6] N. Robic, C. Bied-Charreton, M. Perrée-Fauvet, C. Verchère-Béaur, L. Salmon, A. Gaudemer, R. F. Pasternack, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4739.
- [7] L. Czuchajowski, J. Habdas, H. Niedbala, V. Wandrekar, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7511.
- [8] N. Ono, M. Bougauchi, K. Maruyama, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1629; P. Maillard, C. Huel, M. Momenteau, *ibid.* **1992**, *33*, 8081; K. Driaf, P. Krausz, B. Verneuil, M. Spiro, J. C. Blais, G. Bolbach, *ibid.* **1993**, *34*, 1027; H. Li, L. Czuchajowski, *ibid.* **1994**, *35*, 1629.
- [9] P. Sayer, M. Gouterman, C. R. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1082.
- [10] A. D. Adler, R. F. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [11] G. P. Schiemenz, H. Kaack, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1494.
- [12] a) Acetal, Ausb. 70%, Schmp. 86–87°C (Methanol); b) **1**, Ausb. 80–90%, Schmp. 69–71°C (Methanol).
- [13] Herrn Prof. Dr. Langhals, Institut für Organische Chemie der Universität München, sei für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren herzlich gedankt; siehe auch: M. Gouterman, *The Porphyrins, Vol. III*, Academic Press, New York, 1978; D. J. Quimby, F. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5111.
- [14] J. Moan, E. Boye, *Photobiochem. Photobiophys.* **1981**, *2*, 301; D. Praeseth, A. Gaudemer, J. B. Verlhac, I. Kraljic, I. Sissoeff, E. Guillé, *Photochem. Photobiol.* **1986**, *44*, 717.
- [15] Röntgenstrukturanalyse: Siemens-P4-Diffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Messungen bei 293 K, Einkristallgröße:  $0.7 \times 0.6 \times 0.5$  mm, rot-schwarzer Rhombus. Kristalldaten:  $\text{C}_{92}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2$ ,  $M_r = 1415.37$ ,  $a = 20.414(12)$ ,  $b = 7.914(5)$ ,  $c = 25.671(12)$  Å,  $\beta = 104.51(1)$ °,  $V = 4015.0(39)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.171$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.126$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1476$ . Datensammlung:  $\omega$ -Abtastung, 20-Bereich 2.28–47.0° in  $h$ ,  $k$ ,  $\pm l$ , Meßgeschwindigkeit: 6–60° pro min. Reflexbreite: 2.0°, 6758 gemessene Reflexe, 5611 beobachtete [ $>4\sigma(F)$ ]. Strukturlösung:

Direkte Methoden (SHELXL 93). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58965 angefordert werden.

- [16] H. Scheer, J. J. Katz in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 430–437; siehe auch Lit. [24].
- [17] Herrn Doz. Dr. R. Deutzmann, Universität Regensburg, sei für die arbeitsintensive Aufnahme des ESI-Spektrums von **7** gedankt.
- [18] Die Zuverlässigkeit der Methode wird durch das ESI-Spektrum des Methylphosphonsalzes **5a** ( $M_r = 1411.64$ ) belegt. Hier werden fast ausschließlich die Ionen  $m/z$  352.9 ( $[\text{M}^{4+}] / 4 = 352.51$ ) und 512.9 ( $[\text{M}^{4+} + \text{I}^-]^3+ / 3 = 512.85$ ) beobachtet.
- [19] N. E. Kagan, D. Mauzerall, R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5484; F. R. Longo, *Porphyrin Chemistry Advances*, Ann Arbor Science Publishers, **1979**, S. 44–48.
- [20] H. A. Staab, T. Carell, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1466.
- [21] B. M. Hoffmann, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 15; M. Hanack, *Chimia* **1983**, *37*, 238.
- [22] Siehe beispielsweise F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 735 ff., 1343 ff.; M. Kikkawa, Y. Sasaki, S. Kawata, Y. Hatakeyama, F. B. Ueno, K. Saito, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4096; L. Casella, M. Gullotti, *ibid.* **1986**, *25*, 1293; D. Chen, A. E. Martell, *ibid.* **1987**, *26*, 1026; D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 741.
- [23] Isotopenverteilung des Molekülpeaks von **8a** ( $m/z$  2638.9, 2639.9, 2641.1, 2642.2, 2643.1, 2644.1, 2645.1, 2648.1, 2649.0, 2650.1, 2651.2, 2652.2, 2653.0, 2656.2). Herrn Dr. K. Mayer, Universität Regensburg, sei für die Aufnahmen der Massenspektren gedankt.
- [24] Nach der Umsetzung von **2a** mit  $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$  in THF bei 25 °C (60 h) und anschließender Reaktion mit einer gesättigten Lösung von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  in Methanol in der Siedehitze wird neben dem Zinkkomplex **8b** ein Gemisch der Tris-, Di- und Mono- $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexe des Mono-, Di- bzw. Trioxids von **2a** und der Zinkkomplex **3c** des Tetraoxids erhalten. Die chromatographische Auftrennung an Kieselgel ist problemlos möglich.
- [25] Siehe beispielsweise M. Tsutsui, G. A. Taylor in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 279 ff.
- [26] N. J. Gogan, Z. U. Siddiqui, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 720.

## Diastereo- und enantioselektive Synthese von polyfunktionellen Ketonen mit benachbarten quartären und tertiären Stereozentren durch asymmetrische Carroll-Umlagerung\*\*

Dieter Enders\*, Monika Knopp, Jan Runsink und Gerhard Raabe

Professor Hans Jürgen Bestmann  
zum 70. Geburtstag gewidmet

Die diastereo- und enantioselektive Erzeugung von benachbarten quartären und tertiären Stereozentren durch C-C-Verknüpfung ist ein Problem in der Natur- und Wirkstoffsynthese<sup>[1]</sup>. In jüngerer Zeit sind zahlreiche Methoden zur Erzeugung quartärer Stereozentren in hochfunktionalisierten Synthesestrukturen entwickelt worden<sup>[2–7]</sup>, jedoch nur wenige Varianten ermöglichen die gleichzeitige Darstellung eines benachbarten tertiären Stereozentrums<sup>[8]</sup>. Besonders intramolekulare Prozesse, wie sigmatrope Umlagerungen bieten sich hierfür an. Die [3.3]-sigmatrope Carroll-Umlagerung könnte sich beispielsweise eignen. Obwohl bereits 1940 entdeckt<sup>[9]</sup>, wurde sie erst in

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. M. Knopp, Dr. J. Runsink, Dr. G. Raabe  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888127

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalien-spenden.