

$J = 8.5$ 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}C -NMR (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 CO_2 nachgewiesen.
- [10] Ausbeute an CO_2 (adsorbiert an Natronkalk nach Ansäuern mit HCl und Reinigung der Reaktionsgase mit konz. H_2SO_4 , bezogen auf die Ausgangsverbindung): Aus 117.5 mg **5c** entstanden 9.38 mg (7.98 %) CO_2 (ber. 9.74 mg, 8.29 %).
- [11] Breite, unstrukturierte Absorptionen 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 verseiften Produkte, sondern **9a** bzw. **9c** mit einem intakten Carboximidring erhalten (**9c**: 96 % Ausbeute, R_f (Kieselgel/ CHCl_3) = 0.05); der intakte Carboximidring läßt sich z. B. für **9c** IR-spektroskopisch (KBr; 3429 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) belegen; UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 451.4$ 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].

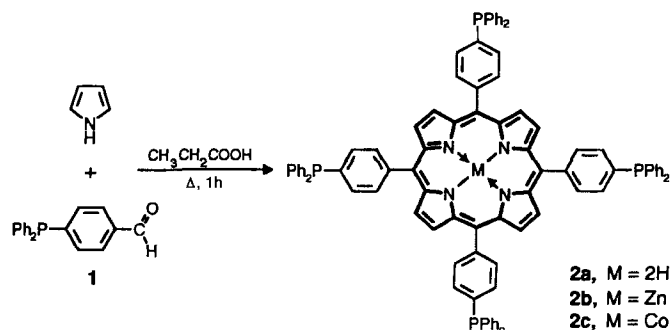
meso-Tetrakis[4-(diphenylphosphino)phenyl]-porphyrin und ein wasserlöslicher Octakis-(phosphoniumsalz)-Porphyrindoppeldecker mit Käfigstruktur

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^[1–3]. In diesem Zusammenhang wurde über eine Reihe von ammoniosubstituierten Porphyrinen^[4–6], über Porphyrinyluridine^[7] und zuckersubstituierte Porphyrine^[8] berichtet. Phosphinoporphyrine sind bislang nicht beschrieben worden, unseres Wissens sind lediglich Komplexe aus Octaethylporphyrin (OEP) und drei- sowie fünfbindigem Phosphor als „metallischem“ Zentralatom bekannt, $[(\text{P}(\text{OEP}))^+ \text{X}^-]$ bzw. $[(\text{P}(\text{OEP})(\text{OH}))_2]^+ \text{ClO}_4^-$ ^[9]. 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.^[10] aus (4-Diphenylphosphino)benzaldehyd **1** und Pyrrol. **1** ist in Anlehnung an die Vorschrift von



G. Schiemenz et al.^[11] aus 4-Brombenzaldehyd-ethylenglycol-acetal über die Grignard-Verbindung durch Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan^[12a] und anschließende Hydrolyse^[12b] 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, $\epsilon = 490000$) wird in der diprotonierten Spezies von **2a** (Lösung von **2a** in Benzol/ HCl) um 18 nm bathochrom verschoben ($\epsilon = 412000$). Das Fluoreszenzspektrum von **2a** (CHCl_3)^[13] 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 Triphenylphosphaneinheiten handelt. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Autoxidation von **2a** in 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^[14]. 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 Oxids **3a**^[15] 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. 1a, b).

Das Porphyrin **2a** wird auch durch H_2O_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 Oxids (Schmp. 104–106 °C) bzw. Sulfids von **1** (Schmp. 82–84 °C) mit Pyrrol möglich (Ausbeute 12 bzw. 16 %).

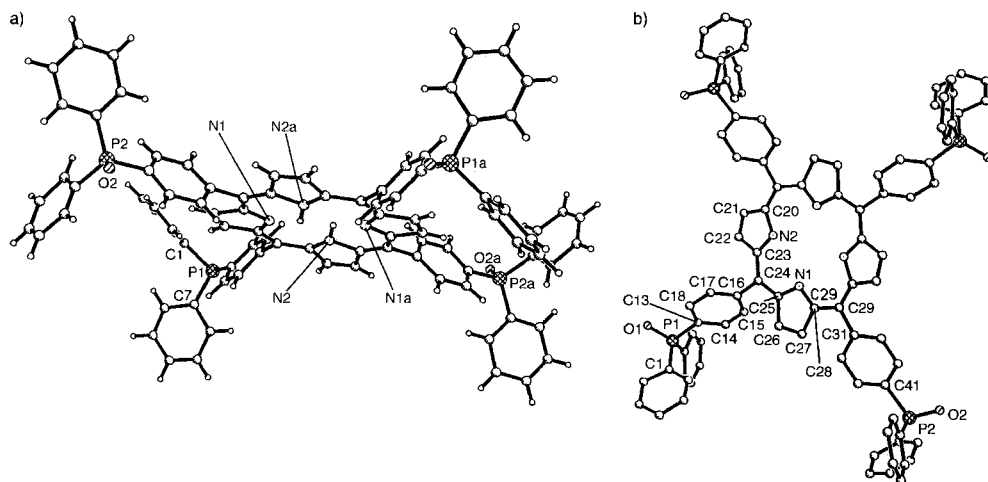
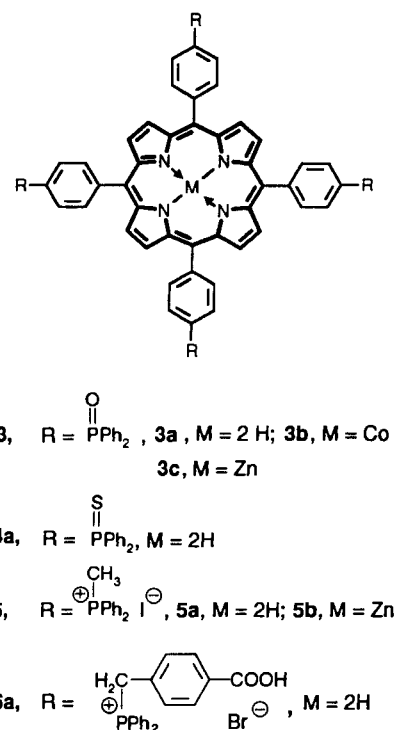


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. a) Seitenansicht. b) Aufsicht. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], Standardabweichungen in Klammern: P1–C1 1.80(2), P1–C13 1.77(2), P1–O1 1.491(10), P2–C41 1.77(2), P2–O2 1.484(12), N1–C28 1.37(2), C27–C28 1.48(2), C26–C27 1.38(2), C24–C25 1.40(2), 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 Methylidid zu **5a** und mit (4-Brommethyl)benzoesäure zu **6a** (Tabelle 1). Die Phosphoniumsalze zeigen normale Soret-Banden (**5a**, $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ ($\epsilon = 420\,000$), **6a**, $\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ nm}$ ($\epsilon = 392\,500$)). 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 Ausfällen 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}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: λ_{max} [nm] (ϵ) = 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 ϵ -Wertes der langwelligen Q-Bande bei 649 nm. Die extreme Hochfeldverschiebung der NH-Signale im ^1H -NMR-Spektrum (von $\delta \approx 2.5$ –3.0 zu -6.5) beweist eindeu-

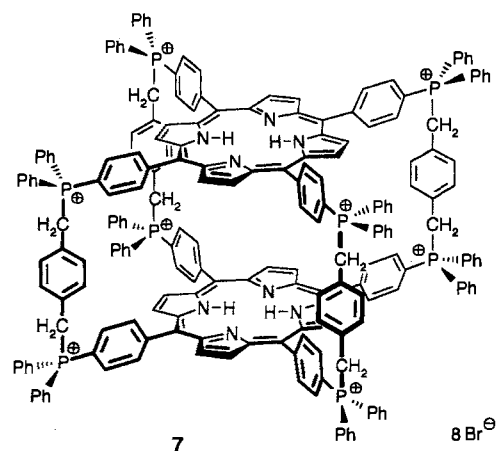


Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2b**, **3a**, **3b**, **4a**, **5a**, **5b**, **6a**, **8a**, **8b**.

Verb.	UV/Vis [Solvens]		<i>m/z</i>	$\delta(^{31}\text{P})$ [Solvens]
	unprotonierte Spezies $\lambda_{\text{max}}(\text{e})$	diprotonierte Spezies $\lambda_{\text{max}}(\text{e})$		
Oxid 3a	[Benzol]	[Benzol]	(Toluol, PI-FDMS):	+30.00 (s) [CHCl ₃]
	421 (482 000)	361 (25 400)	1416.1	
	519 (20 900)	442 (430 000)		
	554 (10 900)	609 (10 900)		
	595 (7 300)	651 (44 500)		
Sulfid 4a	[CHCl ₃]	[CHCl ₃]	(CH ₂ Cl ₂ , PI-FDMS):	+44.53 (s) [CHCl ₃]
	420 (536 500)	373 (25 000)	1479.2	
	515 (24 400)	444 (505 000)		
	550 (12 500)	619 (13 100)		
	586 (7 750)	653 (62 800)		
Phosphonium- salz 5a	[MeOH]	[MeOH]	–	+23.24 (s) [CDCl ₃]
	416 (420 000)	378 (26 000)		
	514 (20 000)	445 (337 000)		
	548 (9 600)	653 (35 700)		
	590 (7 000)			
Phosphonium- salz 6a	[MeOH]	[MeOH]	–	+24.96 (s) [CDCl ₃]
	417 (392 500)	365 (19 400)		
	512 (19 400)	447 (353 000)		
	550 (8 300)	594 (8 300)		
	586 (5 500)	651 (38 700)		
Zn-Komplex 2b	[THF]	–	(MNBA/CH ₂ Cl ₂ , PI-LISIMS):	– 5.61 (s) [CDCl ₃]
	405 (49 900)		1416.3	
	425 (570 000)			
	556 (22 900)			
Zn-Komplex 5b [a] (aus MeOH/ Ether)	[MeOH]	–	–	+23.88 (s) [CD ₃ NO ₂]
	425 (550 100)			
	553 (23 800)			
	592 (9 500)			
Co-Komplex 3b	[CHCl ₃]	–	(MNBA/CH ₂ Cl ₂ , PI-LISIMS):	–
	413 (475 000)		1472.2	
	533 (21 600)			
W(CO) ₅ - Komplex 8a	[THF]	[THF]	(MNBA/CH ₂ Cl ₂ , PI-LISIMS):	+21.66 (s) [D ₂ O/THF] IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1900–1955 (vs, br., CO)
	420 (507 000)	456 (399 000)	2647.0	
	514 (23 700)	609 (11 400)		
	547 (13 700)	667 (66 400)		
	588 (6 800)			
W(CO) ₅ Zn- Komplex 8b	[THF]	–	(MNBA/CH ₂ Cl ₂ , PI-LISIMS):	21.75 (s) [CDCl ₃] IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1900–1955 (vs, br., CO)
	406 (54 200)		2712.2	
	427 (544 000)			
	556 (26 300)			

[a] ¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ = 3.21 (d, ³J(P,H) = 13.64 Hz, CH₃), 7.92–8.23 (m, 48H), 8.64 (d, 8H), 8.96 (s, 8H).

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

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

[a] C₂₁₆H₁₆₄Br₈N₈P₈, *M_r* = 3758.75; (C₂₁₆H₁₆₄N₈P₈)⁸⁺, *M_r* = 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^[16].

Das Massenspektrum („TSQ/SSQ 7000 Atmospheric Pressure Ionization (API) System, Electrospray ionization (ESI) process“, Finnigan MAT^[17]) beweist die Struktur von **7** schließlich einwandfrei^[18]. 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 „Porphyrindoppeldecker“ (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^[19, 20].

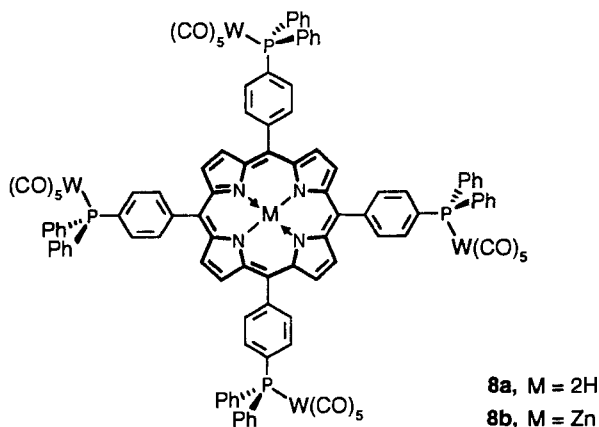
In Abhängigkeit von der Länge der α,ω -Dibromide sollte sich die Höhe der Porphyrinkäfige so einstellen lassen, daß die unterschiedlichsten Gastmoleküle (organische Moleküle, Komplexfragmente) stabile Wirt-Gast-Komplexe bilden können. Ebenso könnte die Stapelung von Porphyrinen, die Metall-Ionen enthalten,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

Die Reaktion von **2a** mit Zn(OAc)₂ in CHCl₃ ergibt den Zinkkomplex **2b** (Tabelle 1). Der Cobaltkomplex **2c** (Umsetzung von **2a** mit Co(OAc)₂ in CHCl₃) 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^[22]. (μ -O₂)-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 Methyljodid ebenfalls glatt (DMF, 20 h, Raumtemperatur) in 90 % Ausbeute in das Phosphoniumsalz **5b** überführt werden (Tabelle 1).

Mit W(CO)₅ · THF in THF reagiert **2a** bereits bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 20 h) zum Tetrakis(pentacarbonylwolfram)-Komplex **8a** (Tabelle 1), dessen Massenspektrum (PI-LISIMS, MNBA/CH₂Cl₂, MNBA = *m*-Nitrobenzylalkohol) die Zusammensetzung C₁₁₂H₆₆N₄O₂₀P₄W₄ bestätigt. Der beobachtete komplexe Molekülpeak^[23] 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 PPh₂W(CO)₅-Substituenten frei drehbar sind. Das Molekül hat eine räumliche Ausdehnung von ca. 20 Å.



Auch der Zinkkomplex **2b** kann analog **2a** bei Raumtemperatur mit $W(CO)_5 \cdot THF$ in THF umgesetzt werden. Dabei entsteht der Komplex **8b** (Tabelle 1), der auch aus **8a** mit $Zn(OAc)_2$ in siedendem Methanol (Reaktionszeit 1 h) zugänglich ist^[24]. **8b** ist unseres Wissens das einzige bislang bekannte Metallporphyrin, in dem ein Übergangsmetallkomplexfragment ($W(CO)_5$) σ -gebunden vorliegt^[25] (Mono- und Bis- $Cr(CO)_3$ - π -Komplexe von TPP wurden von N. J. Gogan et al.^[26] 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. Looock, 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. [3 b].
- [5] M. J. Carvlin, 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. Driauf, 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, *Photobiophys. Photobiophys.* **1981**, 2, 301; D. Praseuth, A. Gaudemer, J. B. Verlhac, I. Kraljic, I. Sissoëff, E. Guille, *Photochem. Photobiol.* **1986**, 44, 717.
- [15] Röntgenstrukturanalyse: Siemens-P4-Diffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Messungen bei 293 K, Einkristallgröße: $0.7 \times 0.6 \times 0.5$ mm, rotschwarzer Rhombus. Kristalldaten: $C_{92}H_{66}N_4O_4P_4$, $M_r = 1415.37$, $a = 20.414(12)$, $b = 7.914(5)$, $c = 25.671(12)$ Å, $\beta = 104.51(1)^\circ$, $V = 4015.0(39)$ Å³, $Z = 2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.171$ Mg m⁻³, $\mu = 0.126$ mm⁻¹, $F(000) = 1476$. Datensammlung: ω -Abtastung, 2θ -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 Methylphosphoniumsalzes **5a** ($M_r = 1411.64$) belegt. Hier werden fast ausschließlich die Ionen m/z 352.9 ($[M^{4+}]/4 = 352.51$) und 512.9 ($[M^{4+} + 1^-]/3 = 512.85$) 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 $W(CO)_5 \cdot THF$ in THF bei 25°C (60 h) und anschließender Reaktion mit einer gesättigten Lösung von $Zn(OAc)_2$ in Methanol in der Siedehitze wird neben dem Zinkkomplex **8b** ein Gemisch der Tris-, Di- und Mono- $W(CO)_5$ -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^[1]. In jüngerer Zeit sind zahlreiche Methoden zur Erzeugung quartärer Stereozentren in hochfunktionalisierten Synthesebausteinen entwickelt worden^[2–7], jedoch nur wenige Varianten ermöglichen die gleichzeitige Darstellung eines benachbarten tertiären Stereozentrums^[8]. Besonders intramolekulare Prozesse, wie sigmatrope Umlagerungen bieten sich hierfür an. Die [3,3]-sigmatrope Carroll-Umlagerung könnte sich beispielsweise eignen. Obwohl bereits 1940 entdeckt^[9], 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.