

Trimethylsilyldiazomethan durch GC an chiraler Phase bestimmt: Kapillar-GC-Säule Chirasillex CB (25 m \times 0.25 mm), 35 min bei 80°C, dann Aufheizen auf 200°C mit 4°C min $^{-1}$, 1.4 bar He-Druck, $t_1 = 39.98$ min (S), $t_2 = 40.31$ min (R).)

Eingegangen am 11. Februar 1998 [Z11464]

Stichwörter: Asymmetrische Katalysen • Hydrierungen • Peptidmimetica • Rhodium • Stobbe-Kondensation

[1] a) M. C. Fournie-Zaluski, A. Coulaud, R. Bouboutou, P. Chaillet, J. Devin, G. Waksman, J. Costentin, B. P. Roques, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 1158; b) W. M. Moore, C. A. Spilburg, *Biochemistry* **1986**, *25*, 5189; c) P. Buhlmann, A. Caselli, W. Fuhrer, R. Goschke, V. Rasetti, H. Rueger, J. L. Stanton, L. Criscione, J. M. Wood, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 1839; d) K. Iizuka, T. Mamiyo, T. Kubota, K. Akahane, H. Umeyama, Y. Koso, *ibid.* **1988**, *31*, 704; e) H. Harada, T. Yamaguchi, A. Iyobe, A. Tsubaki, T. Kamijo, K. Iizuka, K. Ogura, Y. Kiso, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1679; f) T. Morimoto, M. Chiba, K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 261; g) H. Heitsch, R. Henning, H.-W. Kleemann, W. Linz, W.-U. Nickel, D. Ruppert, H. Urbach, A. Wagner, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 2788.

[2] a) I. Ojima, T. Kogure, K. Achiwa, *Chem. Lett.* **1978**, 567; b) I. Ojima, T. Kogure, *ibid.* **1978**, 1145; c) K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1475; d) W. C. Christofel, B. D. Vineyard, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4406; e) H. Kawano; Y. Ishii, T. Ikariya, M. Saburi, S. Yoshikawa, Y. Uchida, H. Kumobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1905; f) H. Takahashi, N. Yamamoto, H. Takeda, K. Achiwa, *Chem. Lett.* **1989**, 559; g) T. Chiba, A. Miyashita, H. Nohira, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4745.

[3] a) T. Morimoto, M. Chiba, K. Achiwa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 735; b) K. Inoguchi, T. Morimoto, K. Achiwa, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, C9; c) L. Shao, S. Miyata, H. Muramatsu, H. Kawano, Y. Ishii, M. Saburi, Y. Uchida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 1441; d) Y. Ito, T. Kamijo, H. Harada, F. Matsuda, S. Terashima, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2731; e) J. J. Talley (Monsanto), US-A 4939288, **1990**; f) H. Jendralla, *Synthesis* **1993**, 494.

[4] R. Kuwano, M. Sawamura, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2521.

[5] W. S. Johnson, G. H. Daub, *Org. React. (N.Y.)* **1951**, *6*, 1–73.

[6] Soweit wir wissen, ist die Hydrierung reiner (E)- und (Z)-Itaconate bislang nicht detailliert untersucht worden. Wir fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten und Enantiomerenüberschüsse mit den meisten verfügbaren Katalysatoren höher ausfallen, wenn reine (E)-Itaconate eingesetzt werden. Dies ist im Einklang damit, daß in allen früheren Untersuchungen zur asymmetrischen Hydrierung von Itaconaten die reinen (E)-Isomere verwendet wurden (siehe Lit. [3]). Unterschiede zwischen (E)- und (Z)-Isomeren bezüglich Reaktivität und Selektivität wurden auch bei zahlreichen anderen Olefinhydrierungen beobachtet (siehe Lit. [7]).

[7] a) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946; b) J. W. Scott, D. D. Kieth, G. Nix, Jr., D. R. Parrish, S. Remington, G. P. Roth, J. M. Townsend, D. Valentine, Jr., R. Yang, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5086; c) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1245; d) T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3174; e) H. Kawano, T. Ikariya, Y. Ishii, M. Saburi, S. Yoshikawa, Y. Uchida, H. Kumobayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 1571; f) W. D. Lubell, M. Kitamura, R. Noyori, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 543; g) H. Jendralla, *ibid.* **1994**, *5*, 1183.

[8] a) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518; b) M. J. Burk, J. E. Feaster, *ibid.* **1992**, *114*, 6266; c) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *ibid.* **1993**, *115*, 10125; d) M. J. Burk, J. P. Martinez, J. E. Feaster, N. Cosford, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4399; e) M. J. Burk, M. F. Gross, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9375; f) M. J. Burk, T. G. P. Harper, C. S. Kalberg, *ibid.* **1995**, *117*, 4423; g) M. J. Burk, M. F. Gross, T. G. P. Harper, C. S. Kalberg, J. R. Lee, J. P. Martinez, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 37; h) M. J. Burk, Y. M. Wang, J. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5142.

[9] a) Z. Jiang, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4455; b) E. A. Broger, Y. Crameri, R. Schmid, T. Siegfried (Hoffmann-LaRoche), EP

0691325A1, **1995**; c) A. Robinson, H.-Y. Li, J. E. Feaster, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8321; d) H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 992–1009; e) R. W. Barnhart, D. A. McMorrin, B. Bosnich, *Chem. Commun.* **1997**, 589; f) M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2950; f) V. Rautenstrauch, K. Vanhessche, J. P. Genet, J.-Y. Lenoir (Firmenich SA), WO-A 97/18894, **1997**.

[10] M. J. Burk, J. G. Allen, W. F. Kiesman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 657.

[11] Mit dem Katalysator [(Me-DuPHOS)Rh]⁺ wurde das 2-Isopropylsuccinat **6** bei 20°C nur in 71% ee, mit [(Me-BPE)Rh]⁺ in 91% ee erhalten. Dies verdeutlicht die starke Abhängigkeit der erzielten Enantioselektivitäten von den sterischen und konformativen Eigenschaften des Liganden bei diesen Reaktionen.

Ein Tetraphenylporphyrin mit vier Fullerensubstituenten**

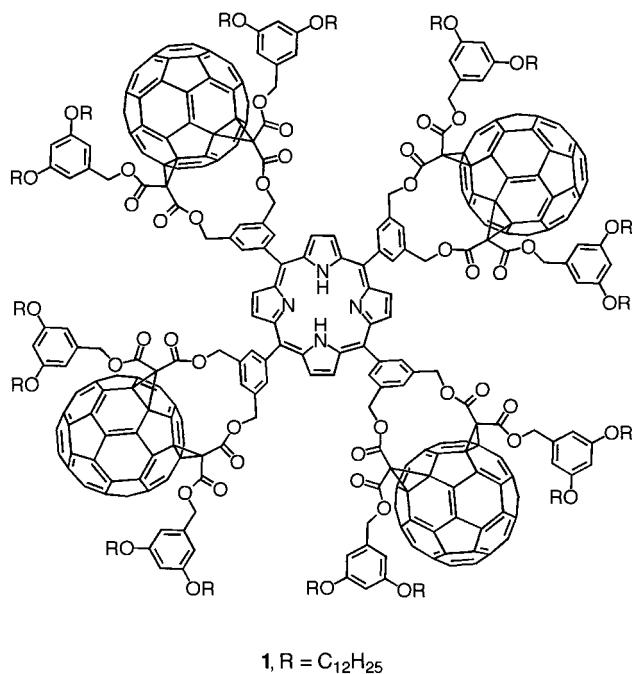
Jean-François Nierengarten,* Corinne Schall und Jean-François Nicoud

Dr. Arlette Solladié-Cavallo zum 60. Geburtstag gewidmet

Angesichts ihrer besonderen elektrochemischen und elektronischen Eigenschaften haben sich C₆₀ und Porphyrine als interessante Bausteine für neue molekulare photochemische Vorrichtungen erwiesen.^[1, 2] Durch die neuesten Fortschritte in der Chemie von C₆₀^[3] können eine Vielfalt von Donorgruppen an Fullerenederivaten kovalent gebunden werden.^[1, 4] Die Synthese der ersten Verbindung mit kovalenter Bindung zwischen C₆₀ und einem Porphyrin wurde von Gust und Mitarbeitern beschrieben.^[5] Mehrere andere Fulleren-Porphyrin-Hybride sind inzwischen hergestellt worden.^[6, 7] Bei solchen Systemen sind intramolekulare Prozesse wie Elektronen- und Energieübertragungen möglich.^[1, 4–7] Insbesondere wird wegen der symmetrischen Gestalt, der Größe und der besonderen Eigenschaften des π-Elektronensystems von C₆₀ seiner Anwendung als Elektronenacceptor in künstlichen Modellvorrichtungen photochemischer Vorgänge großes Interesse gewidmet.^[1] Sämtliche bislang beschriebenen, sowohl Porphyrin als auch C₆₀ enthaltenden Verbindungen wurden durch die Reaktion eines Porphyrinderivats mit C₆₀^[5, 6] oder mit einem C₆₀-Säurederivat^[7] hergestellt, und bisher ist kein Porphyrin mit mehr als einem Fulleren-substituenten beschrieben worden. Wir berichten hier über die Herstellung des löslichen Tetraphenylporphyrins **1**, das vier Fulleren-substi-

[*] Dr. J.-F. Nierengarten, Dipl.-Ing. C. Schall, Prof. J.-F. Nicoud
Groupe des Matériaux Organiques
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Université Louis Pasteur and CNRS
23, rue du Loess, F-67037 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 3-8810-7246
E-mail: niereng@michelangelo.u-strasbg.fr

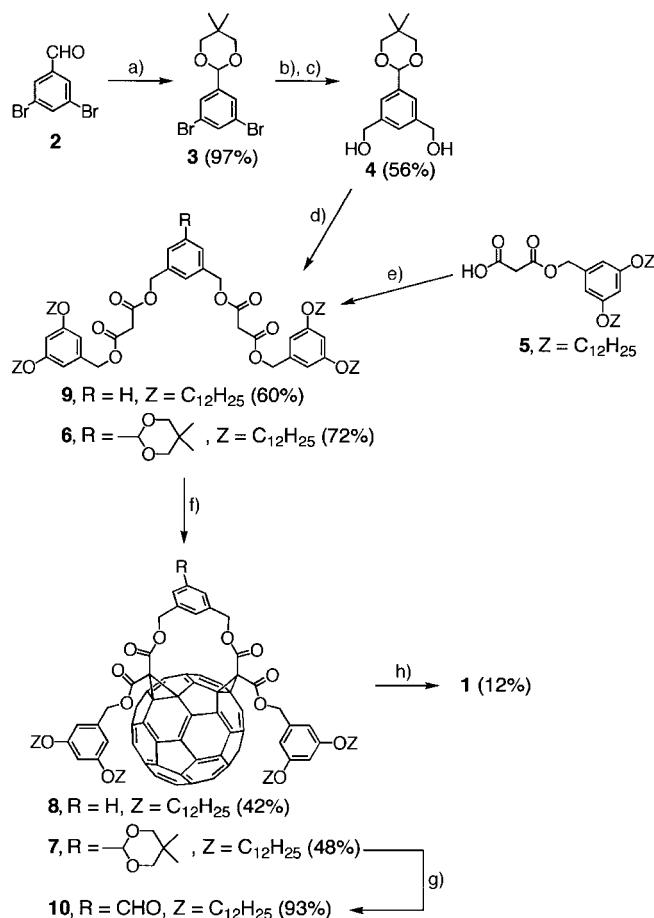
[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS gefördert. Wir danken J.-D. Sauer für die NMR-Messungen, Dr. J.-P. Collin für die elektrochemischen Messungen und Dr. N. Solladié für hilfreiche Diskussionen.



tuenten aufweist, durch eine sauer katalysierte Reaktion eines CHO-funktionalisierten C₆₀-Bisaddukts mit Pyrrol. Durch elektrochemische Untersuchungen konnte ein großer Einfluß der Fullerensubstituenten auf die Redoxeigenschaften der Porphyrineinheit in **1** festgestellt werden.

Das Porphyrin **1** wurde gemäß Schema 1 synthetisiert: 3,5-Dibrombenzaldehyd **2** wurde wie in Lit. [8] beschrieben aus 1,3,5-Tribrombenzol hergestellt und mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol in Gegenwart einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) in Benzol unter Rückfluß zu **3** umgesetzt (97% Ausbeute). Diese Verbindung wurde mit *t*BuLi^[9] in THF im Überschuß und danach mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF) versetzt, und der entstandene Dialdehyd wurde mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) zum Diol **4** reduziert (56% Gesamtausbeute). In Gegenwart von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)^[10] wurde **4** mit dem Malonsäuremonoester **5**^[11] zum Bismalonat **6** verestert. Die Funktionalisierung von C₆₀ gelang mit der hochregioselektiven Diederich-Reaktion;^[12] die makrocyclischen Bisaddukte von C₆₀ bildeten sich durch eine Makrocyclisierung der Kohlenstoffkugel mit den Bismalonaten über eine doppelte Bingel-Addition.^[13] Durch die Umsetzung von C₆₀ mit **6**, Iod und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Toluol bei Raumtemperatur wurde das C_s-symmetrische *cis*-2-Bisaddukt **7** in 48% Ausbeute erhalten. Die Modellverbindung **8** wurde analog aus 3-Hydroxymethylbenzylalkohol durch Verestierung von **5** mit DCC und anschließende Umsetzung des Bismalonats **9** mit C₆₀ in Toluol in Gegenwart von DBU und Iod synthetisiert (25% Gesamtausbeute). Die Umsetzung von **7** mit CF₃CO₂H in CH₂Cl₂/H₂O (1/1) führte zum orangeroten, glasartigen Benzaldehyd **10** in 93% Ausbeute. Es kann auf diesem Weg leicht im Gramm-Maßstab synthetisiert werden.

Zunächst wurde versucht, das Porphyrins **1** unter den von Lindsey und Mitarbeitern^[14] beschriebenen Standardbedingungen herzustellen. Der Benzaldehyd **10** wurde mit Pyrrol in



Schema 1. Synthese des Porphyrins **1**. a) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, C₆H₆, *p*-TsOH (kat.), Δ, Dean-Stark-Falle; b) *t*BuLi (4 Äquiv.), THF, -78 → 0°C, dann DMF, -78 → 0°C, dann 2M HCl in H₂O; c) DIBAL-H, CH₂Cl₂, 0°C; d) **5**, DCC, DMAP, CH₂Cl₂, 0°C → RT; e) 3-Hydroxymethylbenzylalkohol, DCC, DMAP, CH₂Cl₂, 0°C → RT; f) C₆₀, DBU, I₂, Toluol, RT; g) CF₃CO₂H, H₂O, CH₂Cl₂, RT; h) Pyrrol, BF₃ · Et₂O, CHCl₃ (enthält 0.75% EtOH), RT, dann *p*-Chloranil, Δ.

Gegenwart von CF₃CO₂H als Katalysator in CH₂Cl₂ umgesetzt; die anschließende Oxidation mit *p*-Chloranil (Tetrachlorbenzochinon) führte überwiegend zu **10** und zu Polymeren; das Reaktionsgemisch enthielt jedoch keine Spur an **1**. Die Verbindung **1** konnte dagegen unter den Reaktionsbedingungen, die von Lindsey^[15] für sterisch eingeschränkte Porphyrine wie Tetramesitylporphyrin entwickelt wurden, hergestellt werden. Eine der wichtigsten Besonderheiten dieser Bedingungen ist die BF₃-Ethanol-Cokatalyse. Die Kondensation von **10** mit Pyrrol wurde in käuflichem CHCl₃ (das 0.75% Ethanol zur Stabilisierung enthält) bei Raumtemperatur und in Gegenwart von BF₃ · Et₂O durchgeführt. Nach einer Reaktionsdauer von fünf Stunden wurde *p*-Chloranil zugegeben, wodurch das Porphyrinogen irreversibel zum Porphyrin umgesetzt wurde. Das so erhaltene Tetraphenylporphyrin **1** wurde nach aufwendigen chromatographischen Trennungen in 12% Ausbeute isoliert. Die Charakterisierung von **1** war schwierig, da es sich bei Raumtemperatur um eine Mischung aus mehreren Konformeren handelte, die sich in auf der NMR-Zeitskala langsamem Gleichgewichtsreaktionen ineinander umwandeln; allerdings waren alle erwartete Signalgruppen im Spektrum vorhanden. Kraftfeld-

rechnungen mit der Modellverbindung **8** ergaben, daß sich die Fullerenkugel oberhalb des Phenylrings der Brücke befindet. Im Tetraphenylporphyrin **1** können die Fulleren substituenten auf der einen oder der anderen Seite der Phenylringe der Brücken liegen. Voraussetzung für ein NMR-Spektrum mit scharfen und symmetrischen Signalen ist somit die freie Rotation der vier Phenylsubstituenten des Porphyrins. Bei einer Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren ($\text{CDCl}_3/\text{CDCl}_2$, 400 MHz) wurde eine vollständig reversible Abnahme aller Signalbreiten bei 125°C festgestellt; unterhalb der maximalen Meßtemperatur konnten allerdings keine scharfen NMR-Signale beobachtet werden. Nichtsdestotrotz wurde durch diese Untersuchung das Auftreten eines dynamischen Effekts eindeutig bewiesen. Im UV/Vis-Spektrum von **1** in CH_2Cl_2 (Abb. 1) sind die charakteristischen Absorptionsbanden der Porphyrineinheit zu sehen. Die Soret-Bande (420 nm) und die vier Q-Banden (513, 547, 587 und 644 nm) sowie das charakteristische Absorptionsprofil des Fulleren-*cis*-2-Bisaddukts sind im Spektrum eindeutig zu erkennen; die Absorptionskoeffizienten stimmen mit einem Fulleren-Porphyrin-Verhältnis von 4:1 überein.

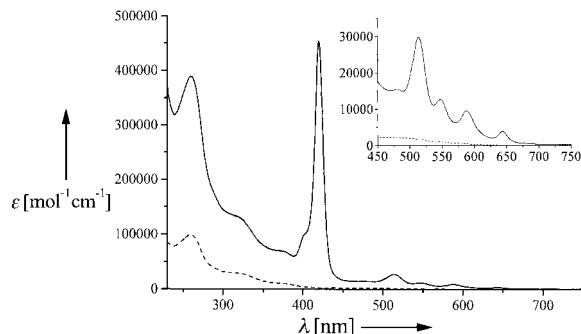


Abb. 1. UV/Vis-Spektrum von **1** (—) und von **8** (---) in CH_2Cl_2 .

Im Vergleich zum Redoxpotential des ersten Oxidations schritts von *meso*-Tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin^[16] (H_2TBP) ist das der Porphyrineinheit von **1** zu einem anodischeren Wert verschoben ($\Delta E \approx 175 \text{ mV}$; Tabelle 1). Dieses Ergebnis könnte mit den starken Elektronenacceptor

Tabelle 1. Elektrochemische Eigenschaften von **1**, **8** und H_2TBP . Angegeben sind ($E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}/2$) [V] (vs. SCE) und in Klammern ΔE_{pc} [mV].^[a]

Verb.	Reduktion				Oxidation E_1
	E_1	E_2	E_3	E_4	
1	−0.55 (70)	−0.85 (100) ^[b]	−1.16 (85) ^[b]	−1.55 (80) ^[b]	+1.195 (80)
8	−0.55 (85)	−0.86 (100) ^[b]	−1.16 (110) ^[b]	−1.55 (110) ^[b]	
H_2TBP	−1.16 (85)	−1.50 (120)			+1.02 (90)

[a] Cyclovoltammetrische Messungen: Platinelektrode, entgastes CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NBF_4 , Vorschubgeschwindigkeit 0.1 V s^{-1} . [b] Irreversibler Vorgang.

eigenschaften der vier Fulleren substituenten zusammenhängen, die die Stabilität des ersten oxidierten Zustands der Porphyrineinheit stark herabsetzen könnten. Jedoch könnte die beobachtete Verschiebung des Potentials ebenso mit dem durch die Fullerengruppen verursachten Solvatationseffekt erklärt werden. Weiterhin kann diese Potentialverschiebung für **1** mit kürzlich veröffentlichten Ergebnissen über ein mit

Cu^{I} komplexiertes und mit zwei Fullerenstopfern versehenes Rotaxan verglichen werden:^[4c, 17] Das Redoxpotential des $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Paars dieser Verbindung ist gegenüber denen ähnlicher einkerniger Komplexe ebenfalls deutlich anodischer ($\Delta E = 200\text{--}300 \text{ mV}$). Obwohl die Redoxeigenschaften der Porphyrineinheit in **1** von den C_{60} -Substituenten offensichtlich stark beeinflußt werden, scheinen die der Fulleren einheiten unverändert zu bleiben. Die Verbindungen **1** und **8** weisen somit ein sehr ähnliches Verhalten auf, was mit früheren Ergebnissen mit Fulleren-*cis*-2-Bisaddukten völlig übereinstimmt.^[12c, 18] Die dritte Reduktion, die bei etwa -1.16 V (bezogen auf die Standard-Kalomelelektrode, SCE) auftritt, ist charakteristisch für *cis*-2-Bisaddukte. In der Tat wurde gezeigt, daß dem zweiten Elektronenübergang bei den *cis*-2-Derivaten eine chemische Reaktion folgt, wodurch eine Spezies entsteht, die bei ca. -1.16 V reduziert wird.^[12c, 18] Für **1** sind die Porphyrin- und die Fulleren Reduktionswellen nicht eindeutig voneinander zu unterscheiden, da beide Molekülteile bei ähnlichen Potentialen reduziert werden.

Vorläufige Lumineszenzmessungen ergaben, daß die Emission des Porphyrinteils von **1** bei Raumtemperatur durch die Fulleren substituenten völlig ausgelöscht wird. Die anodische Verschiebung, die cyclovoltammetrisch für die Oxidation der Porphyrineinheit in **1** festgestellt wurde, sowie das Fehlen einer Emission deuten auf elektronische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülteilen sowohl im Grundzustand als auch in den angeregten Zuständen hin.

Experimentelles

7: DBU (422 mg, 2.775 mmol) wurde unter Ar bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von C_{60} (400 mg, 0.555 mmol), I_2 (352 mg, 1.387 mmol) und **6** (745 mg, 0.555 mmol) in Toluol (700 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h gerührt und dann über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Toluol, dann CH_2Cl_2). Das Produkt wurde säulenchromatographisch isoliert (SiO_2 ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$, 8/3; 548 mg, 48%). Orangerotes glasartiges Produkt; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 259 (117170), 323 (28230), 375 (sh, 12110), 437 (sh, 4510), 467 nm (3760); IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 2927 (s), 2855 (s), 1749 (s), 1598 (s), 1458 (m), 1394 (w), 1294 (m), 1281 (m), 1264 (s), 1235 (s), 1206 (m), 1170 (s), 1107 (s), 1062 cm^{-1} (w); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.84 (s, 3 H), 0.89 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 12 H), 1.27 (m, 72 H), 1.31 (s, 3 H), 1.73 (m, 8 H), 3.75 (AB, $J = 11 \text{ Hz}$, 4 H), 3.85 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 8 H), 5.09 (d, $J = 13 \text{ Hz}$, 2 H), 5.24 (d, $J = 12 \text{ Hz}$, 2 H), 5.33 (d, $J = 12 \text{ Hz}$, 2 H), 5.46 (s, 1 H), 5.84 (d, $J = 13 \text{ Hz}$, 2 H), 6.36 (t, $J = 2 \text{ Hz}$, 2 H), 6.47 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, 4 H), 7.42 (br. s, 2 H), 7.49 (br. s, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 14.12, 21.82, 22.67, 23.06, 26.07, 29.22, 29.35, 29.41, 29.61, 30.21, 31.90, 49.00, 66.83, 67.17, 68.02, 68.60, 70.55, 77.62, 100.65, 101.57, 107.02, 123.45, 124.04, 134.39, 135.73, 136.08, 136.52, 136.78, 137.81, 139.07, 140.00, 141.00, 141.06, 142.27, 142.68, 143.10, 143.52, 143.68, 143.90, 144.09, 144.28, 144.51, 144.89, 144.95, 145.11, 145.28, 145.53, 145.70, 146.00, 147.25, 147.40, 148.58, 160.33, 162.52; Elementaranalyse ($\text{C}_{142}\text{H}_{128}\text{O}_{14}$ (2059)): ber.: C 82.8, H 6.3; gef.: C 82.9, H 6.3.

1: Eine 0.8 M Lösung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CHCl_3 (0.04 mL) wurde unter Ar bei Raumtemperatur zu einer gerührten Lösung von **10** (601 mg, 0.305 mmol) und Pyrrol (20.4 mg, 0.305 mmol) in 0.75 % EtOH enthaltendes CHCl_3 (30.5 mL, Reagentien: je 10^{-2} M , $\text{BF}_3: 10^{-3} \text{ M}$) gegeben. Nach 5 h wurde *p*-Chloranil (100 mg, 0.407 mmol) zugegeben, die Lösung 1.5 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend eingeeert. Nach zwei Filtrationen über kurze Kieselgelsäulen ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$, 5/3–5/2) und einer gelpermeationschromatographischen Trennung (Biorads, Biobeads SX-1, Toluol) wurden **10** (89 mg) und das Rohprodukt **1** erhalten. Im Anschluß an zwei aufeinanderfolgende säulenchromatographische Trennungen (Al_2O_3 , He-

xan/CH₂Cl₂, 3/1–3/2) wurde **1** aus CH₂Cl₂/Et₂O umgefällt (Ausbeute 74 mg, 12%). Rotbraunes, glasartiges Produkt. UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 259 (390 000), 319 (sh, 131 400), 378 (sh, 67 900), 403 (sh, 101 150), 420 (454 260), 479 (15 500), 513 (29 850), 547 (12 750), 587 (9650), 644 nm (4030); IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2965 (s), 2854 (s), 1748 (s), 1597 (s), 1457 (s), 1376 (w), 1345 (w), 1294 (m), 1280 (m), 1235 (s), 1205 (s), 1189 (w), 1171 (s), 1112 (w), 1104 (w), 1060 cm⁻¹ (m); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = -2.78 (br. s, 2H), 0.86 (t, J = 6.5 Hz, 48H), 1.26 (m, 288H), 1.66 (m, 32H), 3.82 (br. t, 32H), 5.25–5.60 (m, 24H), 6.05–6.20 (m, 8H), 6.33 (br. s, 8H), 6.48 (br. s, 16H), 7.85–8.05 (m, 4H), 8.10–8.25 (m, 8H), 8.75–9.10 (m, 8H); Elementaranalyse (C₅₆H₄₇N₄O₄₈ (8080)): ber.: C 83.8, H 6.0, N 0.7; gef.: C 83.8, H 6.5, N 0.6.

Eingegangen am 2. März 1998 [Z11543]

Stichwörter:

Elektrochemie • Fullerene • Porphyrinoide

- [1] Übersicht über an Donorgruppen gebundene Fullerene: H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mat.* **1997**, 9, 537–546.
- [2] Für neue Beispiele photochemischer Vorrichtungen auf Porphyrinbasis siehe: a) A. Ozuka, N. Tanabe, R.-P. Zhang, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1993**, 1505–1508; b) S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7519–7520; c) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *ibid.* **1994**, 116, 9759–9760; d) H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. C. Bradley, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 711–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 655–657; e) N. Solladié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1996**, 108, 957–960 bzw. **1996**, 35, 906–909; f) D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3285–3286; g) C. A. Hunter, R. J. Shannon, *Chem. Commun.* **1996**, 1361–1362; h) A. K. Burrell, W. Campbell, D. L. Officer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1249–1252; i) S. Kawabata, I. Yamazaki, Y. Nishimura, A. Osuka, *Perkin Trans. 2* **1997**, 479–484.
- [3] a) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**; b) F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, 271, 317–323.
- [4] a) S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4919–4920; b) T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 103–104; c) F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1995**, 781–782; d) R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4093–4099; e) M. Maggini, A. Donò, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 845–846; f) J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5032–5054; g) D. Armsbach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft, J.-P. Nierengarten, *Chem. Commun.* **1996**, 2009–2010; h) K. Dürr, S. Fielder, T. Linßen, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1375–1378; i) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 974–980; j) P. R. Ashton, F. Diederich, M. Gómez-López, J.-P. Nierengarten, J. A. Preece, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1611–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1448–1451.
- [5] P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. Macpherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1994**, 60, 537–541.
- [6] a) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1995**, 265–266; b) T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7971–7974; c) H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1996**, 199–200; d) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11 771–11 782; e) D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15 926–15 932; f) M. G. Ranasinghe, A. M. Olivier, D. F. Rothenfluh, A. Salek, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4797–4800; g) H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2738–2739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2626–2629.
- [7] I. G. Safanov, P. S. Baran, D. I. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8133–8136.
- [8] L. S. Chen, G. J. Chen, C. Tamborski, *J. Organometal. Chem.* **1981**, 215, 281–291.
- [9] a) D. Seebach, H. Neumann, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 847–853; b) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Solladié, A.-M. Albrecht-Gary, M. Meyer, *New J. Chem.* **1995**, 19, 409–426; c) R. F. Carina, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9110–9116.
- [10] M. Bodansky, *Principles of Peptide Synthesis*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1993**.
- [11] J.-F. Nierengarten, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7737–7740.
- [12] a) J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Cardullo, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2242–2244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2101–2103; b) J.-F. Nierengarten, A. Herrmann, R. R. Tykwiński, M. Rüttimann, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 293–316; c) J.-F. Nierengarten, T. Habicher, R. Kessinger, F. Cardullo, F. Diederich, V. Gramlich, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Gross, *ibid.* **1997**, 80, 2238–2276.
- [13] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957–1959.
- [14] a) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969–4970; b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827–836.
- [15] a) R. W. Wagner, D. S. Lawrence, J. S. Lindsey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3069–3070; b) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 828–836.
- [16] S. Chardon-Noblat, J.-P. Sauvage, P. Mathis, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 631–633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 593–595.
- [17] N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 406–416.
- [18] F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordasini-Denti, W. Thiel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 343–371.

Konzertierte Rotation in einem tertiären aromatischen Amid: auf dem Weg zu einem einfachen molekularen Getriebe**

Jonathan Clayden* und Jennifer H. Pink

Der Entwurf molekularer Analoga makroskopischer mechanischer Bauelemente ist ein wichtiger Schritt bei allen Ansätzen, Vorrichtungen zu konstruieren, die eine mechanische Funktion^[1] haben oder auf molekularer Ebene Information speichern oder übertragen können.^[2] Neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet umfassen Konzeption und Synthese molekularer Bremsen und Schalter,^[3–5] Sperräder,^[6] Drehkreuze^[7] und Getriebe.^[8, 9] Wir haben gezeigt, daß eine Reihe von konformativ miteinander verzahnten tertiären Amiden als Vorrichtung zur Übertragung stereochemischer Information fungieren kann.^[10] Nach den anfänglichen Studien von Mislow und Iwamura^[8] befaßten sich die meisten Unter-

[*] Dr. J. P. Clayden, Dr. J. H. Pink

Department of Chemistry, University of Manchester
Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)
Fax: (+44) 161-275-4939
E-mail: j.p.clayden@man.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde von der Leverhulme-Stiftung, von der Fa. Zeneca (Strategic Research Fund) und von der Royal Society gefördert. Wir danken G. R. Tharmaratnam für die Herstellung von **3** und Dr. C. I. F. Watt für hilfreiche Diskussionen.