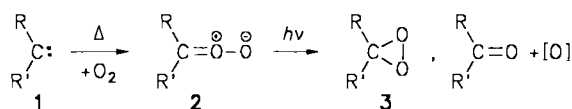


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Dimethyldioxasilan**

Von Andreas Patyk, Wolfram Sander*, Jürgen Gauss und Dieter Cremer*

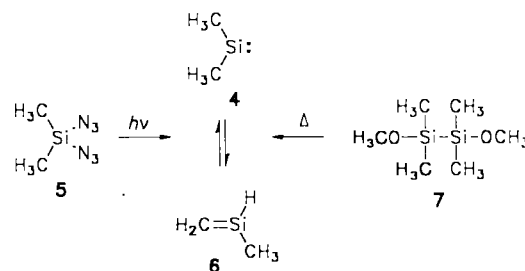
Die Reaktion von Carbenen 1 mit molekularem Sauerstoff liefert Carbonyl-*O*-oxide 2, Dioxirane 3 oder Carbonylverbindungen und atomaren Sauerstoff. Diese Spezies sind potente Sauerstofftransferreagentien; insbesondere die Dioxirane haben sich in der präparativen Organischen Chemie als nützlich erwiesen^[1]. Der jeweilig gebildete Anteil an 2, 3 und Sauerstoffatomen hängt stark von der Beschaffenheit der Carbene sowie von den Reaktionsbedingungen ab^[2].



Während der Mechanismus der Carbenoxidation gut untersucht ist, weiß man über die Oxidation von Silandiylen nur wenig. So berichteten vor kurzem Ando et al.^[3] über die Entstehung eines Silanon-*O*-oxids bei der Oxidation von Dimethylsilandiyl in einer Sauerstoffmatrix bei 10 K. Diese Verbindung wurde anhand einer IR-Bande bei 1084 cm⁻¹ mit einer ¹⁸O-Isotopenverschiebung von 40 cm⁻¹ identifiziert. Wir haben die Reaktion von Dimethylsilandiyl 4 mit O₂ untersucht. Anders als bei der von Ando et al. beschriebenen Reaktion bildet sich bei tiefer Temperatur nicht ein Silanon-*O*-oxid, sondern ein Dioxasilan als primäres thermisches Addukt.

Das Silandiyl 4 wurde in Argonmatrices entweder durch Photolyse von Diazidodimethylsilan 5^[5,6] bei kurzer Wellenlänge (λ > 254 nm, 10 K)^[4] oder durch Flashvakuumpyrolyse (FVP) von 1,2-Dimethoxytetramethyldisilan 7^[7] erzeugt. Unabhängig voneinander haben G. Maier et al.^[7] und J. Michl et al.^[5] das Gleichgewicht zwischen Dimethylsilandiyl 4 und 2-Silapropen 6 untersucht: Bestrahlt man 4 mit sichtbarem Licht (λ_{max} = 450 nm), so erhält man 6, dessen

UV-Bestrahlung (λ > 254 nm) wieder 4 als einziges Photoprodukt liefert^[5,7].



Bei Bestrahlung von 5 in Argonmatrices mit 0.1–0.5% Sauerstoffgehalt (λ > 254 nm, 10 K) läßt sich IR-spektroskopisch^[8] die Entstehung von 4 (mit Spuren von 6) und einem Photooxidationsprodukt A verfolgen. Führt man die Bestrahlung bei Sauerstoffkonzentrationen > 2% durch, so wird 4 vollständig zu A oxidiert.

Die thermische Reaktion zwischen unumgesetzten 4 und O₂ in mit 0.1–0.5% O₂ dotierten Ar-Matrices wird durch Tempern bei 35–42 K induziert. Nach einigen Stunden bei dieser Temperatur hat 4 größtenteils zu dem neuen Oxidationsprodukt B reagiert. Die formal spinverbotene Reaktion von Singulett-4 mit ³O₂ ist erwartungsgemäß viel langsamer als die analoge Reaktion von Triplett-Carbenen^[2]. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird A nicht gebildet, und 6 reagiert nicht mit O₂.

Interessanterweise bildet sich das thermische Addukt B auch bei der Reaktion von 4 mit O₂ in der Gasphase bei hohen Temperaturen: FVP des Disilans 7 (700 °C, 10⁻⁴ mbar) und anschließendes Abfangen in Ar bei 10 K liefern ein Gemisch aus 4 und 6^[9]. Wenn in der Reaktionszone geringe Mengen Sauerstoff zugesetzt werden, wird 4 fast vollständig als ein Gemisch von A und B abgefangen. Wiederum zeigt sich, daß 6 viel weniger reaktiv gegenüber O₂ ist und auch in der Gasphase nicht abgefangen wird. B erweist sich gegenüber Bestrahlung mit sichtbarem Licht (λ = 436 nm) als photolabil. Innerhalb von wenigen Minuten entsteht quantitativ A, das sogar gegenüber UV-Bestrahlung (λ > 220 nm) stabil ist.

Die IR-Spektren von A und B zeigen starke Banden im Bereich zwischen 1000 und 1100 cm⁻¹, die charakteristisch für Si–O-Streckschwingungen sind (Abb. 1, Tabelle 1).

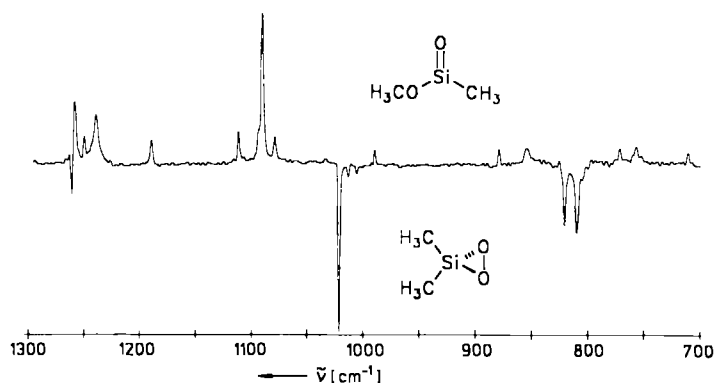


Abb. 1. IR-Differenzspektrum der Photochemie von B in einer mit 0.2% ¹⁶O₂ dotierten Ar-Matrix bei 10 K. Unten: Zugeordnete Banden von B, die bei Bestrahlung verschwinden (λ = 436 nm). Oben: Zugeordnete Banden von A, die bei Bestrahlung erscheinen.

*] Dr. W. Sander, Dipl.-Chem. A. Patyk
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
Prof. Dr. D. Cremer, Dipl.-Chem. J. Gauss
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

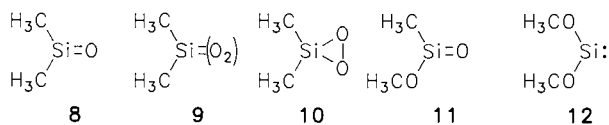
**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter für die Unterstützung dieser Arbeit und Prof. Dr. G. Maier für die Mitteilung von unveröffentlichten Ergebnissen.

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten von **B**, matrixisoliert in Ar bei 10 K. ($\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]; Isotopenverschiebung).

[¹⁶ O ₂]- B	[¹⁶ O ¹⁸ O]- B [a]	Δ	[¹⁸ O ₂]- B	Δ	Zuordnung [b]
1431.4 (w)	1430.9 (w)	-0.5	1430.4 (w)	-1.0	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1260.3 (m)	1260.3 (m)	0.0	1258.8 (m)	-1.5	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1021.1 (s)	1009.6 (s)	-11.5	997.0 (s)	-24.1	$\nu_{ss}(\text{Si}-\text{O})$
1012.9 (w)	1005.2 (m)	-7.7	988.8 (w)	-24.1	[c]
1005.7 (w)	993.2 (w)	-12.5	981.1 (w)	-24.6	$\nu_{as}(\text{Si}-\text{O})$ [c]
820.1 (m)	814.8 (m)	-5.3	810.4 (m)	9.7	$\delta(\text{CH}_3)$ [d]
			809.5 (m)	-10.6	
809.5 (m)			800.8 (w)	-8.7	$\delta(\text{CH}_3)$ [d]
554.4 (w)			530.8 (w)	-23.6	$\nu(\text{O}-\text{O})$

[a] Wegen des Auftretens dreier Isotopomere konnten nicht alle Banden zugeordnet werden. [b] Näherungsweise Zuordnung auf der Basis der beobachteten Isotopieverschiebungen und durch Vergleich mit ab-initio-Rechnungen. [c] Die Zuordnung der schwachen Banden bei 1012.9 und 1005.7 ist nicht eindeutig. [d] Pendelschwingung.

Wiederholt man die Experimente unter Verwendung von ¹⁸O₂, so treten starke Isotopenverschiebungen dieser Banden zu niedrigeren Wellenzahlen auf, was zeigt, daß beide Verbindungen Sauerstoff enthalten. Für **A** und **B** müssen folgende Strukturen in Betracht gezogen werden: Dimethylsilanon **8**, Dimethylsilanon-*O*-oxid **9**, Dimethyldioxasiliran **10**, Methoxymethylsilanon **11** und Dimethoxysilandiyl **12**. Von diesen lassen sich die Verbindungen **8**^[10] und **12**^[11] durch Vergleich ihrer (publizierten) IR-Matrixspektren mit den von uns erhaltenen ausschließen.



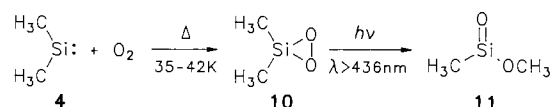
Um darüber hinaus Produkte auszuschließen, die durch Addition von mehr als einem O₂-Molekül an das Silandiyl **4** entstehen könnten, wurden Experimente mit Gemischen aus ¹⁶O₂ und ¹⁸O₂ durchgeführt. Verwendet man ein 1/1-Gemisch, so ergeben sich als Spektren exakte Überlagerungen der Spektren der reinen ¹⁶O₂- und ¹⁸O₂-Isotopomere. Daher können **A** und **B** nur ein oder zwei Sauerstoffatome aus einem O₂-Molekül enthalten.

Zur Bestimmung der Symmetrien von **A** und **B** wurde ein Gemisch von ¹⁶O₂, ¹⁶O¹⁸O und ¹⁸O₂ im Verhältnis 1:2:1 eingesetzt: Hätten **A** und **B** jeweils nur ein O-Atom enthalten, so hätte kein ¹⁶O¹⁸O-Isotopomer auftreten dürfen. Hingegen sollte eine Verbindung mit zwei äquivalenten O-Atomen ein „gemischtes“ ¹⁶O¹⁸O-Isotopomer ergeben, während zwei O-Atome mit unterschiedlicher Umgebung zu zwei ¹⁶O¹⁸O-Isotopomeren führen sollten. Verbindung **B** ergibt sich als „gemischtes“ ¹⁶O¹⁸O-Isotopomer im Verhältnis 2:1:1 zu den „reinen“ ¹⁶O₂- und ¹⁸O₂-Isotopomeren. Die Banden, die dem ¹⁶O¹⁸O-Isotopomer zugeordnet wurden, liegen genau zwischen denen der ¹⁶O₂- und ¹⁸O₂-Isotopomere (Tabelle 1). Dies beweist die Äquivalenz der beiden O-Atome, und somit hat **B** Struktur **10**^[12]. Im Gegensatz dazu ergeben sich für **A** zwei ¹⁶O¹⁸O-Isotopomere; **A** enthält also zwei nichtäquivalente O-Atome. Die beiden neuen Isotopomere lassen sich am besten im Bereich zwischen 1090 und 1050 cm⁻¹ identifizieren. Andere Banden sind durch die beiden zusätzlichen Isotopomere verbreitert. Die naheliegende Struktur für **A**, die sowohl mit den IR-Daten als auch der beobachteten Reaktionsträgheit gegenüber Bestrahlung^[13] vereinbar ist, ist Methoxymethylsilanon **11**.

Aufgrund der ¹⁸O-Isotopenverschiebungen konnten mehrere Banden von **10** zugeordnet werden (Tabelle 1). Diese

Zuordnungen wurden durch ab-initio-Rechnungen^[14] bestätigt, nach denen die symmetrische Si–O-Streckschwingung (laut Rechnung bei 1006 cm⁻¹) – in Übereinstimmung mit dem Experiment – die stärkste Bande im Spektrum von **10** ist und nach denen bei Einbau von einem oder zwei ¹⁸O-Atomen eine Isotopenverschiebung von 21 bzw. 33 cm⁻¹ auftritt. Im berechneten IR-Spektrum gibt es nur zwei weitere Schwingungsmoden mit vergleichbar starker Isotopenverschiebung: die asymmetrische Si–O-Streckschwingung, die zwar schwach ist, jedoch die ausgeprägtesten Isotopenverschiebungen aufweisen sollte, und die O–O-Streckschwingung, die zu einer etwas intensiveren Bande führen sollte als die asymmetrische Si–O-Streckschwingung. Den ab-initio-Rechnungen zufolge entspricht die beobachtete schwache Bande bei 1005.7 cm⁻¹ der asymmetrischen Si–O-Streckschwingung. Alle weiteren Zuordnungen in Tabelle 1 wurden auf der Basis der berechneten Normalmoden getroffen.

Die starke Bande des Silanons **11** bei 1090.1 cm⁻¹ ist in ¹⁸O₂-**11** um -30.9 cm⁻¹ verschoben und wird einer Si–O-Streckschwingung zugewiesen^[15]. Die gemischten ¹⁶O¹⁸O-Isotopomere absorbieren bei 1087 und 1062 cm⁻¹, also ähnlich wie die „reinen“ Isotopomere. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das zweite O-Atom kaum an der Si–O-Streckschwingung beteiligt ist. Weitere Banden von **11** mit ausgeprägter ¹⁸O-Isotopenverschiebung sind bei 1249.7 (-29.9) und 1238.1 cm⁻¹ (-29.4 cm⁻¹) zu finden^[15]. Diese Absorptionen liegen bei höheren Wellenzahlen als die der Streckschwingungen der Si–O-Bindung; sie wurden der Streckschwingung der Si=O-Bindung zugeordnet. Die Bandenaufspaltung kann durch Matrixeffekte oder durch Bildung unterschiedlicher Rotamere in der Matrix erklärt werden. Im Silanon **8** liegen die entsprechenden Banden bei 1210^[10] und in Dichlorsilanen bei 1240 cm⁻¹ (-37 cm⁻¹ ¹⁸O-Isotopenverschiebung)^[16].



Die thermische Reaktion von Silandiyl **4** mit O₂ führt bei tiefen Temperaturen ausschließlich zum Dioxasiliran **10**, dagegen bilden Carbene nur Carbonyl-*O*-oxide. Das unterschiedliche Verhalten von Silandiyl und Carben wird durch ab-initio-Rechnungen verständlich: die berechnete Rotationsbarriere von Silanon-*O*-oxid beträgt nur 6.5 kcal mol⁻¹^[17], die von Carbonyloxid aber 22.8 kcal mol⁻¹^[18]. Sollte also Silanon-*O*-oxid bei der thermischen Reaktion von **4** gebildet werden, so wird es sofort in einem exothermen Prozeß unter Freisetzung von 63.8 kcal mol⁻¹ zu **10** isomerisieren^[17].

Eingegangen am 6. Februar 1989 [Z 3159]

CAS-Registry-Nummern:

4, 6376-86-9; **5**, 4774-73-6; **7**, 10124-62-6; **10**, 120854-11-7; **11**, 120854-12-8.

- [1] a) R. W. Murray, R. Jeyaraman, M. K. Pillay, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 746; b) D. Cremer, M. Schindler, *Chem. Phys. Lett.* **133** (1987) 293; c) L. Cassidei, M. Fiorentino, R. Mello, O. Sciacovelli, R. Curci, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 699; d) W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheut-zow, M. Schindler, *ibid.* **52** (1987) 2800; e) R. W. Murray, M. K. Pillay, R. Jeyaraman, *ibid.* **53** (1988) 3007; f) A. L. Baumstark, P. C. Vasquez, *ibid.* **53** (1988) 3437.
- [2] a) W. Sander, *Angew. Chem.* **98** (1986) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 254; b) *Spectrochim. Acta A* **43** (1987) 637; c) *J. Org. Chem.* **53** (1988) 121; d) *ibid.* **53** (1988) 2091; e) *ibid.* **54** (1989) 333.
- [3] T. Akasaka, S. Nagase, A. Yabe, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6270.

- [4] Bestrahlungen wurden mit Quecksilberhochdrucklampen in Kombination mit Kantenfiltern (50% Transmission bei der angegebenen Wellenlänge) oder Interferenzfiltern (Bandenmaximum bei der angegebenen Wellenlänge) durchgeführt.
- [5] G. Raabe, H. Vancik, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 671.
- [6] Kürzlich wurde die Photochemie von Silandylvorstufen diskutiert: P. P. Gaspar, D. Holten, S. Konieczny, Y. Corey, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 329.
- [7] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, D. Littmann, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2369.
- [8] Die Spektren wurden auf einem Bruker-IFS66-FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Auflösung betrug in der Regel 1 cm^{-1} ; experimentelle Einzelheiten siehe [2 b, c].
- [9] Die relativen Anteile von **4** und **6** hängen von der Pyrolysetemperatur ab [7].
- [10] A. K. Maltsev, V. N. Khabashesku, O. N. Nefedov, N. D. Zelinski in E. R. Corey, J. Y. Corey, P. P. Gaspar (Hrsg.): *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester 1988, Kap. 21.
- [11] G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Schöttler, U. Wessolek-Kraus, im Druck.
- [12] Nach der gleichen Methode wurde die Struktur eines Dioxirans bestimmt: I. R. Dunkin, C. J. Shields, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 154.
- [13] Carbonyl-O-oxide sind extrem empfindlich gegenüber Bestrahlung mit $\lambda = 600\text{ nm}$ [2], während **A** sogar gegenüber UV-Bestrahlung stabil ist.
- [14] HF/6-31G(d)- und MP2/6-31G(d)-Rechnungen wurden für Dioxasiliran und das Dimethylderivat **10** durchgeführt. Das IR-Spektrum von **10** wurde aufgrund von rechnerischen Einschränkungen nur auf dem HF/6-31G(d)-Niveau berechnet.
- [15] **11**: IR (Ar, 10 K): 1469.0 (w), 1406.3 (vw), 1258.3 (m), 1249.7 (w), 1238.1 [m, $\nu(\text{Si}=\text{O})$], 1189.4 (m), 1111.8 (m), 1090.1 [s, $\nu(\text{Si}-\text{O})$], 1079.0 (w), 770.9 (w), 769.0 (w), 759.8 (w), 710.2 (w) cm^{-1} . [$^{18}\text{O}_2$]-**11**: IR (Ar, 10 K): 1469.5 (w), 1255.0 (m), 1219.8 (m), 1208.7 [s, $\nu(\text{Si}=\text{O})$], 1177.8 (w), 1079.0 (w), 1059.2 [s, $\nu(\text{Si}-\text{O})$], 1050.5 (s), 764.2 (w), 756.9 (w), 710.2 (w), 708.7 (w) cm^{-1} .
- [16] H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **460** (1980) 37.
- [17] Die MP2/6-31G(d)-Energien für Silanon-O-oxid, für dessen Übergangszustand zu Dioxasiliran und für Dioxasiliran betragen -440.07176 , -440.06145 und -440.17340 hartree.
- [18] D. Cremer, T. Schmidt, J. Gauss, T. P. Radhakrishnan, *Angew. Chem.* **100** (1988) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 427.

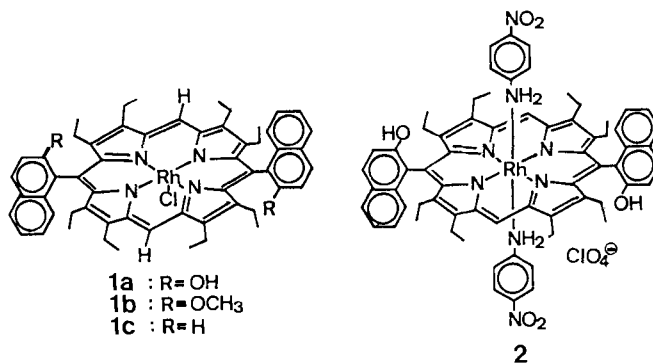
Die Spaltung von Amidbindungen durch bifunktionelle Aktivierung mit Porphyrinsystemen mit zwei verschiedenen Metallzentren**

Von Yasuhiro Aoyama*, Tadahiro Motomura und Hisanobu Ogoshi*

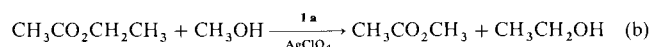
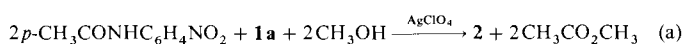
Mehrzentren-Wechselwirkungen spielen eine große Rolle bei biomimetischen Katalysatoren und Rezeptoren^[1]. So konnte kürzlich gezeigt werden, daß das Metalloporphyrin **1a**, das zwei OH-Gruppen enthält, eine bifunktionelle Aktivierung von Ketonen^[2] und eine Zweipunkt-Fixierung von Aminosäuren^[3] ermöglicht. Ziel der hier beschriebenen Arbeit war es, Porphyrinsysteme mit zwei verschiedenen Metallzentren als neuen Typ bifunktioneller Katalysatoren und Rezeptoren zu entwickeln^[4]. So aktiviert ein Rh-Ag-System, das durch Umsetzung von AgClO_4 mit **1a** erhalten wurde, aufgrund der intramolekularen Kooperation der beiden Metall-Ionen Amide und Ester für Alkoholyse unter milden und neutralen Bedingungen^[5].

In Gegenwart von AgClO_4 erleichtert der ClRh^{III} -Komplex von *trans*-5,15-Bis(2-hydroxy-1-naphthyl)octaethylporphyrin **1a**^[2] die Methanolyse von *p*-Nitroacetanilid in Benzol bei 50°C gemäß Reaktion (a) unter folgen-

den Bedingungen: $[\mathbf{1a}] = 4.0 \times 10^{-6}\text{ M}$, $[\text{AgClO}_4] = 4.4 \times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Amid}] = 2.0 \times 10^{-5}\text{ M}$ und $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.3 \times 10^{-3}\text{ M}$. Die Reaktion verläuft langsam (ungefähre Halbwertszeit: 30 h), und sie ist stöchiometrisch, da der gebildete Bis(*p*-nitroanilin)-Komplex **2** inaktiv ist^[6]. Unter ähnlichen



Bedingungen reagiert Ethylacetat unter Umesterung nach Reaktion (b). Diese Reaktion verläuft wesentlich schneller als Reaktion (a) und ist katalytisch, da die Produkte den Porphyrin-Katalysator nicht desaktivieren. Die Ausbeute nach 100 h beträgt bezogen auf **1a** 2500% unter folgenden Bedingungen:



$[\mathbf{1a}] = 2.0 \times 10^{-6}\text{ M}$, $[\text{AgClO}_4] = 4.4 \times 10^{-5}\text{ M}$ und $[\text{Ester}] = [\text{CH}_3\text{OH}] = 2.5 \times 10^{-3}\text{ M}$ in Benzol bei 50°C . In Abwesenheit von AgClO_4 sind die Reaktionen (a) und (b) unmeßbar langsam. Diese Reaktionen werden auch durch das Dimethoxynaphthyl-Derivat **1b**^[7] beschleunigt, allerdings weniger effektiv als durch **1a**. Im Gegensatz dazu findet mit dem Dinaphthyl-Derivat **1c** oder mit der freien Base des Porphyrins **1a** unter ansonsten gleichen Bedingungen keine Reaktion statt. Dies weist darauf hin, daß das zentrale Rh^{III} -Ion und eine OR-Gruppe ($\text{R} = \text{H}$ oder CH_3) im gleichen Molekül neben AgClO_4 für die untersuchten Reaktionen unentbehrlich sind.

Die Umsetzung von **1a**, **1b** oder **1c** mit AgClO_4 im Überschuß ergab unter Ausfällung von AgCl wie im Fall des Octaethylporphyrin-Komplexes^[8] durch Anionenaustausch das Perchlorat-Salz des kationischen Rh^{III} -Porphyrins. In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe in C_6D_6 zeigten aufgrund der Umsetzung mit AgClO_4 die OCH_3 -Protonen von **1b** und die Naphthalin-Ringprotonen von **1a** und **1b**, nicht aber die von **1c** charakteristische Tieffeldverschiebungen, während die Protonen der Ethylgruppen und *meso*-Positionen unbeeinflusst bleiben, z.B. $\delta(\text{OCH}_3) = 3.39$ und 3.24 (zwei s, je 3H) für **1b** und 3.44 (s, 6H) für **1b**- AgClO_4 . IR-Spektroskopie von CHCl_3 -Lösungen von **1a** ergab eine signifikante Verschiebung von ν_{OH} zu niedrigeren Wellenzahlen bei Umsetzung mit AgClO_4 ($\nu_{\text{OH}} = 3520\text{ cm}^{-1}$ für **1a** und 3440 cm^{-1} für **1a**- AgClO_4). Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß überschüssige Ag^+ -Ionen mit OR-Gruppen ($\text{R} = \text{H}$, CH_3) von **1a** und **1b** koordinieren.

Das so entstandene Rh-Ag-Porphyrin bildet mit Amidien (im Überschuß) 1:1-Addukte (**3**), wie an scharfen, durch den Porphyrin-Ringstromeffekt hochfeldverschobenen ^1H -NMR-Signalen erkennbar ist^[9]; für das *N*-Methylacetamid-Addukt (**3**, $\text{X} = \text{Y} = \text{CH}_3$): $\delta = -2.70$ (s, 3H; NHCH_3)

* Prof. Dr. Y. Aoyama, T. Motomura
Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology
Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-21 (Japan)

Prof. Dr. H. Ogoshi
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Sakyo-Ku, Kyoto 606 (Japan)

** Katalytische Reaktionen von Metalloporphyrinen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur gefördert. – 4. Mitteilung: Y. Aoyama, K. Midorikawa, H. Toi, H. Ogoshi, *Chem. Lett.* **1987**, 1651.