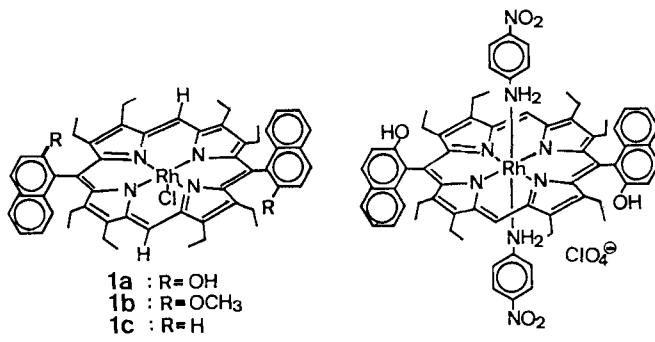
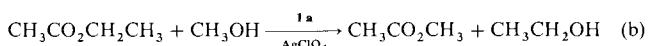


- [4] Bestrahlungen wurden mit Quecksilberhochdrucklampen in Kombination mit Kantenfiltern (50% Transmission bei der angegebenen Wellenlänge) oder Interferenzfiltern (Bandenmaximum bei der angegebenen Wellenlänge) durchgeführt.
- [5] G. Raabe, H. Vancik, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 671.
- [6] Kürzlich wurde die Photochemie von Silandiyvorstufen 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. Maltese, 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, v(Si=O)], 1189.4 (m), 1111.8 (m), 1090.1 [s, v(Si=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, v(Si=O)], 1177.8 (w), 1079.0 (w), 1059.2 [s, v(Si=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.

den Bedingungen: **[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 deaktivieren. Die Ausbeute nach 100 h beträgt bezogen auf **1a** 2500% unter folgenden Bedingungen:



[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 (R = H oder CH₃) im gleichen Molekül neben AgClO₄ für die untersuchten Reaktionen unentbehrlich sind.

Die Umsetzung von **1a**, **1b** oder **1c** mit AgClO₄ im Überschuß ergab unter Ausfällung von AgCl wie im Fall des Octaethylporphyrin-Komplexes^[8] durch Anionenaustausch das Perchlorat-Salz des kationischen Rh^{III}-Porphyrs. In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe in C₆D₆ zeigen aufgrund der Umsetzung mit AgClO₄ die OCH₃-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. δ(OCH₃) = 3.39 und 3.24 (zwei s, je 3 H) für **1b** und 3.44 (s, 6 H) für **1b**-AgClO₄. IR-Spektroskopie von CHCl₃-Lösungen von **1a** ergab eine signifikante Verschiebung von ν_{OH} zu niedrigeren Wellenzahlen bei Umsetzung mit AgClO₄ (ν_{OH} = 3520 cm^{-1} für **1a** und 3440 cm^{-1} für **1a**-AgClO₄). Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß überschüssige Ag⁺-Ionen mit OR-Gruppen (R = H, CH₃) von **1a** und **1b** koordinieren.

Das so entstandene Rh-Ag-Porphyrin bildet mit Amiden (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**, X = Y = CH₃): δ = -2.70 (s, 3 H; NHCH₃)

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^[11]. 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 AgClO₄ mit **1a** erhalten wurde, aufgrund der intramolekularen Kooperation der beiden Metall-Ionen Amide und Ester für Alkoholysen unter milden und neutralen Bedingungen^[5].

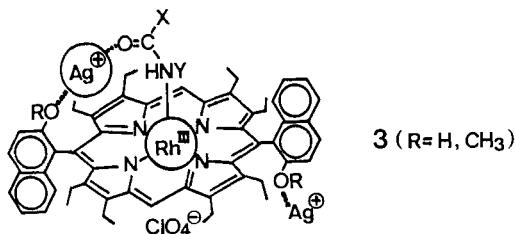
In Gegenwart von AgClO₄ erleichtert der ClRh^{III}-Komplex von *trans*-5,15-Bis(2-hydroxy-1-naphthyl)octaethylporphyrin **1a**^[2] die Methanolysen von *p*-Nitroacetanilid in Benzol bei 50°C gemäß Reaktion (a) unter folgen-

[*] 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.

und -0.19 (s, 3 H; CH_3CO)^[10]; für das *p*-Nitroacetanilid-Addukt (**3**, X = CH_3 und Y = *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$): $\delta = -2.25$ (s, 3 H; CH_3CO) und 4.29 (AB q, 2 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ *ortho* zur Acetamido-Gruppe)^[11]. Erhebliche Hochfeldverschiebungen der *N*-Methyl- und *ortho*-*N*-Aryl-Protonen ($\Delta\delta \approx 5.5$ bzw. 3.4) legen in Kenntnis der „Abschirmungskarte“ von Rhodium-Porphyrinen^[9] nahe, daß die Addukte, wie in **3**



skizziert, durch eine koordinative Rh^{III}-N-Bindung zusammengehalten werden. Einen Hinweis auf die Stabilität des Addukts **3** liefern die scharfen ¹H-NMR-Signale für das gebundene Amid; Signale, die auf raschen Austausch mit überschüssigem, freiem Amid in Lösung hindeuten, treten nicht auf, d.h. der Austausch ist bei Raumtemperatur langsam. Ein solches Addukt mit scharfen NMR-Signalen konnte weder bei **1a** oder **1b** in Abwesenheit von AgClO_4 noch in dessen Gegenwart aber mit **1c** anstelle von **1a** oder **1b** festgestellt werden, was darauf hinweist, daß ein elektrophiles Rh^{III}-Zentrum und ein an den OR-Gruppen koordiniertes Ag⁺-Ion für die Bildung von **3** notwendig sind. Es konnte gezeigt werden, daß das Perchlorat-Salz des Rh^{III}-Porphyrins so elektrophil ist, daß es Arene metalliert.

Das Addukt **3** (X = CH_3 , Y = *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) ist vermutlich ein Intermediat der Methanolysen von *p*-Nitroacetanilid, da Zugabe von Methanol zu einer Lösung von **3** zu **2** und Methylacetat führt. Der nucleophile Angriff des Methanols am Substrat wird möglicherweise durch eine *doppelte* Aktivierung der Amidbindung, sowohl an der Abgangsgruppe NHY als auch an der Carbonylgruppe, durch das Rh^{III}- und das Ag⁺-Zentrum erleichtert.

Eingegangen am 6. Februar 1989 [Z 3157]

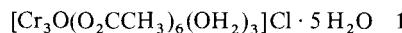
- [1] Übersichten: a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 170; b) I. Tabushi, *ibid.* **15** (1982) 66; c) Y. Murakami, *Top. Curr. Chem.* **115** (1983) 107; d) S. Shinkai, O. Manabe, *ibid.* **121** (1984) 67; e) F. Vögtle, H.-G. Löhr, J. Franke, D. Worsch, *Angew. Chem.* **97** (1985) 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 727; f) F. P. Schmidtchen, *Top. Curr. Chem.* **132** (1986) 101; g) J. Rebek, Jr., *Science (Washington)* **235** (1987) 1478; h) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89; i) F. Diederich, *ibid.* **100** (1988) 372 bzw. **27** (1988) 362; j) D. J. Cram, *ibid.* **100** (1988) 1041 bzw. **27** (1988) 1009.
- [2] Y. Aoyama, A. Yamagishi, Y. Tanaka, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4735.
- [3] Y. Aoyama, Y. Yamagishi, M. Asagawa, H. Toi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4076.
- [4] Für Metallkomplexe von cofacialen Diporphyrinen siehe z.B.: a) J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6027; b) H. Y. Liu, M. Weaver, C. B. Wang, C. K. Chang, *J. Electrochem.* **145** (1983) 439; c) C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *Angew. Chem.* **96** (1984) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 164.
- [5] Kürzlich wurde über die Katalyse durch eine intramolekulare Hydroxyphenol-Gruppe bei der Hydrolyse eines Co^{III}-koordinierten Amid-Substrats berichtet: A. Schepartz, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1814.
- [6] **2**: ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 6.65$, ca. 2.53 (AB q, je 2 H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$); IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 1148, 1125, 1093 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 415, 528, 560 \text{ nm}$. Eine authentische Probe von **2** wurde leicht durch Reaktion von **1a** mit *p*-Nitroanilin in Gegenwart von AgClO_4 erhalten.

- [7] In ähnlicher Weise hergestellt und charakterisiert wie **1a** und **1c** [2].
- [8] Y. Aoyama, T. Yoshida, K. Sakurai, H. Ogoshi, *Organometallics* **5** (1986) 168.
- [9] H. Ogoshi, J. Setsune, T. Omura, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6461.
- [10] Das *N*-Methylformamid-Addukt (**3**, X = H, Y = CH_3) und das Acetamid-Addukt (**3**, X = CH_3 , Y = H) zeigen die entsprechenden Methyl-Signale bei $\delta = -2.79$ (s, 3 H; NHCH_3) bzw. -0.36 (s, 3 H; COCH_3).
- [11] Die Signale der *meta*-Protonen können wegen Überlappung mit denen der Naphthalin-Ringprotonen nicht identifiziert werden.

Direkte Beobachtung der Aufspaltung des elektronischen Grundzustands des Chrom(III)-acetat-Trimmers durch inelastische Neutronenstreuung **

Von Upali A. Jayasoorya*, Roderick D. Cannon*, Ross P. White und Gordon J. Kearley

Die elektronischen Zustände dreikerniger Cluster aus paramagnetischen Ionen sind Gegenstand intensiver Forschung^[1]. Bei anionenverbrückten homonuclearen Clustern der ersten Periode der Übergangselemente wird vor allem eine antiferromagnetische Kopplung beobachtet. Das Heisenbergsche Modell einer Spin-Spin-Kopplung führt unter der Annahme, daß alle drei Metall-Ionen äquivalent sind, zu einem Energieschema mit einem mehrfach entarteten Grundzustand; das Cr_3^{III} -Dreieck in **1** (Abb. 1) sollte dem-



nach die Multiplizität **4** aufweisen^[2]. Wie physikalische Messungen zeigen, wird die Entartung jedoch im allgemeinen durch eine Symmetrierniedrigung des Metalldreiecks aufgehoben. Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme benötigt man wenigstens zwei unterschiedliche Kopplungs-constanten $J(\text{Cr}-\text{Cr})$ ^[1]. Darüber hinaus enthält die Tief temperaturmodifikation von **1** zwei kristallographisch unabhängige Varianten des Trimmers^[3]; für beide ermittelten Sorai et al.^[4] aus Messungen der spezifischen Wärme und Ferguson

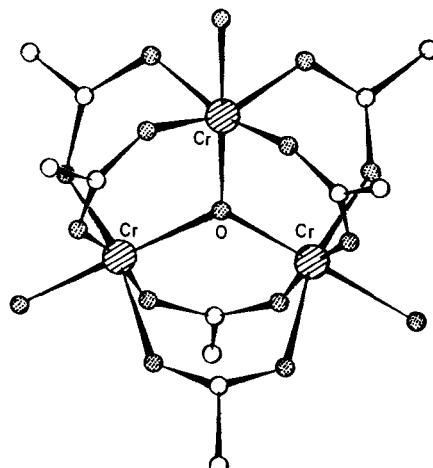


Abb. 1. Struktur des Komplexkations $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCD}_3)_6(\text{OD}_2)_3]^{\oplus}$.

[*] Dr. U. A. Jayasoorya, Dr. R. D. Cannon
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NR4 7TJ (England)
Dr. R. P. White, Dr. G. J. Kearley
Institut Laue-Langevin, BP 156X
38042 Grenoble Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council gefördert.