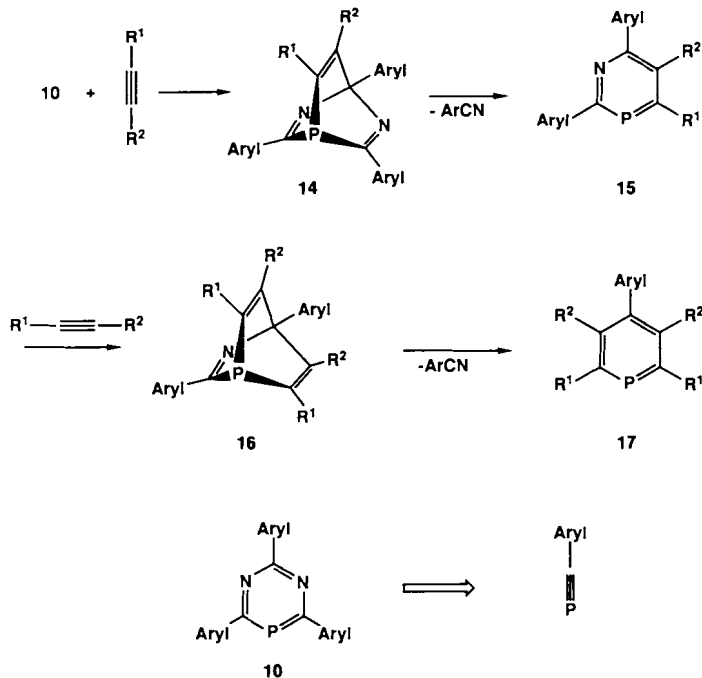
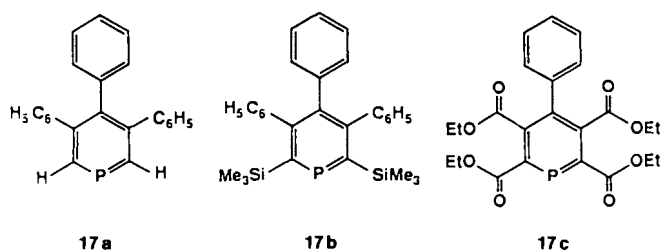


den. Die Synthese der 1,3,5λ<sup>3</sup>-Diazaphosphinine **10** bietet somit den ersten allgemeinen Zugang zu λ<sup>3</sup>-Phosphininen mit zwei Stickstoffatomen im Ring.

Erste Untersuchungen zur Chemie der 1,3,5λ<sup>3</sup>-Diazaphosphinine **10** zeigen deutlich Ähnlichkeiten zum Reaktionsverhalten der 1,3λ<sup>3</sup>-Azaphosphinine **8**. Im Gegensatz zu den λ<sup>3</sup>-Phosphininen, die nur mit hochreaktiven Alkin-Dienophilen (F<sub>3</sub>C-C≡C-CF<sub>3</sub>, NC-C≡C-CN) bei 100 °C (Bombenrohr) die Heterobarrelelene bilden<sup>[17]</sup>, reagieren die Diazaphosphinine **10** mit den bislang untersuchten Alkin-Dienophilen in siedendem Toluol in einer Domino-Reaktion über die Heterobarrelelene **14**, die 1,3λ<sup>3</sup>-Azaphosphinine **15**



und die Heterobarrelelene **16** zu den tri- und pentasubstituierten λ<sup>3</sup>-Phosphininen **17**. Ausgehend von **10** sind in **17** nur die Fragmente Phosphor und Aryl-C<sup>6</sup> aus dem ursprünglichen Diazaphosphinin erhalten geblieben, die Diazaphosphinine **10** können also formal als Synthesebausteine für P≡C-Aryl betrachtet werden.



Auf diesem Weg wurden bislang durch die Umsetzung von **10a** mit Phenylacetylen, 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen und Acetylendicarbonsäurediethylester die pentasubstituierten λ<sup>3</sup>-Phosphinine **17a–17c** dargestellt.

Eingegangen am 2. August 1990 [Z 4108]

- [1] G. Märkl, D. Matthes, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1019.  
[2] C. Bourdieu, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 4673.  
[3] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1093.

- [4] G. Märkl, C. Dörger, Th. Riedl, F.-G. Klärner, C. Lodwig, *Tetrahedron Lett.* 32 (1990) 4589; siehe auch G. Märkl, S. Dietl, *ibid.* 29 (1988) 539.  
[5] M. Regitz, Kaiserslautern, persönliche Mitteilung.  
[6] a) R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* 98 (1965) 334, 3892; b) R. R. Schmidt, D. Schwillke, U. Sommer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 723, (1969) 111.  
[7] G. Becker, W. Hölderich, *Chem. Ber.* 108 (1975) 2484.  
[8] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 458.  
[9] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4419.  
[10] G. Märkl, S. Pflaum, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4415; *ibid.* 28 (1987) 1511.  
[11] G. Märkl, *Angew. Chem.* 78 (1966) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 846.  
[12] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 944.  
[13] G. Märkl, S. Dietl, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 535.  
[14] T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth, H. H. Pohl, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3179.  
[15] G. Märkl, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1023 und dort besonders S. 1124.  
[16] T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 314.  
[17] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* 80 (1969) 702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 733.

## Carbonylmotallkomplexe von Sapphyrin\*\*

Von Anthony K. Burrell, Jonathan L. Sessler\*, Michael J. Cyr, Ellen McGhee und James A. Ibers\*

Sapphyrin ist ein aufgeweitetes Porphyrin mit fünf Pyrrolringen; es enthält 22π-Elektronen, und der Radius des Kreises von fünf N-Atomen beträgt etwa 2,7 Å<sup>[1]</sup>. Man kann demnach von Sapphyrin eine reichhaltige Komplexchemie erwarten, die sich von der der kleineren Porphyrine mit vier Pyrrolringen unterscheiden sollte. Dennoch wurde bisher nur über wenige Metallkomplexe berichtet<sup>[1a]</sup>; dabei handelte es sich vor allem um Komplexe von 3d-Metallen, die nur UV/VIS- und massenspektroskopisch charakterisiert wurden. Daß nur wenige Metallkomplexe des Sapphyrins bekannt sind, lag wahrscheinlich an der Schwierigkeit seiner Synthese. Vor kurzem berichteten wir über eine effiziente Methode zur Herstellung von Sapphyrin<sup>[2]</sup>, die es uns nun ermöglicht, die Komplexchemie dieser Verbindung zu studieren. Wir nahmen an, daß die 4d- und 5d-Metallkomplexe am besten für erste Untersuchungen geeignet wären, insbesondere Metallcarbonyle, da diese sich schon in der Chemie der Porphyrine bewährt haben<sup>[3]</sup>.

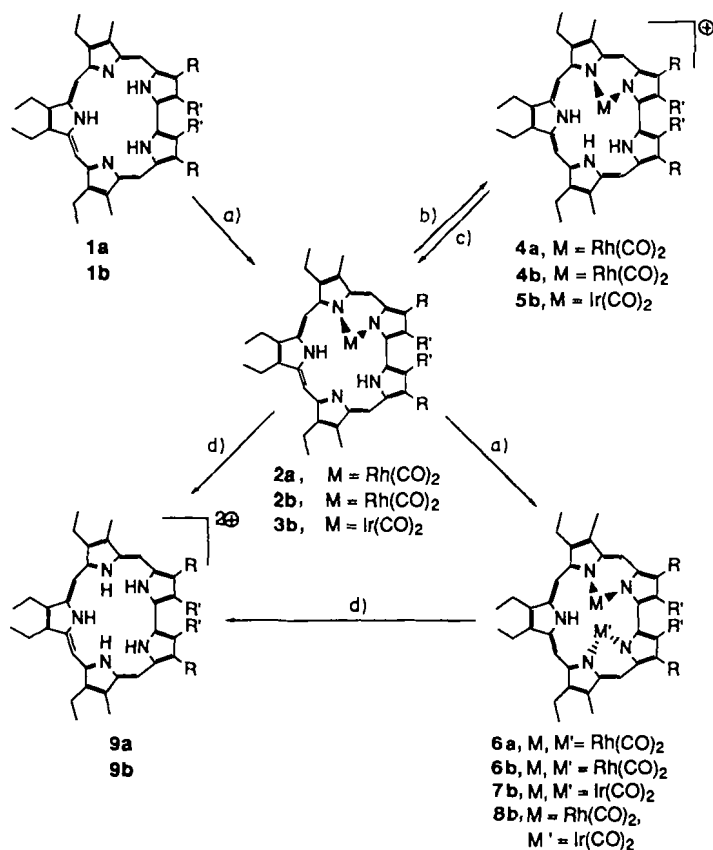
[[RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] und [IrCl(CO)<sub>2</sub>(py)] reagieren zwar mit den freien Sapphyrin-Basen H<sub>3</sub>sap<sup>[4]</sup> **1**, allerdings nicht zu planaren Komplexen (Schema 1).

Bei Zugabe von 0,5 Äquivalenten [[RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] oder einem Äquivalent [IrCl(CO)<sub>2</sub>(py)] zu einer Lösung von **1** und einer kleinen Menge NEt<sub>3</sub><sup>[5]</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhält man [Rh(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>sap)] **2** bzw. [Ir(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>sap)] **3b**<sup>[6]</sup>. Während der Isolierung und Reinigung werden **2** und **3b** protoniert, wobei die kationischen Komplexe [Rh(CO)<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>sap)]<sup>+</sup> **4**

\* Prof. J. L. Sessler, Dr. A. K. Burrell, M. J. Cyr  
Department of Chemistry, University of Texas  
Austin, TX 78712 (USA)

Prof. J. A. Ibers, E. McGhee  
Department of Chemistry, Northwestern University  
Evanston, IL 60208 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Texas Advanced Research Program (J. L. S., Förder-Nr.: 1581) und vom NIH (J. A. I., Förder-Nr.: HL 13157) gefördert. J. L. S. dankt der National Science Foundation für den Presidential Young Investigator Award (1986), der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1989–1991) und der Camille and Henry Dreyfus Foundation für einen Teacher-Scholar Award (1988–1992). J. L. S., A. K. B. und M. J. C. danken Prof. E. Vogel, Köln, für das Bipyrrrol zur Herstellung von Sapphyrin **1a**.



Schema 1. Synthese von Sapphyrinkomplexen. a)  $\{[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2\}$ ,  $\text{NEt}_3$  oder  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{py})]$ ,  $\text{NEt}_3$ ; b) Silicagel, c)  $\text{NEt}_3$ ; d)  $\text{HCl}$ . – a,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{H}$ ; b,  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ .

bzw.  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{H}_3\text{sap})]^+ \mathbf{5b}^{[6]}$  entstehen. Die aufgrund spektroskopischer Daten erwarteten Strukturen der Komplexe **4** und **5b** wurden durch Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{H}_3\text{sap})]\text{Cl}^{[7]}$  (Abb. 1) bestätigt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4b** deutet auf ein unsymmetrisches System hin. Die Methylgruppen und die *meso*-

Protonen geben je vier Signale bei  $\delta = 4.11$ – $3.68$  bzw.  $\delta = 11.44$ – $10.98$ . Außerdem erscheinen die drei pyrrolischen NH-Protonen als drei Signale bei hohem Feld ( $\delta = -2.60$ ,  $-2.71$ ,  $-3.22$ ), wie für einen protonierten unsymmetrischen Komplex erwartet.

Erhitzt man **2** mit einem weiteren Äquivalent  $\{[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2\}$  oder setzt man **1** gleich mit einem Überschuß von  $\{[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2\}$  um, so erhält man  $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2(\text{Hsap}) \mathbf{6}^{[6]}$ . Die analoge Umsetzung mit  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{py})]$  führt zu **7b**. Die stufenweise Addition ermöglicht auch die Synthese heteronuclearer Komplexe: Bei der Reaktion von  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{py})]$  mit **2b** oder bei der Umsetzung von  $\{[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2\}$  mit **3b** bildet sich schnell  $[\text{Ir}(\text{CO})_2]\{[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2(\text{Hsap})\} \mathbf{8b}^{[6]}$ . Die Strukturen der Komplexe **6**–**8** (Schema 1) wurden spektroskopisch ermittelt und durch eine Kristallstrukturanalyse von **6a** (Abb. 2)<sup>[8]</sup> bestätigt.

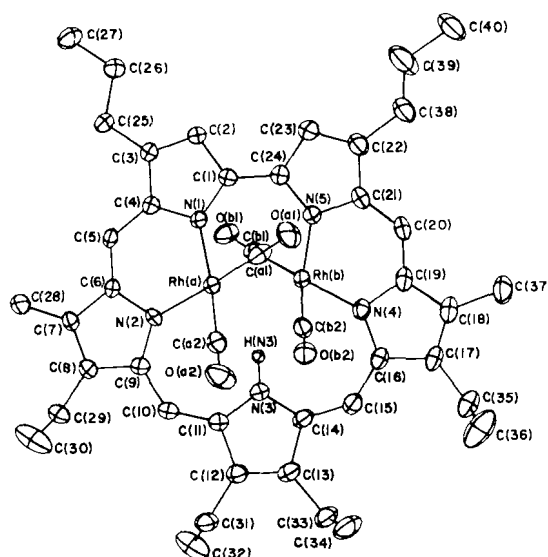


Abb. 2. Struktur von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2(\text{Hsap}) \mathbf{6a}$  im Kristall.

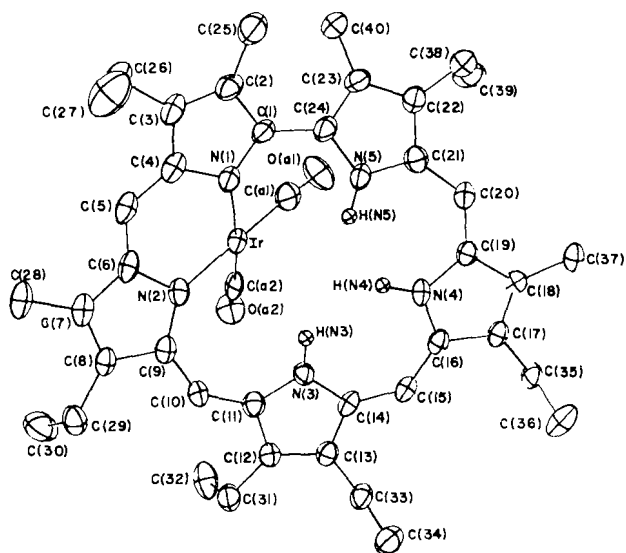


Abb. 1. Struktur von  $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{H}_3\text{sap})]^+ \mathbf{5b}$  im Kristall von **5b-Cl**. Hier und in Abbildung 2 sind die Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen – außer im Inneren des Komplexes.

Die Veränderungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beim Übergang  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 6/7$  sind mit dem Strukturvorschlag für **6/7** (Rückkehr zur  $C_2$ -Symmetrie) vereinbar. Im Verlauf der Umsetzung  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4$  verschiebt sich die Position der Soret-artigen Bande im UV/VIS-Spektrum von ungefähr 450 nm nach 480 nm. Die Addition eines zweiten Dicarboxylrhodium-Fragmentes unter Bildung von **6** verursacht eine weitere Rotverschiebung der Soret-Bande (nach ca. 500 nm). Die Strukturen von **5b-Cl** und **6a** (Abb. 1 bzw. 2) ähneln denen der Komplexe  $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2(\text{OEP})^{[9]}$  bzw.  $[\text{Rh}(\text{CO})_2]_2(\text{NMC})$  ( $\text{NMC} = N$ -Methylcorrol)<sup>[10]</sup>. In diesen Verbindungen verbrückt jedes Metallatom ein Imin- und ein Amin-Stickstoffatom. Die Rh-N-Abstände reichen von 2.061(4) bis 2.081(4) Å, die Ir-N-Abstände von 2.064(5) bis 2.091(6) Å. Die Metallatome sind folglich quadratisch-planar koordiniert. Die Koordinationspolyeder bilden mit der Ebene des Sapphyrins einen Winkel von 47°. Die Sapphyrinebene ist stark gewellt; die Pyrrolringe sind dabei so verzerrt, daß die Stickstoffatome N1 und N2 sich zu Rh(a) bzw. Ir neigen und die Stickstoffatome N4 und N5 zu Rh(b). Maximale und durchschnittliche Abweichungen von der  $\text{N}_2\text{C}_{24}$ -Ebene betragen für Rh  $-0.425$  und  $+0.264$  bzw.  $0.054$  Å und für Ir  $-0.398(6)$  und  $0.765(8)$  bzw.  $0.206$  Å.

Alle Sapphyrinkomplexe, ausgenommen **2a** und **4a**<sup>[6]</sup>, sind sehr stabil. Die relativ hohen  $\nu(\text{CO})$ -Werte führten zu der Annahme, daß zumindest eine der Rh-gebundenen Car-

bonylgruppen in **4** oder **6** leicht abspaltbar sein sollte. Bisher gelang uns dies jedoch weder photolytisch noch thermisch. Alle Komplexe sind gegen einen oxidativen Angriff, z. B. von Methyljodid oder Acetanhydrid, relativ inert<sup>[11]</sup>. Reagenzien wie HCl spalten das Carbonylmethyl-Fragment aus dem Komplex ab; dabei entsteht protoniertes Sapphyrin **9**. Iod reagiert nur langsam mit den Verbindungen **6** und **7**, wobei eines der Carbonylmethyl-Fragmente herausgelöst wird. Dabei bilden sich die Komplexe **4** bzw. **5b**. Erste Untersuchungen zeigen, daß der Komplex **6a** die Hydrierung von Alkenen in homogener Phase effizient katalysiert<sup>[12]</sup>.

### Experimentelles

**5b**: Das Sapphyrin **1b** (50 mg, 0.08 mmol) wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst, welches 0.5 mL Triethylamin enthielt. Nach Zugabe von  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{py})]$  (30 mg, 0.08 mmol) wurde bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Anschließend Filtration über Celite und chromatographische Reinigung an Silicagel mit Dichlormethan/Methanol (9:1) als Eluent führten zum kationischen Iridiumkomplex **5b** (62 mg) in 81 % Ausbeute. Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol lieferte analytisch reines Produkt (73 % Ausbeute). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 11.41 (s, 1 H, *meso*), 11.15 (s, 1 H, *meso*), 10.96 (s, 2 H, *meso*), 4.55 (m, 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.32 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.09 (s, 3 H, Me), 3.89 (s, 3 H, Me), 3.83 (s, 3 H, Me), 3.74 (s, 3 H, Me), 2.16 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.74 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), – 2.67 (s, 1 H, NH), – 2.96 (s, 1 H, NH), – 3.29 (s, 1 H, NH); IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2044 (vs), 1967 (vs) (CO), 3156 (w), 3100 (w), 3114 (w) (NH); MS (FAB):  $m/z$  884 ( $M^+$ ), 819 ( $M^+ - \text{CO}$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 360 (4.23), 484 (5.62), 596 (3.00), 638 (3.60), 694 (3.96), 715 (3.94) nm.

**6a**: Das Sapphyrin **1a** (50 mg, 0.08 mmol) wurde in Dichlormethan (15 mL) gelöst, welches 0.5 mL Triethylamin enthielt. Dazu wurde  $[\{\text{RhCl}(\text{CO})_2\}_2]$  (40 mg, 0.1 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Filtration über Celite und anschließende chromatographische Reinigung an Silicagel mit Dichlormethan als Eluent führten zum Dirhodiumkomplex **6a** (67 mg) in 88 % Ausbeute. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 11.34 (s, 2 H, *meso*), 11.06 (s, 2 H, *meso*), 10.20 (s, 2 H,  $\beta$ -pyrrolisch), 4.76 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.65 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.78 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 (s, 6 H, Me), 2.64 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.24 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7.3), 1.37 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7.4), – 3.54 (s, 1 H, NH); IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})$  = 2060, 1996 (CO), 3215 (NH); MS (FAB):  $m/z$  917 ( $M^+$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 372 (4.65), 428 (4.68), 499 (5.32), 593 (3.08), 643 (3.74), 700 (5.74) nm.

Eingegangen am 8. August 1990 [Z 4125]

- [1] a) V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine, III, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6429; b) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 2111.
- [2] J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2810.
- [3] a) D. Cullen, E. M. Jun, T. S. Srivastava, M. Tsutsui, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 584; b) E. B. Fleischer, R. Thorp, D. Venerable, *ibid.* 1969, 475; c) J. P. Collman, C. E. Barnes, P. N. Swepston, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3500; d) B. R. James, D. V. Stynes, *ibid.* 94 (1972) 6225; e) H. Ogoshi, J.-I. Setsune, T. Omura, Z.-I. Yoshida, *ibid.* 97 (1975) 6461; f) R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswantha, *Tetrahedron Lett.* 1976, 289; g) H. Ogoshi, J.-I. Setsune, Z.-I. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 317; h) T. S. Srivastava, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5518; i) M. Tsutsui, C. P. Hsung, *ibid.* 95 (1973) 5777; j) D. Ostfeld, M. Tsutsui, C. P. Hsung, D. C. Conway, *ibid.* 93 (1971) 2548.
- [4] OEP = 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinato-Dianion, sap = 8,12,13,17-tetraethyl-7,18-dimethyl-3,22-dipropylsapphyrinato-Trianion oder 3,8,12,13,17,22-hexaethyl-2,7,18,23-tetramethylsapphyrinato-Trianion.
- [5] Verfolgt man diese Reaktion UV-spektroskopisch, kann ein intermediär auftretender Komplex beobachtet werden, dessen Soret-artige Absorptionsbande bei 462 nm liegt. Dieser Komplex ist unter Ausschluß von Sauerstoff relativ stabil, zerfällt jedoch bei Anwesenheit von Luft, wobei **2** entsteht.
- [6] Die neuen Verbindungen wurden mittels NMR-, IR-, UV/VIS-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Verbindungen **2a** und **4a**, die wesentlich instabiler sind als **2b** und **4b**, wurden nur spektroskopisch nachgewiesen.
- [7] **5b-Cl**:  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{ClIrN}_3\text{O}_2$ ;  $\text{C}_{22}^{\text{H}}\text{-P}_2/\text{a}$ ;  $Z = 4$ , Zellkonstanten  $a = 16.994(6)$ ,  $b = 13.980(4)$ ,  $c = 17.402(5)$  Å,  $\beta = 111.80(2)^\circ$ , gemessen bei 160 K. Datensammlung unter Verwendung von  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, CAD4-Diffraktometer,  $\theta$  bis  $75^\circ$ , 8152 unabhängige Reflexe, davon 5427 mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ , Positionen der H-Atome idealisiert (C, N-H = 0.95 Å). Ver-

feinerung der H-Atome mit isotropem Temperaturfaktor ( $1 \text{ Å}^2$  größer als der des benachbarten Atoms). Das endgültige Modell enthält die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, 460 Parameter  $R(F_o^2) = 0.079$ ; für  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R(F) = 0.047$ .

- [8] **6a**:  $1/2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{O}_4\text{Rh}_2$ ;  $1/2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_{21}^{\text{H}}\text{-P}_2$ ;  $Z = 2$ ,  $a = 10.678(2)$ ,  $b = 11.719(2)$ ,  $c = 18.981(6)$  Å,  $\alpha = 103.77(2)^\circ$ ,  $\beta = 90.19(2)^\circ$ ,  $\gamma = 113.61(2)^\circ$ , gemessen bei 160 K. Datensammlung unter Verwendung von  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, CAD4-Diffraktometer,  $\theta$  bis  $75^\circ$ , 8619 unabhängige Reflexe, davon 6536 mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ , Positionen der H-Atome idealisiert (C, N-H = 0.95 Å). Verfeinerung der H-Atome mit isotropem Temperaturfaktor ( $1 \text{ Å}^2$  größer als der des Nachbaratoms). Das endgültige Modell enthält die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, 511 Parameter  $R(F_o^2) = 0.071$ ; für  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R(F) = 0.045$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien) unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. Takenaka, Y. Sasada, H. Ogoshi, T. Omura, Z.-I. Yoshida, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31 (1975) 1.
- [10] A. M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswanatha, T. J. King, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 2184.
- [11] a) A. M. Abeysekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswanatha, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 36; b) *ibid.* 1977, 1395.
- [12] 10 Äquivalente Cyclohexen konnten mit Wasserstoff (100 kPa, 12 h) in Gegenwart von **6a** zu Cyclohexan umgesetzt werden. Es fand keine Zersetzung oder Veränderung der Sapphyrinverbindung statt. Es wurden Kristalle aus der Fraktion verwendet, die zur Kristallstrukturuntersuchung benutzt wurde.

## Dynamische HPLC, eine Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten, Energiebarrieren und Gleichgewichtskonstanten bei dynamischen molekularen Prozessen\*\*

Von Jaume Veciana\* und Maria I. Crespo

Dynamische NMR-, ESR- und IR-spektroskopische Experimente werden häufig zur Untersuchung dynamischer molekularer Prozesse und zur Bestimmung der zugrundeliegenden Geschwindigkeitskonstanten genutzt<sup>[1]</sup>. Dagegen werden in der Chromatographie kaum dynamische Untersuchungen durchgeführt, obwohl sich bereits ein breites Interesse an solchen Methoden in der Chemie abzeichnet<sup>[2–5]</sup>. Das einfachste dynamische Chromatographieexperiment ist mit zwei trennbaren Verbindungen möglich, die sich innerhalb der Trennzeitskala (innerhalb von Minuten) ineinander umwandeln können. In diesem Fall sollten die Chromatogramme von der Temperatur und der Fließgeschwindigkeit abhängen. Obwohl es mehrere Beispiele für ein solches Verhalten gibt<sup>[3–6]</sup> und eine grundlegende Theorie zur Beschreibung eines dynamischen Chromatographieexperiments bereits bis zu einem gewissen Grad entwickelt wurde<sup>[3, 4, 7]</sup>, fehlt heute immer noch eine allgemeine Methode, um aus Chromatographieexperimenten die kinetischen Parameter dynamischer molekularer Prozesse abzuleiten. Die bislang bekannten Methoden unterliegen aus praktischen Gründen Beschränkungen<sup>[8]</sup>, oder aber sie sind als wenig realistisch einzustufen<sup>[9]</sup>.

Im folgenden beschreiben wir eine auf Simulation beruhende Methode, die es ermöglicht, die Geschwindigkeitskonstanten, Energiebarrieren und Gleichgewichtskonstanten von Umwandlungsprozessen bei hochdruckflüssigkeitschromatographischen Trennungen zu bestimmen. Dieses in Anlehnung an die allgemein bekannte D-NMR-Spek-

[\*] Dr. J. Veciana, Dipl.-Eng. Chem. M. I. Crespo  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, C.S.I.C.  
Jordi Girona, 18–26, E-08034-Barcelona (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der C.I.C y T. (Grant No. MAT 88-0268) gefördert. Wir danken Dr. C. Rovira (C.S.I.C) für ihre Kommentare und Dr. J. Badenas für seine Hilfe am Computer.