

terschiedlichen Reaktivitätsmusters ergibt sich aus der Betrachtung der Elektronegativitäten der beteiligten Elemente. In der Reihe Kohlenstoff, Bor und Silicium nimmt die Elektronegativität kontinuierlich ab. Die Polaritätsverhältnisse in den betrachteten Heteroboranen sind demnach verschieden, und darauf ist der unterschiedliche nucleophile Abbau zurückzuführen. Erwartungsgemäß sind für den nucleophilen Abbau von 1,2-Diphospha-*closo*-dodecaboran(12) $P_2B_{10}H_{10}$ beide Abbauparanten, also sowohl der Verlust eines B-Atoms als auch eines P-Atoms aus dem Ikosaedergerüst, bekannt^[18].

In weiteren Experimenten beschäftigen wir uns mit der Reaktivität des Anions **2**. Im Vordergrund des Interesses stehen hier der Clusteraufbau durch geeignete Hauptgruppenelementverbindungen sowie Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von **2** gegenüber Übergangsmetallkomplexfragmenten.

Experimentelles

2: 306 mg **1** (1.5 mmol) [**1**] in 70 mL Et_2O gelöst werden mit 15 mL 0.1 N NaOH, in der 0.25 g (2.3 mmol) $[NMe_4]Cl$ gelöst sind, versetzt. Sofort fällt $[NMe_4]^-$ **2** als weißer Feststoff an der Phasengrenze aus. Et_2O wird im Vakuum aus dem Zweiphasengemisch entfernt, $[NMe_4]^-$ **2** wird filtriert und zweimal mit je 5 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen erhält man 317 mg (89%) Tetramethylammonium-8,9,10,11-di- μ -hydrodecahydro-7-methyl-7-sila-*nido*-undecaborat(1-) $[Me_4N]^-$ **2** [19]. MS (SIMS in 3,4-Dimethoxybenzylalkohol): m/z (%): 163 (29, M^-); NMR-Spektren bei 25 °C in $[D_6]THF$: 1H -NMR (500 MHz, TMS): δ = 3.22 (s, Me_4N), 1.69 (H5), 1.52 (H8/11), 1.37 (H2/3), 0.95 (H4/6), 0.86 H1/9/10), 0.51 (s, SiMe), -5.67 (breit, μ -H8/9, μ -H10/11), Messung und Zuordnung der B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D- ^{11}B - 1H -NMR-Spektrum; ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz, $Et_2O \cdot BF_3$): δ = -12.3 (d, J = 140 Hz, B5), -14.7 (d, J = 134 Hz, B2/3), -21.9 (d, J = 140 Hz, B8/11), -23.8 (d, J = 140 Hz, B9/10), -25.3 (d, J = 140 Hz, B4/6), -32.5 (d, J = 140 Hz, B1); ^{13}C -NMR (125 MHz, TMS): δ = 55.8 (s, NMe_4), -6.8 (s, SiMe); ^{29}Si -NMR (100 MHz, TMS): δ = -36.4 (s).

Eingegangen am 19. Mai 1995 [Z 8008]

Stichworte: Borverbindungen · Silaborane · Siliciumverbindungen

- [1] a) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 918–920; b) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bukalov, L. A. Leites, H. Bock, B. Solouki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3586–3594.
- [2] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209–223.
- [3] R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1642–1643.
- [4] R. R. Rietz, A. R. Siedle, R. Schaeffer, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2100–2102.
- [5] S. W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2712–2714.
- [6] D. F. Gaines, G. M. Edverson, T. G. Hill, B. R. Adams, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1813–1816.
- [7] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 29–37.
- [8] a) Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden im Fall des $[Ph_3PMe]^-$ Salzes von **2** aus THF/Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. b) Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit ω -9-Scan bei 203 K gesammelt. $[Ph_3PMe]^-$ **2**: farbloses, transparentes Stäbchen $0.6 \times 0.3 \times 0.3$ mm, orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19); $a = 11.385(2)$, $b = 14.794(3)$, $c = 15.446(2)$ Å, $V = 2601.7(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.212$ g cm⁻³, $\mu(Cu_{K\alpha}) = 14.0$ cm⁻¹, $F(000) = 928$; 3088 Reflexe mit $4 < \theta < 70^\circ$, 2688 symmetrieunabhängige mit $I > \sigma(I)$ in Strukturlösung [9] und Verfeinerung [10] für 337 Parameter; $R = 0.045$, $R_w = 0.056$, $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_o)$; an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden mitgeführt, an Bor gebundene isotrop verfeinert. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404032 angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, **1988**.
- [10] B. A. Frenz, ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, **1989**.
- [11] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, C34.
- [12] W. S. Rees, Jr., D. M. Schubert, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5369–5370.
- [13] N. S. Hosmane, P. de Meester, U. Siriwardane, M. S. Islam, S. C. C. Chu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1421–1422.

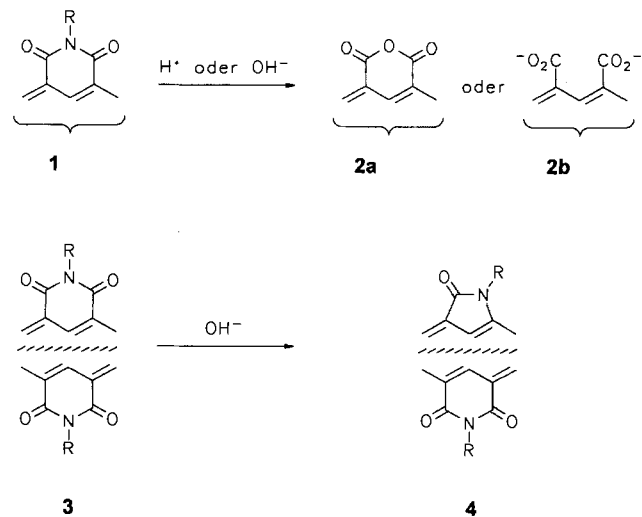
- [14] T. D. Getman, H. Deng, L. Hsu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3612–3616.
- [15] C. R. Whitaker, A. Romerosa, F. Teixidor, J. Rius, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, 51, 188–190.
- [16] M. Müller, U. Englert, P. Paetzold, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [17] R. E. Loffredo, A. D. Norman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, 13, 599–601.
- [18] a) J. L. Little, M. A. Whitesell, R. W. Chapman, J. G. Kester, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3369–3372; b) J. L. Little, J. G. Kester, J. C. Huffman, L. J. Todd, *ibid.* **1989**, 28, 1087–1091.
- [19] Korrekte C,H-Analyse für $[Ph_3PMe]^-$ **2** liegt vor.

Tetracarbonsäurebisimid-Lactam-Ringverengung – ein neuer Typ von Umlagerungen**

Heinz Langhals* und Petra von Unold

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclische aromatisch substituierte 6-Ring-Carbonsäureimide mit der allgemeinen Struktur **1** gelten als chemisch ausgesprochen inert^[1]. So werden für ihre Verseifung (zu **2a** oder **2b**) stark hydrolysierende Reagentien wie heiße konzentrierte Schwefelsäure oder KOH/*tert*-Butylalkohol verwendet, beispielsweise bei Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden^[2, 3] oder den Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden **7**^[1]. Eine unter viel milderen Bedingungen und völlig anders verlaufende Reaktion wird bei der Einwirkung von Alkalimetallhydroxiden in Alkoholen auf Bisimide **3** festgestellt: Hierbei wird ein Imidring unter Verlust eines C_1 -Fragments und unter Bildung des entsprechenden 5-Ring-Lactamimids **4** verengt. Diese Reaktion findet mit den



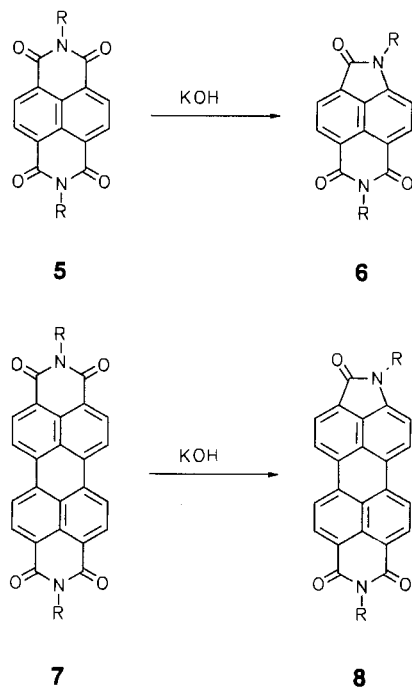
Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimiden **5**^[4] und den analogen Perylen-Bisimiden **7**^[5] statt und wird im folgenden beschrieben.

Bei der Reaktion von **5** oder **7** mit KOH in *tert*-Butylalkohol werden die Lactamimide nur als Nebenprodukte erhalten. Die Ringverengung wird in Ethanol und besonders in Methanol zur

[*] Prof. Dr. H. Langhals, Dipl.-Chem. P. von Unold
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-483
E-mail: ui26101@sunmail.lrz-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

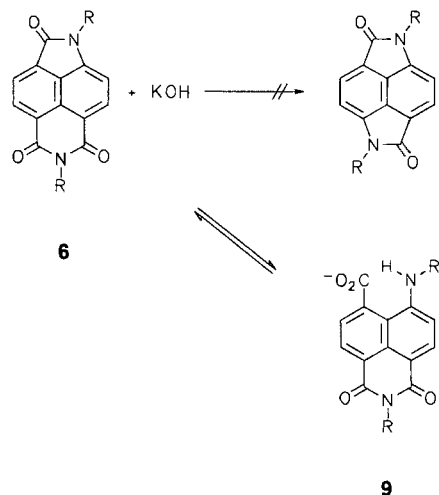
Hauptreaktion. Ein Zusatz von Dimethylsulfoxid (DMSO) führt zu weiteren Ausbeutesteigerungen und zur Verkürzung der Reaktionszeiten, so daß nun die Lactamimide **6** und **8**, von denen nur wenige Derivate bekannt sind^[3-7], in hohen Ausbeuten erhalten werden (Verseifungsprodukte entstehen höchstens in Spuren; Schema 1)^[8].



Schema 1. Umsetzung der Bisimide **5** und **7** mit KOH; a, R = 2,5-Di-*tert*-butylphenyl; b, R = 4-*tert*-Butylphenyl; c, R = 2-*tert*-Butylphenyl; d, R = 5-*tert*-Butyl-2-methylphenyl; e, R = 2,2-Dimethylheptyl; f, R = (1-Propylcyclohexyl)methyl.

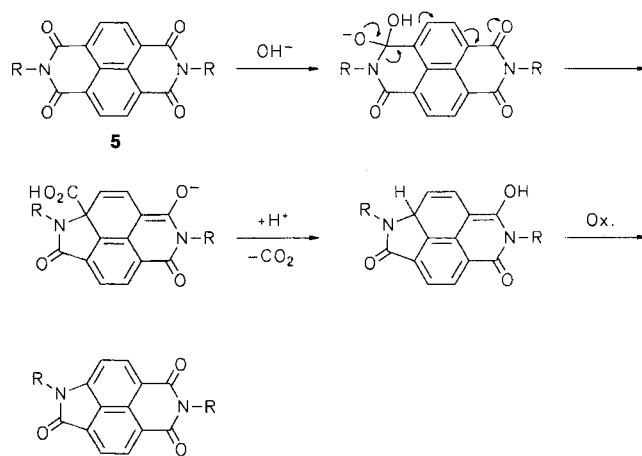
Interessanterweise läuft die Ringverengung für R = Aryl leicht und für R = Alkyl viel schwieriger ab. Bei gemischt aromatisch und aliphatisch substituierten Bisimiden wird der Ring mit dem aromatischen Substituenten bevorzugt verengt. Bei **5** und **7** läßt sich nur ein Imidring in das Lactam umwandeln, der zweite Ring reagiert auch unter verschärften Reaktionsbedingungen nicht. Die zweite Imideinheit ist offensichtlich für die Reaktion essentiell. Hiermit ist im Einklang, daß Monoimide **1** keine Imid-Lactam-Ringverengung eingehen.

Werden die Lactamimide **6** und **8** (oder auch die Bisimide **5** bzw. **7**) mit großen Mengen an Alkalimetallhydroxid in Alkohol



behandelt, wird reversibel OH⁻ angelagert, und es entstehen die orangeroten Salze **9**^[12] bzw. analoge blaue Salze, bei denen der Lactamring verseift ist.

Auf der Basis dieser experimentellen Befunde läßt sich ein Mechanismus für die Umlagerung aufstellen (Schema 2): Die Reaktion wird durch den Angriff von OH⁻ an eine der Imid-Carbonylgruppen eingeleitet. Durch die anschließende Ringver-



Schema 2. Mechanismus der Ringverengung von **5**.

engung wird das Lactam gebildet, das dann decarboxyliert^[9, 10]. Bei diesem Schritt könnte die benachbarte Carbonylgruppe, möglicherweise nach Angriff eines weiteren OH⁻-Ions, als intramolekulare Base das Proton der Carbonsäuregruppe übernehmen. Dies läßt sich derzeit anhand der experimentellen Ergebnisse allerdings weder belegen noch ausschließen. Das Decarboxylierungsprodukt ist eine dihydroaromatische Verbindung, die zum aromatischen Lactamimid oxidiert wird. Wahrscheinlich reicht zur Oxidation Luftsauerstoff aus; das zugesetzte DMSO könnte allerdings ebenfalls beteiligt sein.

Die postulierten dihydroaromatischen Zwischenstufen sind schwer zu fassen. Wird die Ringverengung von **6c** (R = 2-*tert*-Butylphenyl) unter Schutzgas (Ar) durchgeführt, kann intermediär sehr kurzzeitig eine violette Verfärbung des Reaktionsgemisches beobachtet werden, die nur bei völligem Ausschluß von Luft beständig ist^[11] und sonst sofort nach blaßgelb umschlägt. Mit Luftsauerstoff findet in der alkalischen Lösung eine vollständige Oxidation statt, und es läßt sich nach wäßrig-saurer Aufarbeitung (z. B. mit 2–6 N HCl) das protonierte Amino-Carboxylat **9c** (R = 2-*tert*-Butylphenyl) isolieren^[12]. Wird eine Lösung von **5c** in Ethanol mit konzentrierter HCl behandelt oder mit Eisessig gekocht, so erhält man neben 50 % der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung das Lactam **6c** in 31 % Ausbeute; anders als bei der Reaktion unter permanenter Einwirkung von Luftsauerstoff läßt sich zusätzlich das durch Verseifung eines Imid-Rings gebildete Produkt, *N*-(2-*tert*-Butylphenyl)naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäure-1,8-anhydrid-4,5-imid, in 7 % Ausbeute isolieren. Wird die Lösung des Produktgemisches ausgehend von **5a** mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt^[4], so verliert der Phenylrest am Lactam-Stickstoffatom seine *tert*-Butylgruppe in Position 2.

Auf der Basis der experimentellen Befunde ist klar, daß die baseninduzierte Ringverengung von Bisimiden ein neuer Typ von Umlagerung ist. Der einleitende Schritt der Reaktion hat Ähnlichkeit mit der Benzilsäureumlagerung, zu der er vinylog ist. Erste weitergehende Versuche ergaben, daß die Reaktion auch mit anderen Bisimiden gelingt, und es ist somit anzunehmen, daß das Reaktionsprinzip verallgemeinert werden kann.

Die Naphthalin-Lactamimide **6** absorbieren im sichtbaren Bereich des Lichts. Die Absorptionsbanden sind im Vergleich zu denen der blaßgelben bis farblosen Naphthalin-Bisimide **5** erheblich bathochrom verschoben. Bei **6** tritt in fester Phase und in Lösung eine starke Fluoreszenz auf (Fluoreszenzquantenausbeuten > 80 %), die hier erstmals beschrieben wird. Ein charakteristisches UV/Vis-Absorptions- und -Fluoreszenzspektrum von **6** ist in Abbildung 1 gezeigt; für weitere spektroskopische

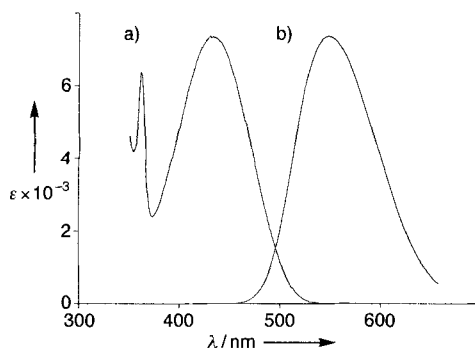


Abb. 1. Absorptions- (a) und Fluoreszenzspektrum (b) von **6a** (R = 2,5-Di-*tert*-butylphenyl) in CHCl₃.

Daten siehe Tabelle 1. Die Lichtechtheit der Lactamimide **6** ist erheblich (mindestens 30 % der Lichtechtheit der entsprechenden Derivate von **7**)^[14], so daß sie als eine neue Klasse von Fluoreszenzfarbstoffen betrachtet werden können. Auffällig ist ihr großer Stokes-Shift (112 nm bei **6a**), der die Substanzen z. B. für Farbstoff-Laser und andere Fluoreszenz-Anwendungen interessant macht.

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und UV/Vis-Absorptions- (A) und Fluoreszenzmaxima (F) der Lactame **6**[8].

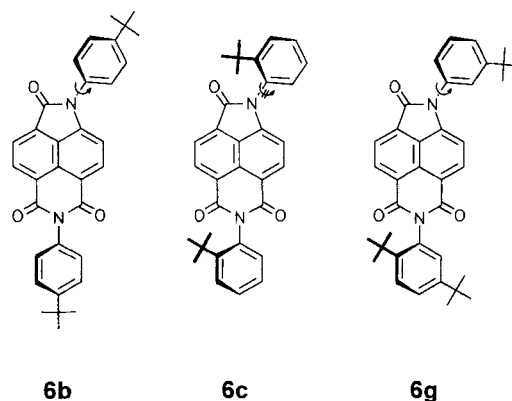
Lactam	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	λ_{max} [nm] (ϵ) (CHCl ₃)
6a	68 [a] 47 [b]	275	A: 432.5 (7370), 361.9 (6380); F: 545.8
6b	47 [b]	301	A: 446.5 (5480), 361.9 (7420), 343.4 (8500), 273 (22 700)
6c	79 [a] 67 [b]	247	A: 431.8 (7000), 361.7 (6330), 343.9 (5240), 314.2 (5780), 265.2 (21 700); F: 544.5
6d	89 [a] 68 [b]	211	A: 432.2 (7350), 361.1 (6790), 343.4 (5720), 310.2 (6550), 264.7 (22 800); F: 559.3
6e	18 [a] 8 [b]	94	A: 439.0 (6210), 361.8 (5170), 343.4 (5480), 328.0 (6380), 311.7 (6790), 267.8 (21 320); F: 540.8
6f	10 [b]	187–191	A: 435.7, 361.9, 342.4, 316.7 sh, 268.4; F: 541.5
6g	74 [a]	163	A: 439 (6230), 361.9 (7780)

[a] KOH/MeOH/DMSO, 90 °C, 3 h. [b] KOH/EtOH, 90–100 °C, 8–18 h.

Bei den Naphthalin- und Perylentetracarbonsäurebisimiden **5** bzw. **7** sind an den Stickstoffatomen im HOMO, LUMO, HOMO–1 und LUMO + 1 Knoten^[13] oder zumindest ausgesprochen kleine Atomkoeffizienten. Dies hat zwei wichtige Konsequenzen: Erstens werden die UV/Vis-Spektren nur wenig von den Substituenten an diesen Atomen beeinflusst, und zweitens führen bewegliche Substituenten an diesen Atomen nicht zu einer Fluoreszenzlöschung^[13, 14] nach dem Loose-Bolt-Mechanismus^[15, 16]. Bei den Lactamimiden ist allerdings die Symme-

trie der Moleküle so weit gestört, daß größere Atomkoeffizienten^[17] resultieren. Der Loose-Bolt-Mechanismus läßt sich daher gut an der Substanzklasse **6** studieren.

Bei den Lactamimiden **6** mit aliphatischen Substituenten, z. B. **6e** und **6f**, werden ausnahmslos hohe Fluoreszenzquantenausbeuten festgestellt – bei diesen Substituenten tritt also keine elektronische Kopplung der flexiblen Molekülteile mit dem π -System des Chromophors auf. Befinden sich dagegen an den Stickstoffatomen in **6** Phenylreste, dann koppeln deren π -Systeme mit dem des Chromophors. Nach einer Rotation um die N-C_{Ph}-Einfachbindung kann nun eine Fluoreszenzlöschung nach dem Loose-Bolt-Mechanismus auftreten. Dies gilt z. B. für den Farbstoff **6b**, bei dem keine Fluoreszenz festgestellt wird (die *tert*-Butylgruppe in 4-Position des Phenylrests dient zur Erhöhung der Löslichkeit^[18]). Befindet sich die *tert*-Butylgruppe in der 2-Position des Phenylrests (**6c**), dann schränkt sie die



freie Rotation um die genannte Einfachbindung vollständig ein, und es tritt Fluoreszenz mit hohen Quantenausbeuten auf. Das gleiche gilt für den Farbstoff **6a**, der außer der 5-*tert*-Butylgruppe ebenfalls eine 2-*tert*-Butylgruppe trägt, die die freie Rotation verhindert, und daher stark fluoresziert. Für die Einschränkung der freien Rotation ist bereits eine Methylgruppe in 2-Position hinreichend: So fluoresziert auch der Farbstoff **6d** sehr stark. Interessanterweise tritt auch beim Farbstoff **6g**, bei dem nur die N-C_{Ph}-Einfachbindung der Lactameinheit frei drehbar und die der Imideinheit blockiert ist, eine vollständige Fluoreszenzlöschung auf; eine freie Rotation in der Lactameinheit reicht demnach für eine Fluoreszenzlöschung aus.

Auf der Basis von **6** sollten nach diesen Ergebnissen Fluoreszenzfarbstoffe mit aromatischen Substituenten R oder Substituenten mit anderen π -Systemen entwickelt werden können, wobei die freie Drehbarkeit um die N-C_{Ph}-Bindung zu blockieren ist. Ist die Fluoreszenz allerdings unerwünscht, so muß die freie Drehbarkeit gewährleistet sein.

Experimentelles

6a: 590 mg (0.90 mmol) **5a**, 1.4 g 85proz. KOH-Lösung, 6 mL DMSO und 8 mL MeOH 3 h werden unter Rückfluß erhitzt (100 °C). Das Reaktionsgemisch wird anschließend heiß in 200 mL dest. Wasser eingerührt und die Lösung mit Wasser auf 300 mL verdünnt, mit 100 mL konz. HCl versetzt und 16 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der dabei gebildete Niederschlag wird in 100 mL Ethanol gelöst, die Lösung mit 15 mL konz. HCl versetzt und bis zum Farbumschlag von hellrot nach orangegelb zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen mit 300 mL Wasser fällt ein Niederschlag aus, der mit Chloroform an Kieselgel chromatographiert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert wird: 380 mg (62 %) **6a**. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 cm⁻¹ m, 2926 s, 1733 m, 1714 s, 1683 s, 1661 s, 1503 m, 1467 m, 1426 m, 1364 m, 1340 m, 1245 m, 1169 m, 765 m; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.71 (d, J = 7.3 Hz, 1 H, Naph.), 8.44 (2d, J = 7.6 Hz, 1 H, Naph.), 8.32 (d, J = 7.3 Hz, 1 H, Naph.), 6.76 (d, J = 7.6 Hz, 1 H, Naph.), 7.61 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, Ph), 7.56 (2d,

$J = 8.5$ 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 Absorptionbande 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].

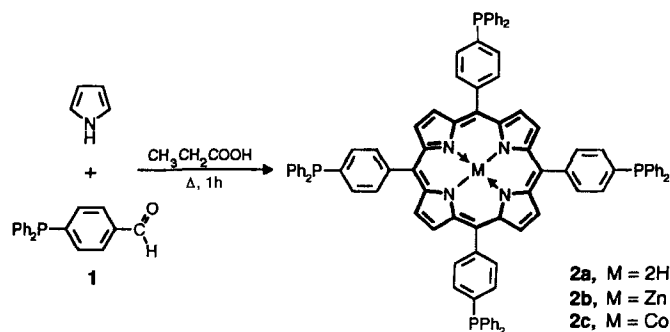
meso-Tetrakis[4-(diphenylphosphino)phenyl]-porphyrin und ein wasserlöslicher Octakis-(phosphoniumsalz)-Porphyrindoppeldecker mit Käfigstruktur

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. Doppelstrangspaltungen 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, [(P(OEP))⁺X[–]] bzw. [(P(OEP)(OH))₂]⁺ClO₄[–]^[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 °C, schwarzrote, glänzende Nadeln). Die charakteristische Soret-Bande bei 423 nm (Benzol, $\epsilon = 490\,000$) wird in der diprotonierten Spezies von **2a** (Lösung von **2a** in Benzol/ HCl) um 18 nm bathochrom verschoben ($\epsilon = 412\,000$). 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