

Neben- und Hauptkomponente nur mit einer Genauigkeit von ± 0.45 bzw. ± 0.40 nm bestimmt werden konnten. Die Ähnlichkeit der beiden Konformationen ist in Einklang mit den Parallelen in den NMR-Kopplungsmustern und dem Befund, daß sich die Signallagen entsprechender Protonen der beiden Isomere in den NMR-Spektren um nicht mehr als 0.5 ppm unterscheiden. Allerdings sind die absoluten Konfigurationen an den Benzylester-substituierten Kohlenstoffatomen nicht eindeutig bestimmt, da Randbedingungen zum Teil aufgrund von Signalüberlappungen nicht festgelegt werden konnten. Angesichts des geringen Energieunterschieds zwischen den Konformeren, der eine große sterische Freiheit der Estergruppen in *beiden* Isomeren widerspiegelt, und des Fehlens von Kreuzpeaks mit den Methylenprotonen der Benzylestergruppen überrascht diese Unsicherheit nicht. Dennoch paßt die Unterschußkomponente (Abb. 2) etwas besser zur Struktur 13.

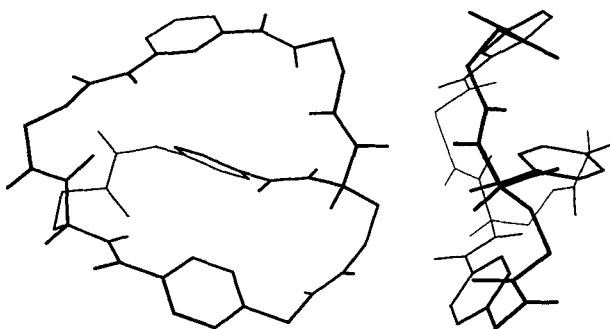


Abb. 2. Ansicht der Lösungskonformation des Unterschuß-Atropisomers (Aufsicht und Seitenansicht). Die Wasserstoffatome (mit Ausnahme der NH- und der beiden Brückenkopf-Protonen) und die Benzylestersubstituenten sind weggelassen. Alle Protonen (mit Ausnahme der an die Kette mit der Amidopyridineinheit gebundenen) wurden stereochemisch zugeordnet. Die Distanzgeometrierechnungen basierten auf 68 oberen und 60 unteren Grenzwerten für die Abstandseinschränkungen, von denen keiner um mehr als 0.5 Å überschritten wurde. Diese Konformation entspricht vermutlich der von 13 (siehe Text).

Aus den ermittelten Lösungskonformationen geht eindeutig hervor, daß die isolierten Isomere tatsächlich die beiden Atropisomere 12 und 13 des (L-Glu, L-Asp, L-Asp, D-Glu)-Makrobicyclus sind. Während in der Lösungskonformation des *out-out*-Makrobicyclus 5^[6b] die Amidopyridineinheit in das Innere des Moleküls gerichtet und zwischen den aromatischen Gruppen der beiden anderen Ketten plaziert ist, befindet sie sich in den Lösungskonformationen der *in-out*-Makrobicyclen 12 und 13 an der Peripherie des Moleküls, so daß nun einer der beiden Phenylengriffe zwischen der Amidopyridineinheit und dem anderen Phenylring angeordnet ist. Diese Konformationen legen für die Isomerisierung einen Mechanismus nahe, bei dem die verbrückende Kette mit dem zwischen der Amidopyridineinheit und einem Phenylring angeordneten Phenylengriff durch den aus den beiden anderen Ketten gebildeten Ring hindurchschwingt. Die gemessene Aktivierungsenergie für die Umwandlung (95 kJ mol^{-1}) ist für einen Übergangszustand mit nicht-planaren Peptidbindungen entsprechend hoch. CPK-Modelle veranschaulichen, daß die Umwandlung tatsächliche beachtliche Drehungen um die Amidbindungen erfordert sollte, und daß der alternative Mechanismus eines Durchschwingens der Diamidopyridin-Kette sterisch ungünstiger ist.

Wir konnten erstmals zwei sich ineinander umwandelnde Atropisomere eines *in-out*-Bicyclus mit tetraedrisch umgebenen Kohlenstoffatomen in den Brückenkopfpositionen isolieren und

die Konformationen dieser Isomere in Lösung bestimmen. Für die Umwandlung, eine homöomorphe Isomerisierung, wurde ein plausibler Mechanismus aufgezeigt.

Eingegangen am 26. Juni 1995 [Z 8132]

Stichworte: Atropisomerie · Isomerisierungen · Makrocyclen

- [1] Für eine Diskussion der weithin akzeptierten, aber nicht vollkommen eindeutigen *in-in/out-out*-Nomenklatur siehe Lit. [4, 5b].
- [2] a) C. H. Parks, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2431; b) *ibid.* **1972**, *94*, 7184.
- [3] Siehe beispielsweise: a) J. D. Winkler, E. A. Gretler, P. G. Willard, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1973, zit. Lit.; b) R. S. Macomber, D. E. Rardon, T. J. Emge, *ibid.* **1992**, *57*, 433, zit. Lit.; c) M. Saunders, N. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1791, zit. Lit.
- [4] Bicyclen mit Stickstoff-Brückenkopfatomen können ebenfalls als *in-in*-, *out-out*- oder *in-out*-Isomere vorliegen und sind ausführlich untersucht worden: R. W. Alder, E. Heilbronner, E. Honegger, A. B. McEwen, R. E. Moss, E. Olefirowicz, P. A. Petillo, R. B. Sessions, G. R. Weisman, J. M. White, Z.-Z. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6580, zit. Lit. Allerdings können die Isomere sich einfach durch Inversion an den Stickstoffatomen ineinander umwandeln, was keine homöomorphe Isomerisierung ist.
- [5] a) B. J. Gregory, A. H. Haines, P. Karntiang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 918; b) A. H. Haines, P. Karntiang, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 2577.
- [6] a) G. J. Pernia, J. D. Kilburn, M. Rowley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 305; b) R. S. Wareham, J. D. Kilburn, N. H. Rees, D. L. Turner, A. R. Leach, D. S. Holmes, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3047; c) C. P. Waymark, J. D. Kilburn, I. Gillies, *ibid.* **1995**, *36*, 3051.
- [7] Starke Ähnlichkeiten in den $1\text{D}^1\text{H-NMR}$ - und ROESY-Spektren von 5 einerseits und von 10 sowie 11 andererseits deuten darauf hin, daß 10 und 11 ebenfalls *out-out*-Isomere sind, deren Pyridineinheit wie bei 5 in das Innere des Moleküls gerichtet ist. Wir konnten keine Verbindungen isolieren, die möglicherweise *in-in*-Konformation aufweisen.
- [8] Zur Aminosäureanalyse wurden 12 oder 13 vollständig hydrolysiert und die gebildeten Aminosäuren in die entsprechenden *N*-Pentafluorpropionylmethylester überführt. Eine Trennung der *D*- und *L*-Isomere gelang an einer Chirasil-L-Val-Kapillarsäule.
- [9] P. Güntert, W. Braun, K. Wüthrich, *J. Mol. Biol.* **1991**, *217*, 517.
- [10] D. L. Turner, *J. Magn. Reson.* **1994**, *A107*, 239.

Ein kationisches 1,3-Diphospha-2,4-dipallada(II)-tricyclo[1.1.1]pentan-Derivat: das erste strukturell charakterisierte pyramidale μ_2 -Phosphiniden **

Yves Canac, Antoine Baceiredo, Heinz Gornitzka, Dietmar Stalke und Guy Bertrand*

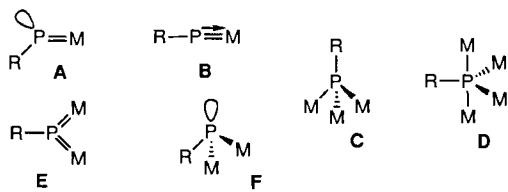
Professor Herbert Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphinidene können auf sechs Arten koordiniert sein (Schema 1, A–F)^[1]. Kürzlich wurden einige Beispiele stabiler η^1 (gewinkelter)^[1a–c, 2] und η^1 (linearer)-Phosphiniden-Komplexe^[3] (Typ A bzw. B) synthetisiert. μ_3 - und μ_4 -verbrückende Phosphinidene (Typ C bzw. D) wurden in vielfältiger Weise als Bausteine in Übergangsmetallclustern eingesetzt^[1e–f]. Zweiker-

[*] Dr. G. Bertrand, Y. Canac, Dr. A. Baceiredo
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. +61 55 30 03
E-mail: gbertran@lcctoul.lcc-toulouse.fr

Dr. H. Gornitzka, Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – Nach den IUPAC-Regeln ist RP⁺ als Phosphanyl⁺ zu bezeichnen. In Einklang mit gängigen Konventionen wird in diesem Beitrag der Begriff Phosphiniden verwendet.



Schema 1.

nige Phosphinidenkomplexe des Typs E, in denen eine RP-Einheit mit den beiden freien Elektronenpaaren zwei Übergangsmetallzentren durch Donorbindungen verbrückt, sind bekannt^[1d–f]. Das Drei-Zentren-vier-Elektronen-System E ist trigonal-planar, da am Phosphoratom keine freien Elektronenpaare mehr verfügbar sind, die eine Pyramidalisierung bewirken würden. Phosphinidenkomplexe des Typs F sind als Phosphane mit metallorganischen Einheiten als Substituenten aufzufassen, aber überraschenderweise gibt es nur ein einziges Beispiel eines pyramidalen μ_2 -Phosphinidens dieses Typs, das zudem nur IR-spektroskopisch charakterisiert wurde^[4]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur der Titelverbindung, die zwei nichtplanare μ_2 -Phosphinideneinheiten enthält.

Tetrakis(triphenylphosphan)palladium reagiert bei -40°C ^[5] mit einem Äquivalent des Diphosphacyclopropenium-Ions 1^[6] unter Bildung des 1-Pallada(II)-2 σ^4 ,4 σ^2 -diphosphacyclobutens 2. Überraschenderweise wurde ein neuer Komplex 3a erhalten, wenn 2 in Gegenwart eines halben Äquivalents des dreigliedrigen Heterocyclus 1 ca. 12 h in Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt wurde (Schema 2). Weitere Produkte konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. 3a-BF₄⁻ wurde nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 25% als gelbes Pulver (Schmp. 175–176 °C) isoliert^[7]. Wie aus Schema 2 ersichtlich, kann 3a ebenfalls direkt durch Umsetzung von 1 mit 0.75 Äquivalenten des Palladium(0)-Komplexes erhalten werden. Die geringe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln deutete stark auf eine ionische Natur von 3a-BF₄⁻ hin, was durch ein scharfes Singulett von BF₄⁻ bei $\delta = 0$ im ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigt wurde. ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Unter-

suchungen ergaben, daß nur eine Diisopropylaminogruppe, die nicht direkt an ein Phosphoratom gebunden war, und vier Triphenylphosphanliganden im Molekül vorlagen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erschienen bei $\delta = +17.7$ (t) und 66.0 (q; $J(\text{P}, \text{P}) = 16.8$ Hz) die Signale von zwei und vier magnetisch äquivalenten Phosphoratomen.

Da anhand der spektroskopischen Ergebnisse und der Stöchiometrie der Reaktion nicht auf eine Struktur geschlossen werden konnte und für eine Röntgenstrukturanalyse von 3a keine geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, führten wir mit einer Vielzahl von Phosphanen Substitutionsreaktionen durch (Schema 2). Mit Trimethylphosphan, Diphenylmethylphosphan und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan wurden unter Bildung von 3b–d alle vier Triphenylphosphanliganden von 3a ausgetauscht, mit Tricyclohexylphosphan dagegen nur zwei, was zu 3e führte^[7]. Nach den spektroskopischen Befunden ist das Grundgerüst der Komplexe 3a–e identisch; im Falle von 3e konnte das an zwei Phosphoratome gebundene Kohlenstoffatom ^{13}C -NMR-spektroskopisch mit Experimenten unter ^{31}P -Kopplung und -Entkopplung nachgewiesen werden (234.1, t, $J(\text{P}, \text{C}) = 89.6$ Hz). Die genaue Struktur von 3e (Schmp. des BF₄⁻-Salzes 178–180 °C) wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt^[8] (Abb. 1). Mit 1.325(10) Å liegt die C1-N1-

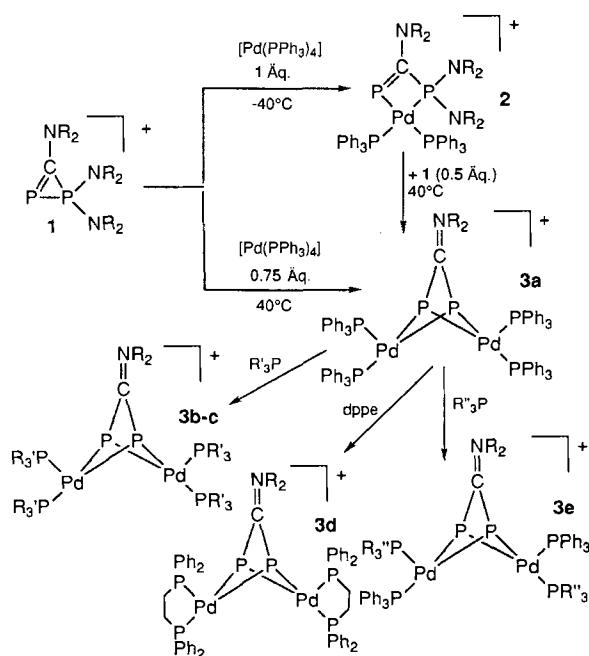
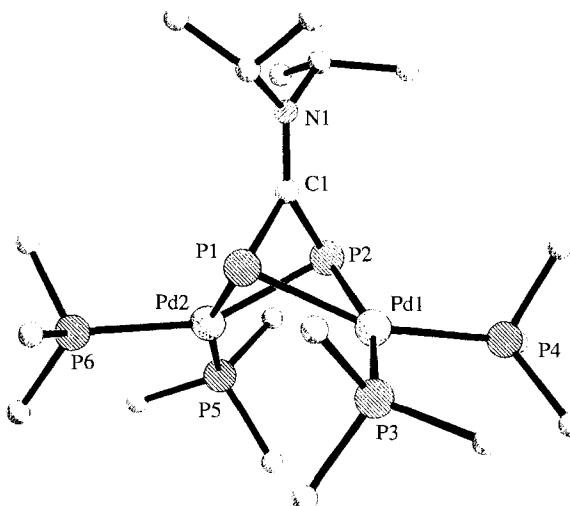
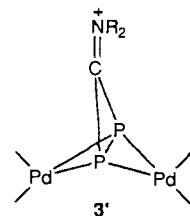
Schema 2. R = iPr₂N, Gegenion BF₄⁻. R₃P = Me₃P (3b), Ph₂MeP (3c); R₃P = (c-Hex)₃P. dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan.

Abb. 1. Struktur von 3e im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die α -C-Atome der Cyclohexylgruppen an P3 und P5, sowie die *ipso*-C-Atome der Phenylgruppen an P4 und P6 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Pd1-P1 2.358 (2), Pd1-P2 2.365 (2), Pd1-P3 2.394 (2), Pd1-P4 2.369 (2), Pd2-P1 2.336 (2), Pd2-P2 2.366 (2), Pd2-P5 2.392 (2), Pd2-P6 2.379 (2), P1-C1 1.794 (8), P2-C1 1.803 (4), C1-N1 1.325 (10); P1-Pd1-P2 69.17 (8), P1-Pd1-P3 90.88 (8), P3-Pd1-P4 106.77 (8), P2-Pd1-P4 93.44 (8), P1-Pd2-P2 69.48 (8), P1-Pd2-P6 91.74 (8), P5-Pd2-P6 106.68 (8), P2-Pd2-P5 94.28 (8), P1-C1-P2 96.4 (4), C1-P1-Pd1 81.6 (3), C1-P1-Pd2 84.4 (3), Pd2-P1-Pd1 88.01 (8), C1-P2-Pd1 81.3 (3), C1-P2-Pd2 83.3 (3), Pd2-P2-Pd1 87.11 (8).

Bindungslänge in dem für C-N-Doppelbindungen typischen Bereich, was bedeutet, daß die positive Ladung mehr oder weniger an dem Stickstoffatom lokalisiert ist. Die Palladiumzentren sind leicht verzerrt quadratisch-planar umgeben und können als Pd^{II} betrachtet werden. Bei erster Betrachtung kann diese Verbindung entweder als [1.1.1]Propellan 3'^[9] – die Phosphoratome befinden sich in den Brückenkopfpositionen und haben invertierte tetraedrische Umgebungen –, oder alternativ als Tricyclo[1.1.1]pentan (Asteran) 3 ohne P-P-Bindung angesehen



werden. Verglichen mit 1,3-Diphospha-2,4-disila-5-platinabicyclo[1.1.1]pentan (3.063 \AA)^[10] und ähnlichen P_2B_3 -, P_2B_2Si - und P_2B_2Ge -Derivaten (2.86 – 3.07 \AA)^[11], ist der P1-P2-Abstand ($2.681(3) \text{ \AA}$) erheblich kürzer als die dort beobachteten, jedoch länger als der für normale P-P-Einfachbindungen (2.20 – 2.35 \AA)^[12]. Die P1-Pd-P2- und P1-C1-P2-Bindungswinkel ($69.17(8)$, $69.48(8)$ und $96.4(4)^\circ$) ähneln denen in Vierring **2** (70.23 und 96.2°), wobei letzterer wesentlich größer ist als im Dreiring **1** (73.9°). Komplex **3** hat somit eine Asteranstruktur mit zwei stark pyramidalisierten Brückenkopfphosphoratomen (Winkelsummen = 254.0 und 251.7°).

Die Stöchiometrie der Reaktion, die Spaltung der Diisopropylaminogruppen sowie der Mechanismus für die Bildung von **3a** sind zwar noch unklar, doch ist dieser Komplextyp in vielerlei Hinsicht einzigartig: Er hat zwei pyramidalisierte μ_2 -Phosphinideneinheiten, er enthält Metalle der Gruppe 10, er kann als 2,4-Dimetallatricyclo[1.1.1]pentan und als Asteran mit einem trigonalen Kohlenstoffatom betrachtet werden.

Eingegangen am 24. Juli 1995 [Z 8247]

Stichworte: Asterane · Palladiumverbindungen · Phosphorverbindungen · Polycyclen

- [1] Übersichtsartikel: a) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 275–286; b) A. H. Cowley, A. R. Barron, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 81–87; c) F. Mathey in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 33; d) G. Huttner in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 48; e) G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406–413; f) G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 765–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743–760.
- [2] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282–1283.
- [3] a) A. H. Cowley, B. Pellerin, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734–6735; b) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756–759; c) P. P. Power, *ibid.* **1993**, *105*, 893–894 bzw. **1993**, *32*, 850–851.
- [4] J. C. Burt, G. Schmid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1385–1387.
- [5] Y. Canac, M. Soleilhavoup, L. Ricard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Organometallics* **1995**, *14*, 3614–3616.
- [6] F. Castan, A. Baceiredo, J. Fischer, A. De Cian, G. Commenges, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8160–8161.
- [7] **3a**-BF₄: Zu einer Lösung von **1**-BF₄ (0.46 g, 1 mmol) in 5 mL Dichlormethan gab man bei -50°C Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (0.86 g, 0.75 mmol) und rührte 18 h bei 40°C . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und mehrmaligen Waschens des Rückstands mit Toluol und Diethylether wurde **3a**-BF₄ als gelbes Pulver isoliert (Ausbeute: 25%); Schmp. 175–176°C; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = +17.7 (t, ²J(P,P) = 16.8 Hz, Ph₃P), +66.0 (q, ²J(P,P) = 16.8 Hz, Pd-P-C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 12 H, CH₃), 4.07 (sept., ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2 H, CH), 7.00–7.28 (m, 60 H, H_{arom}); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.1 (s, CH₃), 52.7 (s, CH), 127.8 (s, C_{arom}), 129.5 (s, C_{arom}), 132.7 (m, C_{arom}), 133.5 (s, C_{arom}), das Signal von PCP wurde nicht beobachtet; MS (FAB/NPOE, CH₂Cl₂): 1174 ($M^+ - \text{Ph}_3\text{P}$). **3b**–e als BF₄⁻-Salze: Zu einer Lösung von **3a**-BF₄ in Dichlormethan gab man bei Raumtemperatur 4 Äquiv. des entsprechenden Phosphans [(Trimethylphosphan) (**3b**), (Diphenylinethylphosphan) (**3c**), (Tricyclohexylphosphan) (**3e**)] oder 2 Äquiv. 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (**3d**). Nach 30 min Röhren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Zur Abtrennung des überschüssigen Phosphans wurde der Rückstand mehrmals mit Toluol und Diethylether gewaschen. Die Komplexe **3b**–e wurden als BF₄⁻-Salze nahezu quantitativ erhalten. **3b**-BF₄: rotes Öl; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -28.0 (t, ²J(P,P) = 20.3 Hz, Me₃P), +65.8 (m, Pd-P-C). **3c**-BF₄: rotes Öl; ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -1.7 (t, ²J(P,P) = 18.1 Hz, Ph₂PM₂), +73.0 (q, ²J(P,P) = 18.1 Hz, Pd-P-C). **3d**-BF₄: rotes Öl; ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 31.5 (t, ²J(P,P) = 14.7 Hz, Ph₂PC₂H₅), +75.9 (m, Pd-P-C). **3e**-BF₄: orange Kristalle; Schmp. 178–180°C; ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = +14.2 (m, (c-Hex)₂P), +21.4 (m, Ph₃P), +65.1 (m, Pd-P-C).
- [8] Kristalldaten von **3e**-BF₄: C₁₀₇H₁₆₂BF₄NO₂P₆Pd₂, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer Lösung von THF/Diethylether erhalten. M_r = 2064.85, triklin, Raumgruppe *P1*, a = 1445.2(3), b = 1655.9(3), c = 2354.1(5) pm, α = 97.51(3), β = 104.52(3), γ = 95.77(3)°; V = 5.355(2) nm³; Z = 2; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.281 Mg m⁻³, $F(000)$ = 2190, λ = 71.073 pm, T = 153 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.485 mm⁻¹, Diffraktometer Stoe-Siemens-

AED. Die Intensitätsdaten des $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm großen, in einem Öltropfen^[13] schockgekühlten Kristalls, wurden nach der $2\theta/\omega$ -Abtastung im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ gesammelt. Von 14777 gemessenen Reflexen waren 14002 unabhängig, und nach empirischer Absorptionskorrektur wurden 13994 Reflexe zur Verfeinerung von 1431 Parametern benutzt, Restelektronendichte: 0.539 und $-0.548 \text{ e \AA}^{-3}$, $R_1(F > 2\sigma(F))$ = 0.069 und wR_2 = 0.169 (alle Reflexe) mit $R_1 = \Sigma \|F_o\| - |F_c\| / \Sigma |F_o\|$ und $wR_2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2))^{0.5}$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-92)^[14] gelöst und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL-93)^[15] verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Riding-Modells verfeinert. Die nichtkoordinierenden fehlgeordneten THF-Moleküle wurden unter Anwendung von Abstands- und Auslenkungsparameter-Restraints verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] a) K. B. Wigberg, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 379–386; b) K. B. Wigberg, S. T. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2194–2216; c) N. V. Riggs, U. Zoller, M. T. Nguyen, L. Radom, *ibid.* **1992**, *114*, 4354–4356; d) L. R. Sita, I. Kinoshita, *ibid.* **1990**, *112*, 8839–8843; e) H. Yoshida, Y. Takahara, T. Erata, W. Ando, *ibid.* **1992**, *114*, 1098–1100.
- [10] a) M. Driess, A. D. Fanta, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087–1089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038–1040; b) A. D. Fanta, M. Driess, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7806–7808.
- [11] R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343–379.
- [12] a) A. H. Cowley, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 617–634; b) J. R. Durig, L. A. Carreira, J. D. Odum, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2688–2693; c) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), CRC, Boca Raton, FL, **1992**, S. 9–1.
- [13] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.

Wasserlösliche dendritische Eisenporphyrine: synthetische Modelle für globuläre Häm-Proteine **

Peter J. Dandliker, François Diederich*, Jean-Paul Gisselbrecht, Alain Louati und Maurice Gross*

Mit ihren einzigartigen strukturellen Eigenschaften sowie der Aussicht auf mögliche Anwendungen erwecken dendritische Polymere derzeit großes Interesse. Durch gezielte Auswahl der zum Aufbau der Generationen benötigten Bausteine und der Verästelungsmethode lassen sich Form, Dimension, Dichte, Polarität, Flexibilität und Löslichkeit dendritischer Verbindungen nach Wunsch beeinflussen und kontrollieren^[1]. Von besonderem Interesse sind Dendrimere mit funktionellen Komponenten an der Oberfläche^[2], in den Verästelungen^[3] und im Initiatorkern^[4]. In diesen Verbindungen wird die spezielle dendritische Topologie dazu verwendet, das physikalische und chemische Verhalten der funktionellen Komponenten gezielt zu verändern, um so neue Materialien mit interessanten Eigenschaften zu schaffen^[5].

[*] Prof. F. Diederich, Dr. P. J. Dandliker
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. + 41/632 1109
Diederich@org.chem.ethz.ch

Prof. M. Gross, Dr. J.-P. Gisselbrecht, Dr. A. Louati
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
U.R.A. au C.N.R.S. n° 405
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur
1 et 4 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Forschungskommission der ETH Zürich und dem U.S. Office of Naval Research unterstützt.