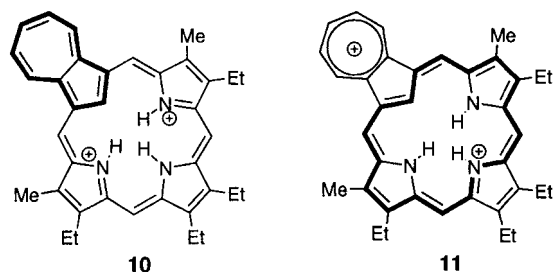


Abb. 1. Das elektronische Absorptionsspektrum von Azuliporphyrin **6**: gestrichelte Linie: in 1proz. Triethylamin/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; durchgezogene Linie: in 0.5proz. CF<sub>3</sub>COOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Dikation).

phyrinen ähnelt, typisch ist, nicht vorhanden war. Auch die FAB-Massenspektren (FAB = Fast Atom Bombardment) sind in Einklang mit der angegebenen Struktur.

Die Zugabe einer Spur Trifluoressigsäure führte zur Entstehung des entsprechenden Dikations **10**, dessen weitaus ausgeprägter diatropischer Charakter aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abzulesen war. Offensichtlich ist die Porphyrinoid-Tropylium-Struktur in **10** stark begünstigt. Das wird insbesondere an den



um  $\Delta\delta \approx 1.4$  zu tiefem Feld verschobenen Signalen der *meso*-Protonen und dem bei hohen Feldstärken absorbierenden Methin-Proton ( $\delta = -2.56$ ) deutlich. Im UV-Vis-Spektrum des Dikations treten zwei starke Soret-Banden bei 364 und 460 nm und mehrere Q-Banden zwischen 580 und 800 nm auf (Abb. 1, durchgezogene Linie). Dieses für Porphyrine charakteristische UV-Vis-Spektrum bestätigt den dominierenden Einfluß der Grenzstruktur **11**. Im Dikation trägt die gesteigerte Aromatizität des porphyrinoiden Rings zur Delokalisierung der positiven Ladung bei. Im Gegensatz dazu ist beim Neutramolekül wegen der resultierenden Ladungstrennung von einer Destabilisierung dipolarer Grenzstrukturen auszugehen.

Die guten Ausbeuten bei den Synthesen der Porphyrinoide **1–3**<sup>[1,3,4]</sup> und **6** zeigen, daß das angewendete Verfahren deutliche Vorteile gegenüber anderen Synthesestrategien hat. Ferner wird mit Azuliporphyrin das Konzept der Aromatizität porphyrinoider Verbindungen auf eine noch breitere Basis gestellt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß **6** einzigartige chemische Eigenschaften aufweist; unter den Bedingungen der Synthese der Carbaporphyrine **4a–c** (HBr/Essigsäure in THF/Dichlormethan) lagert Azuliporphyrin jedoch nicht um. Der von Berlin et al.<sup>[5]</sup> beobachtete abweichende Reaktionsverlauf muß seinen Ursprung also in einem früheren Stadium der Kondensation haben.

## Experimentelles

Azuliporphyrin **6**: 100 mg der Tripyrrandicarbonsäure **9** [9] wurden unter Stickstoff 10 min mit 1 mL Trifluoressigsäure gerührt. Anschließend wurden 19 mL Dichlormethan und sofort danach 40.6 mg 1,3-Azulendialdehyd zugegeben und die Mischung weitere 16 h unter Stickstoff gerührt. Nach Neutralisation durch tropfenweise Zugabe von Triethylamin wurden 51 mg DDQ zugesetzt und die Lösung nochmals 1 h gerührt. Die Mischung wurde dann mit 200 mL Wasser gewaschen und an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aktivität 3) mit 5proz. Methanol-Chloroform chromatographiert. Die tiefgrüne Fraktion wurde gesammelt, das Lösemittel abgedampft und der Feststoff aus Chloroform/Hexan umkristallisiert, 32 mg (28 %) des Porphyrinanalogs wurden in Form dunkelblauer Kristalle erhalten. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **6**: Schmp. > 300 °C; UV/Vis (1 % Et<sub>3</sub>N/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 354 (4.78), 396 (4.69), 444 (4.70), 472 (4.81), 622 (4.16), 658 nm (4.16); UV/Vis (0.5 % CF<sub>3</sub>COOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 364 (4.95), 460 (5.08), 592 (3.85), 638 (4.46), 678 (4.17), 734 (3.82) nm; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>5</sub>]Pyridin):  $\delta$  = 1.59 (s, 1 H; H<sub>21</sub>), 1.64 (2 überlappende t, 12 H; 4CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.11 (s, 6 H; 2 Porphyrin-CH<sub>3</sub>), 3.51 (2 überlappende q, 8 H; 4CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.8–7.9 (m, 3 H; H<sup>2,2',3,3'</sup>), 8.64 (s, 2 H; H<sub>10,15</sub>), 9.55 (s, 2 H; H<sub>5,20</sub>), 9.73 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2 H; H<sup>2',3'</sup>), <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CF<sub>3</sub>COOH/CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.56 (s, 1 H; H<sub>21</sub>), 1.65 (t, 6 H), 1.73 (t, 6 H; 4CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.44 (s, 6 H; 2 Porphyrin-CH<sub>3</sub>), 3.77–3.87 (2 überlappende q, 8 H; 4CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.44 (t, 1 H; H<sup>2,3</sup>), 8.56 (t, 2 H; H<sup>2,2',3,3'</sup>), 9.42 (s, 2 H; H<sub>10,15</sub>), 9.95 (d,  $J$  = 9.9 Hz, 2 H; H<sup>2',3'</sup>), 10.32 (s, 2 H; H<sub>5,20</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CF<sub>3</sub>COOH/CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.52, 16.06, 16.94, 19.60, 95.20, 110.25, 124.95, 128.13, 140.33, 141.97, 142.06, 142.19, 142.39, 144.49, 144.76, 146.18, 147.50, 154.11; HR-MS (FAB): ber. für C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub> + H:  $m/z$  512.3066; gef. 512.3072; Elementaranalyse für C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O: ber. C 81.62, H 7.42, N 7.93; gef. C 81.23, H 7.36, N 7.86.

Eingegangen am 9. Oktober 1996 [Z 9640]

**Stichworte:** Aromatizität · Porphyrinoide · Azulene · Pyrrole

- [1] T. D. Lash, S. T. Chaney, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8825.
- [2] A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 739–754; E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 406.
- [3] T. D. Lash, S. T. Chaney, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 944.
- [4] T. D. Lash, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2533.
- [5] K. Berlin, C. Steinbeck, E. Breitmaier, *Synthesis* **1996**, 336.
- [6] T. D. Lash, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1197.
- [7] K. Hafner, C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 625, 108.
- [8] P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 246–248.
- [9] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4394; T. D. Lash, *J. Porph. Phthal.* **1997**, im Druck.

## Carbaporphyrine\*\*

Timothy D. Lash\* und Michael J. Hayes

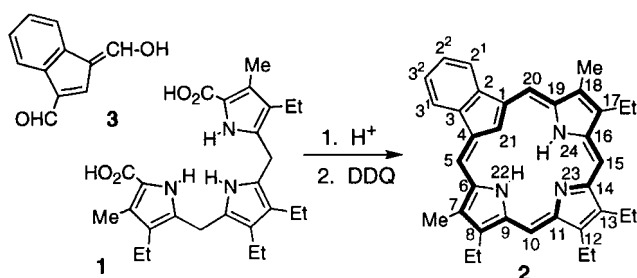
Obwohl der „3+1“-Aufbau zur Synthese porphyrinoider Systeme<sup>[2]</sup> bis vor zwei Jahren<sup>[3]</sup> nur selten Anwendung fand, wurde diese Methode unlängst zur Synthese neuer aromatischer Verbindungen genutzt, die Elemente von Porphyrinen und überbrückten Annulenen in sich vereinen.<sup>[1,4–8]</sup> So konnte gezeigt werden, daß Tripyrrane wie **1** (siehe Schema 1) mit einer Reihe von Dialdehyden kondensiert und zu neuartigen Makrocyclen umgesetzt werden können, von denen viele Delokalisierungsmöglichkeiten für 18  $\pi$ -Elektronen haben und die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum starke diamagnetische Ringströme aufweisen. Kürz-

[\*] Prof. Dr. T. D. Lash, M. J. Hayes  
Department of Chemistry  
Illinois State University  
Normal, IL 61790-4160 (USA)  
Telefax: Int. + 309/438-5538  
E-mail: tdlash@rs6000.cmp.ilstu.edu

[\*\*] Conjugated Macrocycles Related to the Porphyrins, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, und von der National Science Foundation (Grant No. CHE-9500630) gefördert. – 8. Mitteilung: [1].

lich berichteten wir von der Herstellung neuer aromatischer Porphyrinoide, bei denen eine Pyrroleinheit durch einen Benzol-,<sup>[4]</sup> Pyridin-,<sup>[5]</sup> Cycloheptatrien-<sup>[6,7]</sup> oder Azulenring<sup>[11]</sup> ausgetauscht ist. Hier beschreiben wir nun die direkte Synthese von **2**, einer porphyrinoiden Verbindung mit Indenyleinheit, die strukturell zu der neuentdeckten Familie der Carbaporphyrine<sup>[8]</sup> gehört. Ferner kommentieren wir einige Schwachpunkte früherer Arbeiten über derartige Systeme.<sup>[7,8]</sup>

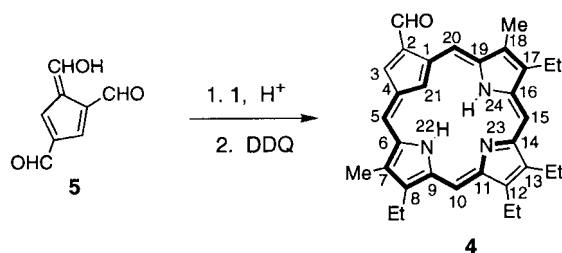
Carbaporphyrine, d.h. Porphyrinanaloga, bei denen eine oder mehrere Pyrroleinheiten des Porphyrins durch Cyclopentadienyleinheiten ersetzt sind, waren viele Jahre lang lediglich Gegenstand theoretischer Studien.<sup>[9]</sup> Erst in jüngster Zeit wurden Beispiele für diese ungewöhnlich überbrückten Annulene beschrieben.<sup>[7,8,10]</sup> So isolierten Berlin et al. nach säurekatalysierter Kondensation von 1,3-Azulendicarboxaldehyd mit dem Tripyrran **1** in geringer Ausbeute Benzocaraporphyrine wie **2**.<sup>[7]</sup> Bei dieser Reaktion muß an irgendeiner Stelle eine Ringkontraktion im Spiel sein, deren Mechanismus man allerdings nicht versteht. Unsere Überlegung war es nun, daß das Carbaporphyrin **2** effizienter durch Umsetzung von Inden-1,3-dicarboxaldehyd **3** mit dem Tripyrran **1** zugänglich sein könnte. Der Dialdehyd **3** kann leicht in einem dreistufigen Verfahren<sup>[11]</sup> aus kommerziell erhältlichem Inden hergestellt werden und liegt in Form des in Schema 1 gezeigten Enolautomers vor. Tatsächlich



Schema 1. Synthese von Benzocaraporphyrin **2**.

lieferte die „3+1“-Kondensation von **3** mit dem Tripyrran **1** in Dichlormethan (5% Trifluoressigsäure, TFA) in das gewünschte Carbaporphyrin **2** in einer Ausbeute von 43% (nach Neutralisation mit Triethylamin und Dehydrierung mit einem Äquivalent 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ)). Die Aufarbeitung war unproblematisch, und das Produkt kristallisierte aus Chloroform/Methanol in Form flockiger, tief kupferbronzefarbener Nadeln. Der hier beschriebene Weg eröffnet somit einen bequemen Zugang zu reinem Carbaporphyrin **2** und erleichtert so auch die detaillierte Untersuchung der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser äußerst interessanten neuen Klasse porphyrinoider Verbindungen.

Kurz vor Fertigstellung der vorliegenden Arbeit publizierte Berlin eine Synthese des Formylcarbaporphyrins **4** ausgehend vom Hydroxyfulvendicarbaldehyd **5**<sup>[12]</sup> (Schema 2),<sup>[8]</sup> jedoch



Schema 2. Synthese von Formylcarbaporphyrin **4**.

war die beschriebene Ausbeute wiederum sehr gering (7.6%). Der Autor postulierte, daß die Carbaporphyrine **2**, **4** und eine verwandte methylosubstituierte Verbindung in Lösung als ein Gemisch von Konformeren oder Tautomeren vorlägen, die auf der NMR-Zeitskala auch bei erhöhten Temperaturen nicht ineinander übergingen. Diese Aussagen standen im Widerspruch zu unseren eigenen Ergebnissen für Verbindung **2** und verwandten Makrocyclen (z.B. Oxybenzoporphyrin).<sup>[3,13]</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren unserer Proben von **2** in Deuteriochloroform bei Raumtemperatur waren nämlich in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Das Signal der inneren C-H-Gruppe erschien bei hohem Feld (bei ca.  $\delta \approx -7$ ), die Brücken-Methinprotonen ergaben zwei 2H-Singulets bei  $\delta = 10$ . Die chemischen Verschiebungen erwiesen sich als geringfügig konzentrationsabhängig (die Signale der *meso*-Protonen und die der inneren C-H-Einheiten waren bei höheren Konzentrationen hochfeldverschoben), was möglicherweise auf eine unterschiedlich starke Aggregation in Lösung zurückgeführt werden kann. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale entsprachen vollkommen einer symmetrischen Struktur, und selbst bei 500 MHz waren keine zusätzlichen Signale zu erkennen (Abb. 1 A). Auch das <sup>13</sup>C-NMR-

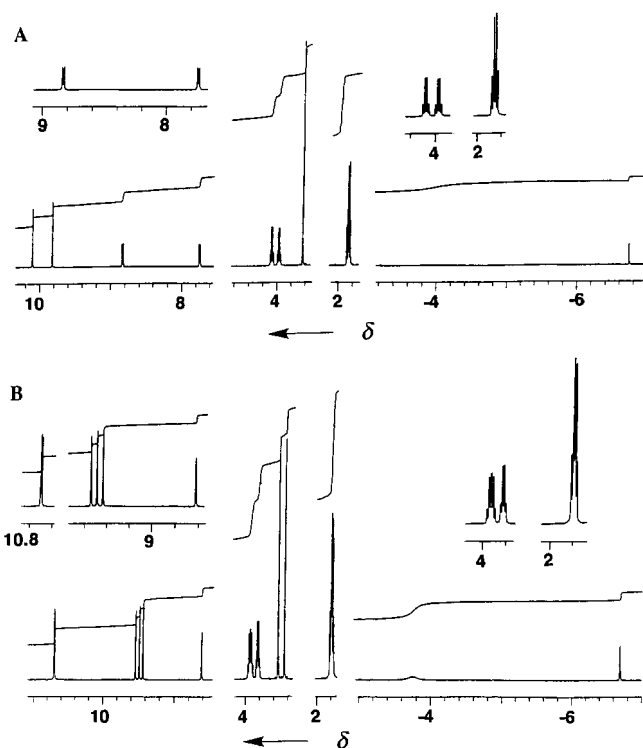
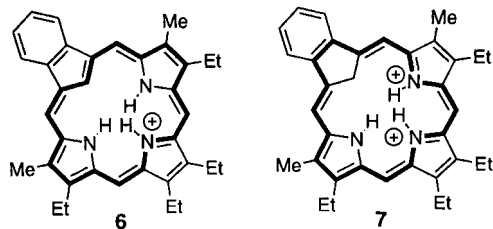


Abb. 1. A) 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Benzocaraporphyrin **2** in Deuteriochloroform. B) 500 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Formylcarbaporphyrin **4** in Deuteriochloroform. Ein Vergleich dieser Daten mit Abb. 1 in Lit. [8] zeigt deutliche Unterschiede.

Spektrum bestätigte, daß die Struktur eine Symmetrieebene hat. Im 70eV-EI-Massenspektrum erschien das erwartete Molekülion bei  $m/z$  499 mit nur geringfügiger Fragmentierung, obwohl ein stabiles (17% relative Intensität), doppelt geladenes Ion ( $M^{2+}$ ) beobachtet wurde. Das UV/Vis-Spektrum des Carbaporphyrins **2** ähnelte dem von Porphyrinen und zeigte eine ausgeprägte Soret-Bande nahe 420 nm. Die von Berlin und Breitmaier für die freie Base beschriebenen UV/Vis-Absorptionsmaxima<sup>[7]</sup> stimmten mit unseren Werten gut überein, wobei die von diesen Autoren ermittelten molekularen Extinktionskoeffizienten jedoch mehr als 50% unterhalb der unserer Proben lagen.

Bereits die Zugabe nur einer Spur Trifluoressigsäure führte zu signifikanten Änderungen im UV/Vis-Spektrum von **2**, was sich möglicherweise durch die Entstehung des Monokations **6** erklären läßt. Bei höherer Säurekonzentration (> 30% TFA) bildete sich eine neue Spezies mit einer intensiven Soret-Bande bei 426 nm. Hier könnte eine C-Protonierung des Monokations **6** zur Bildung von Dikationen, z.B. **7** geführt haben. Die interne (Um-)Protonierung von **7** würde es dem System ermöglichen, den aromatischen Charakter aufrechtzuerhalten, während es den Verlauf der 18- $\pi$ -Delokalisierung ändert. Im resultierenden Dikation könnte dann die sterische Überladung im Inneren des Makrocyclus geringer sein. Bei mittleren Säurestärken scheinen dabei unterschiedliche Ionen erzeugt zu werden.



In Anbetracht der kontroversen Befunde stellten wir auch das Carba porphyrin **4** nach unseren Reaktionsbedingungen her (Schema 2). In diesem Fall erhielten auch wir nur mäßige Ausbeuten (7.7%), da diese Reaktion wohl zweifellos durch die Anwesenheit der dritten Aldehydgruppe gestört wird. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten des von uns isolierten Produktes zeigten jedoch wiederum ausschließlich die erwarteten Resonanzsignale; die von Berlin et al. beobachteten zusätzlichen Signale waren auch im 500 MHz-NMR-Spektrum nicht zu erkennen (Abb. 1 B). Das UV/Vis-Spektrum<sup>[14]</sup> der freien Base zeigte sehr viel intensivere Absorptionsbanden als zuvor beschrieben (die Soret-Bande bei 434 nm hatte einen molekularen Extinktionskoeffizienten von 87600 gegenüber dem von Berlin<sup>[8]</sup> ermittelten Wert von < 40000), was wiederum völlig in Einklang mit unseren Erwartungen für ein Porphyrin dieses Typs stand. Unsere Proben lagen als tief purpurrote Mikronadeln vor und nicht, wie von Berlin beschrieben,<sup>[8]</sup> als dunkel-grünbrauner Feststoff.

Unsere Ergebnisse belegen, daß bei den Carba porphyrinen **2** und **4** keine ungewöhnlichen Konformationsänderungen oder Tautomerisierungen auftreten. Die von Berlin et al.<sup>[7, 8]</sup> beschriebenen ungewöhnlichen spektroskopischen Daten sind höchstwahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, die bei deren Untersuchungen unter ungünstigeren Reaktionsbedingungen entstanden waren.<sup>[15, 16]</sup>

### Experimentelles

**Benzo[h]-21-carba porphyrin 2:** Die Tripyrrencarbonsäure **1** [17] (100 mg) wurde mit Trifluoressigsäure (1 mL) unter Stickstoff 10 min gerührt. Man gab Dichlormethan (19 mL) und unmittelbar danach Inden-1,3-dicarbaldehyd **3** (38 mg) hinzu und rührte unter Stickstoff weitere 2 h. Die Reaktionsmischung wurde durch tropfenweise Zugabe von Triethylamin neutralisiert, mit DDQ (50 mg) versetzt und die entstandene Lösung eine weitere Stunde gerührt. Die Mischung wurde mit Wasser gewaschen und an neutralem Aluminiumoxid (Aktivität 3) mit Dichlormethan chromatographiert. Eine dunkelbraune Fraktion wurde gesammelt und erneut (an einer Kieselgel-Säule) chromatographiert. Mit Dichlormethan eluierte das Produkt als breite braune Bande. Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol lieferte das Carba porphyrin **2** (47 mg; 43%) als flockige, kupfer-bronzefarbene Kristalle. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **2**: Schmp. 270 °C, Zers. UV/Vis (1%  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 306 (4.32), 376 (4.62), 424 (5.21), 510 (4.25), 544 (4.17), 602 (3.70), 662 (3.25) nm; UV/Vis (50% TFA/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 348 (4.60), 426 (5.15), 462 (4.47), 614 (3.85), 670 (4.31) nm;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -6.74 (1 H, s, 21-H), -4.0 (2 H, v br, 2  $\times$  NH), 1.85 (6 H, t), 1.87 (6 H, t) (4  $\times$   $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.64 (6 H, s) (2  $\times$  Porphyrin- $\text{CH}_3$ ), 3.97 (4 H, q), 4.07 (4 H, q) (4  $\times$   $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.74 (2 H, m, 22,32-H), 8.83 (2 H, m, 21,31-H), 9.82 (2 H, s,

10,15-H), 10.10 (2 H, s, 5,20-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.44, 17.40, 18.58, 19.65, 20.05, 95.50, 98.76, 109.68, 120.65, 126.64, 132.50, 133.90, 135.59, 137.83, 141.65, 144.49, 152.87; HR-MS (EI): ber. für  $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{N}_3$ :  $m/z$  499.29795; gef. 499.29875; Elementaranalyse für  $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{N}_3 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}$ : ber. C 83.38, H 7.49, N 8.33; gef. C 83.31, H 7.29, N 8.19

Eingegangen am 9. Oktober 1996 [Z 9649]

**Stichworte:** Aromatizität • Porphyrinoide • Pyrrole

- [1] T. D. Lash, S. T. Chaney, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1011.
- [2] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3681.
- [3] T. D. Lash, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1197.
- [4] T. D. Lash, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2533.
- [5] T. D. Lash, S. T. Chaney, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 944.
- [6] T. D. Lash, S. T. Chaney, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8825.
- [7] K. Berlin, C. Steinbeck, E. Breitmaier, *Synthesis* **1996**, 336.
- [8] K. Berlin, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1820.
- [9] Zum Beispiel E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 406.
- [10] In Lit. [7] wird jedes aromatische Porphyrin mit einer oder mehreren C-H-Gruppen auf einer inneren Position als Carba porphyrin betrachtet; einschließlich Tropioporphyrin [6, 7] und Oxybenzoporphyrin [4]. Wir empfehlen, daß die Definition für Carba porphyrine auf Systeme mit fünfgliedrigen Kohlenstoffringen begrenzt werden sollte.
- [11] Z. Arnold, *Collection Czech. Chem. Commun.* **1965**, 30, 2783.
- [12] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 661, 52.
- [13] Auch die kürzlich gemachte Beobachtung, daß die N-H-Tautomerisierung eines heptasubstituierten „N-confused“ Porphyrins, das als 2-Aza-21-carba porphyrin betrachtet werden kann, bei Raumtemperatur auf der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala schnell verläuft, läßt diese Behauptung unwahrscheinlich erscheinen. Siehe: B. Y. Liu, C. Brückner, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **1996**, 2141.
- [14] Ausgewählte spektroskopische Daten von **4**: Schmp. > 300 °C. UV/Vis (1proz.  $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 316 (4.42), 364 (4.65), 434 (4.94), 524 (4.05), 564 (4.14), 644 (3.48), 706 (3.46); HR-MS (EI): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}$ :  $m/z$  477.27801; gef. 477.27799.
- [15] Unter sauren Bedingungen können Fragmentierungs-Rekombinations-Prozesse zur Bildung von Isomeren führen: A. H. Jackson, W. Lertwanawattana, R. K. Pandey, K. R. N. Rao, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 374.
- [16] Kommerziell erhältliches Deuterochloroform ist häufig mit Spuren an Säure verunreinigt. Dies kann zu Spektren führen, die denen von protonierten Carba porphyrinen ähneln. Wir verhindern dies, indem wir das NMR-Lösungsmittel an einer kurzen Säule mit basischem Aluminiumoxid reinigen.
- [17] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4394; T. D. Lash, *J. Porph. Phthal.* **1997**, im Druck.

## Mit $\beta$ -Cyclodextrin-modifizierten Diphosphanen als Liganden zu supramolekularen Rhodiumkatalysatoren

Manfred T. Reetz\* und Siegfried R. Waldvogel

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Zusammenspiel von molekularer Erkennung,<sup>[1]</sup> Phasentransfer-<sup>[2]</sup> und Übergangsmetallkatalyse<sup>[3]</sup> an ein und demselben Katalysator könnte zu einer interessanten Form der supramolekularen Katalyse<sup>[1, 4, 5]</sup> führen, z. B. bei Hydrierungen und C-C-Verknüpfungen. Ist die katalytisch aktive Wirtverbindung zur effizienten molekularen Erkennung befähigt, so sollte ein merkliches Maß an Substratselektivität resultieren, die bei einer herkömmlichen Übergangsmetallkatalyse nicht auftritt.<sup>[6]</sup> Darüber hinaus könnte ein solcher Katalysator bei einem Zweiphasensystem als Vermittler oder Carrier für den Transport von Edukt und Produkt zwischen den Phasen fungieren und somit

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. S. R. Waldvogel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/3062985