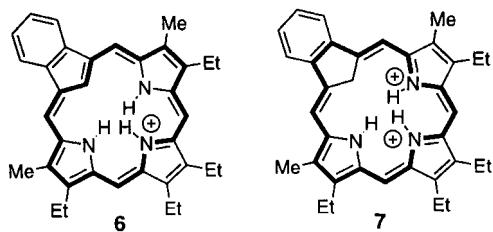


Bereits die Zugabe nur einer Spur Trifluoressigsäure führte zu signifikanten Änderungen im UV/Vis-Spektrum von **2**, was sich möglicherweise durch die Entstehung des Monokations **6** erklären lässt. Bei höherer Säurekonzentration (> 30% TFA) bildete sich eine neue Spezies mit einer intensiven Soret-Bande 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 Carbaporphyrin **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. 1B). 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 87 600 gegenüber dem von Berlin<sup>[8]</sup> ermittelten Wert von < 40 000), 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 Carbaporphyrinen **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

**Benz[b]-21-carbaporphyrin 2:** Die Tripyrandicarbonsäure **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 gerüttelt. 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 Dichlormethanol eluierte das Produkt als breite braune Bande. Umkristallisierte aus Chloroform/Methanol lieferte das Carbaporphyrin **2** (47 mg; 43%) als flockige, kupfer-bronzefarbene Kristalle. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **2**: Schmp. 270°C, Zers. UV/Vis (1% Et<sub>3</sub>N-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 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/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 348 (4.60), 426 (5.15), 462 (4.47), 614 (3.85), 670 (4.31) nm;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.74 (1 H, s, 21-H), -4.0 (2 H, v br, 2 × NH), 1.85 (6 H, t), 1.87 (6 H, t) (4 × CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.64 (6 H, s) (2 × Porphyrin-CH<sub>3</sub>), 3.97 (4 H, q), 4.07 (4 H, q) (4 × CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 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, CDCl<sub>3</sub>): δ = 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 C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>: m/z 499.29795; gef. 499.29875; Elementaranalyse für C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub> · 0.25H<sub>2</sub>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. Breitmäier, *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. Schmidkler, *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 Carbaporphyrin betrachtet; einschließlich Tropiporphyrin [6, 7] und Oxybenzoporphyrin [4]. Wir empfehlen, daß die Definition für Carbaporphyrine 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-carbaporphyrin 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. Et<sub>3</sub>N/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 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 C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>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. Lertwanawatana, R. K. Pandey, K. R. N. Rao, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 374.
- [16] Kommerziell erhältliches Deuteriochloroform ist häufig mit Spuren an Säure verunreinigt. Dies kann zu Spektren führen, die denen von protonierten Carbaporphyrinen 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

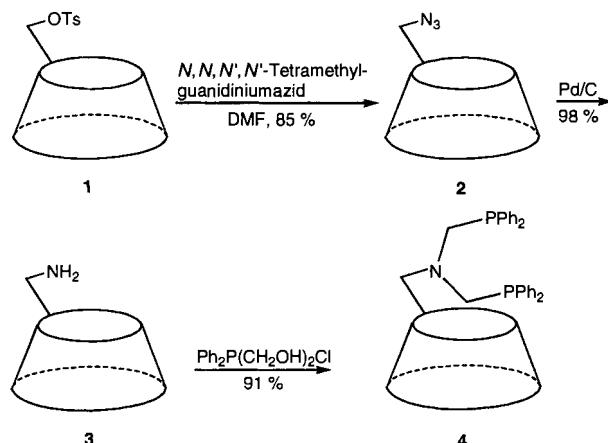
Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

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

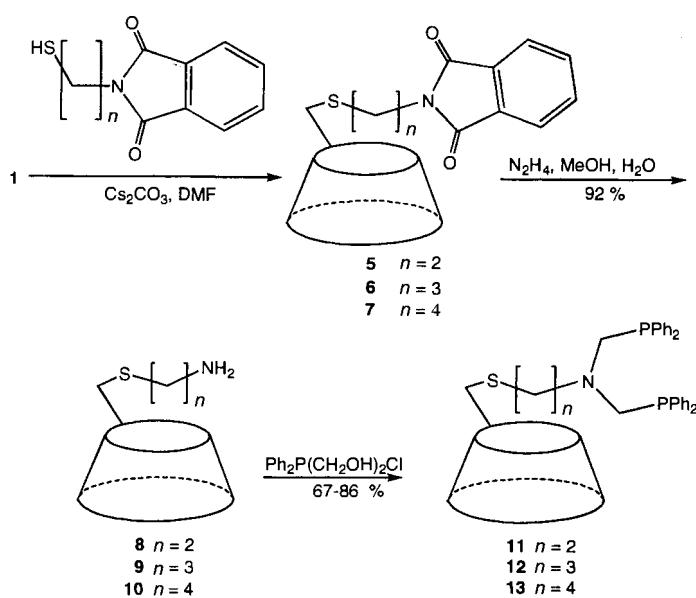
die Katalyseaktivität steigern. Wir berichten hier über Rhodiumkomplexe aus  $\beta$ -Cyclodextrin( $\beta$ -CD)-modifizierten Diphosphanen, die als supramolekulare Katalysatoren bei der Hydrierung von Olefinen zu ungewöhnlich hohen Substratselektivitäten führen und bei der Hydroformylierung von Olefinen im Zweiphasensystem besonders aktiv und selektiv sind.

Aus Mono( $O$ -6-tosyl)-6-desoxy- $\beta$ -cyclodextrin **1**,<sup>[7]</sup> das durch Tosylierung von  $\beta$ -CD in Wasser in 100-Gramm-Mengen zugänglich ist,<sup>[8]</sup> wurde das Amin **3** hergestellt, das durch Phosphanomethylierung mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Cl}$ <sup>[9]</sup> zum Diphosphan **4** umgesetzt werden konnte (Schema 1).

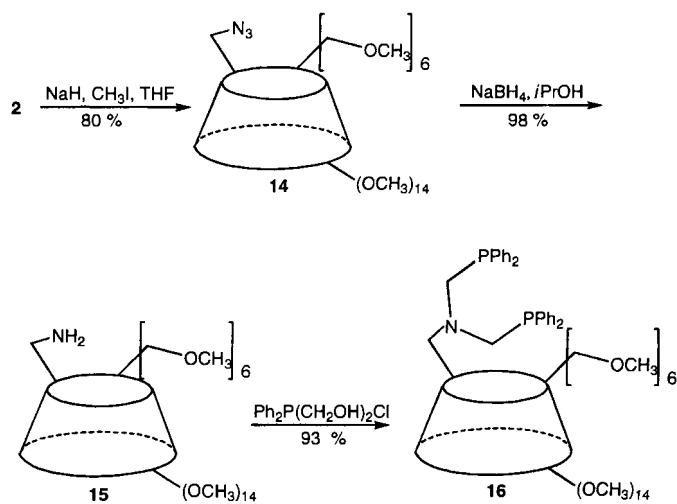


Schema 1. Synthese des Diphosphans **4** aus tosyliertem  $\beta$ -CD.

Problemlos war auch die Synthese der  $\beta$ -CD-modifizierten Diphosphane **11–13** (Schema 2) und **16** (Schema 3).<sup>[8]</sup> Die Rhodiumkomplexe der Liganden sowie des  $\beta$ -CD-freien Grundkörpers  $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ <sup>[10]</sup> wurden durch Umsetzung mit Bis(1,5-cyclooctadien)rhodium-tetrafluoroborat  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  hergestellt und spektroskopisch charakterisiert. Sie weisen einen hohen Reinheitsgrad auf. So tritt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$ -Komplexes nur ein Signal bei  $\delta = +7.14$  (d,  $J(\text{PRh}) = 143$  Hz) auf.

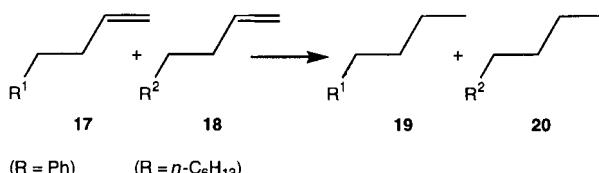


Schema 2. Synthese der  $\beta$ -CD-modifizierten Diphosphane **11–13**.



Schema 3. Synthese des  $\beta$ -CD-modifizierten Diphosphans **16**.

Um zu prüfen, ob die  $\beta$ -CD-modifizierten Rhodiumkatalysatoren zur supramolekularen Katalyse befähigt sind, wurde die Hydrierung von den an der Doppelbindung ähnlich substituierten Alkenen **17** und **18** durch Konkurrenzversuche studiert (Schema 4). Dabei wurden 1/1-Gemische der beiden Olefine in



Schema 4. Hydrierung der Alkene **17** und **18** als Konkurrenzversuch.

einem Lösungsmittel bei Raumtemperatur in Gegenwart der Katalysatoren bis zu einem Umsatz von 10% hydriert. Das gaschromatographisch ermittelte Verhältnis der Produkte **19** und **20** diente als Maß für die Substratselektivität.

Mit dem  $\beta$ -CD-freien Katalysator  $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ / $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  wurde im Kontrollversuch keine Substratselektivität erzielt (Produktverhältnis 50/50). Dagegen wurde mit den  $\beta$ -CD-modifizierten Rhodiumkatalysatoren eine deutliche Substratselektivität erreicht: Das Phenyl-substituierte Alken **17** wurde bevorzugt umgesetzt unter Bildung des Alkans **19**, wobei die Länge des Spacers zwischen dem  $\beta$ -CD und der Diphosphangruppe eine deutliche Rolle spielt (Tabelle 1). Wir postulieren eine der Hydrierung vorgelagerte Erkennung und das be-

Tabelle 1. Substratselektivität bei der Hydrierung (1 atm  $\text{H}_2$ ) von **17/18** in DMF bei 22 °C.

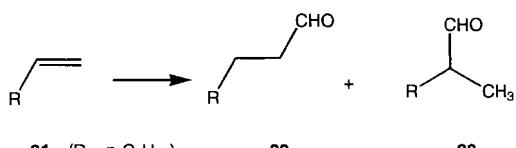
Katalysator [a]	19/20
$[\text{PhN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$	50/50
$4/[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$	68/32
$11/[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$	74/26
$12/[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$	71/29
$13/[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$	66/34
$4/[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$ [b]	82/18
$11/[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$ [b]	81/19
$16/[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$ [b]	87/13

[a] 0.5 Mol-% Katalysator. [b] Zweiphasensystem; wässrige Phase enthält 30% DMF.

vorzugte „Eintauchen“ des Phenylrestes von **17** in den hydrophoben Hohlraum des  $\beta$ -CD-Gerüsts (vgl. Schema 6).<sup>[11]</sup>

Da die Rhodiumkomplexe eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, wurden einige Konkurrenzversuche auch im Zweiphasensystem Wasser/Substratpaar durchgeführt. Bei einer deutlichen Steigerung der Katalyseaktivität (Faktor 3–6) wurden mit  $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$ -Komplexen von **4**, **11** und **16** Selektivitäten von 82, 81 bzw. 87% zugunsten von **17** erzielt, was für das Zusammenspiel von molekularer Erkennung, Phasentransfer- und Rhodiumkatalyse spricht. Tatsächlich wird durch *p*-Xylool, das um den Platz im  $\beta$ -CD-Hohlraum konkurriert, die Substratselektivität sehr stark herabgesetzt, z. B. beim Katalysator **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  von 81/19 auf 57/43.

Da die Hydroformylierung von Olefinen<sup>[3]</sup> im Zweiphasensystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{Olefin}$  gegenwärtig eine Herausforderung ist,<sup>[12, 13]</sup> lag es nahe, die Rhodiumkomplexe der  $\beta$ -CD-modifizierten Liganden **4** und **11–13** auch bei dieser Reaktion zu testen. Tatsächlich wurde in allen Fällen eine unerwartet hohe Katalysatoraktivität erzielt. So trat bei der Hydroformylierung von 1-Octen **21** im Zweiphasensystem  $\text{H}_2\text{O}$  (30 % DMF)/Olefin mit 0.03 Mol-% Katalysator **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  bei 80 °C und 100 bar innerhalb von 18 h vollständiger Umsatz auf (76%ige Regioselektivität zugunsten des *n*-Produkts **22**; Schema 5). Bei

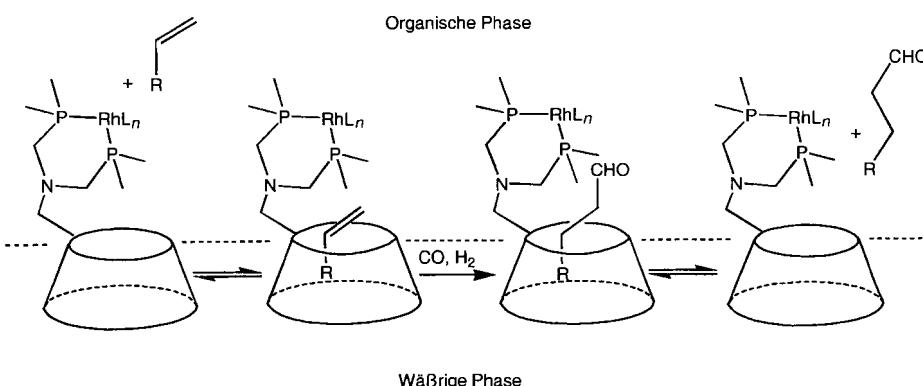


Schema 5. Hydroformylierung von 1-Octen **21**.

einer Umsatzzahl (TON = turnover number) von 3172 war die Chemoselektivität >99%, d. h. gaschromatographisch konnten keine unerwünschten Hydrierungs- oder Isomerisierungsprodukte im Rohprodukt nachgewiesen werden. Die gleichen Ergebnisse bezüglich Aktivität und Selektivität wurden im Zweiphasensystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{Olefin}$  ohne DMF in der wäßrigen Phase erhalten, dieser Zusatz bietet jedoch bei der Katalysatorherstellung Vorteile.<sup>[8, 14]</sup> Bei einem Kontrollversuch mit dem ebenfalls wasserlöslichen Rhodiumkatalysator auf  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ -Basis<sup>[12]</sup> trat unter sonst gleichen Bedingungen <1% Umsatz auf. Erst bei höherer Temperatur (120 °C) wurde nach 18 h etwa 4% an **22** und **23** festgestellt. Demnach ist unser Katalysatorsystem bei 80 °C >150 × so aktiv wie das herkömmliche bei 120 °C. Tatsächlich kann die Reaktion mit **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  auch bei 60 °C glatt durchgeführt werden (95% Umsatz nach 18 h, *n*-Selektivität 76%, <1% Isomerisierungsprodukte). Sogar bei stark vermindertem Druck (10 bar bei 60 °C) sind die Ergebnisse akzeptabel (69% Umsatz nach 18 h, *n*-Selektivität 74%, 9.5% Isomerisierungsprodukte). Auch reaktionsfähige Olefine wie *E*-3-Hexen können im Zweiphasensystem glatt hydroformyliert werden (0.03 Mol-% **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$ , 60 °C, 100 bar  $\text{H}_2/\text{CO}$  1/1, 70 h, TON 3008, 90% 2-Ethylpentanal und 4% 2-Methylhexanal). Im herkömmlichen Zweiphasensystem  $\text{Rh}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ <sup>[12]</sup> können Olefine dieser Art auch unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren nicht umgesetzt werden.<sup>[13]</sup>

Auch die Rhodiumkomplexe der anderen  $\beta$ -CD-modifizierten Diphosphane sind sehr aktive und selektive Katalysatoren bei der Hydroformylierung von **21** im Zweiphasensystem (0.03 Mol-% Katalysator, 60 °C, 100 bar  $\text{H}_2/\text{CO}$  1/1, 18 h, Umsatz und Chemoselektivität >99%): **4** (TON 3179, **22/23** 75/25), **12** (TON 3170, **22/23** 69/31), **13** (TON 3170, **22/23** 67/33). Zwar ist der direkte Vergleich von Ein- und Zweiphasensystemen schwierig, doch scheint die beschriebene Katalysatoraktivität ähnlich der von homogenen Rhodium-Phosphit-Systemen in organischen Lösungsmitteln zu sein, die bekannterweise die höchsten Katalyseaktivitäten aufweisen.<sup>[3]</sup> Daß der Cyclodextrinrest in unserem System eine entscheidende Rolle spielt, wird schon durch die unerwartet hohe Regioselektivität deutlich. So erhöht sich z. B. beim Übergang von  $[\text{PhN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  im Einphasensystem zum  $\beta$ -CD-modifizierten Katalysator **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  das Isomerenverhältnis **22/23** von 62/38 auf 76/24. Ursache dafür dürfte die Beteiligung von Wirt-Gast-Komplexen sein, die bei der Phasentransferkatalyse eine entscheidende Funktion übernehmen (Schema 6). Befindet sich der wasserlösliche Katalysator im Bereich der Phasengrenzfläche, können die Olefinmoleküle leicht in den hydrophoben Hohlraum des  $\beta$ -Cyclodextrins eindringen. Da das katalytisch aktive Metallzentrum in räumlicher Nähe fixiert ist, erfolgt eine rasche, entropisch begünstigte Reaktion. Unklar bleibt die genaue Orientierung des  $\beta$ -CD-modifizierten Katalysators an der Phasengrenzfläche. Hinweise auf die Grenzflächenaktivität wurden aus Messungen der Oberflächenspannung gewonnen: destilliertes Wasser: 73.6 N m<sup>-1</sup>;  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  3/1: 55.6 N m<sup>-1</sup>;  $1.2 \times 10^{-3}$  M Natriumdodecylsulfat in  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  3/1: 53.4 N m<sup>-1</sup>;  $1.2 \times 10^{-3}$  M **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  3/1: 53.3 N m<sup>-1</sup>;  $1.2 \times 10^{-3}$  M **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  3/1: 43.6 N m<sup>-1</sup>. Somit wird die Oberflächenspannung durch DMF erheblich herabgesetzt. Weiterer Zusatz an dem herkömmlichen Lösungsmittel Natriumdodecylsulfat hat nur einen kleinen Effekt. Dagegen wird mit den freien  $\beta$ -CD-Liganden **11** oder dem Rhodiumkomplex **11**/ $[\text{Rh}(\text{cod})]\text{BF}_4$  die Oberflächenspannung deutlich herabgesetzt.  $\beta$ -CD-modifizierte Phosphane sind also amphiphile Liganden, die sowohl zur Stabilisierung von katalytisch aktivem Rhodium befähigt sind als auch als Vermittler zwischen zwei nicht mischbaren Phasen wirken können. In Gegenwart von Toluol, das ebenfalls in  $\beta$ -CD-Höhlräumen eindringt,<sup>[11]</sup> geht die Regioselektivität auf 65/35 zurück. Diese und andere Ergebnisse<sup>[8]</sup> sprechen eindeutig gegen eine mögliche Beteiligung von phosphanfreien  $\text{Rh}(\text{CO})_n$ -Verbindungen.

Zwar wurde bei allen Hydroformylierungen sehr wenig Rhodiumkatalysator verwendet, doch schien es sinnvoll, orientierende Versuche zur Katalysatorstabilität und -rückgewinnung durchzuführen. Dazu trennte man die Phasen nach beendeter Reaktion und wusch die organische einmal mit Wasser. Bei einer



Schema 6. Funktion der Wirt-Gast-Komplexe in der Phasentransfer- und Rh-Katalyse.

Standardreaktion mit etwa 10 mL Olefin und 0.03 Mol-% Rhodiumkatalysator wurden durch Atomabsorptionsspektrometrie typischerweise 6–90 ppm Rhodium in der organischen Phase festgestellt, je nach Olefin und Katalysatorligand. Durch erneutes Waschen konnte der Rhodiumgehalt weiter reduziert werden. Verwendete man die wäßrige Phase erneut in der Hydroformylierung, so wurde noch etwa 50% Katalysatoraktivität nachgewiesen. Diese Daten genügen zwar nicht den hohen Anforderungen, die an einen industriellen Prozeß gestellt werden, sind jedoch vielversprechend. Studien zur Optimierung der Katalysatoren, die auf  $\beta$ -CD-Derivaten und anderen als Lösungsvermittler wirkenden Substanzen basieren, unter Kombination von Übergangsmetall- und Phasentransferkatalyse sind im Gange.

Eingegangen am 15. November 1996,  
veränderte Fassung am 10. Januar 1997 [Z9776]

**Stichworte:** Cyclodextrine · Hydrierungen · Hydroformylierungen · Phasentransferkatalyse · Rhodium

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995; b) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, 1996.
- [2] a) E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, VCH, Weinheim, 1993; b) C. Zucchi, G. Pályi, V. Galamb, E. Sámpár-Szerencsés, L. Markó, P. Li, H. Alper, *Organometallics* **1996**, *15*, 3222.
- [3] a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1992; b) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996.
- [4] a) M. Komiyama, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 871; b) D. R. Benson, R. Valentekovich, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 191; c) R. Breslow, B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5882; d) T. J. Meade, D. H. Bush, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 59; e) H.-J. Schneider, F. Xiao, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, *387*; f) W. H. Chapman, Jr., R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5462; g) R. P. Bonomo, V. Cucinotta, F. D'Alessandro, G. Impellizzeri, G. Maccarrone, G. Vecchio, E. Rizzarelli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2708; h) G. Impellizzeri, G. Maccarrone, E. Rizzarelli, G. Vecchio, R. Corradini, R. Marchelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1348; i) M. W. Göbel, *ibid.* **1994**, *106*, 1201 bzw. **1994**, *33*, 1141; j) I. Willner, Z. Goren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1469.
- [5] Übergangsmetalle wie Kupfer oder Zink wurden schon oft mit Rezeptoren wie  $\beta$ -Cyclodextrinen [11] verknüpft oder in Form von Metallmicellen gebunden, allerdings mit dem Ziel, die Hydrolyse von Carbonsäureestern oder Phosphat-estern zu katalysieren [4]: a) F. M. Menger, L. H. Gan, E. Johnson, D. H. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2800; b) P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, *ibid.* **1992**, *114*, 5086; c) M. C. Cleij, P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, *Langmuir* **1996**, *12*, 2956; d) J. G. J. Weijnen, A. Koudjij, P. G. J. A. Tap, J. F. J. Engbersen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, *112*, 525.
- [6] Für einen Rh-haltigen Rezeptor, der Substanz wie Allylcatechol auf der Basis von H-Brücken selektiv bindet und hydriert, siehe: a) H. K. A. C. Coolen, P. W. N. M. van Leeuwen, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 905; b) H. K. A. C. Coolen, J. A. M. Meeuwis, P. W. N. M. van Leeuwen, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11906.
- [7] a) K. Takahashi, K. Hattori, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3331; b) R. C. Petter, J. S. Salek, C. T. Sikorski, G. Kumaravel, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3860.
- [8] a) S. R. Waldvogel, Dissertation, Universität Bochum, 1996; b) M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Dtsch. Pat.-Anm.* 196 31 322.vom 2.8.1996.
- [9] a) K. Issleib, M. Lischewski, A. Zschunke, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 242; b) K. Kellner, W. Hanke, A. Tschach, Z. Nagy-Magos, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 175.
- [10] a) J. Fawcett, P. A. T. Hoye, R. D. W. Kemmitt, D. J. Law, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, *2563*; b) A. L. Balch, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Ingr. Chim. Acta* **1990**, *168*, 255.
- [11] Übersichtsartikel über Cyclodextrine: a) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803; b) M. L. Bender, M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin, 1978; c) I. Tabuschi, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1529; d) R. Breslow, *Science* **1982**, *218*, 532; e) C. J. Easton, S. F. Lincoln, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 163.
- [12] Die technische Hydroformylierung von Propen im Zweiphasensystem mit wasserlöslichen Phosphanen des Typs  $P(C_6H_4SO_3Na)_2$ , als Rhodiumliganden (Ruhrcemie AG) kann nicht ohne weiteres auf homologe Olefine wie 1-Octen

angewendet werden [13], weil diese eine zu geringe Wasserlöslichkeit aufweisen: a) B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 177; b) G. Papadogianakis, R. A. Sheldon, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 175.

- [13] Monflier et al. haben kürzlich das Verfahren der Ruhrcemie AG [12] durch Verwendung von O-alkylierten  $\beta$ -CD als lösungsvermittelnden Additiven (in 10–14fachem Überschuß) modifiziert, so daß Substrate wie 1-Octen oder 1-Decen umgesetzt werden können, nicht jedoch reaktionsträge interne Olefine wie 3-Hexen: a) E. Monflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2269; b) E. Monflier, S. Tilloy, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9481; c) J. R. Anderson, E. M. Campi, W. R. Jackson, *Catal. Lett.* **1991**, *9*, 55.

- [14] Typische Vorschrift: In 5 mL DMF werden  $2.4 \times 10^{-5}$  mol Cyclodextrin-Diphosphoran und  $2 \times 10^{-5}$  mol  $[Rh(cod)_2]BF_4$  gelöst. Man versetzt mit 15 mL  $H_2O$  und 10 mL 1-Octen und führt die Hydroformylierung in einem Stahlautoklav (200 mL) mit Tefoleinsatz und Magnetrührer bei  $T = 60^\circ C$  unter Synthesegas ( $CO/H_2$  1/1; 100 bar) durch. Nach beendeter Reaktion (Tabelle 1) wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter umgefüllt, die wäßrige Katalysatorlösung entfernt und mit 10 mL  $H_2O$  zum Entfernen des restlichen DMF gewaschen. Die organische Phase wird über wenig  $MgSO_4$  getrocknet und filtriert.

## Nichtenzymatische Oligomerisierung von Ribonucleotiden an guanosinreichen Matrizen: Unterdrückung der Selbstpaarung von Guanosin\*\*

Markus Kurz, Karin Göbel, Christian Hartel und Michael W. Göbel\*

Professor Gerhard Quinkert zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Auftreten informationstragender Moleküle, die durch Selbstreplikation zu Vermehrung und evolutiver Fortentwicklung imstande waren, wird vielfach als Schlüsselereignis für die Entstehung des Lebens angesehen.<sup>[1]</sup> Kann RNA diese zentrale Rolle gespielt haben? Manches spricht dafür. Vor allem die Arbeiten von Orgel et al. [2a–d] ergaben, daß die Oligomerisierung der 2-Methylimidazolide von Nucleosid-5'-monophosphaten an komplementären Oligonucleotid-Matrizen mit erstaunlicher Effizienz verlaufen kann.<sup>[2, 3]</sup> Dieser ohne jedes Enzym stattfindende Vorgang wird durch die Watson-Crick-Basenpaarung und die Stapelung der Basen gesteuert. Allerdings ist der Weg zur Selbstreplikation<sup>[4, 5]</sup> durch mehrere Hindernisse versperrt: Das vielleicht wichtigste ist die Neigung guanosinreicher Stränge zur Tetramerisierung. Hierdurch werden sie unfähig, als Matrize für die Synthese von Oligocytidin-Einheiten zu dienen. Die zweite Phase der Replikation ist damit blockiert.<sup>[6]</sup> Zwar läßt sich das Problem durch Modifizieren der Nucleinsäurestruktur umgehen;<sup>[7, 8]</sup> bei RNA selbst aber konnte die Aggregation guanosinreicher Matrizenstränge bislang nur durch extremes Verdünnen verhindert werden.<sup>[2b]</sup>

Kürzlich berichteten wir über die Synthese eines Acridinfarbstoffs, der mit den üblichen Standardmethoden an Nucleinsäuren

[\*] Prof. Dr. M. W. Göbel, Dipl.-Chem. M. Kurz, Dipl.-Chem. C. Hartel  
Département de Chimie Organique, Université de Genève  
30 quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)  
Telefax: Int. + 22/328-7396  
E-mail: Michael.Goebel@chiorg.unige.ch  
Dr. K. Göbel

Département de Biologie Moléculaire, Université de Genève  
30 quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.