

- 1991, 419, 233; d) R. Reinhardt, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 1998; e) W. Kaim, R. Reinhardt, E. Waldhör, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.* 1996, 524, 195; f) W. Kaim, R. Reinhardt, M. Sieger, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4453; g) R. Reinhardt, J. Fees, A. Klein, M. Sieger, W. Kaim in *Wasserstoff als Energieträger*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994, S. 133.
- [5] a) D. Westerhausen, S. Herrmann, W. Hummel, E. Steckhan, *Angew. Chem. 1992*, 104, 1496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1529; b) E. Steckhan, S. Herrmann, R. Ruppert, J. Thömmes, C. Wandrey, *ibid.* 1990, 102, 445 bzw. 1990, 29, 388; c) C. Caix, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* 1993, 362, 301; d) R. Ziessel, *Angew. Chem. 1991*, 103, 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 844; e) C. Caix, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Electroanal. Chem.* 1996, 403, 189.
- [6] a) S. Greulich, W. Kaim, A. Stange, H. Stoll, J. Fiedler, S. Zalis, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3998; b) R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 118; c) M. Ladwig, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* 1992, 439, 79.
- [7] a) Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Suspension von 250 mg (0.4045 mmol) $\{[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]\}_2$ [4] in 50 mL Aceton wird mit 204.5 mg (0.809 mmol) AgPF_6 versetzt und 30 min gerührt. Das ausgefallene AgCl wird abfiltriert, und 620 mg (1.6 mmol) Bu_4NPF_6 werden zum Filtrat hinzugefügt. Hierzu werden 0.32 mmol des in ca. 20 mL Aceton gelösten Brückenliganden ($L = \text{bpip}$ oder bptz) gegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird auf 20 mL eingeengt und das hellbraune ($L = \text{bpip}$) oder dunkelrote Produkt ($L = \text{bptz}$) durch Zugabe von Pentan ausgefällt. Filtration und Waschen mit Diethylether liefert ca. 70% des Produkts. Korrekte C,H,N-Analysen. b) Die Komplexe entstehen als Mischungen von *cis*- und *trans*-Isomeren bezüglich der Cl- und Cp^* -Liganden. Für $L = \text{bptz}$ (Verhältnis 4:1) konnten die NMR-Signale der Nebenkomponenten wegen partieller Überlagerung nicht vollständig zugeordnet werden: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3NO_2 , 298 K): $\delta = 1.98$ (s, 30 H; Cp^* , Hauptisomer), 1.99 (s, 30 H; Cp^* , Nebenkomponente), 8.36 (ddd, 2 H; H5, H5'); 8.70 (td, 2 H; H4, H4'); 9.26 (m, 2 H; H3, H3'), 9.28 (m, 2 H; H6, H6'); J(H3,H4) 7.8, J(H4,H5) 7.8, J(H5,H6) 5.5, J(H3,H5) 1.2, J(H4,H6) 1.4 Hz; c) Im Falle von $L = \text{bpip}$ werden das *cis*- und das *trans*-Isomer im 1:1-Verhältnis gebildet, das sich aber durch fraktionierende Kristallisation bis auf 3:1 verändern lässt. Erwartungsgemäß sind die cyclovoltammetrischen und spektroelektrochemischen Meßergebnisse vom Isomerenverhältnis nicht signifikant betroffen. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3NO_2 , 298 K): $\delta = 1.65$ (s, 30 H, Cp^* ; Isomer I), 1.63 (s, 30 H, Cp^* ; Isomer II), 2.94 (s, 6 H, CH_3 ; Isomer I), 2.98 (s, 6 H, CH_3 ; Isomer II), 7.65 (m, 4 H; o-H, o'-H, beide Isomere), 7.69 (m, 2 H; p-H, p'-H, beide Isomere), 7.83 (m, 4 H; m-H, m'-H, beide Isomere), 9.64 (s, 2 H; pz-H, Isomer I), 9.61 (s, 2 H; pz-H, Isomer II).
- [8] a) T. Stahl, V. Kasack, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1995, 2127; b) J. Poppe, M. Moschersch, W. Kaim, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2640.
- [9] OTTLE-Zelle (optically transparent thin-layer electrolytic cell): M. Krejcik, M. Danek, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* 1991, 317, 179.
- [10] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 76, 187.
- [11] Der einkernige Komplex $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{bptz})](\text{PF}_6)$ wird bei $E_{pc} = -0.59$ V gegen Fc^+/Fc^0 elektrochemisch irreversibel reduziert.
- [12] a) D. Astruc, *Chem. Rev.* 1988, 88, 1189; b) *Acc. Chem. Res.* 1986, 19, 377.
- [13] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1967, 10, 247.
- [14] Für ähnliche Diruthenium-Komplexe siehe: V. Kasack, W. Kaim, H. Binder, J. Jordanov, E. Roth, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1924.
- [15] A. Klein, W. Kaim, J. Fiedler, S. Zalis, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

mit Lipid-Doppelschichten überzogen werden. Diese Beschichtung wird durch elektrostatische Kräfte induziert und lässt sich durch Phasenkontrast-Mikroskopie beobachten. Bei der kontrollierten Beschichtung von Riesenvesikeln wirken also die beobachtbaren Phänomene Wachstum, Verschmelzung, Ondulation (Wellung), Entleerung und „Heilung“ (Schließung von Löchern)^[5, 6] zusammen.

Anionische Riesenvesikel (Durchmesser 20–50 μm) wurden aus einer Mischung von 1-Palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholin (POPC), Cholesterin und dem Natriumsalz von 1-Palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-[phospho-rac-(1-glycerin)] (POPG) im Molverhältnis 79:12:9 hergestellt, kationische Riesenvesikel aus POPC, Cholesterin und Didodecyldimethylammoniumbromid (Molverhältnis ebenfalls 79:12:9). Zur Bildung der Vesikel wurden Lösungen der Lipidgemische in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ eingeengt und die zurückbleibenden Filme mit entsaltem Wasser geschüttelt. Bei der anschließenden Gefrier trocknung fielen flockige weiße Pulver an. Von diesen wurden jeweils maximal 0.1 mg auf einen Objektträger (innerhalb eines auf diesen aufgeklebten O-Ringes aus Teflon) aufgetragen und mit ca. 0.5 mL Wasser hydratisiert (mindestens 30 min), wobei ein polydisperse System aus Vesikeln erhalten wurde.

Riesenvesikel mit entgegengesetzter Ladung wurden auf folgende Weise miteinander in Kontakt gebracht: Eine geeignete anionische Vesikel wurde mit einer Haltepipette, deren Rand an der Spitze glattpoliert war und in der mit einer Picoinjektor-Vorrichtung ein geringer Unterdruck erzeugt wurde, angesaugt und in einen vesikelfreien Bereich im Blickfeld des Mikroskopes befördert. Dann wurden kationische Vesikel mit einer manuell betätigten Mikroliter-Spritze in eine Kapillarpipette gesaugt. Diese Pipette wurde dann in der Nähe der isolierten anionischen Vesikel entleert. Schließlich wurde die festgehaltene anionische Vesikel mit einer „freien“ kationischen Vesikel in Kontakt gebracht, und der zeitliche Verlauf der Wechselwirkung zwischen den beiden Membranen wurde bei 400facher Vergrößerung verfolgt. Es wurde bereits gezeigt, daß selbst das an einer einzelnen Doppelschicht gestreute Licht im Lichtmikroskop sichtbar ist^[7] und daß die Adhäsion der Vesikel mikromechanisch untersucht werden kann.^[8]

Neutrale, nur aus POPC und Cholesterin bestehende Vesikel hafteten nicht aneinander, selbst wenn sie mehrmals aneinander gedrückt wurden; die freie Vesikel entfernte sich jeweils sogleich von der durch die Pipette festgehaltenen durch Diffusion. Dagegen „schnappten“ zwei Vesikel mit entgegengesetzter Ladung zusammen (Abb. 1). Die kationische Vesikel bildete an ihrer

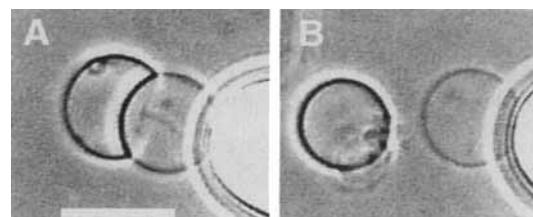


Abb. 1. A) Eine „freie“ kationische Vesikel haftet an einer von einer Mikropipette festgehaltenen anionischen Vesikel. B) Nach ca. 90 s ist die kationische Vesikel mit anionischem Lipidmaterial von der festgehaltenen Vesikel umhüllt und diffundiert fort. Länge des Balkens: 25 μm .

Elektrostatisch induzierte Bildung mehrschichtiger Membranen bei Riesenvesikeln**

Fredric M. Menger* und Jason S. Keiper

Beim Langmuir-Blodgett-Verfahren wird eine senkrecht gehaltene Scheibe durch eine auf einer Wasseroberfläche liegende monomolekulare Schicht hindurch auf und ab bewegt, wodurch monomolekulare Schichten einzeln auf die Scheibe aufgetragen werden.^[1] So lassen sich Dicke und Beschaffenheit der entstehenden mehrschichtigen Ablagerung kontrollieren. Wir beschreiben nun Versuche, bei denen Riesenvesikel, denen in letzter Zeit erhebliche Aufmerksamkeit entgegengebracht wird,^[2–6]

[*] Prof. F. M. Menger, J. S. Keiper
Department of Chemistry, Emory University
1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)
Telefax: Int. + 404/727-6586

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert.

Oberfläche einen konkaven Bereich, um die Berührungsfläche mit der benachbarten anionischen Vesikel zu vergrößern. Diese Anordnung war allerdings instabil: Nach etwa 90 Sekunden trennte sich die kationische Vesikel wieder von der anionischen und „schälte“ dabei Lipidmaterial von dieser ab, was sich an

einer deutlichen Ausdünnung der anionischen Membran erkennen ließ. Wurden dieselben zwei Vesikel danach wieder miteinander in Kontakt gebracht, so hefteten sie sich nicht mehr aneinander. Durch den Transfer von Lipidmaterial von der anionischen zur kationischen Vesikel waren offensichtlich zwei Vesikel aus mehrschichtigen Membranen entstanden, deren äußerste Hüllen jeweils negativ geladen waren und sich gegenseitig abstießen.

Um diese Schlußfolgerungen durch weitere Beobachtungen abzusichern, wurde die festgehaltene Vesikel aus dem vorigen Versuch mit einer weiteren kationischen Vesikel in Berührung gebracht. Es wurde wieder eine Anheftung (Adhäsion) wie bei der ersten kationischen Vesikel (Abb. 1) beobachtet. Dies ist ein deutliches zusätzliches Indiz dafür, daß die anionische Vesikel ihre negative Ladung nicht verloren und ein Lipidtransfer somit nur in einer Richtung stattgefunden hatte. Die kationische Vesikel muß dabei mit einer oder mehreren der anionischen Doppelschichten überzogen worden sein (die genaue Zahl wird derzeit mit einer am Oxford Institute neu entwickelten Rastertransmissionsselektronenmikroskop-Kryosonde bestimmt). Hätte diese Rezeptorvesikel statt dessen anionisches Lipidmaterial in ihre äußere kationische Doppelschicht eingebaut, so hätte sich ihre Oberfläche – im Widerspruch zu den Beobachtungen – erheblich vergrößern müssen. Auch müßte ein derartiger direkter Transfer von Lipidmaterial zwischen Doppelschichten ähnlich dem „flip-flop“-artigen Austausch zwischen den beiden Lagen einer einzelnen Doppelschicht langsam erfolgen.^[9]

Kationische Vesikel platzen häufig nach Berührung mit einer anionischen Vesikel. Die Abbildungen 2A und B zeigen eine kleine kationische Vesikel, die sich an eine größere, anionische Vesikel haftete und anschließend zerplatzte, wobei sie sich lediglich über die „nördliche“ Hemisphäre der größeren Vesikel legte

(man beachte die erhöhte Dicke der bedeckten Region in Abb. 2B). Später heftete sich eine zweite kationische Vesikel an einen unbedeckten Bereich der anionischen Vesikel (Abb. 2C). Diese kationische Vesikel platze ebenfalls und bedeckte dann den noch freien Oberflächenbereich der anionischen Vesikel (Abb. 2D). Als diese nunmehr mit mindestens einer positiv geladenen Doppelschicht umhüllte anionische Vesikel mit einer etwa gleich großen anionischen Vesikel in Berührung gebracht wurde, heftete sich diese an die erste und platze (Abb. 2E). Das dabei freigesetzte Lipidmaterial legte sich um die verbliebene Vesikel, deren Membran dadurch weiter verstärkt wurde (Abb. 2F). Die so zweimal veränderte Vesikel muß dabei wieder eine negative Gesamtladung erhalten haben, denn sie war nun nicht mehr in der Lage, sich an anionische Vesikel anzuheften.

Die in Abbildung 2 gezeigte, reproduzierbare Negativ-Positiv-Negativ-Sequenz erinnert an die bei Langmuir-Blodgett-Filmen erreichbare Schichtung. Das Vesikel-System hat allerdings gegenüber Filmen einen praktischen Vorteil, denn Filme sind auf einer Seite durch einen festen Träger abgedeckt, was die Untersuchung der Diffusion durch Filme hindurch erschwert. Aus der Periodizität der Schichten bei Vesikelmembranen (wie auch in festen Filmen^[10]) könnten allerdings kooperative elektronische Effekte resultieren und sich somit Systeme mit nützlichen elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften entwickeln lassen.

Servuss und Boroske^[11] berichteten bereits vor Jahren über die Untersuchung von Membranen durch Bestimmung der Helligkeitsverteilung entlang einer die Membran kreuzenden Linie. Wir haben nun diese Methode mit einem Image-Pro-Plus-Bildverarbeitungsverfahren auf Abbildung 2 angewendet. In Abbildung 3 A ist eine solche Intensitätsverteilung zu sehen, die beim

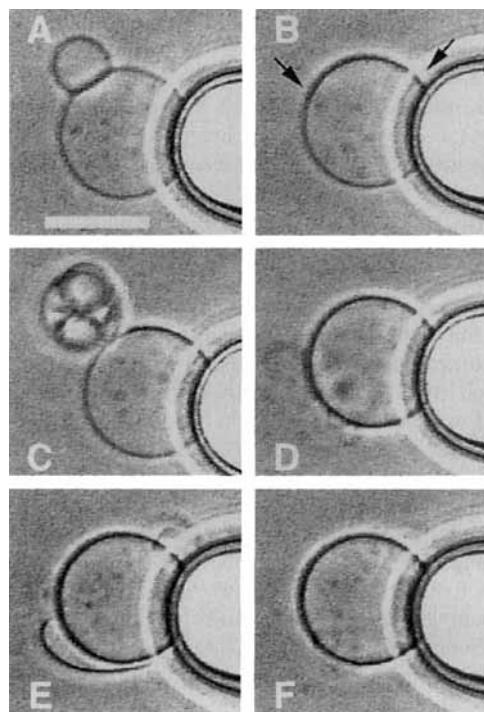


Abb. 2. A) Anheftung einer kleinen kationischen Vesikel an eine große anionische Vesikel. B) Innerhalb von 10 s platzt die kationische Vesikel und bedeckt die „nördliche“ Region (abgegrenzt durch Pfeile) der anionischen Vesikel. C, D) Eine zweite kationische Vesikel heftet sich an die anionische, platzt nach 2 s und umhüllt die anionische Vesikel vollständig. E, F) Eine anionische Vesikel heftet sich an die neue, positiv geladene Oberfläche, platzt und stellt wieder eine negative Oberflächenladung her. Länge des Balkens: 25 μ m.

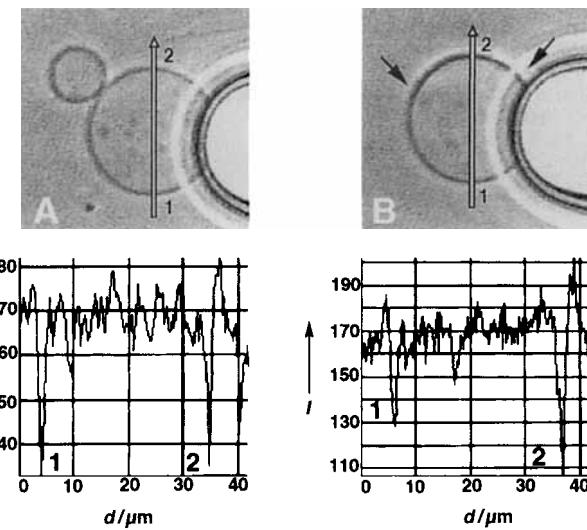


Abb. 3. A) Helligkeitsprofil der Vesikelmembran vor der in Abb. 2A gezeigten Anheftung. Die beiden Minima entsprechen zwei Stellen, an denen der weiße Pfeil auf der Mikroaufnahme die Doppelschicht kreuzt. B) Helligkeitsprofil der partiell umhüllten Vesikel aus Abb. 2B. Die Intensitätsdifferenzen wurden aus den Minima und den angrenzenden Maxima (dem weißen Halo entsprechend) ermittelt und sind in willkürlichen Einheiten angegeben.

Abtasten des Bildes der festgehaltenen Vesikel (unmittelbar vor der in Abb. 2A gezeigten Anheftung) entlang dem dargestellten Pfeil erhalten wird. An den beiden Stellen, an denen der Pfeil die – vermutlich aus einer einzigen Doppelschicht bestehende – Membran kreuzt, tritt ein Intensitätsabfall um 43 bzw. 47 Einheiten auf. Nachdem die kleine Vesikel platzt war und die

„nördliche“ Hemisphäre der großen Vesikel bedeckt hatte (Abb. 2 B), trat die in Abbildung 3 B dargestellte Intensitätsverteilung auf. Der Intensitätsabfall beträgt dort 58 sowie 95 Einheiten, was Membranen aus einer bzw. zwei Doppelschichten entspricht. Die (nicht gezeigte) Intensitätsverteilung in Abbildung 2 F weist darauf hin, daß hier an beiden Kreuzungspunkten eine dreifache Doppelschicht vorliegt (Intensitätsabfall 118 Einheiten).

Die elektrische Ladung ist eine wichtige Eigenschaft von Zellmembranen,^[1,2] die mit Vesikeln gut untersucht und beurteilt werden kann. Entsprechende Modelluntersuchungen wurden bisher meist mit submikroskopischen Vesikeln von nur 20–200 nm Durchmesser durchgeführt, bei denen die Informationen nur spektroskopisch zugänglich sind.^[13, 14] Demgegenüber können bei Riesenvesikeln die Oberflächenladung kontrolliert und die Veränderungen im sichtbaren Bereich des Lichts verfolgt und untersucht werden.

eingegangen am 2. April 1997 [Z 10303]

Stichwörter: Cytomimetische Chemie · Mikroskopie · Vesikel

- [1] D. G. Zhu, M. C. Petty, H. Ancelin, J. Yarwood, *Langmuir* **1992**, *8*, 619.
- [2] U. Seifert, *Adv. Phys.* **1997**, *46*, 13.
- [3] K. Berndl, J. Käss, R. Lipowsky, E. Sackmann, U. Seifert, *Europhys. Lett.* **1990**, *13*, 659.
- [4] H.-G. Döbereiner, E. Evans, M. Kraus, U. Seifert, M. Wortis, *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 4458.
- [5] F. M. Menger, K. D. Gabrielson, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2091.
- [6] F. M. Menger, S. J. Lee, *Langmuir* **1995**, *11*, 3685.
- [7] H. Ringsdorf, B. Scharb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113.
- [8] E. Evans, D. J. Klingenber, W. Rawicz, F. Szoka, *Langmuir* **1996**, *12*, 3031.
- [9] R. D. Kornberg, H. M. McConnell, *Biochemistry* **1971**, *10*, 1111.
- [10] T. E. Mallouk, H. Lee, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 829.
- [11] R.-M. Servuss, E. Boroske, *Chem. Phys. Lipids* **1980**, *27*, 57.
- [12] G. Deng, T. Della, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8975.
- [13] S. Ohki, S. Roy, H. Ohshima, K. Leonards, *Biochemistry* **1984**, *23*, 6126.
- [14] L. Stamatatos, R. Leventis, M. J. Zuckermann, J. R. Silvius, *Biochemistry* **1988**, *27*, 3917.

Ein Calix[4]arenoporphyrin**

Richard G. Khouri, Laurent Jaquinod, Katsuhiro Aoyagi, Marilyn M. Olmstead, Andrew J. Fisher und Kevin M. Smith*

Wegen der potentiellen biologischen oder sonstigen katalytischen Aktivität supramolekularer Anordnungen richtet sich großes Interesse auf die Synthese und Chemie supramolekularer Systeme.^[1, 2] Kürzlich wurden große, cyclische Strukturen auf der Basis von Porphyrineinheiten beschrieben.^[3] Bekannt ist, daß supramolekulare Anordnungen von Porphyrinen mit Über-

[*] Prof. Dr. K. M. Smith, R. G. Khouri, Dr. L. Jaquinod, Dr. K. Aoyagi
Dr. M. M. Olmstead, Dr. A. J. Fisher
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995
E-mail: smith@chem.ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-96-23117), den National Institutes of Health (HL-22252) und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Monbusho, 8-KO-271, für K. A.) unterstützt.

strukturen nicht nur eine einzigartige molekulare Erkennung ermöglichen, sondern auch enzymähnliche katalytische Funktionen ausüben können.^[4]

Eine Reihe unterschiedlicher Bauelemente wurde bisher für die Synthese künstlicher Rezeptormoleküle verwendet. Hierbei erwiesen sich Calixarene,^[5] Cyclodextrine und auf Resorcinbasis hergestellte Cavitanden als besonders geeignet.^[6] Seit einigen Jahren richtet sich das Interesse besonders auf die Verwendung von Calixarenen beim Aufbau supramolekularer Rezeptorsysteme.^[7] Calixarene sind leicht zugängliche, cyclische, selektiv chemisch transformierbare Polyphenole, die als Bauelemente für große und komplexe Molekülordnungen geeignet sind. Sie werden schon lange intensiv untersucht, und eine Vielzahl von Derivaten mit unterschiedlichen Substratbindungsaktivitäten und Reaktivitäten ist bisher synthetisiert worden.^[8]

Unser Ziel waren die Synthese und der Ausbau großer, aus Calixarenen und Porphyrinen bestehender Systeme, um zu supramolekularen Porphyrinanordnungen mit definierten, konformativ fixierten Überstrukturen zu gelangen. Calix[4]arene sind ausgezeichnet zur Bindung von Ionen befähigt, und ihre Verknüpfung mit Porphyrinen, die wiederum pH-abhängige, photoaktive Chromophore sind, könnte zur Entwicklung neuartiger molekulärer Rezeptoren als Teil effizienter Sensorsysteme führen. Mehrere Verbindungen mit Porphyrin- und Calixareneinheiten wurden bisher synthetisiert; die Ausbeuten lagen jedoch fast immer unter 1%, oder es handelte sich um Verbindungen mit nur einer Porphyrineinheit.^[9]

Wir nutzten zur Synthese eines Calix[4]porphyrins eine leicht abgewandelte Zinke-Cornforth-Methode.^[5b, 10] Für die Planung unserer Synthese erwiesen sich zwei Punkte als besonders wichtig: die Löslichkeit und die sterische Überladung aufgrund der Größe der Porphyrinchromophore. Genaue Überlegungen und Molecular-Modeling-Studien ließen erwarten, daß ein Porphyrinderivat mit unsubstituierten peripheren Positionen in der dem Calixarenteil zugewandten „oberen“ Hälfte nur minimale sterische Spannungen zwischen benachbarten Porphyrinsubstituenten verursachen sollte. Zugleich sollte das gebildete Calixaren die $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ -Konformation einnehmen. Um die Löslichkeit des Endproduktes zu erhöhen, wurden Ethylgruppen in die vom Calixarenteil abgewandte „untere“ Hälfte des Porphyrinderivats platziert.

Die obere Hälfte des Porphyrins wurde durch Kondensation von *p*-Anisaldehyd und Pyrrol in Trifluoressigsäure (TFA) synthetisiert; dies lieferte das Dipyrrromethan **1** in 51% Ausbeute (Schema 1).^[11] Vilsmeier-Bisformylierung ergab daraus **2** (86% Ausbeute), das mit dem Tetraethyl-dipyrrromethan **3** in 49% Ausbeute zum Porphyrinylanisol **4** umgesetzt wurde. Nachfolgend wurde durch Abspaltung der Methoxygruppe mit BBr_3 quantitativ das Porphyrinylphenol **5** erhalten. Zur Verhinderung unerwünschter Reaktionen an den Pyrrolstickstoffatomen in den weiteren Syntheseschritten wurde Nickel in das Porphyrin eingebaut (97% Ausbeute). Erhitzen des Nickel(II)-Komplexes **5-Ni** unter Rückfluß in Dioxan mit NaOH lieferte eine Mischung aus **6** (Hauptprodukt, 61% Ausbeute), **5-Ni** und **7** (9% Ausbeute). Beim Erhitzen dieser Mischung unter Rückfluß in alkalischem Diphenylether wurde nach Aufarbeitung mit Ethylacetat ein Niederschlag erhalten, der in DMF gelöst wurde. Bei der nachfolgenden Chromatographie an Sephadex G-25-300 wurde die zuerst eluierte Fraktion gesammelt und aus ihr das Calix[4]arenoporphyrin **8** in 60% Ausbeute isoliert.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** (in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ aufgenommen) enthält breite, nur schwach temperaturabhängige Signale bei $\delta = 9.85$ (*meso*-H), 9.11 (β -H), 7.44 (OH), 7.34 (arom. H) und 3.98 (Methylenbrücke) sowie bei $\delta = 4.13$ und 1.69 für die Ethylsubstituenten; das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal der Methylenbrücke