

- Meister, *ibid.* **1994**, *94*, 625–638; d) M. H. Dickman, M. T. Pope, *ibid.* **1994**, *94*, 569–584.
 [13] a) D. C. Crans, A. D. Keramidas, H. Hoover-Litty, O. P. Anderson, M. M. Miller, L. M. Lemoine, S. Pleasic-Williams, M. Vandenberg, A. J. Rossomando, L. J. Sweet, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5447–5448; b) R. E. Drew, F. W. B. Einstein, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1079–1083.
 [14] a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2205–2236; b) N. M. Rutherford, Dissertation, University of California, Berkeley, CA (USA), **1987**.
 [15] J.-Y. Piquemal, L. Salles, C. Bois, J.-M. Brégeault, *New. J. Chem.* **1998**, im Druck.
 [16] J.-M. Brégeault, R. Thouvenot, S. Zoughebi, L. Salles, A. Atlamsani, E. Duprey, C. Aubry, F. Robert, G. Chottard, *New Developments in Selective Oxidation II* (Hrsg.: V. Cortès Corberà, S. Vic Bellón), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 571–581.
 [17] V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *J. Mol. Catal.* **1997**, *117*, 139–149.
 [18] G. I. Harris, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5978–5982.
 [19] A. C. Larson in *Crystallographic Computing* (Hrsg.: F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber), Munksgaard, Kopenhagen, **1970**, S. 291–294.
 [20] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for the solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1985**.
 [21] D. T. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS, An Advanced Crystallographic Program System*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, **1989**.
 [22] D. T. Watkin, C. K. Prout, L. J. Pearce, *CAMERON*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, **1996**.

Dimerisierung verwandter *N*-Alkylazinium- oder Diazinium-Ionen finden, noch wurde in früheren Arbeiten über einen Tetracyclus mit den Struktureigenschaften von **2** berichtet. Jedoch ist die 1,3-Dipolare Cycloaddition von Acetylenverbindungen an Pyridazinium-Ylide ein gängiger Weg zu Azaindolizinen,^[2] und von einigen *N*-Ethyltriazinium-Ionen weiß man auch, daß sie zu Hexaazaphenanthren-Tricyclen dimerisieren.^[3] Verfolgt man die Dimerisierung von **1** ¹H-NMR-spektroskopisch (D_2O -Lösung, 25.0 °C), so kann man nicht weniger als vier separate aufeinanderfolgende Schritte beobachten, und auf diese Weise war es möglich, den Mechanismus der Bildung von **2** im Detail zu beschreiben.

Bei der Umsetzung des I^- - oder ClO_4^- -Salzes von **1** mit stark alkalischer Lösung bei Raumtemperatur bildet sich rasch der Tetracyclus. So erhält man mit dem I^- -Salz von **1** in einer Eintopfsynthese **2** in 58% Ausbeute,^[4] wenn man die Reaktion bei Raumtemperatur in wässriger 1M NaOH durchführt und nach 15 min aufarbeitet. Die Struktur von **2** wurde zunächst mit einer Kombination der spektroskopischen Methoden COSY, HETCOR und NOE ermittelt und später durch Röntgenkristallographie bestätigt. Die Struktur eines der vier unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit (Abb. 1) weist all-*cis*-Ringverknüpfungen auf; daher

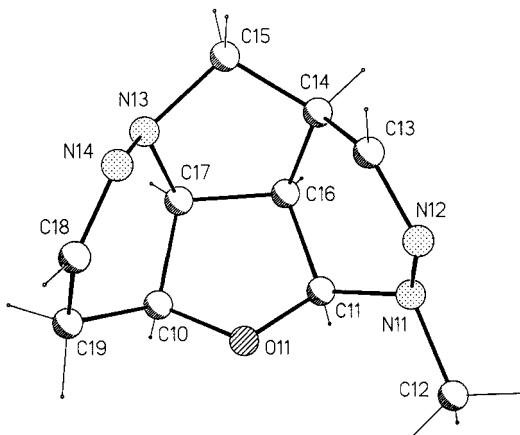


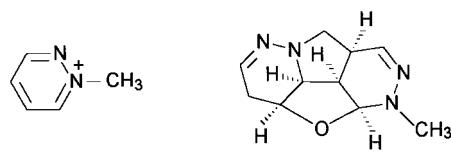
Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall sowie Atomnumerierung.

Ein neuer Tetracyclus durch Dimerisierung des *N*-Methylpyridazinium-Ions in wässriger Lösung

Charles R. Clark,* Allan G. Blackman,* Akbar Mobinikhaledi, Wayne A. Redmond und Rex T. Weavers*

Professor David A. Buckingham
zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei einer Untersuchung des OD^- -katalysierten H-D-Austauschs im *N*-Methylpyridazinium-Ion **1** stellten wir fest, daß sich in wässriger alkalischer Lösung stereospezifisch das Tetraazafluoren **2** bildet.^[1] Trotz einer ausgedehnten Literaturrecherche konnten wir weder einen Hinweis auf die



1

2

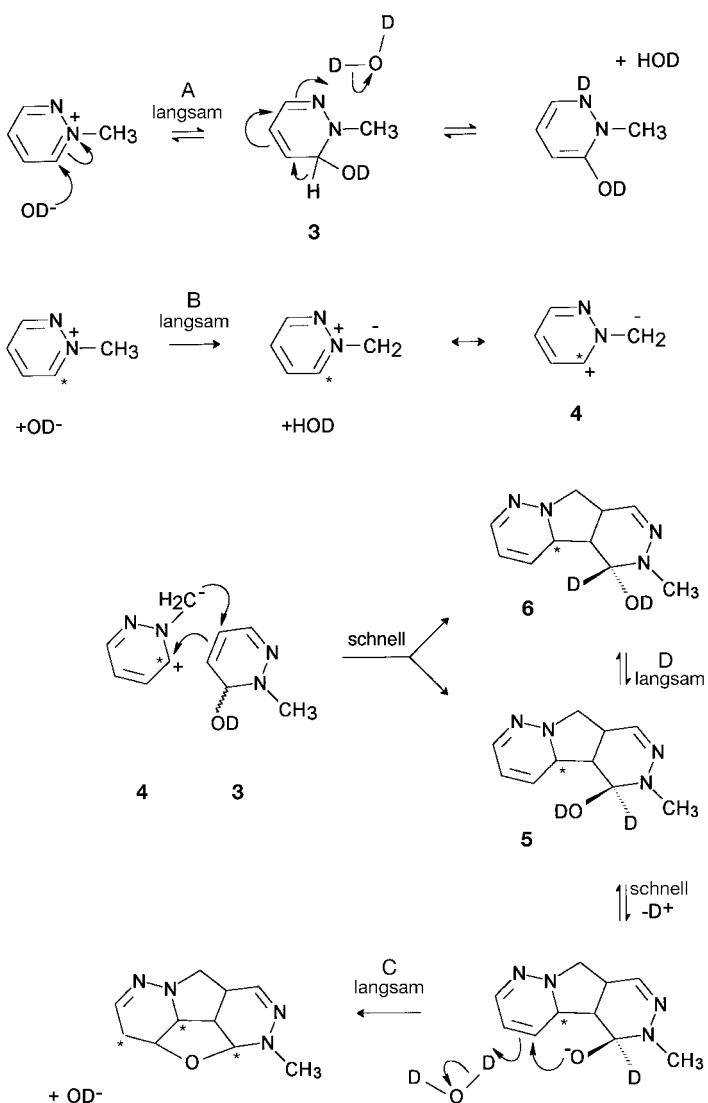
[*] Dr. C. R. Clark, Dr. A. G. Blackman, Dr. R. T. Weavers, A. Mobinikhaledi, W. A. Redmond
Chemistry Department, University of Otago
PO Box 56, Dunedin (Neuseeland)
Fax: (+64) 3-4797-906
E-mail: charles.clark@stonebow.otago.ac.nz

[**] Wir danken Professor W. T. Robinson, University of Canterbury, für die Aufnahme der Röntgenstrukturdaten.

verfügt das Moleköl über einen Hohlraum mit einem Durchmesser von ca. 4 Å und einer Tiefe von 2 Å. Alle H-Atome befinden sich auf der Außenseite des Moleküls, mit Ausnahme der H-Atome der CH_3 -Gruppe.

Alles deutet darauf hin, daß die Dimerisierung über die in Schema 1 gezeigten Schritte verläuft. Die erste Reaktion von **1**, die man ¹H-NMR-spektroskopisch in alkalischer D_2O nachweisen kann, ist der H-D-Austausch in der *ortho*-Position ($\text{H}-6$, $\delta = 9.67$, Gleichgewicht A in Schema 1), der letztlich zum Einbau von Deuterium an C_{11} und C_{17} (Atomnumerierung der Struktur im Kristall) in **2** führt. Vermutlich greift beim Austausch OD^- am *ortho*-C-Atom an (Zwischenprodukt **3**), der folgende H-Transfer wird durch die Beteiligung des nichtmethylierten Stickstoffatoms in einem konzentrierten Prozeß erleichtert.

Die zweite Reaktion verfolgt man leicht bei $\text{pD} > 11.5$, wobei die Protonensignale von **1** bei $\delta = 9.48$ (1H, d), 8.56 (2H, m) und 4.66 (3H, s) gleichermaßen abklingen; gleich-



Schema 1. Mechanismus für die Bildung von **2** in D_2O . Mit * sind alle deuterierten Stellen markiert, es sei denn, das Deuteriumatom ist explizit als D angegeben.

zeitig entsteht eine Vielzahl neuer Signale. Besonders hervorzuheben ist dabei der große primäre kinetische Isotopeneffekt, der zu beobachten ist, wenn man in **1** CH_3 durch CD_3 ersetzt. Bei $\text{pD} = 12.30$ betragen die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{H(obs)}} = (5.42 \pm 0.16) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{\text{D(obs)}} = (8.06 \pm 0.19) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, daraus erhält man $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6.7 \pm 0.6$. Daher ist die Deprotonierung an der Methylgruppe des Edukts in diesem Schritt geschwindigkeitsbestimmend (Schritt B in Schema 1). Bei diesem zweiten Schritt erscheinen im NMR-Spektrum unter anderem zwei N-Me-Singulets bei $\delta = 2.77$ und 2.85 , die den Diastereomeren **5** und **6** entsprechen ($[\mathbf{5}]:[\mathbf{6}] = 1.5:1$). Deren Bildung verläuft über die Zwischenprodukte **3** und **4** in einem Schritt, der schneller als die Ylid-Reprotozonierung sein muß, da man weder in der Methylgruppe noch in der C_{15} -Methylengruppe des Endproduktes Deuterium findet. Das Auffangen von **4** durch **3** ist bemerkenswert effizient, denn **3** liegt nie in nachweisbaren Konzentrationen vor.

In Abbildung 2 ist die infolge der zweiten, dritten und vierten Reaktion bei $\text{pD} = 12.65$ auftretende zeitliche Ver-

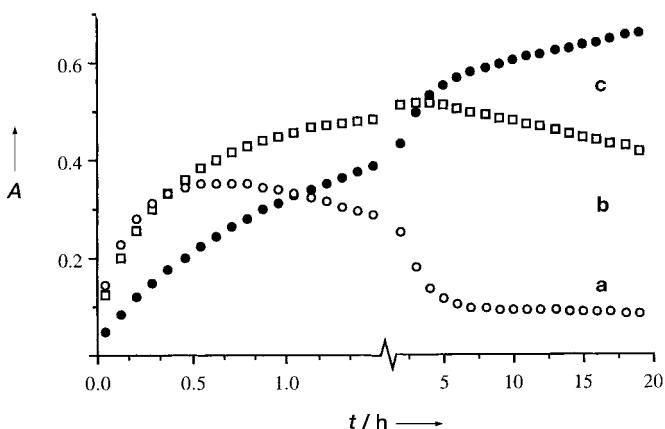


Abb. 2. Zeitliche Veränderung der Intensitäten (angegeben als Peakfläche A) der N-Me-Signale bei $\delta = 2.77$ (a, ○), 2.85 (b, □) und 2.90 (c, ●) während der Dimerisierung von **1** in D_2O (ClO_4^- -Salz, 7.38 mg in 0.80 mL eines 0.50 M Phosphatpuffers, $\text{pD} = 12.65$).

änderung der Intensitäten der N-Me-Signale im Bereich $\delta = 2.7$ – 3.0 dargestellt. Die dritte Reaktion ist schon vor dem Ende der zweiten weit fortgeschritten, was man auch am Wachsen eines zusätzlichen N-Me-Signals bei $\delta = 2.90$ sehen kann. Das geschieht auf Kosten des Signals bei $\delta = 2.77$ und entspricht der direkten Bildung von **2** aus deprotoniertem **5** (Schritt C in Schema 1). Bei der Reaktion wird Deuterium am zur Cyclisierungsposition benachbarten C-Atom eingebaut und so die C_{19} -Methylengruppe von **2** markiert. Beim vierten Prozeß handelt es sich um die langsame Umwandlung von **6** in **2**, was man am Abklingen des Signals bei $\delta = 2.85$ und am gleichzeitigen Anstieg der Intensität des Signals bei $\delta = 2.90$ erkennt (Abb. 2). Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Inversion am Kohlenstoffatom, die zu **5** führt (Schritt D in Schema 1), und die oben beschriebene Cyclisierung.

Daß sich **1** so leicht dimerisieren läßt, kommt sicher durch eine glückliche Kombination von sterischen und elektronischen Faktoren zustande, die man in anderen N-alkylierten Heterocyclen nicht findet.^[5] Wichtig ist dabei die Fähigkeit von **1**, OH^- anzulagern, was zur bedeutsamen Zwischenstufe **3** führt. Wahrscheinlich ist eine sterische Hinderung der Grund dafür, daß die Dimerisierungsgeschwindigkeit um einen Faktor 10^2 verringert wird, wenn man in **1** CH_3 durch CH_3CH_2 ersetzt; jedoch könnte auch der erhöhte Elektroneenschub die Bildung des Ylids verhindern. Welcher Art diese Einflüsse auch sein mögen, sie führen jedenfalls zur hoch stereoselektiven Bildung eines neuartigen Heterocyclus mit einer komplexen Anordnung von Ringen.

Experimentelles

2: Das I^- -Salz von **1** (170 mg) wurde in H_2O (10 mL) gelöst und mit NaOH (0.40 g, 10 mmol) versetzt. Nach 15 min wurde die wäßrige Phase mit NaCl gesättigt und mit CHCl_3 (5×10 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Aktivkohle geklärt und eingeengt. Der Rückstand wurde aus $\text{CHCl}_3/\text{Pentan}$ umkristallisiert. Ausbeute 46 mg (58%), farblose Kristalle, die am Licht langsam gelb werden. Elementaranalyse (%): gef.: C 58.02, H 7.20, N 27.38; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$: C 58.25, H 6.80, N 27.18; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 2.03$ (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 16.5, 3, 2$ Hz, 1H, $\text{H}_{19\beta}$), 2.41 (br. dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10, 6$ Hz, 1H, H_{17}), 2.43 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 16.5, 5, 3$ Hz, 1H, $\text{H}_{19\alpha}$), 2.98 (s, 3H, CH_3), 3.44 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10, 8, 7$ Hz, 1H,

H₁₆), 3.44 (dd, ³J(H,H) = 12.5, 6 Hz, 1 H, H₁₅β), 3.86 (d, ³J(H,H) = 12.5 Hz, 1 H, H₁₅α), 4.00 (dd, ³J(H,H) = 8, 6 Hz, 1 H, H₁₄), 4.11 (m, Halbwertsbreite 14 Hz, 1 H, H₁₀), 4.78 (d, ³J(H,H) = 7 Hz, 1 H, H₁₁), 6.80 (dt, ³J(H,H) = 5, 2 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 1 H, H₁₈), 7.11 (s, 1 H, H₁₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 23.8 (C₁₉), 34.5 (C₁₇), 43.7 (CH₃), 48.7 (C₁₆), 62.2 (C₁₅), 66.4 (C₁₄), 68.3 (C₁₀), 87.8 (C₁₁), 136.2 (C₁₈), 148.3 (C₁₃).

Die NMR-Spektren (¹H, ¹³C) wurden bei 25.0 ± 0.5 °C mit einem Varian-VXRS-300-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen bei konstantem pD wurden durch Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung des Reaktionstyps (einfache Reaktion erster Ordnung oder aufeinanderfolgende Reaktionen erster Ordnung) aus den Peakflächen erhalten. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten waren unabhängig von der Substratkonzentration (3.5–16 mg in 0.80 mL gepufferte D₂O-Lösung). Die pD-Werte wurden mit einem Radiometer-pHM-82-pH-Meter gemessen. Die Eichung für Messungen in D₂O wurde nach der Methode von Fife und Bruice^[6] durchgeführt; pD = pH(Meßwert) + 0.36 (25 °C).

Kristallographische Daten für farblose, blockförmige Kristalle aus 1-Butanol: Kristallabmessungen 0.70 × 0.60 × 0.20 mm; triklin; Raumgruppe P1; *a* = 8.6390(10), *b* = 10.490(2), *c* = 12.391(2) Å, α = 99.080(10)°, β = 96.500(10)°, γ = 113.880(10)°, *V* = 994.2(3) Å³; *Z* = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.378 Mg m⁻³; *T* = 168(2) K; $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å); ω -Scans; 2513 gemessene Reflexe, 2513 unabhängige Reflexe, 2513 verfeinerte Reflexe; keine Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS97);^[7] Verfeinerung mit voller Matrix gegen *F*₂ nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL97);^[8] 245 Parameter; 3 Restraints; *wR*₂ = 0.2350 für alle Daten, konventioneller R1-Wert von 0.0856 für 2220 Reflexe mit *I* > 2σ*I*; max./min. Elektronendichte 0.502/–0.444 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100734“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 7. Oktober 1997 [Z11011]

Stichwörter: Dimerisierungen • Heterocyclen • Kinetik • NMR-Spektroskopie

- [1] Der systematische Name für **2** ist 2-Methyl-1a,2,4a,5,8,8a,8b,8c-octa-hydro-1-oxa-2,3,5a,6-tetraazacyclopenta[1,2,3,4-deffluoren.
- [2] T. Sasaki, K. Kanematsu, Y. Yukimoto, S. Ochiai, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 813–818; Y. Kobayashi, T. Kusuma, K. Moringa, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 2106–2115; Y. Masaki, H. Otsuka, H. Y. Nakayama, M. Hioki, *ibid.* **1973**, *21*, 2780–2783.
- [3] O. N. Chupakhin, B. V. Rudakov, S. G. Alexeev, V. N. Charushin, V. A. Chertkov, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7665.
- [4] ¹H-NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß die Reaktion glatt verläuft und **2** als einziges Produkt liefert.
- [5] Sowohl das *N*-Methylpyridinium- als auch das *N,N'*-Dimethylpyrazolium- und das *N*-Methylpyrazinium-Ion gehen, selbst unter verschärften Bedingungen, keine derartigen Reaktionen ein.
- [6] T. H. Fife, T. C. Bruice, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1079–1080.
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELXS97. A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXL97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.

Micellgebundene Metalloporphyrine als hochselektive Katalysatoren für die Epoxidierung von Alkenen**

Donato Monti,* Pietro Tagliatesta, Giovanna Mancini* und Tristano Boschi

Die Synthese und Untersuchung von Metalloporphyrinen und ihr Einsatz als Katalysatoren für die Oxidation organischer Verbindungen sind Gebiete intensiver Forschung.^[1] Ziel vieler Arbeiten ist der Aufbau von Systemen, die in ihrer Aktivität metallhaltigen Enzymen entsprechen, z.B. den von Cytochrom P-450 abgeleiteten Monooxygenasen. Die Reaktivität – ausgedrückt durch die Turnoverzahl – sowie die Regio- und Stereoselektivität können dabei durch Substituenten am Makrocyclus gesteuert werden. Vielversprechende Ergebnisse werden erhalten, indem die Reaktion in einer geordneten Mikroumgebung durchgeführt wird, wie sie durch Vesikel, Liposomen oder monomolekulare Schichten^[2] vorgegeben oder durch den Einbau dendritischer Polymere an der Peripherie des Makrocyclus erzeugt wird.^[3] Guillard et al. berichteten über die Synthese und spektroskopische Charakterisierung von Metalloporphyrinderivaten, die micellartige Aggregate bilden.^[4] Es ist bekannt, daß die Verwendung eines geordneten Mediums^[5] die Geschwindigkeit und Selektivität vieler organischer^[6] und einiger metallkatalysierter^[7] Reaktionen stark beeinflussen kann. Vor diesem Hintergrund begannen wir unsere Arbeiten zur Synthese und Reaktivität von Porphyrinderivaten mit Funktionalitäten, die eine gute Löslichkeit in Micellen gewährleisten.^[8] Wir berichten hier über den Einsatz dieser Porphyrinderivate als Katalysatoren für die Epoxidierung von Alkenen in Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen.

Zunächst synthetisierten wir gemäß bekannter Vorschriften das Porphyrin **1a** und daraus 5-(*p*-Hydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (Schema 1).^[9] Dieses ergab in Williamson-Veretherungen mit Triethylenglycolmonochlorid oder 3-Brompropyl-1-trimethylammoniumbromid die Porphyrine **2a** bzw. **3a** in guten Ausbeuten. Die Metalloporphyrine **1b**, **2b** und **3b** wurden aus **1a**, **2a** bzw. **3a** nach Standardmethoden^[10] synthetisiert, säulenchromatographisch gereinigt, umkristallisiert und spektroskopisch (¹H-NMR, UV/Vis, FAB-MS) charakterisiert. Detaillierte Synthesevorschriften

[*] Dr. D. Monti, Dr. P. Tagliatesta, Prof. T. Boschi
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche
Università degli Studi di Roma „Tor Vergata“
I-00133 Rom (Italien)
Fax: (+39) 6-72594328
E-mail: monti@tovvx1.ccd.utovrm.it
Dr. G. Mancini
Centro CNR di Studio sui Meccanismi di Reazione
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Roma „La Sapienza“
I-00185 Rom (Italien)
Fax: (+39) 6-490421
E-mail: mancini@netmgr.ced.rm.cnr.it

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) unterstützt. Wir danken Prof. G. Cerichelli, Universität L'Aquila, für die hilfreichen Diskussionen sowie A. Leoni und G. D'Arcangelo für die technische Unterstützung.