

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**

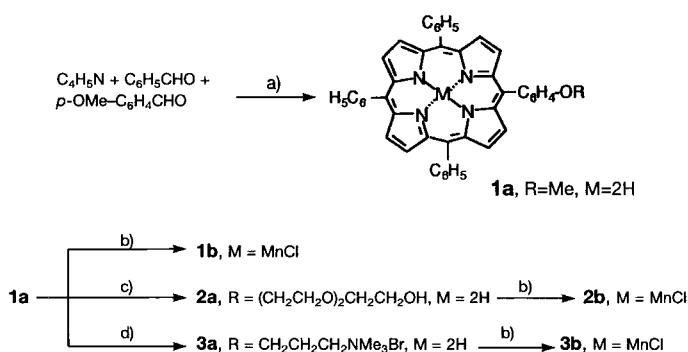
Donato Monti,* Pietro Tagliatesta, Giovanna Mancini* und Tristano Boschi

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.



Schema 1. Synthese der Porphyrine **1a**–**3a** und **1b**–**3b**. a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, Δ , 6 h, 15 %; b) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, DMF, 80°C , 3 h, 87 %; c) BBr_3 , CH_2Cl_2 , 0°C , 12 h, 85 %; $\text{ClCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (2.5 Äquiv.), KOH, DMF, 80°C , 12 h; verd. HCl, 65 %; d) BBr_3 , CH_2Cl_2 , 0°C , 12 h, 85 %; $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{Br}$ (3 Äquiv.), K_2CO_3 , THF/MeCN 1:1, 20°C , 5 d; verd. HCl, 70 %.

sowie die spektroskopischen und analytischen Daten werden an anderer Stelle beschrieben. Die Metallocoporphyrine **2b** und **3b** sind recht gut in wässrigen Medien löslich. Micellenhaltige Lösungen der Porphyrinderivate wurden durch Einspritzen von 1,4-Dioxan und den Einsatz von Ultraschall gemäß einer bekannten Methode^[2b] erhalten. Der Eintritt der Makrocyclen in die Micellen wurde spektroskopisch ($^1\text{H-NMR}$ und UV/Vis) verfolgt. Der Einschluß der Porphyrine **1a**, **2a** und **3a** in den Tensid-haltigen D_2O -Lösungen (Brij 35 oder CTAB) verbreitert erwartungsgemäß die Protonensignale.^[11] Typische Veränderungen treten auch in den UV/Vis-Spektren der Porphyrine auf, was ebenfalls ihren Einschluß in die Micellen belegt. Die Koordination eines zusätzlichen Liganden (z.B. Imidazol) an den metallhaltigen Makrocyclus im Inneren der Micellen wurde UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (Tabelle 1).^[12]

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der in Micellen eingeschlossenen Porphyrine.

Porphyrin	Absorptionen ^[a] λ_{\max} [nm]					
1b ^[b]	380	400	422	468 (Soret)	567	601
1b ^[c]	383	400	423	470 (Soret)	571	603
1b ^[d]		402		472 (Soret)		635
1b ^[e]	386	407		472 (Soret)		635
1b ^[f]	394			472 (Soret)		635
2b ^[g]	381	401	420	469 (Soret)	568	601
2b ^[e]	384	404		468 (Soret)	571	605
2b ^[d]	376	403		471 (Soret)	578	616
3b ^[g]	382	403	422	470 (Soret)	568	602
3b ^[e]	385	403	419	471 (Soret)	571	604
3b ^[f]	381	406		472 (Soret)	585	622

[a] [Porphyrin] = $1 \times 10^{-5}\text{ M}$. [b] in Methanol. [c] $1 \times 10^{-2}\text{ M}$ Brij 35. [d] $1 \times 10^{-2}\text{ M}$ Brij 35 in Gegenwart von $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ Imidazol. [e] $1 \times 10^{-2}\text{ M}$ CTAB. [f] $1 \times 10^{-2}\text{ M}$ CTAB in Gegenwart von $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ Imidazol. [g] wässrige Lösung.

In Gegenwart der Metallocoporphyrine wurden Olefine wie Cycloocten, Cyclohexen und 1-Octen mit NaClO und einem Überschuß Imidazol (dient als axialer Ligand) bei Raumtemperatur glatt in die entsprechenden Oxirane überführt. Blindversuche ohne Katalysator ergaben die Chlorhydrindervate als Hauptprodukte (Tabelle 2). Die Reaktionen mit

Tabelle 2. Epoxidierung von Alkenen mit NaOCl in micellaren Phasen.^[a]

Nr	Katalysator	Medium	Substrat	Ausbeute [%]
1	1b	Brij 35	Cycloocten	26
2	1b	CTAB	Cyclohexen	<5
3	1b	Brij 35	1-Octen	25
4	2b	CTAB	Cycloocten	24
5	2b	Brij 35		85
6	2b	[b]		25
7	2b	Brij 35	Cyclohexen	10
8	2b	CTAB		5
9	2b	Brij 35	1-Octen	48
10	3b	CTAB	Cycloocten	8
11	3b	Brij 35		25
12	3b	[c]		23
13	3b	CTAB	Cyclohexen	96
14	3b	Brij 35		15
15	3b	[c]		<5
16	3b	CTAB	1-Octen	<5
17	–	Brij 35	Cycloocten	0 ^[d]
18	–	CTAB	Cyclohexen	0 ^[d]
19	–	Brij 35	1-Octen	0 ^[d]

[a] In einer typischen Reaktion wurde eine wässrige Lösung von NaClO (100 μL , 1 M, 100 μmol) durch Zugabe von festem NaHCO_3 etwa auf pH 10.5 gepuffert und in Portionen von je 10 μL während 2 h zu 2 mL einer wässrigen Lösung aus Tensid (1–3 $\times 10^{-2}\text{ M}$), Porphyrinkatalysator (1 μmol), Imidazol (20 μmol) und Olefin (10 μmol) gegeben. Als interner Standard wurde *n*-Decan oder *n*-Dodecan zugesetzt. 100 μL der Reaktionsmischung wurden entnommen und zur Zerstörung der Micellen mit Methanol (200 μL) versetzt. Die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert und das Filtrat mittels GC und GC-MS untersucht. Es wurden je zwei Messungen durchgeführt, die mit einer maximalen Abweichung von 5 % reproduzierbar waren. [b] 1,4-Dioxan/Wasser 1/1. [c] EtOH/Wasser 1/1. [d] Die Chlorhydrine und geringe Mengen der 1,2-Diole wurden gebildet.

Tensid liefern deutlich bessere Ausbeuten an Epoxiden als die entsprechende Reaktionen ohne Tensid in Wasser/Ethanol oder Wasser/Dioxan, Lösungsmittelgemische die in etwa die Polarität der Phasengrenzfläche von CTAB/Wasser bzw. Brij 35/Wasser widerspiegeln. Ein weiteres Merkmal der Reaktion ist, daß die Zusammensetzung der Micellen einen bemerkenswert großen Einfluß auf die Chemoselektivität der Epoxidierung hat. So wird in Gegenwart von **3b** und dem Tensid CTAB Cyclohexen nahezu quantitativ epoxidiert, während die Ausbeute an Epoxid mit Cycloocten deutlich geringer ist. Umgekehrt überführt das System **2b**/Brij 35 Cycloocten erfolgreich in das entsprechende Epoxid, Cyclohexen jedoch nur zu einem geringen Teil. Dies läßt sich mit einer unterschiedlichen Orientierung der Substrate innerhalb der Micellen erklären. Das weniger hydrophobe Cyclohexen hält sich dicht an der Phasengrenze auf und kann daher leichter mit dem kationischen Porphyrin **3b** in Wechselwirkung treten, das sich etwa in derselben Region befindet.^[13] Das neutrale amphiphile Porphyrin **2b** bevorzugt hingegen einen stärker hydrophoben Bereich der Brij 35-Aggregate, wodurch eine optimale Wechselwirkung nur mit dem stärker hydrophoben Achtring möglich wird. Die Reaktionen von 1-Octen lassen sich auf die gleiche Weise erklären. Unsere Ergebnisse sind im Einklang mit früheren Studien, die die besondere Bedeutung der unterschiedlichen Hydrophobie von Olefinen bei einigen elektrophilen Halogenierungen zeigen.^[14] In den ebenfalls durchgeföhrten Experimenten mit „gekreuzten Systemen“ (**2b**/CTAB und **3b**/Brij 35) und

mit dem unspezifisch reagierenden Porphyrin **1b** erzielten wir ähnlich schlechte Ausbeuten an Epoxid wie bei Abwesenheit des Tensids. Möglicherweise ist dabei die Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und dem Tensid nicht optimal, da sie sich in der Natur der polaren Endgruppen unterscheiden. Auch Löslichkeitsunterschiede der Porphyrine **2b** und **3b** im neutralen bzw. kationischen Tensid könnten eine Rolle spielen. Es sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, um die beteiligten Wechselwirkungen vollständig zu verstehen. Hier sollte noch die Relevanz des Ergebnisses der Reaktion von 1-Octen hervorgehoben werden, das in Gegenwart von Brij 35 in 48% Ausbeute epoxidiert wurde. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Resultaten der Reaktionen in Gegenwart einfacher Porphyrine^[15] überein und belegt das hohe Potential unserer Porphyrinsysteme für die Synthese. Die Oxidation von Olefinen wie 1-Octen, Cycloocten oder Cyclohexen mit NaClO verläuft in homogenen Medien in den meisten Fällen nur in Gegenwart polyhalogenierter oder „maßgeschneiderter“ Metalloporphyrine in guten Ausbeuten.

In den Micellen zeichnen sich die Katalysatoren durch eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber NaClO aus. So wurden unter den Epoxidierungsbedingungen selbst nach einer Verlängerung der Reaktionsdauer um zwei Tage weniger als fünf Prozent Zersetzung beobachtet (UV/Vis).^[16]

Die hier beschriebenen Katalysatorsysteme sind wegen ihrer ausgezeichneten Stabilität und hohen Selektivität bezüglich des Substrats und der Epoxidbildung sehr gut dafür geeignet, Enzym-katalysierte Oxidationen nachzuahmen. Zur Zeit entwickeln wir noch widerstandsfähigere Makrocyclen, die zusammen mit stärkeren Oxidationsmitteln und einem breiteren Spektrum an Substraten eingesetzt werden sollen.

Eingegangen am 8. August 1997 [Z10786]

Stichwörter: Alkene · Epoxidierungen · Micellen · Porphyrinoide · Selektivitäten

- [1] a) P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, 2. Aufl., Plenum, New York, **1995**; b) R. A. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*, Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [2] a) J. T. Groves, R. Newmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2900–2909; b) *ibid.* **1987**, *109*, 5045–5047; c) A. P. H. J. Schenning, D. H. W. Hubert, J. H. van Esch, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem. 1994*, *106*, 2587–2588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2468–2470; d) J. van Esch, M. F. M. Roks, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6093–6094; e) E. Tsuchida, M. Kaneko, H. Nishide, M. Hoshino, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2283–2284; f) D. C. Barber, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6842–6844.
- [3] a) P. Bhryappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708–5711; b) P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2906–2909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2725–2728; c) Y. Tomoyose, D.-L. Jiang, R.-H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, E. Yashima, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5236–5238.
- [4] R. Guillard, N. Senglet, Y. H. Liu, D. Sazou, E. Findsen, D. Faure, T. Des Courieres, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1898–1905.
- [5] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1982**.
- [6] a) G. Cerichelli, C. Grande, L. Luchetti, G. Mancini, C. A. Bunton, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5167–5171; b) G. Cerichelli, L. Luchetti, G. Mancini, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6209–6210; c) *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3797–3802; d) *ibid.* **1996**, *52*, 2465–2470.

- [7] a) J. M. Buriak, J. A. Osborn, *Organometallics* **1996**, *15*, 3161–3169; b) G. Oehme, E. Paetzold, R. Selke, *J. Mol. Catal.* **1992**, *71*, L1–L5; c) I. Grassert, E. Paetzold, G. Oheme, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6605–6612.
- [8] Zu Beginn unserer Arbeiten erschien ein Bericht über die Synthese ähnlicher amphiphiler Porphyrine. Es wurde jedoch nicht über Anwendungen in katalytischen Oxidationen organischer Verbindungen berichtet: T. Mizutani, A. Tobisawa, H. Ogoshi, *Chem. Lett.* **1996**, 605–606.
- [9] a) I. Tabushi, S.-I. Kugimiya, M. G. Kinnaird, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4192–4199; b) E. Tsuchida, T. Komatsu, E. Hasegawa, H. Nishide, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2713–2718.
- [10] K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, **1975**.
- [11] Einige Autoren erklären Ergebnisse, die sie für vergleichbare Makrocyclen erhielten, mit einer verlängerten Wechselwirkung beim Einschluß der Porphyrine ins Innere der Micellen. Siehe z.B.: S. Mazumdar, S. Mitra, *Structure and Bonding*, Vol. 81, Springer, Berlin, **1993**, S. 115–145. Unserer Ansicht nach könnten bei dem beobachteten Phänomen Effekte wie Aggregatwachstum ebenfalls eine Rolle spielen.
- [12] a) M. Gouterman in *The Porphyrins*, Vol. 3 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1987**, Kap. 1; b) Das UV/Vis-Spektrum von Porphyrin **1b** wurde wegen der besseren Löslichkeit in Methanol aufgenommen.
- [13] J. H. van Esch, M. C. Feiters, A. M. Peters, R. J. M. Nolte, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5541–5551; A. P. H. J. Schenning, D. H. W. Hubert, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Langmuir* **1996**, *12*, 1572–1577.
- [14] a) M. T. Bianchi, G. Cerichelli, G. Mancini, F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *45*, 5205–5208; b) G. Cerichelli, C. Grande, L. Luchetti, G. Mancini, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3025–3030.
- [15] a) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456; b) B. De Poorter, B. Meunier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1735–1740; c) S. Quici, S. Banfi, G. Pozzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 597–612; d) K. S. Suslick, B. R. Cook, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 200–202; e) F. Montanari, M. Penso, S. Quici, P. Viganò, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4888–4893; f) S. Banfi, R. Mandelli, F. Montanari, S. Quici, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 409–415.
- [16] Die Katalysatoren waren jedoch in Gegenwart anderer Oxidationsmittel wie H₂O₂ oder KHSO₅ wenig stabil. Oxidationen mit Iodosylbenzol (PhIO) werden gegenwärtig von uns untersucht.

Einfache Funktionalisierung der *meso*-Positionen von Porphyrinen durch nucleophile Substitution mit lithiumorganischen Reagentien**

Werner W. Kalisch und Mathias O. Senge*

Professor Emanuel Vogel zum 70. Geburtstag gewidmet

Es ist allgemein bekannt, daß die reaktivsten Positionen für elektrophile und nucleophile Substitutionen an Porphyrinen die *meso*-Positionen sind.^[1] Während verschiedene S_E-Reaktionen an Porphyrinen beschrieben wurden,^[1, 2] ist bisher nur wenig über S_N-Reaktionen zur Modifizierung von Porphyrinen bekannt geworden. In allen bisherigen Veröffentlichungen

[*] Priv.-Doz. Dr. M. O. Senge, Dipl.-Chem. W. W. Kalisch
Institut für Organische Chemie (WE02)
Fachbereich Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-838-4248
E-mail: mosenge@chemie.fu-berlin.de.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Se543/2-4 und Heisenberg-Stipendium /3-1) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.