

- [8] Die *ee*- und *de*-Werte von **6**, **8**, **10** und **14–16** wurden nach Hydrolyse mit *n*Bu₄NOH/THF und anschließender Methylierung mit Me₃SiCH₂N₂ zu den entsprechenden Methylestern durch HPLC-Analyse an chiralen Säulen bestimmt (HPLC-Säule (Daicel, Ltd.): OB-H für **14** und **15**; OD-H für **6** (**17**), **8** und **16**; AS für **10** (**18**)). Die *de*-Werte von **7** und **11** wurden durch HPLC-Analyse bestimmt (HPLC-Säule (Daicel, Ltd.): OD-H für **7**; AD (doppelt angeordnet) für **11**). Authentische Proben von **7** und **11** wurden folgendermaßen synthetisiert: 1) Oxidation von **7** bzw. **11** mit dem Dess-Martin-Periodinan zu den entsprechenden β -Oxoestern, 2) Reduktion der Ketogruppe mit NaBH₄ zum Diastereomerengemisch (ca. 1:1) der eingesetzten β -Hydroxyester. Die *de*-Werte von **9** bzw. **12** wurden durch GC-Analyse des entsprechenden Diols von **9** bzw. des Bis(trifluoracetats) des entsprechenden Diols von **12** an chiraler Säule bestimmt (GC-Säule (Astecs, Ltd.): γ -TA). Für die relativen Konfigurationen von **14** und **15** siehe: a) T. Matsumoto, I. Tanaka, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 3378; die absoluten Konfigurationen von **14** und **15** wurden zweifelsfrei durch Vergleich mit authentischem Material bestimmt, das durch Umsetzung von (*R,R*)-**4a** mit (*S*)-**13a** erhalten wurde (ca. 80% *ee*); für **16** siehe: b) Z. Pakulski, A. Zamojski, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 871; für **8** und **10** siehe: c) Y. Hiraga, W. Shi, D. I. Ito, S. Ohta, T. Suga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1367; für **9** siehe: d) B. E. Rossiter, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3707; für **6** und **7** siehe Lit. [3h]. Das aus **12** abgeleitete Diol ist kommerziell erhältlich.
- [9] T. Hasegawa, H. Yamamoto, *Synlett* **1998**, 882; siehe auch A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, L. McKinstry, D. J. Kopecky, J. L. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6496.
- [10] Einkristale von (*R,R*)-**4a** wurden aus MeOH/H₂O bei 20°C gezüchtet. Kristalldaten: Raumgruppe *P2₁2₁2₁*, *a* = 8.738(1), *b* = 12.727(1), *c* = 22.386(2) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$, *V* = 2489.6(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.065 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.0652 \text{ mm}^{-1}$, 1079 Reflexe, *R* = 1.073, *wR* = 0.110, GOF = 3.691. Die Daten wurden mit einem DIP-2030-Imaging-Plate-Diffraktometer (MacScience, Ltd.) mit Graphitmonochromator und Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (maXus) gelöst und mit allen Daten nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen *F* verfeinert. Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf idealen Positionen hinzugefügt und in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102228“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Es wurde vermutet, daß die Borenolate von α -unsubstituierten Ketonen die stabilere U-Form mit 1–2 kcal mol⁻¹ gegenüber der W-Form bevorzugen. Ebenso könnte die sperrige Phenoxygruppe des Enolats von **4a** die U-Form wahrscheinlicher machen und zur verdrillten Bootkonformation im Übergangszustand führen: a) C. Gennari, R. Todeschini, M. G. Beretta, G. Favini, C. Scolastico, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 612; b) R. W. Hoffmann, K. Ditrich, S. Froehl, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5517; siehe auch Lit. [2b].

Durch C–H…S- und C–H…Se-Brücken stabilisierte Sapphyrin-Supermoleküle – erste strukturelle Charakterisierung von Heteroatome enthaltenden *meso*-Arylsapphyrinen**

Seenichamy Jeyaprakash Narayanan,
Bashyam Sridevi, Tavarekere K. Chandrashekhar,*
Ashwani Vij* und Raja Roy

Den Professoren C. N. R. Rao und Jean'ne M. Shreeve zum
65. Geburtstag gewidmet

Auf der Suche nach für die Katalyse und für molekulare Erkennungsprozesse geeigneten Substanzen erkundet man zur Zeit Möglichkeiten, die Assoziation von Makromolekülen im festen Zustand anhand schwacher Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräften zu steuern.^[1] Man kennt bereits viele Supermoleküle, die durch schwache C–H…O- und C–H…N-Brücken zusammengehalten werden.^[2] Hingegen sind durch C–H…S- oder C–H…Se-Brücken zusammengehaltene Supermoleküle sehr selten: Wir wissen lediglich von drei Veröffentlichungen über derartige Wechselwirkungen.^[3] Hier berichten wir über die erste strukturelle Charakterisierung von zwei kernmodifizierten Sapphyrinen, die in einer neuartigen Kupplungsreaktion aus einem modifizierten Tripyrran erhalten wurden. Es ergab sich, daß die Sapphyrine im festen Zustand zu supramolekularen Leiterstrukturen assoziiert sind, die außer durch C–H…N-Brücken auch durch schwache C–H…S- bzw. C–H…Se-Brücken stabilisiert werden.

Die gängigen Verfahren zur Synthese von Sapphyrinen umfassen eine gewöhnliche säurekatalysierte [3+2]-Kondensation vom MacDonald-Typ zwischen geeigneten Vorstufen, die Umsetzung von Diformylbipyrrol mit Benzaldehyd und Pyrrol unter Lindsey-Bedingungen^[4] und die säurekatalysierte Kondensation von *a,c*-Biladienen mit Pyrrol-2-carbaldehyden.^[5] Vor wenigen Jahren wurde ein *meso*-substituiertes Sapphyrin in 1% Ausbeute als Nebenprodukt einer Rothenmund-Reaktion zwischen Benzaldehyd und Pyrrol isoliert.^[6] Bei all diesen Reaktionen waren für die Kondensation mindestens zwei Vorläufersubstanzen erforderlich. Bei unse-

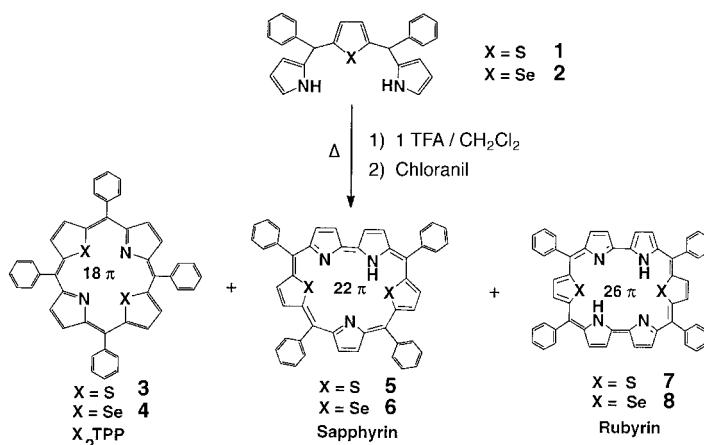
[*] Prof. Dr. T. K. Chandrashekhar, S. J. Narayanan, B. Sridevi
Department of Chemistry, Indian Institute of Technology
Kanpur 208016 (Indien)
Fax: (+91) 512-590-007/597-436
E-mail: tkc@iitk.ac.in

Dr. A. Vij
Single Crystal Diffraction Laboratory, University of Idaho
Moscow, ID 83834 (USA)
E-mail: Vij@uidaho.edu

Dr. R. Roy
NMR Division, Central Drug Research Institute
Lucknow (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology (T.K.C.) und vom Council of Scientific and Industrial Research der indischen Regierung in Neu Delhi (S.J.N.) gefördert. Die Röntgenstrukturabteilung an der University of Idaho wurde mit Unterstützung durch das NSF-Idaho-EPSCoR-Programm (NSF OSR-9350539) und durch den M. J. Murdock Charitable Trust (Vancouver, WA) eingerichtet.

rem Verfahren dagegen entstanden aus *einem* modifizierten Tripyrran (**1** oder **2**) in Dichlormethan in Gegenwart eines sauren Katalysators 18π -, 22π - und 26π -Makrocyclen in mäßig guten Ausbeuten (Schema 1). Die Produktverteilung



Schema 1. Synthese von Sapphyrinen und Rubyriinen aus **1** und **2**.

und die Ausbeuten hingen von Art und Konzentration des sauren Katalysators ab. In beiden Fällen entstanden bei niedrigen Konzentrationen an Trifluoressigsäure (TFA) überwiegend die Rubyriine, während bei höheren TFA-Konzentrationen Sapphyrine und Rubyriine in mäßig guten Ausbeuten neben kleineren Mengen an X_2 TPP isoliert wurden. Die Bildung der Sapphyrine **5** und **6** setzt eine partielle Acidolyse der Tripyrrane voraus. Tatsächlich unterliegen sowohl **1** als auch **2** einer Acidolyse, deren Umfang von der TFA-Konzentration abhängt. Die höheren Ausbeuten an **5** und **6** bei Reaktionen in Gegenwart höherer TFA-Konzentration stehen mit dieser Beobachtung in Einklang. Die Bildung der Rubyriine **7** und **8** führen wir auf eine säurekatalysierte Selbstkondensation zweier Tripyrran-Einheiten zurück, bei der durch oxidative Kupplung^[7] eine Rubyrinogen-Zwischenstufe^[8] entsteht, die zum Rubyrin dehydriert wird. Versuche zur Isolierung des betreffenden Rubyrinogens scheiterten an dessen rascher Oxidation zum entsprechenden Aren. Die ausschließliche Bildung von Rubyriinen bei geringer TFA-Konzentration (0.1 Äquiv.) und somit minimaler Acidolyse deutet darauf hin, daß bei dieser Konzentration die Selbstkondensation der Tripyrrane begünstigt ist.

Die Zusammensetzung der neuen expandierten Porphyrine wurde elementaranalytisch und durch FAB-Massenspektrometrie bestimmt. Ihr aromatischer und porphyrinartiger Charakter ergibt sich aus den UV/Vis- und 1 H-NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1). An den 1 H-NMR-Spektren fällt auf, daß das NH-Proton im Falle von **6** ein breites, im Falle von **5** dagegen gar kein erkennbares Signal hervorruft; dies zeigt, daß bei Raumtemperatur die NH-Tautomerisierung von **5** viel rascher als diejenige von **6** verläuft. Wird die Lösung auf -90°C gekühlt, so zeigen sich scharfe NH-Signale sowohl bei **5** ($\delta = -5.0$) als auch bei **6** ($\delta = -5.35$). Daneben treten je zwei Signalgruppen gleicher Intensität für die Pyrrol- und Thiophen- bzw. Selenophenringe auf; dies weist auf das Vorliegen eines asymmetrischen Tautomers hin, in dem das

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der neuen Verbindungen.

2: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 5.96$ (s, 2H), 6.15 (q, 2H, $J = 8$ Hz), 6.69 (d, 2H, $J = 2$ Hz), 6.79 (d, 2H, $J = 3$ Hz), 7.29 (m, 10H), 7.92 (br. s, 2H); MS (70 eV): m/z (%) = 443 (100) [M^{+} für ^{80}Se]

5: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 7.85$ (m, 7H), 7.92 (m, 4H), 8.37 (m, 4H), 8.46 (m, 4H), 8.81 (s, 2H), 9.29 (d, 2H, $J = 3$ Hz), 9.93 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 9.95 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 10.06 (d, 2H, $J = 6$ Hz); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3/TFA , 25°C , TMS): $\delta = -2.18$ (br. s, 2H), -2.85 (s, 1H), 8.18 (m, 8H), 8.23 (m, 4H), 8.76 (m, 4H), 8.89 (m, 4H), 9.17 (s, 2H), 9.75 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 10.12 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 10.32 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 10.33 (d, 2H, $J = 6$ Hz); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 470 (22.4), 584 (1.75), 623 (1.07), 730 (0.59), 820 (1.68); UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 499 (12.3), 660sh (1.17), 727 (2.42), 826 (2.74); MS (FAB): m/z (%) = 714 (100) [M^{+}]

6: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = -4.4$ (br. s, 1H), 7.6 (m, 8H), 7.96 (m, 4H), 8.39 (m, 4H), 8.49 (m, 4H), 8.96 (s, 2H), 9.36 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 10.01 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 10.35 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 10.47 (d, 2H, $J = 6$ Hz); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 475 (30.1), 517 (6.4), 592 (2.8), 631 (1.8), 736 (0.7), 823 (3.2); UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 519 (19.8), 677 (0.96), 752 (1.83), 859 (2.9); MS (FAB): m/z (%) = 810 (100) [M^{+} für ^{80}Se]

7: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3/HCl , 25°C , TMS): $\delta = -2.80$ (br. s, 2H), -2.50 (br. s, 2H), 8.04 (m, 12H), 7.92 (d, 4H), 8.82 (m, 8H), 9.71 (s, 4H), 10.49 (s, 4H); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 385 (0.16), 532 (14.2), 658 (1.12), 764 (0.9), 1017 (1.36); UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 542 (19.4), 722 (0.82), 813 (1.8), 1004 (5.9); MS (FAB): m/z (%) = 779 (100) [M^{+}]

8: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , -50°C , TMS): $\delta = 9.88$ (s, 4H), 9.66 (d, 4H, $J = 4.2$ Hz), 8.91 (d, 4H, $J = 4.2$ Hz), 8.64–8.66 (m, 8H), 7.94–8.10 (m, 8H), 7.68–7.81 (m, 4H), -0.06 (br. s); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3/HCl , 25°C , TMS): $\delta = -1.55$ (br. s, 2H), -1.00 (br. s, 2H), 7.98 (m, 20H), 8.87 (d, 4H, $J = 6$ Hz), 8.77 (d, 4H, $J = 6$ Hz), 9.58 (d, 2H, $J = 6$ Hz), 10.41 (d, 2H, $J = 6$ Hz); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 530 (13.4), 666 (1.09), 766 (0.62), 849 (0.77), 970 (1.34); UV/Vis ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$): λ_{\max} (nm) ($\epsilon \times 10^{-4}$) = 546 (15.4), 728 (0.98), 814 (1.11), 1016 (5.07); MS (FAB): m/z (%) = 875 (100) [M^{+} für ^{80}Se]

Proton fest an eines der beiden Stickstoffatome der Bipyrrrol-Einheit gebunden ist. Eine ähnliche Beobachtung machten letzthin Latos-Grażyński und seine Mitarbeiter bei einem 26,28-Dithiasapphyrin.^[9] Die Signale der Rubyriine **7** und **8** sind bei Raumtemperatur schlecht aufgelöst. **8** liefert lediglich drei breite, durch Bipyrrrol- und *meso*-Phenyl-Protonen hervorgerufene Signale, was für eine rasche Rotation der Selenophenringe spricht. Bei -50°C erscheinen dagegen sowohl für die Selenophen-Protonen als auch für die NH-Protonen scharfe Signale. Anders als bei **6** sind bei **8** die Bipyrrrol-Protonensignale nicht aufgespalten; dies spricht für ein symmetrisches Tautomer mit innerhalb der Bipyrrrol-Einheiten tautomerisierenden Protonen. Im protonierten System ist die Rotationsgeschwindigkeit geringer; die dafür in der Tabelle bei **8** angegebenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wurden aus einem bei -50°C gemessenen 2D-COSY-Spektrum hergeleitet.

Die kristallographisch ermittelten Molekülstrukturen von **5**^[10] und **6**^[11] (Abb. 1) lassen erkennen, daß der Austausch von Pyrrol-NH-Gruppen gegen Schwefel- oder Selenatome die Delokalisierung der π -Elektronen verändert. Wie bereits von ähnlichen Systemen bekannt,^[12] unterscheiden sich die Bindungslängen von denen in freien Thiophen- oder Selenophen-Einheiten. In beiden Fällen ist der Makrocyclus annähernd planar (bei **5** betragen die Abstände der Heteroatome von der

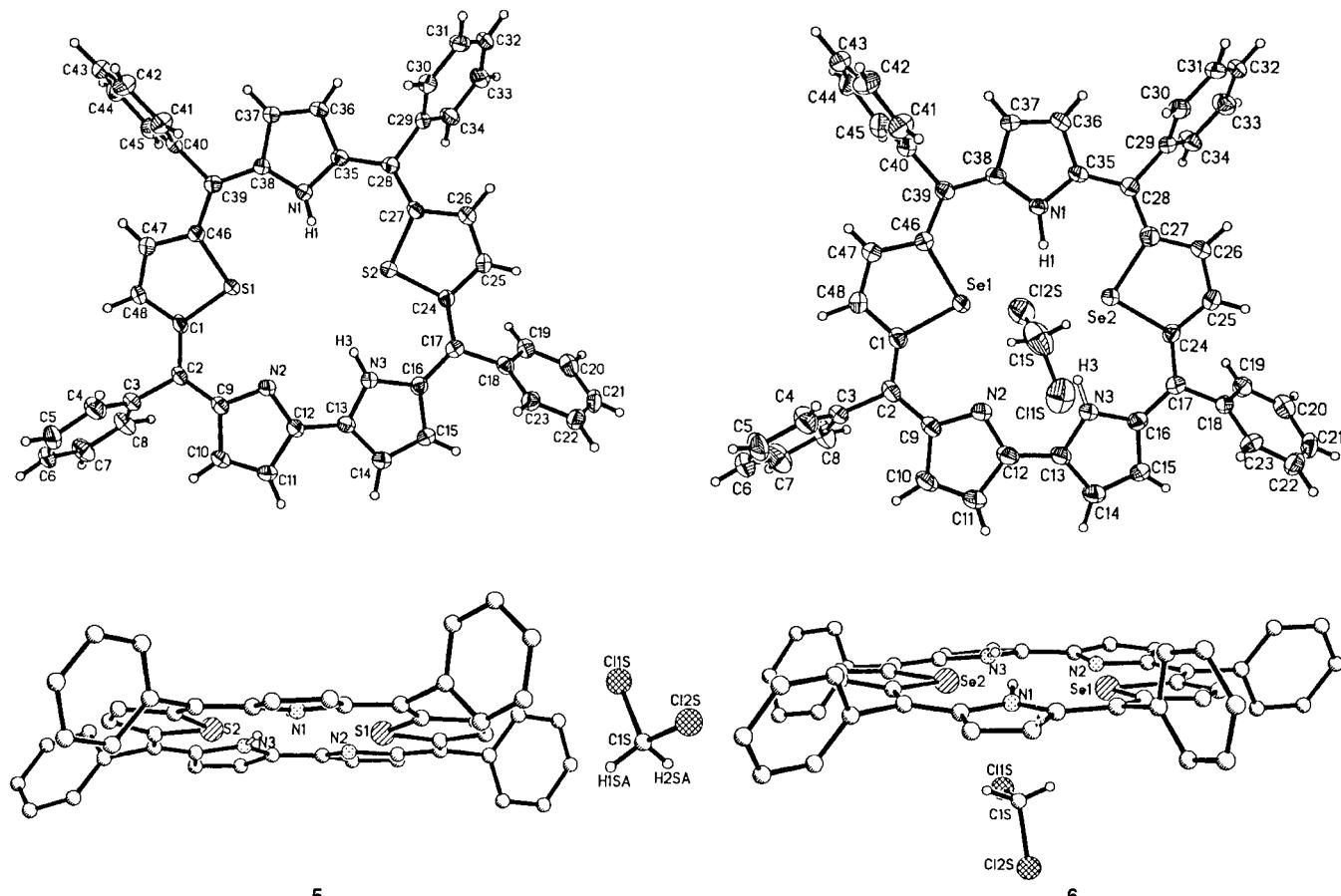


Abb. 1. Strukturen von **5** und **6** im Kristall als CH_2Cl_2 -Addukte (jeweils oben senkrecht, unten in flachem Winkel zur Sapphyrin-Ebene betrachtet). Ausgewählte Atomabstände [\AA] in **5**: S1-N2 2.911(3), S1-N1 3.244(4), N2-N3 2.835(4), N3-S2 3.058(4), S2-N1 3.122(4), S1-S2 4.346(5). Ausgewählte Atomabstände [\AA] in **6**: Se1-N2 2.909(4), Se1-N1 3.226(4), Se2-N3 3.093(4), Se2-N1 3.035(4), N2-N3 2.820(4), Se1-Se2 3.9315(8).

besten Ebene 0.054 (S1), 0.027 (S2), 0.028 (N2), –0.014 (N1) und –0.102 \AA (N3)). Bei keiner der beiden Strukturen konnte das Imino-H-Atom eindeutig einem bestimmten Stickstoffatom zugeordnet werden. Ursache dafür dürfte mit hoher Wahrscheinlichkeit eine statistische Verteilung verschiedener NH-Tautomere im Kristall oder deren schnelle gegenseitige Umwandlung während der Messung sein.^[13] Unserer Analyse zufolge beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons an N3 70 % und an N1 30 %. Es sei hier darauf hingewiesen, daß in der unprotonierten Form des von Latos-Grażyński et al.^[6] beschriebenen N5-meso-Tetrphenylsapphyrins der der Bipyrrrol-Einheit gegenüberliegende Pyrrolring invertiert ist. Eine solche Ringinversion wurde bei **5** und **6** weder im festen Zustand noch in Lösung beobachtet. Herausragendes Strukturmerkmal sind bei **5** H-Brücken im Innern des Makrocyclus: N1–H1⋯S1 (H1–S1 2.87(8) \AA) und N1–H1⋯S2 (H1–S2 2.55(8) \AA). Die entsprechenden Abstände in **6** sind 2.63(17) \AA (H1–Se1) und 2.28(17) \AA (H1–Se2).

Die in Abbildung 2 dargestellten Kristallpackungen enthalten einen interessanten Aspekt: Im Falle von **5** bildet sich über zwei kurze C23–H23⋯S1-Brücken (2.91(4) \AA , 136.3°) eine dimere Struktur aus. Diese wird durch eine C20–H20⋯N1-Brücke (2.70(5) \AA , 156.3°) und eine längere C19–H19⋯S2-Brücke (3.16 \AA , 131.2°) zu einer supramolekularen Anordnung erweitert.^[14] Eine ähnliche Anordnung tritt auch bei

6 auf; die entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen (mit Bindungslängen und -winkeln) sind C23–H23⋯Se1 (2.98(5) \AA , 146°), C20–H20⋯Se2 (3.26(5) \AA , 129°) und C20–H20⋯N1 (2.74(5) \AA , 155°). Der Wert für die Länge der Brücke unter Se-Beteiligung paßt gut zum Literaturwert (C–H⋯Se: 2.94 \AA , 107°^[3a]).

Die Protonierung der Pyrrol-Stickstoffatome von Sapphyrinen und Rubyrynen führt zu Dikationen mit über den Ring delokalisierten positiver Ladung, die zur Bindung von Anionen – abhängig von deren Größe und der lichten Weite des Makrocyclus – prädestiniert sein sollten.^[15] Erste Untersuchungen des Bindungsverhaltens von **5**–**8** ergaben, daß sich in Lösung stabile Komplexe bilden. Hierbei binden die 22 π -Sapphyrine Fluorid- und Azid-Ionen fester als die größeren Carbonat- und Phosphat-Ionen, während die 26 π -Rubyryne die umgekehrte Präferenz zeigen.

Wir haben hier gezeigt, daß durch gezielte Veränderungen an den Porphyrin-Bausteinen eine supramolekulare Anordnung von Sapphyrin-Molekülen zugänglich ist, die durch „irreguläre“ C–H⋯Se- oder C–H⋯S- sowie C–H⋯N-Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird. Das hier beschriebene elegante Syntheseverfahren ermöglicht die gleichzeitige Eintopfsynthese von 18 π -, 22 π - und 26 π -Makrocyclen in mäßig guten Ausbeuten und sollte nicht nur bei S und Se als Heteroatomen anwendbar sein.

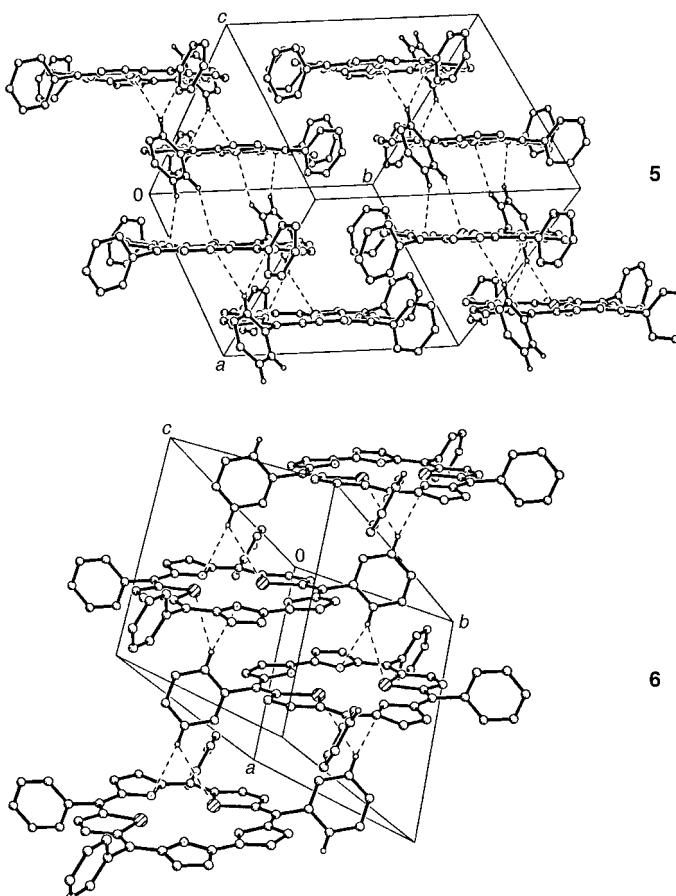


Abb. 2. Im Kristall bilden **5** und **6** zweidimensionale leiterartige Strukturen. Die H-Brücken sind als gestrichelte Linien angedeutet.

Experimentelles

0.301 mmol des Tripyrrans **1** wurden in 150 mL Dichlormethan gelöst und unter Stickstoff 5 min gerührt. Nach Zusatz von 0.301 mmol Trifluoressigsäure wurde das Gemisch weitere 90 min gerührt, anschließend mit 0.903 mmol Chloranil versetzt und 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 3) gereinigt. Die bei Elution mit Petrolether/Dichlormethan (80/20) erscheinende orangefarbene Fraktion wurde als **3** identifiziert (2 mg, 1%), das Sapphyrin **5** (30 mg, 14%) erschien als grüne Bande nach Übergang zu Ethylacetat/Dichlormethan (5/95) als Laufmittel, und die letzte, mit Ethylacetat/Dichlormethan (40/60) eluierte rosafarbene Bande erwies sich als das Rubyrin **7** (20 mg, 8.5%). Analog wurden auch die Umsetzung mit **2** und die mit anderen Säurekonzentrationen durchgeführt.

Eingegangen am 20. April,
ergänzte Fassung am 31. August 1998 [Z11750]

Stichwörter: Porphyrinoide · Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

- [1] a) J. Marfurt, C. Leumann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 184–187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 175–177; b) F. H. Beijer, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 79–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 75–78; c) R. K. Kumar, S. Balasubramanian, I. Goldberg, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 541–552; d) J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2954–2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2782–

- 2785; e) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729.

- [2] a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441–449; b) O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096–9101; c) P. Bhryappa, S. R. Wilson, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8492–8502.
[3] a) M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4463–4464; b) J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 233; c) V. R. Pedireddi, S. Chatterjee, A. Ranganathan, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10867–10868.
[4] a) A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2267–2340, zit. Lit.; b) J. L. Sessler, M. C. Hoehner, A. Gebauer, A. Andrievsky, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9251–9260.
[5] R. Paolesse, S. Licoccia, M. Spagnoli, T. Boschi, R. G. Khouri, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5133–5137.
[6] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 68–73.
[7] H. A. Potts, G. F. Smith, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4018–4020.
[8] Eine analoge Zwischenstufe (Sapphyrinogen) wurde bereits von Latos-Grażyński bei der Bildung von Sapphyrinen vorgeschlagen; siehe Lit. [6]. Es werden zur Zeit Versuche unternommen, die Bildung der Rubyrinogene durch UV-Absorptionspektroskopie zu verfolgen.
[9] Wir möchten einem der Gutachter für den Hinweis auf eine Veröffentlichung von Latos-Grażyński et al. danken, die nach Einreichung unserer Arbeit erschienen ist. Es wird dort ein asymmetrisches Tautomer für das 5,10,15,20-Tetraphenyl-26,28-dithiasapphyrin vorgeschlagen; siehe K. Rachlewicz, N. Sprutta, P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 969–975.
[10] a) Kristallstrukturdaten von **5**: $C_{48}H_{32}N_3S_2 \cdot CH_2Cl_2$, $M_r = 799.87$; Kristalle aus CH_2Cl_2/CH_3OH (1/1) mit den Abmessungen $0.50 \times 0.25 \times 0.20$ mm; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.122(2)$, $b = 13.526(2)$, $c = 15.109(2)$ Å, $\alpha = 68.689(13)$, $\beta = 87.10(2)$, $\gamma = 66.785(11)$ °, $V = 1934.6(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber} = 1.373$ g cm⁻³; $F(000) = 830$; $\mu_{Mo} = 3.2$ cm⁻¹; 12202 gemessene Reflexe, davon 5833 als beobachtet eingestuft ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$). $\theta_{max} = 28.3$ °; $R = 0.0681$, $R_w = 0.1658$. b) Die Röntgenbeugungsdaten wurden auf einem Siemens-SMART3-Kreisdiifraktometer mit CCD-Detektor aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden unter Verwendung des SHELLX-904-Programms gelöst und mit der Kleinstfehlerquadrat-Methode mit Hilfe der SHELLXTL-Version 5.03.5 gegen F^2 verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101360“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
[11] Kristallstrukturdaten von **6**: $C_{48}H_{32}N_3Se_2 \cdot CH_2Cl_2$, $M_r = 891.60$; Kristalle aus CH_2Cl_2/CH_3OH (1/1) mit den Abmessungen $0.10 \times 0.20 \times 0.35$ mm; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.2565(14)$, $b = 13.689(2)$, $c = 15.116(2)$ Å, $\alpha = 67.911(7)$, $\beta = 86.897(9)$, $\gamma = 66.592(2)$ °, $V = 1968.1(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber} = 1.505$ g cm⁻³; $F(000) = 898$; 11111 gemessene Reflexe, davon 7648 als beobachtet eingestuft ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$). $\theta_{max} = 26.41$ °; $R = 0.0510$, $R_w = 0.1099$.^[10b]
[12] J. Lisowski, J. L. Sessler, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3567–3572.
[13] E. Vogel, M. Kocher, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257–259.
[14] Die ¹H-NMR-Spektren von aus Dichlormethan und *n*-Heptan umkristallisiertem Sapphyrin **6** wiesen scharfe Signale auf (12.15 Hz), während die aus einem Dichlormethan/Methanol-Gemisch umkristallisierte Probe breitere Signale (20.1 Hz) ergab. Ferner bewirkte das Titrieren einer Lösung von **6** in $CDCl_3$ mit CD_3OD eine allmähliche Verbreiterung der Signale; dies weist auf die Existenz von Aggregaten in Lösung hin, die durch intermolekulare Wechselwirkungen entstehen.
[15] A. Srinivasan, M. V. Reddy, S. J. Narayanan, B. Sridevi, S. K. Pushpan, M. Ravikumar, T. K. Chandrashekhar, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2710–2713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2598–2601.