

(a), M = 2 H; (b), M = Zn; (c), M = Ni

am Konjugationssystem des Makrocyclus teilhaben. Daraus ergibt sich die Struktur des Octaäthyl- $\alpha$ -oxaporphinatozink(II)-Ions (6b) (Eisen-Analoga s.<sup>[1, 6]</sup>).

Versetzte man eine Methanolösung von (6b) mit einem geringen Überschuß von Kaliumhydroxid, so bildete sich innerhalb weniger Minuten quantitativ die Verbindung (7b) mit Biliverdin-Gerüst. Diese Reaktion war mit Essigsäureanhydrid umkehrbar. Leitete man Stickstoff durch die Lösung, in der die Reaktion (2b)  $\rightarrow$  (6b) durchgeführt worden war, konnte im entweichenden Gasstrom eine der Menge des Porphyrins etwa äquivalente Menge CO (80–90 %) nachgewiesen werden, während der Test auf CO<sub>2</sub> negativ verlief.

Eine unter analogen Bedingungen durchgeführte Bestrahlung der Nickelverbindung (1c) in Gegenwart von Sauerstoff ergab ebenfalls zunächst das  $\pi$ -Radikal (2c), (3c), das jedoch keinen Sauerstoff addierte, sondern in hoher Ausbeute in den cyclischen Äther (8c) überging. Die gleiche Cyclisierungsreaktion konnte am Zinkkomplex-Radikal (2b) durchgeführt werden, wenn unter striktem Ausschluß von Sauerstoff bestrahlt wurde.

Porphyrin-Metallverbindungen ohne Substituenten an den Methinbrücken reagieren mit Sauerstoff und Licht zu Formylbiliverdinen, d. h. das Methinkohlenstoffatom bleibt bei der Spaltung des Makrocyclus als Formylgruppe erhalten<sup>[7]</sup>. Dieses unterschiedliche Verhalten führen wir darauf zurück, daß das vermutlich in beiden Fällen primär entstehende Hydroperoxid vom Typ (4) im Falle der Hydroxyporphyrine keinen Dioxetanring mit dem Methinkohlenstoffatom schließen kann, sondern stattdessen ein Hydroxylradikal abspaltet.

Wir nehmen an, daß die Folge (2b)  $\rightarrow$  (6)  $\rightarrow$  (7b) die wesentlichen Abbaureaktionen des natürlichen Hydroxyhäms wiedergibt und wegen der gut überschaubaren Reaktionsbedingungen, des einheitlichen Reaktionsverlaufs und der Verwendung molekularen Sauerstoffs als Oxygenierungsmittel als Modellsystem wesentlich besser geeignet ist als das bisher verwendete Warburgsche System<sup>[1, 6]</sup>, das wahrscheinlich Wasserstoffperoxid enthält.

Ein eingegangen am 28. November 1973 [Z 962]

[1] R. Bonnett u. M. J. Dimsdale, J. C. S. Perkin I 1972, 2540.  
[2] K. M. Smith, G. H. Barnett, M. F. Hudson u. S. W. McCombie, J. C. S. Perkin I 1973, 691.

[3] T. Kondo, D. C. Nicholson, A. H. Jackson u. G. W. Kenner, Biochem. J. 121, 601 (1971).

[4] T. Sjostrand, Scand. J. Clin. Lab. Invest. I, 201 (1949); R. Troxler, Biochemistry 11, 4235 (1972).

[5] J.-H. Fuhrhop, S. Besecke u. J. Subramanian, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 1.

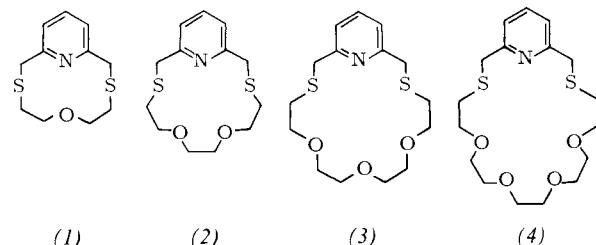
[6] A. H. Jackson, G. W. Kenner u. K. M. Smith, J. Chem. Soc. C 1968, 302; O. Warburg u. E. Negelein, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 1816 (1930).

[7] J.-H. Fuhrhop u. D. Mauzerall, Photochem. Photobiol. 13, 453 (1971); P. K. W. Wasser u. J.-H. Fuhrhop, Ann. N. Y. Acad. Sci. 206, 533 (1973).

## Neue Komplexligand-Systeme für Alkalimetall-Ionen<sup>[\*\*]</sup>

Von Fritz Vögtle und Edwin Weber<sup>[\*]</sup>

Zwei grundlegende Typen von alkalimetall- und erdalkalimetall-spezifischen, neutralen Komplexliganden sind in den letzten Jahren bekannt geworden: Kronenäther<sup>[1, 2]</sup> und Kryptatbildner<sup>[3, 2]</sup>. Wir haben, unsere Arbeiten über medio- und makrocyclische Polyäther<sup>[4]</sup> erweiternd, eine Reihe neuer Ligand-Systeme (1)–(4) entdeckt, die spezifisch Alkalimetall-Ionen komplexieren. Die neuen Ligand-Systeme sind ohne Ausnutzung des „Template-Effekts“<sup>[2]</sup>, aber unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen leicht zugänglich.



Während Natriumpermanganat durch (2) (Fp=90–91 °C; δ=3.96) und (3) (Fp=58–59 °C; δ=3.87)<sup>[5, 6]</sup> in Chloroform

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle und Dipl.-Chem. E. Weber  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland

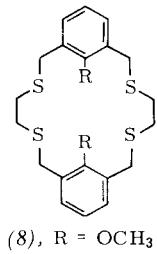
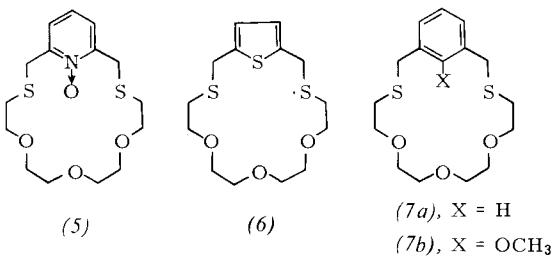
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

momentan in Lösung gebracht wird, bleibt  $\text{KMnO}_4$  bemerkenswerterweise vollständig ungelöst. Im Gegensatz zu (2) vermag (3)  $\text{NaMnO}_4$  auch in Benzol zu lösen. Lithium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium- und Silbersalze scheinen sich mit (2) und (3) nicht in organische Lösungsmittel überführen zu lassen.

Zugabe von Natriumjodid zu Lösungen von (3) in  $\text{CDCl}_3$  führt zur Verschiebung des charakteristischen  $\alpha\text{-CH}_2$ -Singulets um 0.15 ppm nach tieferer Feldstärke; im IR-Spektrum tritt eine intensive Bande bei  $1640 \text{ cm}^{-1}$  auf, und im UV-Bereich beobachtet man außer der Ligandabsorption bei  $\lambda = 273 \text{ nm}$  eine neue Bande bei 243 nm.

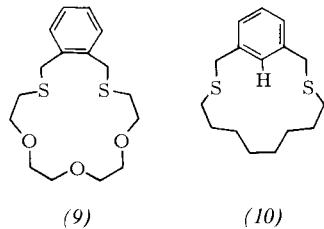
Angesichts der gefundenen  $\text{Na}^+$ -Spezifität von (2) und (3) sind die von den üblichen Kronenäthern und Kryptatliganden abweichenden Strukturmerkmale von Interesse: a) der *meta*-überbrückte aromatische Ring, b) der  $\text{sp}^2$ -Stickstoff als potentielles Donoratom und c) die zum aromatischen Ring  $\beta$ -ständigen Heteroatome.

Die 18gliedrigen Cyclen (3), (5) (farbloses viskoses Öl;  $\delta = 4.25$ ) und (6) (farbloses viskoses Öl;  $\delta = 4.01$ ) gestatten einen besonders aufschlußreichen Vergleich mit [18]Krone-6, Dibenzo[18]krone-6 und Dicyclohexyl[18]krone-6<sup>[1,2]</sup>, die dieselbe Ringgliederzahl aufweisen und außer Natrium-, Rubidium- und Cäsium- bevorzugt Kalium-Ionen komplexieren. Noch leichter als (3) vermag (5)  $\text{NaMnO}_4$  in Chloroform und in Benzol zu lösen. Bemerkenswert ist, daß (5) als einzige der hier beschriebenen 18gliedrigen Ringverbindungen auch Kaliumpermanganat in Chloroform in Lösung bringt, wenn auch weniger gut als  $\text{NaMnO}_4$ . Das Thiophenophan (6) zeigt dagegen eine deutlich geringere Komplexbildungsneigung gegenüber Natrium-Ionen;  $\text{KMnO}_4$  wird in Chloroform nicht in Spuren gelöst.



Beim Übergang von (3) zu dem Cyclophan (7a) ( $F_p = 56\text{--}57^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 3.88$ ) geht das Lösungsvermögen für  $\text{NaMnO}_4$  in Benzol – nicht jedoch in Chloroform – verloren. Von besonderem Interesse ist nun unser Befund, daß  $\text{NaMnO}_4$  in Gegenwart eines Cyclophans mit intraanularer Methoxygruppe wie (7b) (farbloses viskoses Öl;  $\delta = 3.87$ ) auch in Benzol wieder rasch löslich wird. Daraus kann geschlossen werden, daß der Pyridinstickstoff in (3), die OCH<sub>3</sub>-Gruppe in (7b) und der Pyridin-N-oxidsauerstoff in (5) an der spezifischen Komplexbildung der Natrium-Ionen beteiligt sind; Kalium-Ionen (z. B. in  $\text{KMnO}_4$ ) werden weder von (6) noch von (7a) und (7b) komplexiert.

In diesem Zusammenhang ist auch bemerkenswert, daß die beiden OCH<sub>3</sub>-Gruppen in (8)<sup>[7]</sup> im Verein mit den vier Schwefelatomen des 18gliedrigen Rings keine Überführung von  $\text{NaMnO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$  in die organische Phase ( $\text{CHCl}_3$ , C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) bewirken.



Während auch das 17gliedrige Orthocyclophan (9) ( $F_p = 47\text{--}49^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 4.03$ )  $\text{NaMnO}_4$  – nicht aber  $\text{KMnO}_4$  – in organischen Solventien (Chloroform; weniger gut in Benzol) zu lösen erlaubt, bringt der Verzicht auf Pyridinstickstoff und Brückensauerstoffatome wie in (10) ( $F_p = 76\text{--}78^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 3.87$ ) erwartungsgemäß einen völligen Verlust der Komplexbildungstendenz mit sich<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 23. November 1973 [Z 963]

[1] Übersicht: C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972).

[2] Übersicht: F. Vögtle u. P. Neumann, Chem.-Ztg. 97, 600 (1973).

[3] Übersichten: B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, Chem. Unserer Zeit 7, 120 (1973); J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973).

[4] F. Vögtle u. M. Zuber, Tetrahedron Lett. 1972, 561.

[5] Elementaranalysen, Massenspektren und Protonenresonanz der beschriebenen neuen Cyclen sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Angegeben ist jeweils das NMR-Signal der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen.

[6] IUPAC-Bezeichnung für (2): 6,9-Dioxa-3,12-dithia-18-azabicyclo-[12.3.1]octadeca-1(17),14(18),15-trien; für (3): 6,9,12-Trioxa-3,15-dithia-21-azabicyclo[15.3.1]heneicos-1(20),17(21),18-trien. Phan-Bezeichnung für (2): 5,8-Dioxa-2,11-dithia[12](2,6)pyridinophan; für (3): 5,8,11-Trioxa-2,14-dithia[15](2,6)pyridinophan.

[7] F. Vögtle u. P. Neumann, Tetrahedron 26, 5299 (1970).

[8] Anmerkung bei der Korrektur (14. Jan. 1974): Von den inzwischen in reiner Form erhaltenen Cyclen (1) ( $F_p = 133\text{--}135^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 3.97$ ) und (4) (farbloses Öl;  $\delta = 3.93$ ) vermag nur (4)  $\text{NaMnO}_4$  in Chloroform zu überführen;  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{BaMnO}_4$  werden von (1) und (4) nicht gelöst. (7c), X =  $\text{--C}\equiv\text{N}$  ( $F_p = 72\text{--}74^\circ\text{C}$ ,  $\delta = 4.17$ ), verhält sich wie (7a). Das aus (3) erhältliche Disulfon ( $F_p = 251\text{--}253^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 4.48$ ) gleicht in seinen Komplexbildungseigenschaften dem Sulfid.

### Einfache Synthese von Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-onen aus Arenen<sup>[\*\*]</sup>

Von H. M. R. Hoffmann und A. E. Hill<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir fanden, daß sich Benzol bei Raumtemperatur in Gegenwart von Silbersalzen in einstufiger Reaktion mit 2-Methoxyallylbromid<sup>[1]</sup> zu Phenylaceteton und Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-on (1) umsetzt,  $F_p = 56^\circ\text{C}$ , IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1698 \text{ cm}^{-1}$ , NMR ( $\text{CCl}_4$ )<sup>[2]</sup>:  $\delta = 6.2\text{--}6.4$  (m, 4H<sup>a</sup>), 3.1–3.4 (br. m, 2H<sup>b</sup>), 2.35 (d, 4H<sup>c</sup>,  $J \approx 4 \text{ Hz}$ )<sup>[3]</sup>.

Die analoge Reaktion mit *p*-Xylool ergab *p*-Xylylaceton (0.54 g, 10 %) und das 6,8-Dimethyl-Derivat (2) (0.19 g, 3.5 %)<sup>[4]</sup>, IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $1695 \text{ cm}^{-1}$ , NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 5.7\text{--}6.0$  (kompl. d, 2H<sup>a</sup>), 2.7–3.0 (br. m, 2H<sup>b</sup>), 2.28, 2.32 (4H<sup>c</sup>), 1.80 (d, 6H<sup>d</sup>,  $J = 1.4 \text{ Hz}$ )<sup>[3]</sup>. Als bicyclisches Nebenprodukt [(2):(3) = 3.5:1] wurde das

[\*] Dr. H. M. R. Hoffmann und Dr. A. E. Hill  
William Ramsay and Ralph Forster Laboratories  
University College, London WC1H 0AJ (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council unterstützt.