

Base im Überschuß eingesetzt werden; mit abnehmendem Butanolatgehalt nimmt die Oxidation des Benzolringes zu. Daß die Reaktion nicht über ein Hydroperoxid verläuft, zeigt der Befund, daß 3,5-Di-tert.-butyl-1-methyl-4-oxo-2,5-cyclohexadienylhydroperoxid (3), aus dem *p*-Kresol (1a) durch Oxygenierung in wäßrig-alkalischer Lösung erhalten, bei Behandlung mit Kalium-tert.-butanolat in DMF nicht den *p*-Hydroxybenzaldehyd (2a) ergibt^[3].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

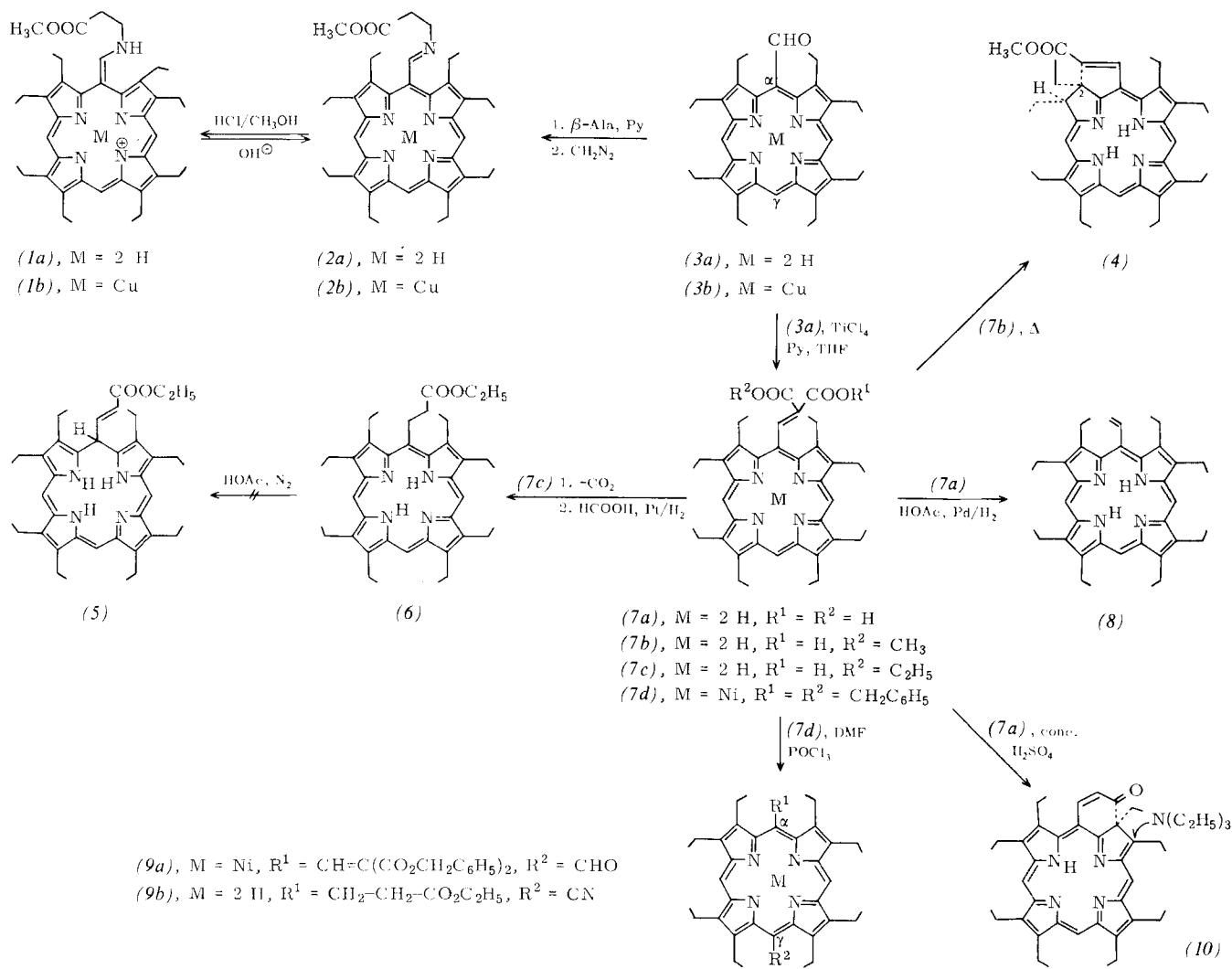
In eine Lösung von 2 mmol eines substituierten *p*-Kresols (1) in 20 ml DMF, die 20 mmol Kalium-tert.-butanolat enthält, wird bei Raumtemperatur Sauerstoff eingeleitet. Nach Ansäubern der Mischung und Extraktion mit Äther werden die Aldehyde (2) dünnschichtchromatographisch isoliert und durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert (IR, NMR).

Eingegangen am 27. Januar 1975 [Z 190]

Darstellung und Reaktivität sterisch überladener Porphyrine^[**]

Von Ludger Witte und Jürgen-Hinrich Fuhrhop^[*]

Neuere biochemische Vorstellungen über die Aktivierung von Sauerstoff durch Häm-Enzyme^[1, 2] und die Photolyse von Wasser durch Chlorophyll-Dimere^[3] sollten mit synthetischen Metalloporphyrinen in vitro nachprüfbar sein. Einfache Analoga dieser wichtigen biologischen Redoxkatalysatoren wären für die Oxygenierung von Olefinen sowie die Hydroxylierung von nicht aktivierten Kohlenwasserstoffen auch vom präparativen Standpunkt aus interessant. Zur Synthese von starren Ligandenfeldern um das zentrale Eisen-Ion in Häm-Analogen bzw. von Dimeren mit wohldefiniertem Abstand der Porphyrin-ebenen benötigen wir Porphyrine mit gleichen, miteinander verknüpfbaren Seitenketten an gegenüberliegenden Methinbrücken (α, γ). Aus diesen sollten sich z. B. sterisch fixierte ansa-Porphyrine mit starren Axialliganden über dem Zentral-Ion darstellen lassen. Porphyrine mit hochsubstituierten Me-



CAS-Registry-Nummern:

(1a): 128-37-0 / (1b): 527-60-6 / (1c): 105-67-9 / (1d): 93-51-6 / (1e): 2432-14-6 / (1f): 106-44-5.

[1] T. J. Wallace, A. Schriesheim u. N. Jacobson, J. Org. Chem. 29, 2907 (1964).

[2] J. E. Hofmann, A. Schriesheim u. D. D. Rosenfeld, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2523 (1965).

[3] A. Nishinaga, T. Itahara u. T. Matsura, Chem. Lett. 1974, 667.

[*] Dipl.-Chem. L. Witte und Doz. Dr. J.-H. Fuhrhop
Gesellschaft für Molekulargenetische Forschung mbH,
3301 Stöckheim bei Braunschweig, Mascheroder Weg 1
und Institut für Organische Chemie A der Technischen Universität
Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie innerhalb des Technologieprogramms, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

thinbrücken waren bisher unseres Wissens nur durch langwierige Totalsynthese zugänglich^[4]. Wir berichten über deren Darstellung aus unsubstituierten Porphyrinen und über einige der wichtigsten Reaktionen.

Die Formylporphyrine, z. B. (3), die durch Vilsmeier-Formylierung in 75 % Ausbeute aus Porphyrinen zugänglich sind^[5], ergaben in einer Variante der Knoevenagel-Kondensation mit Titanetetrachlorid als Katalysator die Acrylsäure-Derivate (7a)–(7d) in jeweils über 70 % Ausbeute^[6]. Beim Erhitzen in Toluol lagerte sich (7b) in Analogie zu der von Woodward beschriebenen Purpurin-Reaktion^[4] in (4) um. (7c) wurde in den Propionsäureester (6) umgewandelt, der jedoch beim Erhitzen unter Stickstoff kein Phlorin (5) bildete. Ebenso lassen sich (7a)–(7c), (6) und das Nitril (9b) nicht durch Thioessigsäure in Phlorine umwandeln^[4]. Offensichtlich ist für diese von Woodward aufgefundenen Reaktionen das Vorhandensein einer elektronenziehenden Gruppe in einer β-pyrrolischen Position [z. B. Position 2 in (4)] Voraussetzung^[7]. Eine reversible Umwandlung der Schiffschen Base (2) in die phlorinoide Verbindung (1) [(1b): $\lambda_{\max} = 720 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9.500$)] konnte hingegen durch Protonierung erreicht werden. Die Bildung von Phlorinen scheint daher weniger von sterischen als von elektronischen Faktoren bestimmt zu sein, was sich aus den im Rahmen der Chlorophyllsynthese veröffentlichten Experimenten nicht ableiten lässt^[4].

Beim Hydrierungsversuch in Essigsäure wurde (7a) zweifach decarboxyliert und in 60 % Ausbeute in das Vinylporphyrin (8) umgewandelt. Behandelte man (7a) mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhielt man das neuartige, vermutlich kreuzkonjugierte Verdin (10). Es bildet mit Reduktionsmitteln, z. B. Triäthylamin, langlebige Radikale.

Unser Hauptinteresse galt der Darstellung α,γ-disubstituierter Porphyrine. Tatsächlich ließ sich (7d) mit Dimethylformamid und POCl_3 in ca. 50 % Ausbeute in das gewünschte Porphyrin (9a) überführen. α,β-substituierte Porphyrine treten ebenfalls auf. Das Formylporphyrin (3b) ließ sich auf diesem Weg nicht weiter formylieren.

Octaäthyl-α-(2,2-dicarboxyvinyl)porphyrin (7a)

Zu 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei 0 °C 11 ml TiCl_4 in 25 ml CCl_4 getropft, wobei sich ein flockiger, gelber Niederschlag bildete. Dazu wurden zunächst 100 mg (3a) in 25 ml Tetrahydrofuran sowie 5 g Malonsäure gegeben und schließlich bei 0 °C innerhalb 3–4 h 16 ml wasserfreies Pyridin in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Bei schnellerer Basenzugabe fielen teerige Produkte aus. Nachdem weitere 10 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde Wasser zugegeben und wie üblich^[8] aufgearbeitet. Ausbeute 78 mg (68 %) (7a).

Eingegangen am 14. Januar 1975 [Z 186a]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 10250-36-9 / (7a): 54699-00-2.

[1] V. Ullrich, Angew. Chem. 84, 689 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 701 (1972).

[2] J.-H. Fuhrhop, Struct. Bond. 18, 1 (1974).

[3] F. K. Fong, J. Theor. Biol. 46, 407 (1974).

[4] R. B. Woodward, Angew. Chem. 72, 651 (1960); Ind. Chim. Belge 1962, 1293.

[5] H. H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop, H. Voigt u. H. Brockmann jr., Liebigs Ann. Chem. 695, 133 (1966).

[6] W. Lehner, Tetrahedron 28, 663 (1972). Es erscheint uns bemerkenswert, daß in unseren Händen keine andere Additionsreaktion (z. B. basenkatalysierte Kondensation, Wittig-Reaktion, Addition von Alkylolithium- und Alkylmagnesiumverbindungen) zu irgendeinem Produkt in diskutablen Ausbeuten (> 5 %) geführt hat.

[7] T. T.何瓦斯, A. H. Jackson u. G. W. Kenner, J. C. S. Perkin I 1974, 502.

[8] Aufarbeitung siehe z. B. in [6] und [5].

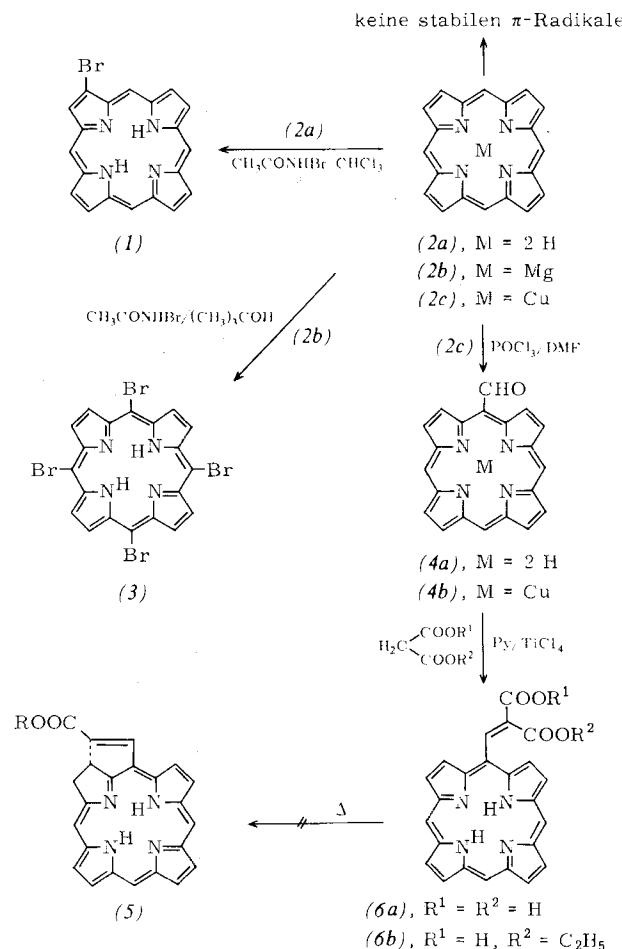
Die Reaktivität des unsubstituierten Porphins^[**]

Von Rüdiger Schlözer und Jürgen-Hinrich Fuhrhop^[†]

Unsubstituiertes Porphin (2a) und seine Metallkomplexe, z. B. (2b) und (2c), bieten die Chance, die relative Reaktivität der Methinbrücken und β-Pyrrolkohlenstoffatome ungestört von Substituenteneffekten zu untersuchen.

Die beiden bisher erschienenen Arbeiten über Reaktionen am Porphin (2a) besagen, daß die Bromierung ausschließlich zum 1-substituierten Produkt (1) führt^[1], was wir bestätigen, während die Nitrierung an den Methinbrücken erfolgt^[2]. Überraschenderweise reagiert der Magnesiumkomplex (2b) mit *N*-Bromacetamid in ca. 40 % Ausbeute zum *meso*-Tetrabrom-Derivat (3), ohne daß β-pyrrolische Bromierung nachweisbar wäre. Ein derart scharfer Unterschied zwischen den relativen Reaktivitäten der freien Porphyrinbasen und deren Metallkomplexen ist bei anderen Porphyrinen nicht beobachtet worden.

Vilsmeier-Formylierung des Kupferkomplexes (2c) führte ebenfalls ausschließlich zur Substitution an einer Methinbrücke, d. h. zum Formylporphyrin (4b). Entmetallierung und Knoevenagel-Kondensation mit Malonsäurederivaten und Titanetetrachlorid^[3] ergaben die Acrylsäurederivate (6). Weder (6a) noch (6b) bildeten beim Erhitzen auch nur spurenweise ein Purpurin (5). Vielmehr sind diese Verbindungen



[†] Dipl.-Chem. R. Schlözer und Doz. Dr. J.-H. Fuhrhop
Gesellschaft für Molekulärbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim bei Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.