

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 Titanatetrachlorid 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 kreuz-konjugierte 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. Lehnert, 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. Howarth, A. H. Jackson u. G. W. Kenner, J. C. S. Perkin I 1974, 502.

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

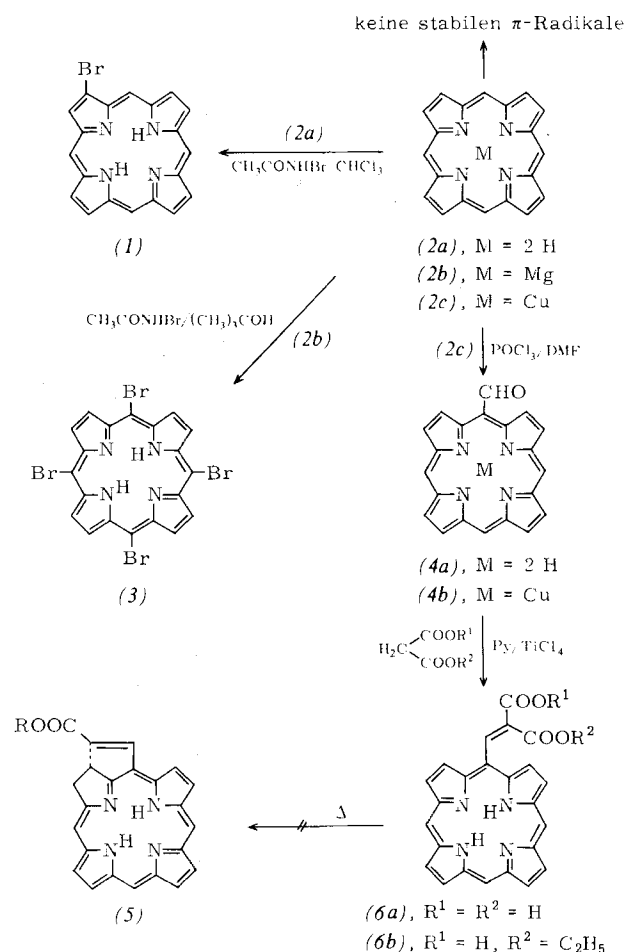
Die Reaktivität des unsubstituierten Porphins^[**]

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 -Pyrrolkohlentstoffatome 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 Titanatetrachlorid^[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 Molekularbiologische 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.

unter den normalen Bedingungen der Purpurin-Reaktion stabil, während oberhalb 200°C oder bei mehrtägiger Reaktion undefinierte Zersetzung und Rückbildung von unsubstituiertem Porphin (2a) stattfand. Die (6) entsprechenden Octaäthylderivate lagern sich dagegen in Purpurine um. Dieses gegensätzliche Verhalten bestätigt, daß die Milderung sterischer Spannungen in hochsubstituierten Porphyrinen als wichtigste Triebkraft zu deren spontaner Umlagerung in Chlorine wie (5) gelten darf^[3].

Die Metallkomplexe (2b) und (2c) sowie (2), M = Zn, Ni, Co und Mn, geben reversible Einelektronen-Oxidations- und -Reduktionsstufen in cyclischen Voltammogrammen. Die Äquivalenzpotentiale liegen durchweg etwa 200 mV höher als die der entsprechenden Octaäthylporphyrin-Metallkomplexe^[4]. Die Differenz $E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red}$ beträgt bei den Metallkomplexen beider Porphyrine 2.1 ± 0.2 V. Der Mangankomplex (2), M = Mn ($\Delta E = 2.9$ V), weicht ebenso wie der Octaäthylporphyrin-mangankomplex von dieser Norm ab^[4]. Die üblicherweise sehr stabilen Metalloporphyrin-Radikale, deren Bildung eine Grundlage der Photosynthese ist^[5], ließen sich jedoch in den

Redoxreaktionen der genannten Metallkomplexe von (2) nicht nachweisen. Vielmehr polymerisierten diese – unbehindert durch sterische Wechselwirkungen von Substituenten – an der Elektrodenoberfläche zu schwarzen Pulvern, die selbst in konzentrierter Schwefelsäure unlöslich waren.

Eingegangen am 14. Januar 1975 [Z 186b]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 101-60-0 / (2b): 13007-95-9 / (2c): 13007-96-0 /
(2), M = Zn: 14052-02-9 / (2), M = Ni: 15200-33-6 /
(2), M = Co: 32662-36-5 / (2), M = Mn: 32662-37-6 / (3): 54714-00-0 /
(4b): 54713-77-8 / (6a): 54713-98-3 / (6b): 54713-99-4 /
HO₂CCH₂CO₂H: 141-82-2 / HO₂CCH₂CO₂C₂H₅: 1071-46-1.

[1] E. Samuels, R. Shuttleworth u. T. S. Stevens, J. Chem. Soc. C 1968, 145.

[2] J. E. Drach u. F. R. Longo, J. Org. Chem. 39, 3282 (1974).

[3] L. Witte u. J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem. 87, 387 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975).

[4] J.-H. Fuhrhop, K. Kadish u. D. G. Davis, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5140 (1973).

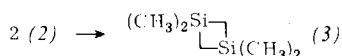
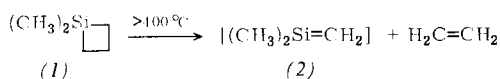
[5] J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem. 86, 363 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 321 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Instabile Silicium-Analoga ungesättigter Verbindungen besprechen L. E. Guseľnikov, N. S. Nametkin und V. M. Vdovin. Silacyclobutane wie (1) pyrolysieren zu 1,3-Disilacyclobutanen wie (3) und Äthylen; das silicium-analoge Isobuten



(2) polymerisiert beim Ausfrieren. Kinetische und massenspektrometrische Daten sowie Ergebnisse der Copolyolyse von (1) und 1-Chlor-1-methylsilacyclobutan stützen den angegebenen Reaktionsverlauf. – Als Beispiel für ein silicium-analoges Keton wird Dimethylsilanon angeführt, das durch Pyrolyse eines achthgliedrigen Cyclocarbosiloxans entsteht. [Unstable Silicon Analogs of Unsaturated Compounds. Accounts Chem. Res. 8, 18–25 (1975); 78 Zitate]

[Rd 774 –L]

Ein neuer Kovalenzparameter wird von R. D. Shannon und H. Vincent als das Verhältnis R_V des Volumens der Elementarzelle einer Übergangsmetallverbindung M_mX_n zum Volumen der Elementarzelle von Mg_mX_n definiert. Sie finden, daß dieser Parameter zur Elektronegativität von X proportional und damit umgekehrt proportional zum Kovalenzgrad der M–X-Bindung ist. Ähnlich wie zwischen Kovalenz und Atomabstän-

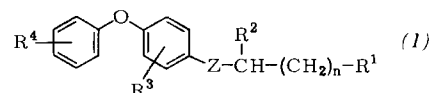
den gibt es auch Zusammenhänge zwischen R_V und der Verminderung des magnetischen Moments der Zentralionen in Komplexen (d. h., dem nephelauxetischen Effekt) sowie den Isomerieverschiebungen im Mößbauer-Effekt. [Relationships between Covalency, Interatomic Distances, and Magnetic Properties in Halides and Chalcogenides. Struct. Bonding 19, 1–43 (1974); 50 Zitate]

[Rd 771 –H]

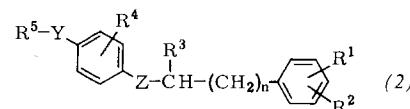
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Als Metamorphosehemmer eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formeln (1) und (2) zur Insektenbekämpfung. Be-



Z = O, S, >NR⁵; R¹ = ggf. substituiertes Phenyl; R² = H, CH₃, C₂H₅; R³, R⁴ = H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, NO₂, Halogen; R⁵ = H, CO–CH₃, CO–C₂H₅; n = 0, 1



Y = –CH₂–, –N=N–, –CH₂–O–, –NH–, –CO– oder direkte Bindung; Z = O, S; R¹, R² = H, Alkyl, OAlkyl, Halogen, NO₂, SAlkyl u. a.; R³ = H, Alkyl (< C₄); R⁴ = H, Alkyl (< C₄), Halogen; R⁵ = Cyclohexyl, ggf. substituiertes Phenyl; n = 0, 1