

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).

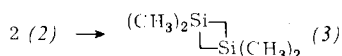
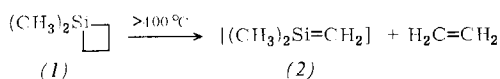
[5] J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem. 86, 363 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 321 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Instabile Silicium-Analoga ungesättigter Verbindungen besprechen L. E. Guse'nikov, 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 Copyrolyse 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 achtegliedrigen 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-

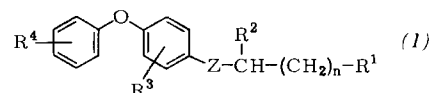
den gibt es auch Zusammenhänge zwischen R_V und der Verminderung des magnetischen Moments der Zentralionen in Komplexen (d. h., dem nephelauxetischen Effekt) sowie den Isomerieverschiebungen im Mößbauer-Effekt. [Relationships between Covalency, Interatomic Distances, and Magnetic Properties in Halides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

[Rd 771 –H]

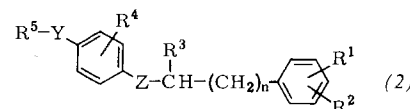
Patente

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