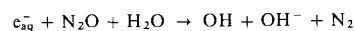
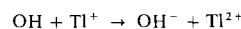


in stark saurer Lösung unter Abgabe eines Elektrons zu den Radikalanionen und Ti^{2+} reagiert. Wir berichten hier über die Elektronenübertragung von 1,2- und 1,4-Dimethoxybenzol (1) bzw. (2) auf Ti^{2+} und Ag^{2+} unter Bildung der Radikalkationen und Ti^{2+} bzw. Ag^{+} . Die Radikalkationen wurden mit der in-situ-Radiolyse-EPR-Methode^[2] identifiziert. Die optischen Absorptionsspektren und Lebensdauern der Radikalkationen sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden pulsradiolytisch bestimmt. Die verwendeten wässrigen Lösungen waren mit N_2O gesättigt und enthielten neben Perchlorsäure zur Einstellung des pH-Wertes 10^{-3} mol/l Ti_2SO_4 sowie 10^{-4} mol/l (1) oder (2).

Die Einwirkung hochbeschleunigter (2.8 MeV) Elektronen auf Wasser führt zu den Teilchen e_{aq}^- (2.7), OH^- (2.8), H^+ (0.55), H_2 (0.45), H_2O_2 (0.7), H^+ (3.2) und OH^- (0.5). Die Werte in Klammern bezeichnen die Anzahl der gebildeten Teilchen pro 100 eV absorbierte Energie. Das hydratisierte Elektron e_{aq}^- reagiert mit N_2O unter Bildung von OH-Radikalen:



Bei Sättigung der Lösungen mit N_2O bestehen unmittelbar nach Pulsende die strahlenchemisch gebildeten radikalischen Primärteilchen somit zu 90 % aus OH-Radikalen und zu 10 % aus H-Atomen. Die OH-Radikale reagieren mit Ti^{2+} durch Elektronenübertragung zu OH^- und Ti^{2+} ^[3, 4].

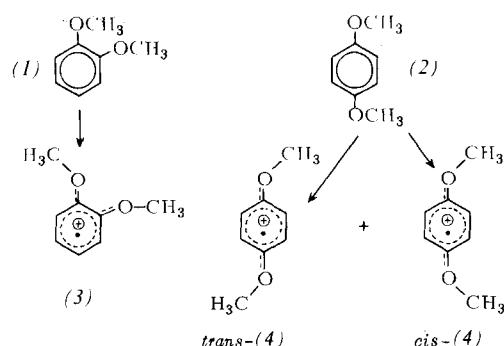


Diese Reaktion läuft bevorzugt unterhalb pH=4.7 ab^[5]. Oberhalb dieses Wertes entsteht der Komplex $[\text{TiOH}]^+$ ^[5]. Die Ionen Ti^{2+} und $[\text{TiOH}]^+$ sind über das Gleichgewicht



miteinander korreliert^[5].

Stellt man auf die beschriebene Weise Ti^{2+} in Anwesenheit von (1) bzw. (2) dar, so beobachtet man bei (1) das Auftreten eines Teilchens (3), das durch ein Absorptionsspektrum mit Maxima bei 290 und 400 nm und eine Lebensdauer von einigen Zehntelsekunden gekennzeichnet ist, und bei (2) die Bildung eines Teilchens (4) mit Absorptionsmaxima bei 300, 440 und 460 nm und einer Lebensdauer von einigen Sekunden. Mit der in-situ-EPR-Methode^[2] wurden (3) und (4) als die Radikalkationen von (1) bzw. (2) identifiziert. (4) liegt in der trans- und der cis-Form vor; das Amplitudenverhältnis beträgt 1.12 bei 5°C. Das Radikalkation (3) tritt nur in einer stereoisiomeren Form auf, wahrscheinlich der trans-Form.



Die spektralen Parameter von trans-(4) und cis-(4) in wässriger Lösung sind denen in konzentrierter Schwefelsäure^[6] sehr ähnlich.

In Abwesenheit von Ti^{2+} wurden unter sonst gleichen Bedingungen unmittelbar nach Pulsende keine Radikalkationen beobachtet. Hieraus folgt, daß das OH-Radikal mit (1) und

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k in wässriger Lösung bei 20°C.

Reaktion	k [1 mol ⁻¹ s ⁻¹]	Lit.
$\text{Ti}^{2+} + \text{OH} \rightarrow [\text{TiOH}]^+$	1.0×10^{10}	[4, 5]
$[\text{TiOH}]^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.4×10^{10}	[5]
$\text{Ti}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{TiOH}]^+ + \text{H}^+$	3.5×10^5 [a]	[5]
$\text{Ti}^{2+} + (1) \rightarrow \text{Ti}^{2+} + (3)$	6.0×10^8	
$\text{Ti}^{2+} + (2) \rightarrow \text{Ti}^{2+} + (4)$	6.5×10^8	
$[\text{TiOH}]^+ + (1)$	1.2×10^9	
$[\text{TiOH}]^+ + (2)$	4.5×10^8	

[a] Dimension: s⁻¹.

(2) primär nicht durch Elektronenübertragung reagiert. Die Abhängigkeit der pulsradiolytisch gemessenen Konzentration an Radikalkationen vom pH-Wert der Lösung entspricht der des Ti^{2+} . Hieraus folgt, daß nur Ti^{2+} vollständig mit (1) und (2) durch Elektronenübertragung reagiert, aber nicht $[\text{TiOH}]^+$. Der Komplex $[\text{TiOH}]^+$ reagiert mit (1) und (2) mit etwa gleichen k -Werten wie Ti^{2+} (Tabelle 1). Hierdurch kommt es bei Anwesenheit von (1) und (2) zu keiner Störung des Gleichgewichts zwischen Ti^{2+} und $[\text{TiOH}]^+$. Die Radikalkationen (3) und (4) lassen sich auch mit durch OH-Oxidation von Ag^{+} dargestelltem^[7, 8] Ag^{2+} oder mit dem Radikalanion $\text{SO}_4^{\cdot-}$ gewinnen.

Eingegangen am 20. März 1975 [Z 209]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 91-16-7 / (2): 150-78-7 / (3): 55012-64-1 / (4): 34478-03-0 / Ti^{2+} : 14877-28-2 / Ag^{2+} : 15046-91-0.

- [1] E. A. Robinson u. D. Schulte-Frohlinde, J. C. S. Faraday Trans. 1 69, 707 (1973).
- [2] K. Eiben u. R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. 75, 1186 (1971).
- [3] B. Cercek, M. Ebert u. A. J. Swallow, J. Chem. Soc. A 1966, 612.
- [4] H. A. Schwarz, D. Cornstock, J. K. Yendell u. R. W. Dodson, J. Phys. Chem. 78, 488 (1970).
- [5] P. O'Neill u. D. Schulte-Frohlinde, J. C. S. Chem. Comm., im Druck.
- [6] W. F. Forbes u. P. D. Sullivan, Can. J. Chem. 44, 1501 (1966).
- [7] J. Pukies, W. Roebke u. A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 842 (1968).
- [8] G. C. Barker u. P. Fowles, Trans. Faraday Soc. 66, 1661 (1970).

Synthese linearer Tri- und Tetrapyrrole von biogenetischer Bedeutung^{[1][**]}

Von Burchard Franck und Arend Rowold^[*]

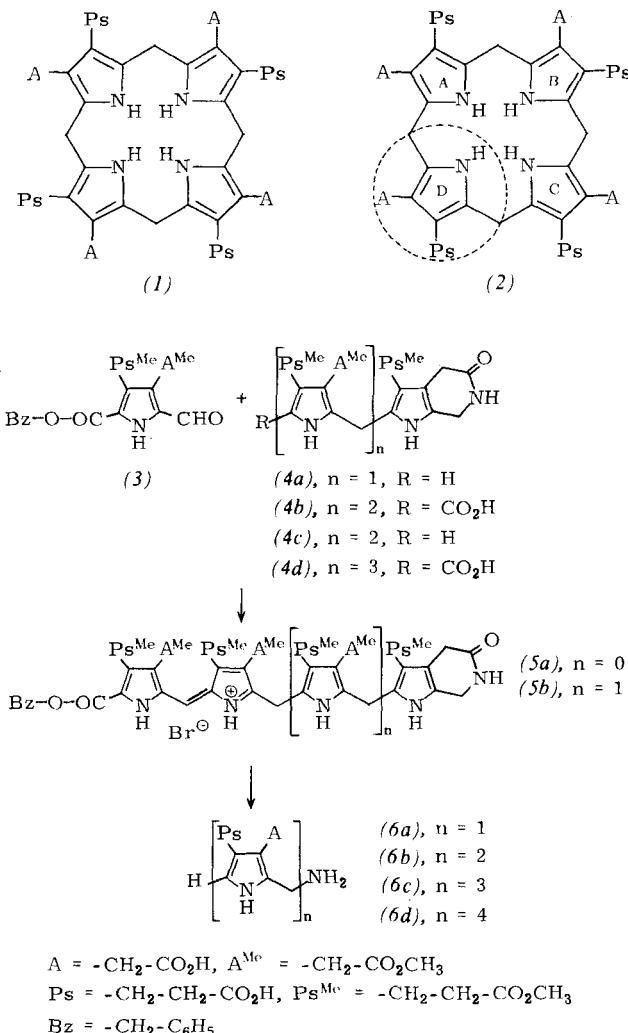
Nachdem kürzlich gezeigt werden konnte, daß der Blutfarbstoff Häm im Stoffwechsel direkt und ohne Gerüstumlagerung aus dem cyclischen Tetrapyrrol Uroporphyrinogen III (2) hervorgeht^[1], besteht besonderes Interesse an der Synthese und Reaktivität nichtcyclischer, linearer Tetrapyrrole ähnlicher Struktur. Tetrapyrrole wie (6d) sowie solche mit isomeren Seitenkettenanordnungen kommen als Zwischenstufen der Porphyrin-Biosynthese und der chemischen, biogenetisch ähnlichen Cyclotetramerisierung des Monopyrrols Porphobilinogen (6a)^[2] in Betracht. Wir berichten hier über Synthesen

[*] Prof. Dr. B. Franck [+] und Dr. A. Rowold
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[+] Korrespondenzautor.

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

der linearen, hochreaktiven Tri- und Tetrapyrrole (6c) und (6d) in geschützter Form [(5a) bzw. (5b)] sowie über deren Freilegung und Kondensation zu Uroporphyrinogenen (1), (2) u. a.^[3].



Wegen der zu erwartenden hohen Reaktivität und Kondensationsneigung der linearen Oligopyrrole (6c) und (6d) wurden deren Derivate (5a) und (5b) als Synthesenziele gewählt. Darin sind die endständige α -Position und die Aminomethylengruppe durch eine Benzyloxycarbonylgruppe bzw. durch Lactamringschluß sowie ein mittelständiger Pyrrolkern durch Dehydrierung vor Nebenreaktionen geschützt (vgl. [4]).

Kondensation des in Anlehnung an bekannte Verfahren^[4, 6] dargestellten Pyrrolcarbaldehyds (3) mit dem daraus auf vereinfachtem Wege erhaltenen Dipyrrylmethan (4a) in Methanol/HBr (6 h, 20°C) ergab mit 44% Ausbeute das rote, kristallisierte Tripyrrin (5a); Fp = 148–151°C; FD-MS (8 kV)^[5]: m/e = 828 (Basissignal, M⁺ – HBr); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 459, 279 \text{ nm}$. Für die erneute Kondensation mit dem Pyrrolcarbaldehyd (3) wurde (5a) unter gleichzeitiger Entbenzylierung in Methanol/NH₃ mit Palladium zu (4b) hydriert und durch kurze Trifluoressigsäure-Behandlung (15 min, 20°C) zum farblosen Tripyrran (4c) decarboxyliert. Durch Kondensation von (4c) mit dem Pyrrolcarbaldehyd (3) (Methanol/HBr, 24 h, 20°C) wurde mit 18% Ausbeute das geschützte Tetrapyrrol (5b) in feinen, roten Kristallen erhalten; Fp = 168–170°C; FD-MS (6 kV)^[5]: m/e = 1065 (79%, M⁺ – HBr); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 462, 279 \text{ nm}$. Dessen Hydrierung ergab analog zu (5a) → (4b) die Tetrapyrrolcarbonäure (4d); FD-MS (6 kV)^[5]: 979 (28%, M⁺ + 2H).

Die somit zur Verfügung stehenden, geschützten Tri- und Tetrapyrrol-Derivate (5a) bzw. (5b) lassen sich mit drei Teilschritten in die freien Oligopyrrole überführen: a) Katalytische Hydrierung und Entbenzylierung; b) Alkalische Hydrolyse der Lactam- und Estergruppen; c) Decarboxylierung mit Trifluoressigsäure. Da sich die Isolierung der freien Oligopyrrole (6c) und (6d) wegen extremer Reaktivität und Oxidationsempfindlichkeit als nicht möglich erwies (siehe auch [7]), wurden sie bei der Freisetzung zu Uroporphyrinogenen (pH = 7.4, Phosphatpuffer, 32°C, 10–100 h) kondensiert. Unter diesen Bedingungen, die eine Isomerisierung der gebildeten Uroporphyrinogene weitgehend ausschließen, entstand aus dem Tetrapyrrol (6d) überwiegend (80%) Uroporphyrinogen I (1) und aus dem Tripyrrol (6c) ein 1:1-Gemisch der Uroporphyrinogene I (1) und III (2)^[8]. Das Kondensationsergebnis mit (6d) ist bemerkenswert, weil es zeigt, daß ein derartiges lineares Tetrapyrrol in vitro wie erwartet nahezu ohne Isomerisierung cyclisiert werden kann.

Eingegangen am 18. Februar 1975 [Z 202a]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 54932-10-4 / (4a): 32615-45-5 / (4b): 54932-11-5 /
(4c): 54344-19-3 / (4d): 54932-12-6 / (5a): 54932-13-7 /
(5b): 54932-14-8 / (6c): 51446-24-3 / (6d): 36459-84-4.

[1] Tetrapyrrol-Biosynthese, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: B. Franck, D. Gantz, F.-P. Montforts u. F. Schmidtchen, Angew. Chem. 84, 433 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 421 (1972).

[2] G. H. Cookson u. C. Rimington, Biochem. J. 57, 476 (1954).

[3] Die Synthese eines partiell geschützten, ähnlichen Tripyrrols und Kondensationsversuche wurden kürzlich auch von anderer Seite beschrieben: J. M. Osgerby, J. Pluscic, Y. C. Kim, F. Boyer, N. Stojanac, H. D. Mah u. S. F. MacDonald, Can. J. Chem. 50, 2652 (1972); R. B. Fryzman, A. Valasinas, S. Levy u. B. Fryzman, FEBS Lett. 38, 134 (1974).

[4] G. P. Arsenault u. S. F. MacDonald, Can. J. Chem. 39, 2043 (1961); B. Fryzman, S. Reil, A. Valasinas, R. B. Fryzman u. H. Rapoport, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2738 (1971).

[5] Für die Felddesorptions-Massenspektren (FD-MS) danken wir Herrn Dr. U. Rapp, Varian MAT, Bremen.

[6] G. W. Kenner, K. M. Smith u. J. F. Unsworth, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 43.

[7] R. Radmer u. L. Bogorad, Biochemistry 11, 904 (1972).

[8] G. Ufer (Diplomarbeit, Universität Münster 1974) analysierte die erhaltenen Uroporphyrinogen-Gemische nach Dehydrierung und Decarboxylierung zu den Koproporphyrinen chromatographisch nach P. R. Edmondson u. S. Schwartz, J. Biol. Chem. 205, 605 (1953).

Ein *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl-porphyrinogen^{[1][**]}

Von Burchard Franck und Christian Wegner^[*]

N,N',N'',N'''-Tetramethyl-Derivate der Porphyrinogene (1) und Porphyrine (2) bilden ein seit langem angestrebtes Synthesieziel^[2–4]. Von ihrer Kenntnis sind aufschlußreiche Informationen über Deformierbarkeit, Aromatizität, Komplexbildung und Struktur/Wirkungs-Beziehungen dieser Grundgerüste biologisch aktiver Naturstoffe zu erwarten. Auf einfacherem Wege, der sich an die Porphyrin-Biosynthese anlehnt, konnten wir jetzt als erstes *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl-porphyrinogen die Verbindung (5a) darstellen. Sie ist strukturverwandt mit Uroporphyrinogen III, der Biosynthesevorstufe des Blutfarbstoffes Häm, unterscheidet sich aber u. a. durch die vier *N*-Methylgruppen.

[*] Prof. Dr. B. Franck [+] und Dipl.-Chem. Ch. Wegner
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[+] Korrespondenzautor.

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