

Der Nachweis anorganischer Salzcluster ist bisher bei der Pyrolyse von Biopolymeren^[5] und bei der Analyse anorganischer Bestandteile in Aerosolen^[6] genutzt worden. Die Felddesorptions-Massenspektrometrie eröffnet in der Analytik unverdampfbarer anorganischer Verbindungen neue Möglichkeiten zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Struktur und erweitert damit den Bereich massenspektrometrischer Untersuchungen.

Eingegangen am 6. Mai 1975 [Z 247]

CAS-Registry-Nummern:

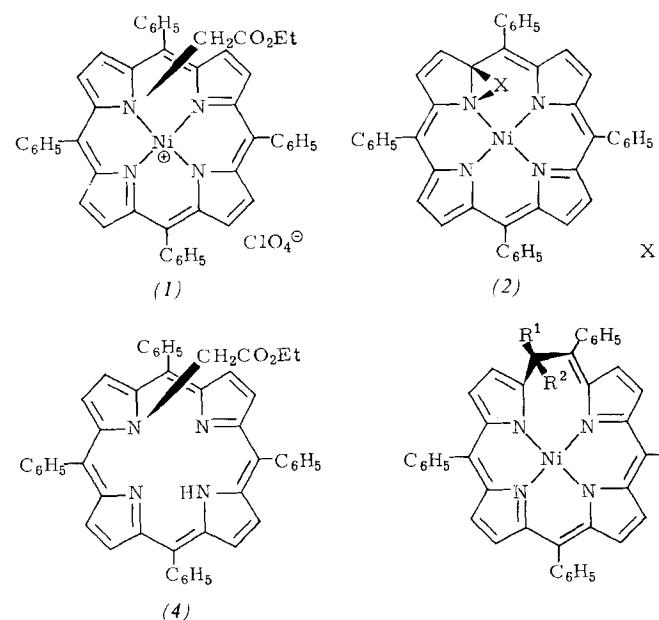
$[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}]^\oplus \text{J}^\ominus$: 68-05-3 / $(\text{Ph}_3\text{PCH}_3)^\oplus \text{J}^\ominus$: 2065-66-9.

- [1] H. D. Beckey u. H.-R. Schulten, *Angew. Chem.* 87, 425 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 403 (1975).
- [2] H.-R. Schulten u. F. W. Röllgen, *Org. Mass Spectrom.*, 10, 649 (1975).
- [3] F. W. Röllgen u. H.-R. Schulten, *Org. Mass Spectrom.*, 10, 660 (1975).
- [4] D. A. Brent, D. J. Rouse, M. C. Sammons u. M. M. Bursey, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4127; G. W. Wood, J. M. McIntosh u. Pui-Yan Lau, *J. Org. Chem.* 40, 636 (1975).
- [5] H.-R. Schulten, H. D. Beckey, A. J. M. Boerboom u. H. L. C. Meuzelaar, *Anal. Chem.* 45, 2358 (1973).
- [6] H.-R. Schulten u. U. Schurath, *Atmos. Environ.*, im Druck.

Einschiebung einer Äthoxycarbonylmethylen-Gruppierung in eine Ni—N-Bindung von *meso*-Tetraphenylporphyratnickel(II)

Von H. J. Callot, Th. Tschamber, Bernard Chevrier und Raymond Weiss^[*]

Die Reaktion des Nickel(II)-Komplexes (1) mit Basen ergab zunächst das Aziridin (2) (bis zu 50%, Stereochemie nicht untersucht)^[1]; nach längerer Reaktionszeit verschwand (2) jedoch unter gleichzeitiger Bildung des neuen Komplexes (3) (65%).



Der Komplex (3) hat das für ein Porphyrin erwartete sichtbare Spektrum: 419 ($\epsilon = 138000$) und 547 nm (9500) in CH_2Cl_2 . Die Substituenten am zusätzlichen Kohlenstoffatom sind stark

- [*] Dr. H. J. Callot [+] und Dr. Th. Tschamber
Laboratoire de Chimie organique biologique associé au C.N.R.S.
Université Louis Pasteur, Institut de Chimie
F-67008 Strasbourg (Frankreich), 1 rue Blaise Pascal
- Dr. B. Chevrier und Prof. Dr. R. Weiss
Laboratoire de Cristallochimie associé au C.N.R.S.
Université Louis Pasteur, Institut de Chimie, Strasbourg (Frankreich)
- [+] Korrespondenzautor.

abgeschirmt: (H : $\delta = -3.38$; CH_3 : -0.31 ; CH_2 : 2.25), wie es bei *N*-substituierten Porphyrinen wie der Base (4)^[1] oder deren Zinkkomplex beobachtet wurde. Auch das nichtpyrrolische Kohlenstoffatom am Stickstoffatom in (3) ist stark abgeschirmt [(3): $\delta = 25.7$; (4): 43.5 ppm].

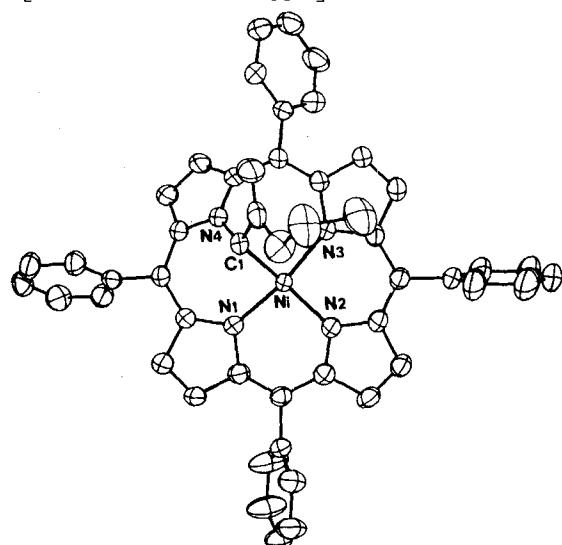
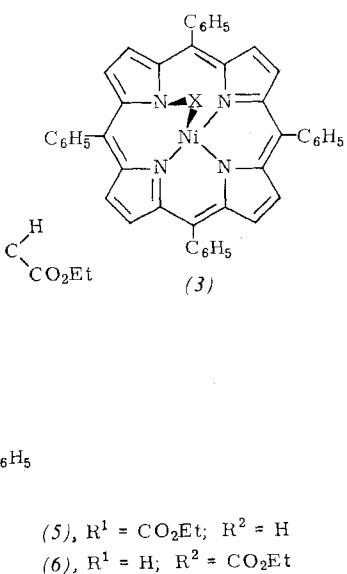


Abb. 1. Kristallstruktur des Komplexes (3).

In Abb. 1 ist die Kristallstruktur^[2, 3] von (3) wiedergegeben. Das Nickelatom ist von dem zusätzlichen Kohlenstoffatom C1 und drei Stickstoffatomen der Pyrrolbasen umgeben. Die drei Ni—N-Bindungen sind gleich lang (1.916 ± 0.010 Å). Die Ni—C1-Bindungslänge von 1.905(4) Å liegt nahe bei dem für eine Einfachbindung zu erwartenden Wert von 1.92 Å, der



aus den kovalenten Radien für Ni^{II} und tetraedrischen Kohlenstoff abgeleitet wurde (1.15 bzw. 0.77 Å). Der Bindungswinkel $\text{Ni}—\text{C}1—\text{N}4$ beträgt nur $102.9(2)^\circ$. Der makrocyclische Ligand ist kräftig verzerrt; der N4-Pyrrolring bildet mit den N1- und N3-Pyrrolringen Diederwinkel von 39.4 bzw. 43.6° .

Früher isolierte Produkte^[4] könnten ähnliche Strukturen haben; Röntgen-Strukturanalysen sind nicht bekanntgeworden.

Die Bildung der Verbindung (3) aus dem Salz (1) könnte durch langsame Protonierung und Ringöffnung des kinetisch bevorzugten Aziridins (2), basekatalysierten Ringschluß unter

Bildung der C—Ni-Bindung und Öffnung der Ni—N-Bindung zu erklären sein. Wir fanden, daß (2) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$ (1:1) bei 25°C innerhalb von 15 min quantitativ in (3) übergeht; dies stützt die Annahme einer Säure-Base-Katalyse.

Der Komplex (3) ist in inerten Lösungsmitteln stabil ($T < 100^\circ\text{C}$), wird aber von Säuren quantitativ zur Base (4) entmetalliert ($\text{CF}_3\text{COOH} < 5\text{ min}$; CH_3COOH : 24 h). Bei der Reaktion von (3) mit äthanolischem KOH entsteht Tetraphenylporphinatnickel in 100 % Ausbeute. Beim Erhitzen in Lösung (0.5proz. in Xylol, 18 h unter Ar) lagert sich (3) in die bekannten Homoporphinatnickel-Derivate (5) und (6) um (89 %; Verhältnis 46:54, sowie 10 % Tetraphenylporphinatnickel). Diese Reaktion könnte über das Aziridin (2) ablaufen, das beim Erhitzen in Lösung auf 80°C (6) ergibt^[11]. Die für die Umwandlung von (3) erforderliche höhere Temperatur (140°C) erklärt die Anwesenheit von (5) und (6), die oberhalb 110°C schnell durch Ringinversion ineinander übergehen. – Reaktionen der hier beschriebenen Art könnten für das Verständnis der Substratbindung bei Porphyrin- und Corrin-Coenzymen Bedeutung erlangen.

N-Äthoxycarbonylmethylen-meso-tetraphenylporphinatnickel(II) (3)

35 ml Triäthylamin und 3 g Na_2SO_4 wurden unter Rühren zu einer Lösung von 735 mg (1) in 40 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach drei Tagen Rühren bei 25°C wurde die Lösung filtriert, das Lösungsmittel verdampft und der Rest an Silicagel chromatographiert. (3) wurde mit Toluol eluiert und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ umkristallisiert. Zur Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ erhalten werden. Alle physikalischen Daten (IR, sichtbares Spektrum, MS, ^{13}C - und ^1H -NMR, Elementaranalyse) waren im Einklang mit der angegebenen Struktur.

Eingegangen am 29. April 1975 [Z 253]

CAS-Registry-Nummern:

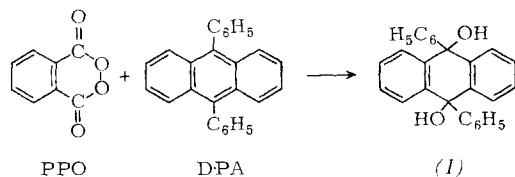
(1): 55758-68-4 / (2): 55758-69-5 / (3): 55822-50-9 /
(5): 55820-92-3 / (6): 55820-93-4.

- [1] H. J. Callot u. Th. Tschanter, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3155, 3159; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 3192.
- [2] Die asymmetrische Elementarzelle enthält ein Molekül des Komplexes und ein Molekül CHCl_3 in nicht komplexierter Form.
- [3] Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$; $a = 13.677(6)$, $b = 14.212(8)$, $c = 11.958(5)$ Å; $\alpha = 98.85(8)$, $\beta = 99.21(8)$, $\gamma = 113.73(7)^\circ$; $Z = 2$; $d_{\text{ter}} = 1.43\text{ g cm}^{-3}$; 5493 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; $R = 0.061$.
- [4] P. Batten, A. Hamilton, A. W. Johnson, G. Shelton u. D. Ward, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 550.

Phthaloylperoxid als wirksame Singuletsauerstoff-Quelle

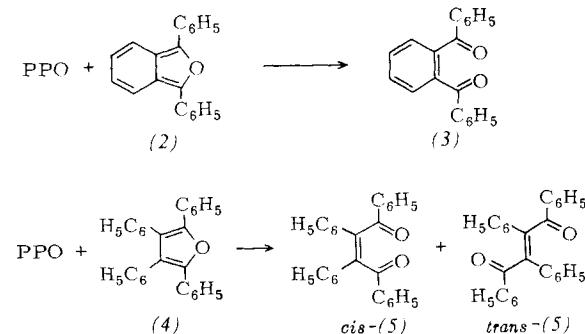
Von Karl-Dietrich Gundermann und Manfred Steinfatt^[*]

Die Untersuchung der Produkte, die bei der Chemilumineszenzreaktion von Phthaloylperoxid (PPO) mit 9,10-Diphenylanthracen (DPA) entstehen^[1], ergab, daß sich neben CO_2 , Phthalsäure und zahlreichen, meist in kleinen Mengen anfallenden weiteren sauerstoffhaltigen Verbindungen in ca. 30proz.

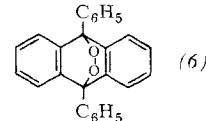


[*] Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dipl.-Chem. M. Steinfatt
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Leibnizstraße 6

Ausbeute 9,10-Diphenyl-9,10-dihydro-9,10-anthracendiol (1) bildet^[2]. Dies legte nahe, daß unter den Bedingungen der Chemilumineszenzreaktion aus PPO molekularer Sauerstoff abgespalten wird. Daß es sich hierbei um angeregten Singuletsauerstoff $^1\text{O}_2$ handelt, zeigte die Umsetzung von PPO mit 1,3-Diphenyl-isobenzofuran (2), das in 60proz. Ausbeute sein Photooxidationsprodukt *o*-Dibenzoyl-benzol (3)^[3] lieferte; mit Tetraphenyl-cyclopentadienon (4) entstanden entsprechend *cis*- und *trans*-1,2,3,4-Tetraphenyl-2-buten-1,4-dion (Dibenzoyl-stilben) (5)^[4] in 34proz. Ausbeute. Daneben wird jeweils schwache bzw. keine Chemilumineszenz mit der Emission der Fluoreszenz von (2) bzw. (4) beobachtet.



Das Verhältnis Chemilumineszenz-Quantenausbeute/Photooxidation hängt von der Art des bei der Umsetzung mit PPO anwesenden Fluorophors ab: im Gegensatz zu (2) und (4) ergeben Diphenylanthracen, Rubren und 9,10-Bis(phenyläthinyllanthracen überwiegend Chemilumineszenz; Photooxidationsprodukte, insbesondere die „Endoperoxide“ wie etwa (6), konnten bisher nicht nachgewiesen werden.



Die hohe Ausbeute an (3), dem Photooxidationsprodukt von (2), weist PPO als eine sehr wirksame chemische Singuletsauerstoff-Quelle aus^[5]. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Reaktionstyps wird weiter untersucht.

o-Dibenzoylbenzol (3) aus 1,3-Diphenyl-isobenzofuran (2)

1.08 g (2) in 50 ml Benzol werden mit 0.66 g PPO bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem schnellen Verschwinden der gelblichen Fluoreszenz wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand durch Zugabe von Äthanol zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisation aus Äthanol erhält man 0.68 g (59 %) (3), $\text{Fp} = 145\text{--}146^\circ\text{C}$ (^[3]: 145–146 °C).

cis- und *trans*-Dibenzoylstilben (5) aus Tetraphenyl-cyclopentadienon (4)

1.54 g (4) in 100 ml Benzol werden mit 1.32 g PPO ca. 10 min auf 50–60 °C erwärmt, bis die rotviolette Färbung der Lösung verschwunden ist. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit Äthanol verrieben. Man erhält 0.53 g (34 %) (5), $\text{Fp} = 213\text{--}214^\circ\text{C}$, nach Trennung $\text{Fp} = 233^\circ\text{C}$ (^[4]: 213 °C (*cis*) und $\text{Fp} = 232\text{--}233^\circ\text{C}$ (*trans*)).

Eingegangen am 6. Mai 1975 [Z 245]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 5471-63-6 / (3): 1159-86-0 / (4): 1056-77-5 /
cis-(5): 6313-26-4 / *trans*-(5): 10496-80-7 / PPO: 4733-52-2.

[1] K.-D. Gundermann, M. Steinfatt u. H. Fiege, *Angew. Chem. 83*, 43 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit. 10*, 67 (1971).