

mit L. Leiserowitz, Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel) und F. Nader in unserem Institut unternommen.

- [3] O. Bastiansen u. M. Traetteberg, Tetrahedron 17, 147 (1962).
- [4] Z. Berkovich-Yellin u. L. Leiserowitz, J. Am. Chem. Soc. 97, 5627 (1975).
- [5] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1294 (1975).
- [6] H. Dietrich, Meßtechnik 76, 303 (1968).

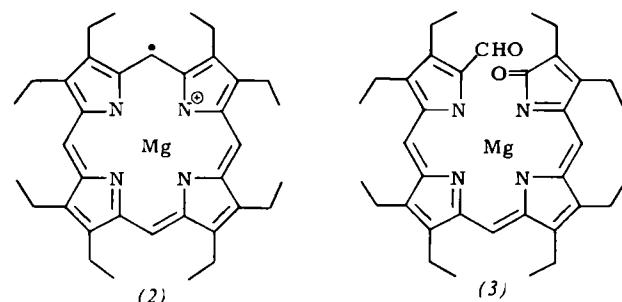
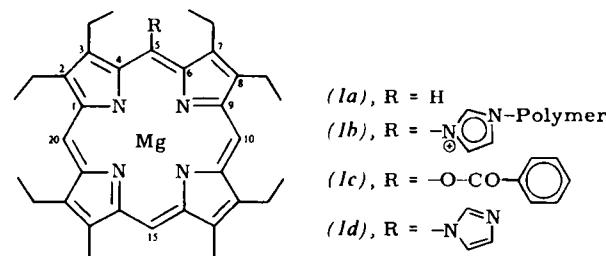
Reaktionen von Magnesiumporphyrinaten in imidazolhaltigen Polymeren

Von S. Besecke, B. Evans, G. H. Barnett, K. M. Smith und J.-H. Fuhrhop^[*]

π -Radikale von Magnesiumporphyrinaten, z.B. vom Protoporphyrin und Chlorophyll a, spielen eine zentrale Rolle bei der Biosynthese der Chlorophylle^[1] und bei der Photosynthese^[2]. Die Chromophore sind dabei in biologischen Systemen an Proteine bzw. Lipoproteine gebunden, die die chemisch sehr reaktiven Radikale in eine hydrophobe Matrix einbetten und damit vor der irreversiblen Zerstörung durch externe Nucleophile, z.B. Wasser, schützen. Wir untersuchten die Reaktionen des Magnesium-octaethylporphyrins (*1a*) (als einfachstes Chlorophyllmodell) in synthetischen Copolymeren aus Styrol und 1-Vinylimidazol (als Modell für hydrophobe, möglicherweise elektronenleitende^[3] Proteinanteile), wobei der Imidazolanteil zwischen 0.1 und 20 Mol-% variiert wurde.

Bestrahlte man (*1a*) in einer festen Matrix aus Polystyrol mit 0.1 % 1-Vinylimidazol oder weniger in Gegenwart von Sauerstoff, so bildete sich rasch in über 80 % Ausbeute das schon früher charakterisierte Formylbiliverdin (*3*)^[4], d.h. das Magnesiumporphyrin lagerte an der Peripherie molekularen Sauerstoff an. Wählte man hingegen unter sonst gleichen Bedingungen ein Copolymer mit 20 % Imidazolgehalt, wurde innerhalb einer Stunde die quantitative Umwandlung von (*1a*) in sein π -Radikalkation (*2*)^[2] beobachtet. Die Anlagerung von Sauerstoff fand nicht statt. Löste man das Polymer-Porphyrin-Gemisch in Benzol und reduzierte mit Triethylamin, so wurde unverändertes Magnesiumporphyrin (*1a*) in über 80 % Ausbeute zurückhalten. Sowohl das Radikal (*2*) als auch das Formylbiliverdin (*3*) waren im festen Polymer monatelang stabil, während sie sich in Lösung innerhalb weniger Stunden quantitativ zersetzen.

Die chemische Oxidation von (*1a*) mit Benzoylperoxid in einer Benzollösung, die das Copolymer mit 20 % Imidazolgehalt enthielt, verlief anders. Zwar bildete sich auch hier zunächst das Radikalkation (*2*), dieses reagierte aber sofort mit dem Polymer unter Bildung neuer kovalenter Bindungen. Schüttelte man die resultierende Lösung mit 10proz. Salzsäure, die 50 % Ethanol enthielt, so wurde das ans Polymer gebundene Magnesiumporphyrin zwar entmetalliert, aber das entstandene Porphyrin-Dikation konnte nicht in die Wasser/Ethanol-Phase überführt werden. Wir erklären dieses Verhalten so, daß das Benzoylperoxid nicht nur das Magnesiumporphyrin (*1a*) zum Radikal (*2*) oxidiert, sondern auch das Imidazol zum Imidazol-Radikal. Beide Radikale reagieren dann miteinander zu (*1b*). Um die aufgrund der spektralen Daten vermutete Bildung von (*1b*) zu belegen, oxidierten wir ein



Gemisch von (*1a*) und Imidazol in Chloroform mit Benzoylperoxid. Neben 20 % 5-Benzoylporphyrin (*1c*) erhielten wir 60 % des erwarteten 5-Imidazolyl-Derivats (*1d*).

Aufgrund dieser Befunde vermuten wir, daß Chlorophyll in biologischen Systemen nicht nur von den Carotinen vor irreversibler Autoxidation geschützt wird, sondern auch von umgebenden Proteinen, und daß im bisher wenig untersuchten biologischen Abbau der Chlorophylle die Anlagerung von Imidazol und ähnlich reaktiven Proteinbestandteilen eine Rolle spielen könnte.

Eingegangen am 6. Juli 1976 [Z 501]

CAS-Registry-Nummern:

(*1a*): 20910-35-4 / (*1c*): 60064-52-0 / (*1d*): 60064-53-1 / (*2*): 34606-97-8 / (*3*): 54000-75-8.

[1] M. T. Cox, T. T.何华思, A. H. Jackson u. G. W. Kenner, J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 512.

[2] J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem. 86, 363 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 321 (1974).

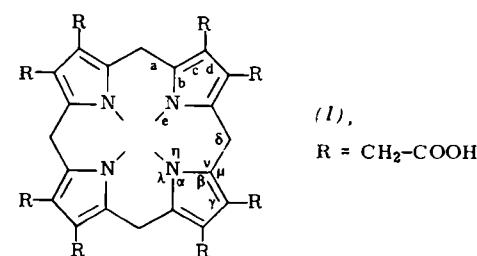
[3] M. E. Winfield, J. Mol. Biol. 12, 600 (1965).

[4] J.-H. Fuhrhop, P. K. W. Wasser, J. Subramanian u. U. Schrader, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1450.

Struktur des *N,N',N'',N'''-Tetramethyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(carboxymethyl)porphyrinogen-dihydrats*^[**]

Von Gisela Sawitzki und Hans Georg von Schnering^[*]

Franck und Wegner gelang vor kurzem erstmals die Darstellung vollständig *N*-methylierter cyclischer Tetrapyrrole^[1]. An einem Mitglied dieser seit langem gesuchten Stoffklasse^[2],



[*] Dr. G. Sawitzki und Prof. Dr. H. G. v. Schnering Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Büsnauer Straße 171, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. B. Franck und Herrn Dr. Ch. Wegner für die Überlassung der Kristalle.

[*] Dr. S. Besecke und Dr. J.-H. Fuhrhop [+] Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH D-3300 Braunschweig-Stöckheim und Institut für Organische Chemie A der Technischen Universität Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

B. Evans, Dr. G. H. Barnett und Dr. K. M. Smith The Robert Robinson Laboratories University of Liverpool, Department of Organic Chemistry Liverpool L69 3BX (England)

[+] Korrespondenzautor.

dem *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(carboxymethyl)porphyrinogen (1), das als Dihydrat kristallisiert, haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt.

(1) kristallisiert monoklin in $I2/c-C_{2h}^6$ mit $a = 15.914(3)$, $b = 18.288(4)$, $c = 14.387(3)$ Å, $\beta = 109.61(2)$ ° und $Z = 4$ Moleküle pro Elementarzelle. Die Struktur wurde mit direktem Methoden (MULTAN)^[3] gelöst und für 1755 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (SYNTEX-P1-Vierkreisdiffraktometer, CuK α , ω -Scan,

- [2] W. K. McEwen, J. Am. Chem. Soc. 68, 711 (1946).
- [3] G. Germain, P. Main u. M. M. Woolson, Acta Crystallogr. A 27, 368 (1971).
- [4] Wir danken Herrn Dr. K. Peters (Stuttgart) für die Messung der Intensitäten.
- [5] Rechenanlage IBM 360/50 der Universität Münster sowie NOVA 1200-Rechner mit XTL-Programmsystem (SYNTEX); Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster.
- [6] C. K. Johnson, ORTEP-ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, Version ORTEP II (1971).

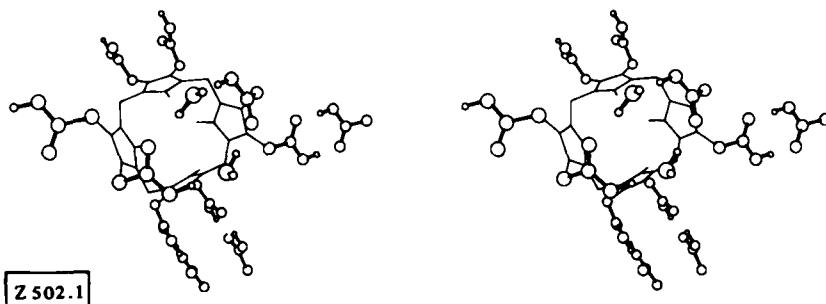


Abb. 1. ORTEP-Stereopaar [6] eines Moleküls; Blick nahezu in Richtung der C_2 -Achse. Das Porphyrinengerüst ist als Strichzeichnung angegeben. Die Atome der Seitenketten und die H₂O-Moleküle sind durch Kreise dargestellt. Im oberen Teil erkennt man die gegenseitige Orientierung von COOH-Gruppen und H₂O-Molekülen (H-Brücken nicht eingezeichnet). Die intermolekularen H-Brücken sind durch einzelne COOH-Gruppen von Nachbarmolekülen angedeutet.

$2\theta_{\max} = 100^\circ$ ^[4]) zu $R = 0.065$ verfeinert^[5]. Nach anisotroper Verfeinerung der schweren Atome N, C und O konnte der größte Teil der H-Atome durch ΔF -Synthesen fixiert werden. Die H-Atome wurden mit mittleren isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Zyklen der Verfeinerung einbezogen.

Das Molekül zeigt eine kristallographische C_2 -Symmetrie. Die gemittelten Abstände und Winkel im Gerüst sind [vgl. Formel (1)]: $a = 1.506(7)$, $b = 1.355(8)$, $c = 1.373(6)$, $d = 1.416(2)$, $e = 1.462(9)$ Å; $\alpha = 109.1(1)$, $\beta = 107.6(5)$, $\gamma = 107.9(3)$, $\delta = 116.2(8)$, $\lambda = 126.6(1)$, $\eta = 124.1(3)$, $v = 123.0(17)$ und $\mu = 129.0(11)$ °. Die Flächennormalen der Pyrrolringe schließen mit der C_2 -Achse des Moleküls Winkel von 61 und 65° ein. Zwei der *N*-Methylgruppen sind durch Nachbargruppen starr fixiert, die anderen beiden im Bereich von $\pm 30^\circ$ frei gegeneinander drehbar (die H-Atome dieser Gruppe erschienen als verschmierte Maxima). Die kürzesten H—H-Abstände zwischen verschiedenen Gruppen liegen bei 2.2 Å.

Das Porphyrinengerüst wird von zwei symmetriäquivalenten Seitenketten und den beiden Wassermolekülen „überbrückt“ (vgl. Abb. 1). Dabei sind die Carboxylgruppen der Seitenketten durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen verknüpft (O—O-Abstände = 2.6 und 2.8 Å). Die H₂O-Moleküle und die COOH-Gruppen sind sowohl Protonendonoren als auch -acceptoren. Die übrigen Carboxylgruppen der Seitenketten sind ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Carboxylgruppen von vier Nachbarmolekülen verknüpft (O—O-Abstände = 2.6 bis 2.7 Å). Auf diese Art entsteht ein zweidimensional unendlicher Molekülverband. Mit diesem Befund ist die gute Spaltbarkeit der Kristalle in Richtung der Nadelachse im Einklang.

Wir sind der Meinung, daß die intramolekularen H-Brücken zwischen COOH-Gruppen und H₂O-Molekülen wesentlich zur Stabilisierung der ungewöhnlichen Konformation beitragen.

Eingegangen am 7. Juli 1976 [Z 502]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 60004-32-2.

[1] B. Franck u. Ch. Wegner, Angew. Chem. 87, 419 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 424 (1975).

Indirekte Bestimmung der Halbstufen-Reduktionspotentiale des Benzols und des [2.2]Paracyclophans^[**]

Von Fabian Gerson, Hiroaki Ohya-Nishiguchi und Christoph Wydler^[*]

Das Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2}$ des Benzols liegt in einem Bereich (< -3 V), der für polarographische Untersuchungen nicht zugänglich ist. „Theoretisch“ läßt sich sein Wert durch Extrapolation aus der linearen Beziehung (1) zwischen den gemessenen Halbstufen-Potentialen konjugierter π -Systeme und den berechneten Energien unbesetzter Orbitale (LUMOs) abschätzen.

$$E_{1/2} = -0.92 + 2.37x \text{ [Volt]} \quad (1)$$

In Gleichung (1) sind die $E_{1/2}$ -Werte auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) bezogene polarographische Daten, während die HMO-Größen x die Energien ($\alpha + x\beta$) der LUMOs charakterisieren^[1]. Das Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2}$ des Benzols ($x = -1.00$), das sich durch Extrapolation aus Gleichung (1) ergibt, beträgt -3.29 V.

Die Beobachtung^[2], daß sich Benzol in einem etherischen Lösungsmittel auch elektrolytisch zu seinem Radikalanion reduzieren läßt, legt ein analoges, „experimentelles“ Verfahren nahe, um das Halbstufen-Potential abzuschätzen. Voraussetzung für ein solches Verfahren ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Minimal-Spannungen V_a , bei denen die ESR-Spektren der Radikalanionen während der Elektrolyse erscheinen, und den polarographischen Daten $E_{1/2}$. Daß diese Voraussetzung erfüllt ist, zeigt Abb. 1, in der die Erscheinungsspannungen V_a für die Radikalanionen von 20 Kohlenwasserstoffen gegen die $E_{1/2}$ -Werte aufgetragen sind. Die zugehörige Regressionsgerade hat die Gleichung

[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dr. H. Ohya-Nishiguchi und Dr. Ch. Wydler
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.313.75) unterstützt.