

ker“-Chinhydronen^[2] wird die bei den einfachen [2.2]- und [3.3]Paracyclophan-Chinhydronen zu beobachtende Abhängigkeit der CT-Bande von der gegenseitigen räumlichen Orientierung von Donor- und Acceptor-Einheiten^[5, 7] bei dem Stereoisomerenpaar (1)/(2) nicht gefunden, sondern die CT-Absorptionen von (1) und (2) sind nahezu deckungsgleich.

Eingegangen am 21. Juli 1978 [Z 51 b]

- [1] Charge-Transfer-Wechselwirkungen, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: H. A. Staab, V. Schwendemann, Angew. Chem. 90, 805 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
 [2] H. A. Staab, Vortrag ISNA III, San Francisco, California, 22. 8. 1977; H. A. Staab, U. Zapf, A. Gurke, Angew. Chem. 89, 841 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 801 (1977). – Diese Ergebnisse wurden inzwischen von H. Machida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi [Tetrahedron Lett. 1978, 915] bestätigt.
 [3] Elementaranalysen, Massenspektren und andere spektroskopische Eigenschaften stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
 [4] (3) kristallisiert monoklin; $a = 8.31$, $b = 21.35$, $c = 9.32$ Å, $\beta = 106^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 2$ (C. Krieger, unveröffentlicht).
 [5] Vgl. H. A. Staab, W. Rebaika, Chem. Ber. 110, 3333 (1977).
 [6] Vgl. D. J. Cram, A. C. Day, J. Org. Chem. 31, 1227 (1966); H. Tatemitsu, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1975, 3059.
 [7] H. A. Staab, C. P. Herz, Angew. Chem. 89, 839 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 799 (1977).

Einfache Template-Synthese von Zink-tetrabenzporphyrin^[**]

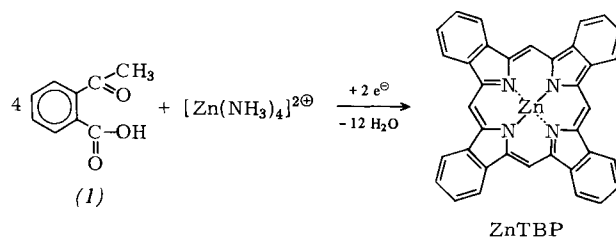
Von Arnd Vogler und Horst Kunkely^[*]

Obwohl Tetrabenzporphyrin (TBP) und einige seiner Metallkomplexe bereits vor etwa 40 Jahren von Helberger et al. sowie von Linstead et al. synthetisiert wurden^[1], ist über seine chemischen und physikalischen Eigenschaften nur sehr wenig bekannt^[2]. Die Ursachen dafür hängen damit zusammen, daß die bisher publizierten Darstellungsmethoden für TBP recht kompliziert und die Ausbeuten sehr niedrig sind^[2]. Die wenigen Untersuchungen über TBP befassen sich nahezu ausschließlich mit den ungewöhnlichen optischen Eigenschaften^[2] dieses Pigments. ZnTBP zeigt beispielsweise drei Lumineszenzen. Das Studium des Redoxverhaltens von TBP-Komplexen könnte einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Elektronenübertragung durch Metalloporphyrine (z. B. Cytochrome) in biologischen Systemen leisten. Die Redoxpotentiale von Porphyrinen können bisher im wesentlichen nur durch Variation des Zentralmetalls und zusätzlicher axialer Liganden verändert werden^[3]. Das sehr viel ausgedehntere π -Elektronensystem von TBP läßt Reduktionen und Oxidationen bei vergleichsweise niedrigen Potentialen erwarten.

Wir berichten über eine einstufige Template-Synthese von ZnTBP, welche die Voraussetzungen für eine eingehende Untersuchung von TBP und seinen Metallkomplexen schafft. Die Synthese gelingt durch Erhitzen einer Lösung der im Handel erhältlichen 2-Acetylbenzoesäure („Acetophenon-2-carbonsäure“) (1) und Zinkacetat in wäßrigem Ammoniak in Gegenwart eines Molekularsiebs; die Stöchiometrie geht aus dem Reaktionsschema hervor.

Die beiden für die Reduktion benötigten Elektronen könnten vom Acetat-Ion oder von Zersetzungsprodukten überschüssiger Säure (1) stammen. Das leicht zu reinigende rohe ZnTBP enthält keine Tetrabenzazaporphyrine, die in den bisher beschriebenen Synthesen häufig als Nebenprodukte anfal-

len und nur schwer abzutrennen sind. ZnTBP wurde durch Elementaranalyse sowie IR- und UV/VIS-Spektren identifiziert^[2]. Insbesondere das Elektronenabsorptionsspektrum^[2]



eignet sich hervorragend, um die Abwesenheit von Verunreinigungen nachzuweisen. Die Entmetallierung von ZnTBP führt zur protonierten Form $TBPH_2^{[4]}$, die als Ausgangsmaterial zur Darstellung weiterer Komplexe dienen kann^[5].

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 20 g (1) (Ega/Aldrich), 30 g Zinkacetat und 1 g Natriumhydroxid in 130 ml konz. Ammoniak wird unter Stickstoffspülung und Zusatz von 10 g Molekularsieb (4 Å, Merck) in einem 2-l-Kolben möglichst rasch erhitzt. Dazu wird der Kolben in eine mit voller Leistung vorgeheizte Pilzheizhaube (G2/2) gebracht. Nach kurzer Zeit entsteht ein nahezu schwarzer Rückstand, dessen Temperatur etwa 400°C erreicht. Nach ungefähr 1.5 h läßt man unter anhaltender N_2 -Spülung abkühlen und extrahiert den Rückstand mehrmals mit jeweils 100 ml heißem Pyridin. Die vereinigten Lösungen werden abgekühlt, mit 2 l Ether versetzt und nach 1 h filtriert. Das dunkelgrüne Filtrat wird im Rotationsverdampfer auf etwa 30 ml eingengt und dann mit 150 ml Ether versetzt. Diese Lösung wird an Al_2O_3 (neutral) chromatographiert. Zur Eluierung dient eine 20proz. Lösung von Pyridin in Ether. Der Nachlauf, der Verunreinigungen enthält (Absorptionsbande bei 460 nm), wird verworfen. Das Eluat wird auf 10 ml eingengt und nach Zugabe von 100 ml Methanol ca. 12 h bei $-20^\circ C$ aufbewahrt. Der Niederschlag – dunkelviolet, glitzernde Kristalle – wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Methanol, dann mit Petroether gewaschen und schließlich getrocknet; Ausbeute 2.9 g (17%).

Eingegangen am 12. Juli 1978 [Z 53]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 577-56-0 / ZnTBP: 14586-52-8 / $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$: 17095-57-7.

- [1] Übersicht aller TBP-Synthesen siehe [2].
 [2] L. Edwards, M. Gouterman, C. B. Rose, J. Am. Chem. Soc. 98, 7638 (1976).
 [3] J.-H. Fuhrhop in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, New York 1975, Kap. 14.
 [4] P. A. Barrett, R. P. Linstead, F. G. Rundall, G. A. P. Tvey, J. Chem. Soc. 1940, 1079.
 [5] J. W. Buchler in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, New York 1975, Kap. 5.

Acceptorsubstituierte Allylkationen als ambifunktionelle Elektrophile^[1]

Von Rudolf Gompper und Rainer Sobotta^[*]

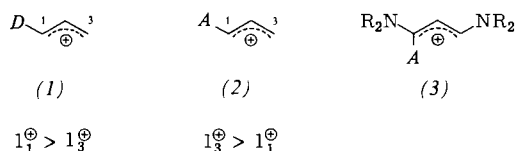
In Fortführung unserer Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die Reaktionen ambifunktioneller Anionen haben wir das Allopolarisationsprinzip^[2] auch auf Allylkationen angewendet. Aufgrund der Ladungsverteilung

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely
 Institut für Chemie der Universität
 Postfach, D-8400 Regensburg

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

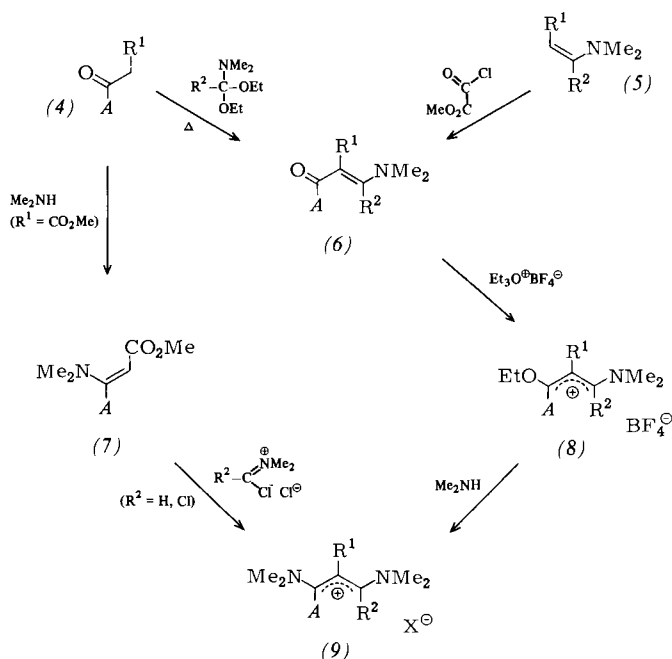
[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. R. Sobotta
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

(HMO-Modell) erwartet man danach, daß 1-donorsubstituierte Kationen (1) mit Nucleophilen vorzugsweise an C-1 (dafür gibt es einige Beispiele), 1-acceptorsubstituierte Kationen (2)



dagegen an C-3 reagieren. Das Studium der Reaktionen von (2) erscheint wenig aussichtsreich, da einfache Salze dieser Kationen instabil sein dürften. Wir haben uns deshalb den Allylkationen (3) zugewandt, deren Ladungsverteilung der von (2) entspricht und von denen man eine mit der von (1) vergleichbare Stabilität erwarten durfte.

Die Herstellung von Salzen des Typs (9), die das Strukturelement (3) enthalten, gelingt ausgehend von (4) oder (5) mit Verfahrensschritten, die sich aus der Chemie der Vinamidiniumsalze^[3], der β -Aminovinylketone^[4] und der Enamine^[5] herleiten: Umsetzungen von (4) mit Amidacetaten zu (6) (bekannt war nur die Einwirkung von DMF-Acetal auf einige



Schema 1. Synthese der Verbindungen (6) und (9).

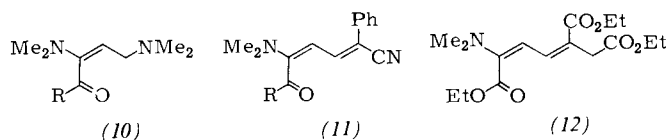
Tabelle 1. 1-Acceptorsubstituierte β -Aminovinylketone (6) und Vinamidiniumsalze (9), X = ClO₄.

A	R ¹	R ²	(6) Fp [°C] Kp [°C/Torr]	(9) Fp [°C]
a	CO ₂ Et	H	38	104–105
b	CO ₂ Et	H	170/0.1	Öl
c	CO ₂ Me	Me	81–82	—
d	CO ₂ Me	H	250/0.1 [a]	129–131 [a]
e	CO ₂ Et	Ph	63–64	Öl
f	CO ₂ Me	H	80–83	98–100
g	CO ₂ Et	CO ₂ Et	—	129
h	CO ₂ Me	CO ₂ Me	—	105–106
i	CO ₂ Me	CO ₂ Me	—	115–117
j	COPh	H	92–93	148–150
k	COPh	H	119–120	—
l	COPh	Me	90–92	—
m	COPh	Ph	Öl [6]	—
n	CH(OMe) ₂	H	150/0.1	90–92

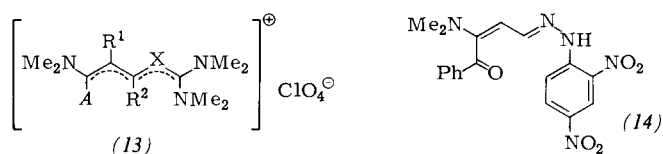
[a] R₂N = Morpholin.

1,2-Propandione^[6]) oder von (5) mit Oxalesterchlorid zu (6), von (6) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat zu (8) und weiter mit Dimethylamin zu (9) sowie von (7) mit Amidchloriden ebenfalls zu (9) (siehe Schema 1 und Tabelle 1).

Die Salze (9) sind bei Raumtemperatur hydrolysebeständig. Die Umsetzungen von (9a) und (9j) mit NaBH₄ in Ethanol, die zu (10a) (farbloses Öl) bzw. (10b) (gelbes Öl) führen, dokumentieren den erwarteten Zusammenhang zwischen der Regioselektivität und der Ladungsverteilung im Verbindungstyp (2). Bei der Bildung von (11a) und (11b) aus (9a)



(a), R = OEt; (b), R = Ph



Schema 2. Offenkettige Reaktionsprodukte der Verbindungen (9). (10a), Kp=115°C/0.1 Torr, ¹H-NMR (CDCl₃): δ =1.36 (t, 3H), 2.26 (s, 6H), 2.63 (s, 6H), 3.03 (d, 2H), 4.30 (q, 2H), 4.70 (t, 1H); (10b), Kp=150°C/0.1 Torr; (11a), Fp=64–66°C; (11b), Fp=138–139°C; (12), Kp=190°C/0.1 Torr; (13) siehe Tabelle 2; (14), Fp=163–165°C.

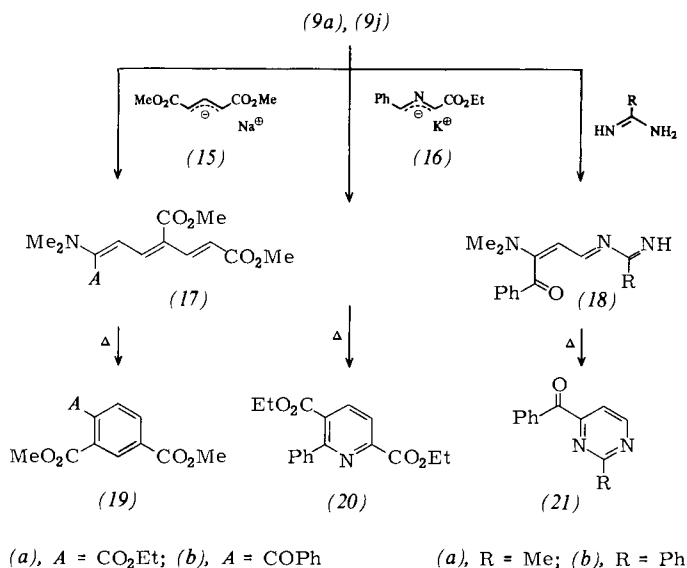
Tabelle 2. Acceptorsubstituierte Salze (13).

	A	R ¹	R ²	X	(13), Fp [°C]
a	CO ₂ Et	H	H	CH	128–132
b	CO ₂ Me	CO ₂ Me	H	CH	124–126
c	CO ₂ Me	CO ₂ Me	NMe ₂	CH	164–167
d	COPh	H	H	CH	173–175
e	CO ₂ Et	H	H	N	55–56
f	CO ₂ Me	CO ₂ Me	NMe ₂	N	145–147

bzw. (9j) und Benzylcyanid (Na-Ethanolat in Ethanol), von (12) aus (9a) und Bernsteinsäurediethylester (NaH, THF), von (14) aus (9j) und 2,4-Dinitrophenylhydrazin und von (13a)–(13d) aus (9a), (9h), (9i) bzw. (9j) durch Erhitzen mit 1,1-Bis(dimethylamino)ethylen in DMSO, DMF oder Dichlormethan sowie von (13e) und (13f) aus (9a) bzw. (9i) und Tetramethylguanidin könnte jeweils auch thermodynamische Kontrolle maßgebend sein (siehe Schema 2 und Tabelle 2).

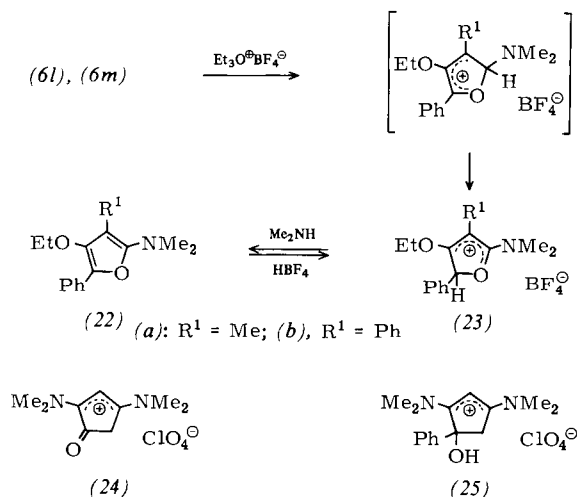
Die präparative Bedeutung der Salze (9) wird weiterhin durch Reaktionen demonstriert, die nach dem Muster der von Jutz^[3c] beschriebenen Aromatensynthese zu (hetero)aromatischen Carbonsäuren und Ketonen führen: Aus (9a) und (9j) erhält man mit (15) zunächst die Hexatriene (17a) bzw. (17b), die beim Erhitzen in Xylol in die Benzolcarbonsäureester (19a) bzw. (19b) übergehen. Das bei der Einwirkung von (16)^[7] auf (9a) erhaltene Primärprodukt liefert nach Kugelrohrdestillation den Pyridincarbonsäureester (20). Mit Amidinen setzt sich (9a) zu (18a) und (18b) um, aus denen beim Erhitzen die Pyrimidine (21a) bzw. (21b) hervorgehen (siehe Schema 3).

Die Einwirkung von Triethyloxoniumtetrafluoroborat auf (6l) und (6m) ergibt nicht die Salze der Allylkationen (8l) bzw. (8m), sondern die Furaniumsalze (23a) bzw. (23b),



Schema 3. Cyclische Reaktionsprodukte der Verbindungen (9). (17a), Fp=89°C; (17b), Fp=113–115°C; (18b), Fp=159°C; (19a), Kp=170°C/0.1 Torr; (19b), Fp=116–118°C; (20), Fp=43°C; (21a), Kp=130°C/0.1 Torr; (21b), Fp=81–83°C.

die mit Dimethylamin die Furane (22a) (49 %, orangefelbes Öl) und (22b) (36 %, orangerotes Öl) bilden. HBF₄ wandelt (22) wieder in (23) um. – Fünfringe anstelle von (9) erhält man auch, wenn man (8b) und (8k) mit überschüssigem Dimethylamin behandelt: (24) (72 %) und (25) sind Verbindungen, die sich als Vorstufen für die Gewinnung donorsubstituierter Cyclopentadienylumsalze und Cyclopentadienone anbieten.



Schema 4. Cyclische Reaktionsprodukte der Verbindungen (6) und (8). (22a), Kp=115–120°C/0.1 Torr; (22b), Kp=190°C/0.1 Torr; (23a), Fp=103–105°C; (24), Fp=160–162°C; (25), Fp=161–162°C.

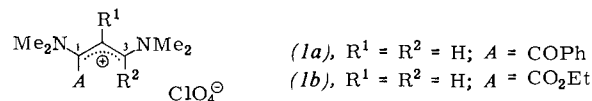
Eingegangen am 26. Juli 1978 [Z 56a]

- [5] A. G. Cook: Enamines: Synthesis, Structure and Reactions. Marcel Dekker, New York 1969.
 [6] M. Weigle, J. R. Teng, S. De Bernardo, R. Czajkowski, W. Leimgruber, J. Org. Chem. 41, 388 (1976).
 [7] G. Stork, A. Y. W. Leong, A. M. Tonzin, J. Org. Chem. 41, 3491 (1976).

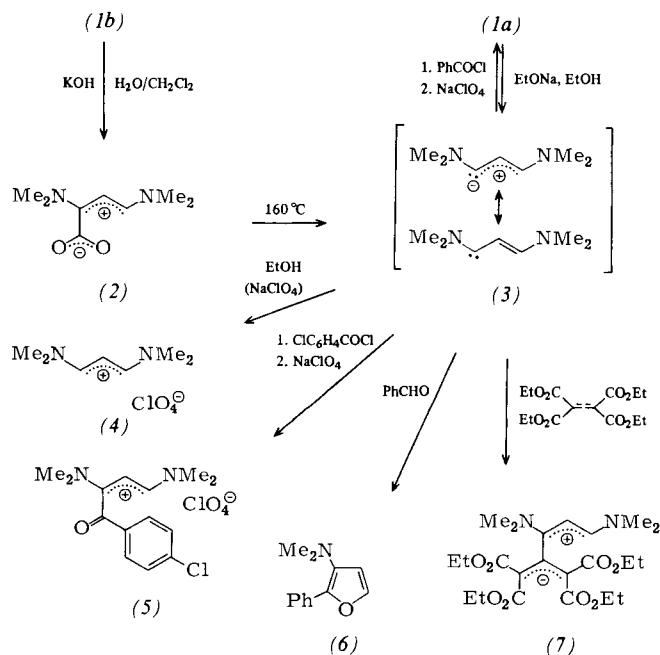
1,3-Bis(dimethylamino)vinylcarben^[1]

Von Rudolf Gompper und Rainer Sobotta[*]

1-Acceptorsubstituierte Vinamidiniumsalze (1) reagieren mit Nucleophilen entsprechend der Ladungsverteilung im Al-



lylsystem vorzugsweise an C-3^[1]. Der ambifunktionelle Charakter von (1) schließt aber auch die Acceptorgruppe A ein: Behandelt man (1a) mit Na-Ethanolat in Ethanol, so erhält man ausschließlich das Salz (4) neben Benzoesäureethylester. Die einfachste Erklärung dafür ist die intermediäre Bildung des nucleophilen Carbens (3), das anschließend protoniert wird. Analoge Abspaltungen von Acylresten sind bei 2-Acyl-1-methylpyridiniumsalzen beobachtet worden^[3]; auch die Decarboxylierung des 1-Methylpyridinium-2-carboxylats^[4] ist zu erwähnen.



Schema 1. Erzeugung des Vinylcarbens (3) und Folgereaktionen. (2), Fp=199–200°C (Zers.), IR (KBr): 1642, 1574, 1395, 1282 cm⁻¹, ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]-EtOH): δ=3.15 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 3.36 (s, 6H), 5.0 (d, 1H), 7.75 (d, 1H); (4), Fp=118°C (120°C [2]); (5), Fp=182°C; (6), Kp=150°C/0.15 mbar; (7), Fp=150–151°C.

Ein näheres Studium der Reaktionen des nucleophilen Vinylcarbens (3) wird dadurch ermöglicht, daß man es aus dem Zwitterion (2) freisetzen kann, das durch alkalische Verseifung von (1b) zugänglich ist (81 %; farblose Kristalle; siehe Schema 1).

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. R. Sobotta
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

- [1] Das Allpolarisationsprinzip und seine Anwendungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
 [2] R. Gompper, H.-U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976).
 [3] a) H. Böhme, H. G. Viehe, Adv. Org. Chem. 9 (1976); b) D. Lloyd, F. H. McNab, Angew. Chem. 88, 496 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 459 (1976); c) C. Jutz, Fortschr. Chem. Forsch. 73, 125 (1978).
 [4] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, Justus Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).