

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 51b]

- [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; $a = 8.31$, $b = 21.35$, $c = 9.32 \text{ \AA}$, $\beta = 106^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 2$ (C. Krieger, unveröffentlicht).
- [5] Vgl. *H. A. Staab, W. Rebaška*, 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 Metallporphyrine (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.

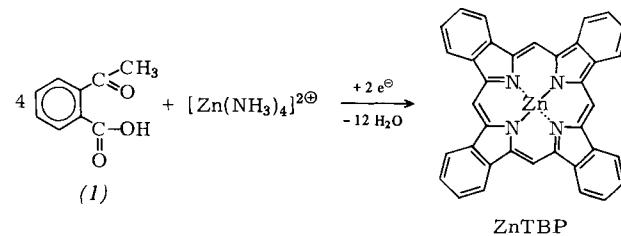
Wir berichten über eine einstufige Template-Synthese von ZnTBP, welche die Voraussetzungen für eine eingehende Untersuchung von TBP und seinen Metallkomplexen schafft. Die Synthese gelingt durch Erhitzen einer Lösung der im Handel erhältlichen 2-Acetylbenzoësäure („Acetophenon-2-carbonsäure“) (1) und 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 Zersetzungprodukten überschüssiger Säure (1) stammen. Das leicht zu reinigende rohe ZnTBP enthält keine Tetrabenzazaporphyrine, die in den bisher beschriebenen Synthesen häufig als Nebenprodukte anfallen.

[*] 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.

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 $\text{ZnTBP}_2^{[4]}$, 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 21 Ether versetzt und nach 1 h filtriert. Das dunkelgrüne Filtrat wird im Rotationsverdampfer auf etwa 30 ml eingeengt 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 eingeengt und nach Zugabe von 100 ml Methanol ca. 12 h bei -20°C aufbewahrt. Der Niederschlag – dunkelviolette, glitzernde Kristalle – wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Methanol, dann mit Petrolether 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 / $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: 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. Tuey*, 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 Allopolarisierungsprinzip^[2] auch auf Allylkationen angewendet. Aufgrund der Ladungsverteilung

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