

2.21 (s, 3H, Aryl-CH₃). Analog wird (9) synthetisiert: Fp=175–176°C (CH₃OH/H₂O); IR (KBr): 3370 (OH), 1745 (C=O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=4.03 (s), 3.98 (s), 3.62 (s) (je 3H, OCH₃); 2.34 (s, 3H, Aryl-CH₃). – Ester (7b): Kp=120°C (Bad)/0.002 Torr; IR (CHCl₃): 1725 (C=O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=3.90 (s), 3.79 (s), 3.75 (s), 3.60 (s) (je 3H, OCH₃); 2.27 (s, 3H, Aryl-CH₃). – Ester (8b): Fp=128–129°C; IR (KBr): 1720 (C=O) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=3.87 (s), 3.72 (s), 3.70 (s), 3.39 (s) (je 3H, OCH₃); 2.24 (s, 3H, Aryl-CH₃).

Synthese von (2b): Eine Lösung von 78 mg (0.24 mmol) (7a') in 10 ml konz. Schwefelsäure wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 200 ml Eiswasser verdünnt und mit CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 74 mg (100%) (2b), Fp=161°C (163°C nach Umkristallisation aus Ethanol, Lit. [13b] 163–164°C).

Eingegangen am 5. September 1978 [Z 100]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 34425-57-5 / (2b): 51837-73-1 / (3a): 476-56-2 / (3b): 50457-06-2 / (4a): 13321-74-9 / (4b): 68409-17-6 / (5): 14963-96-3 / (6a): 13523-12-1 / (7a): 68409-18-7 / (7a'): 68409-19-8 / (7b): 68409-20-1 / (8b): 68409-21-2 / (9): 68409-22-3.

- [1] a) D. W. Henry in: *Cancer Chemotherapy*. ACS Symp. Ser. 30, 15 (1976); zit. Lit.; b) A. S. Kende et al., J. Am. Chem. Soc. 97, 4425 (1975); 98, 1967 (1976); Tetrahedron Lett. 1977, 3537; c) T. R. Kelly et al., ibid. 1976, 3869, 3873; d) C. J. Sih et al., ibid. 1976, 3885; 1977, 2303; J. Am. Chem. Soc. 100, 2272 (1978); e) J. S. Swenton et al., Tetrahedron Lett. 1977, 2383.
- [2] a) E. J. C. Brew, R. H. Thomson, J. Chem. Soc. C 1971, 2007; b) B. H. Howard, H. Raistrick, Biochem. J. 44, 227 (1949).
- [3] a) S. Neelakantan, T. R. Rajagopalan, T. R. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. 49 A, 234 (1959); Chem. Abstr. 54, 1465f (1960); b) A. S. Kende et al., Synth. Commun. 3, 387 (1973); c) A. S. Kende et al., Tetrahedron Lett. 1973, 2935; d) C. J. Sih et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 242; e) M. E. Jung et al., J. Org. Chem. 42, 2371 (1977).
- [4] Vgl. M. S. Newman, P. G. Scheurer, J. Am. Chem. Soc. 78, 5004 (1956). Umsetzung von Phthaläureanhydrid mit Phenyllithium: W. E. Parham, R. M. Piccirilli, J. Org. Chem. 41, 1268 (1976).
- [5] A. Lüttringhaus, H. Gralheer, Justus Liebigs Ann. Chem. 550, 67 (1942).
- [6] H. Raistrick, R. Robinson, D. E. White, Biochem. J. 30, 1303 (1936).
- [7] Anhand des Rohprodukt-¹H-NMR-Spektrums kann ein Anteil von max. 5% an dem – durch Addition von (6b) an die sterisch stärker behinderte Carbonylgruppe von (5) gebildeten – Isomer nicht ausgeschlossen werden.
- [8] Von den neuen Verbindungen wurden korrekte Analysenwerte erhalten.

Festphasensynthese unsymmetrischer Tetraarylporphyrine^{**}

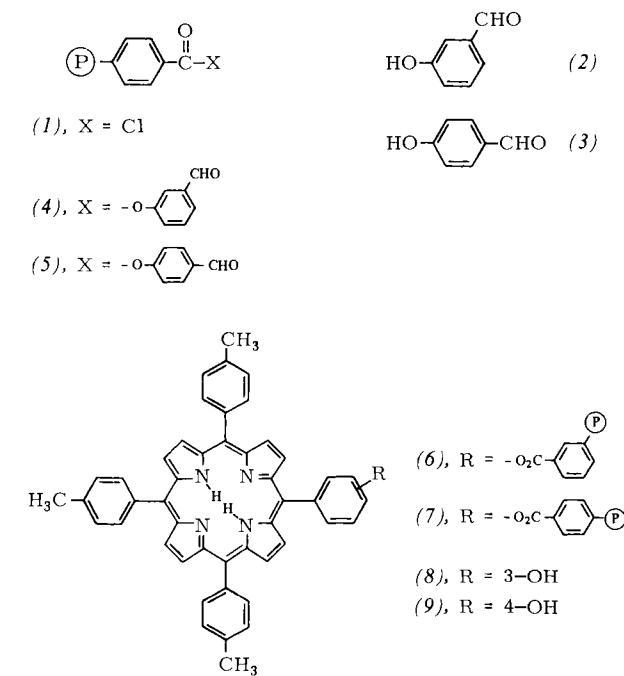
Von Clifford C. Leznoff und Polina I. Svirskaya^[*]

Die Synthese von Porphyrinen als Modellverbindungen für sauerstoffbindende Proteine fand in letzter Zeit starkes Interesse^[1]. Darüber hinaus werden dimere und höher aggregierte Porphyrine für Modellstudien der Photooxidation von Wasser zu Sauerstoff während der Photosynthese gebraucht^[2]. Die leicht zugänglichen *symmetrischen* Tetraarylporphyrine haben sich zwar seit langem als Modellverbindungen bewährt^[3], doch wurden für einige neuere Untersuchungen *unsymmetrische* Tetraarylporphyrine benötigt und mit Ausbeuten von 0.5–5% synthetisiert^[4]. Außerdem ließen sich die Produkte nur durch aufwendige chromatographische Verfahren isolieren und reinigen.

Die Synthese eines Porphyrins aus einfachen Vorstufen an einem polymeren Träger wurde noch nicht beschrieben; ledig-

lich das Anheften vorgefertigter Häm- und Porphyrin-Modellverbindungen an unlösliche Träger^[5] sowie die Synthese ungewöhnlicher Polymere, die die Hämgruppe enthalten^[6], sind bekannt. Mit unlöslichen Trägern kann ein Nebenprodukt aus einer komplizierten Reaktionsmischung „herausgefischt“ werden^[7a]; mit dieser Technik konnten wir monoblockierte Derivate zahlreicher symmetrischer difunktioneller Verbindungen darstellen^[7b].

Wir fanden jetzt, daß unlösliche polymere Träger zur Synthese unsymmetrischer Tetraarylporphyrine verwendet werden können und die Isolierung der Produkte erleichtern. Ein mit 2% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol (1), das 1.7 mmol Benzoylchlorid-Gruppen pro g Polymer enthält^[8], wurde mit 3-Hydroxybenzaldehyd (2) bzw. 4-Hydroxybenzaldehyd (3) zu den polymergebundenen Benzaldehyden (4) bzw. (5) umgesetzt. Die Spaltung von (4) und (5) mit 0.5 M NaOH/Dioxan (1:1) (Raumtemperatur, 20 h) setzte 0.73 mmol (2)/g (4) bzw. 1.06 mmol (3)/g (5) frei. Einstündige Behandlung von (4) und (5) mit *p*-Tolualdehyd und Pyrrol in heißer Propionsäure ergab nach Filtration schwarze Polymere, die durch Extraktion in einem Soxhletapparat mit Chloroform (2 h) von Tetratolylporphyrin befreit werden konnten. Zurück blieben die polymergebundenen unsymmetrischen Tetraarylporphyrine (6) bzw. (7). Die Spaltung mit K₂CO₃/CH₃OH (24 h) ergab schwarze Pulver, die im wesentlichen *frei von Tetratolylporphyrin* waren, das bei einer vergleichbaren Synthese in größeren Mengen entstand^[4a].



Die Reinigung gelingt durch schnelle Filtration durch eine Silicagsäule mit Chloroform als Eluens und anschließende präparative Dünnschichtchromatographie mit Benzol/Ether/Chloroform (7:2:1) als Eluens. 5-(3-Hydroxyphenyl)-10,15,20-tri-*p*-tolylporphyrin (8) entsteht in 2% Ausbeute, sein 5-(4-Hydroxyphenyl)-Isomer (9) in 4.5% Ausbeute; beide Verbindungen bilden purpurrote Kristalle. Ihre ¹H-NMR-Spektren stimmen mit Literaturangaben^[4a] überein; in den Massenspektren treten die für Tetraarylporphyrine typischen Ionen M⁺ und M²⁺ auf (*m/e*=672 bzw. 336)^[9].

Eingegangen am 13. September 1978 [Z 101]

[*] Dr. C. C. Leznoff, Dr. P. I. Svirskaya

York University, Department of Chemistry
Downsview, Ontario M3J 1P3 (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada unterstützt.

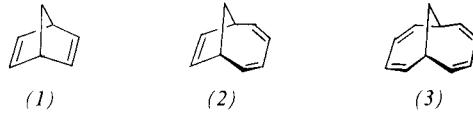
[1] Siehe z.B. J. W. Buchler, Angew. Chem. 90, 425 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 407 (1978); zit. Lit.; J. P. Collman, Acc. Chem. Res. 10, 265 (1977), zit. Lit.

- [2] J. H. Fuhrhop, Angew. Chem. 88, 704 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 648 (1976); F. P. Schwarz, M. Goutterman, Z. Muljiani, D. H. Dolphin, Bioorg. Chem. 2, 1 (1972).
- [3] A. D. Adler, F. Longo, J. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, J. Org. Chem. 32, 476 (1967).
- [4] a) R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, J. Heterocycl. Chem. 12, 343 (1975); b) J. A. Anton, J. Kwong, P. A. Loach, ibid. 13, 717 (1976); c) J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tourog, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 74, 18 (1977).
- [5] O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo, R. L. Burwell, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 5125 (1975); E. Tsuchida, K. Honda, H. Sata, Inorg. Chem. 15, 352 (1976).
- [6] E. Bayer, G. Holzbach, Angew. Chem. 89, 120 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 117 (1977).
- [7] a) I. T. Harrison, S. Harrison, J. Am. Chem. Soc. 89, 5723 (1967); C. C. Leznoff, J. Y. Wong, Can. J. Chem. 50, 2892 (1972); J. M. J. Fréchet, L. J. Nuyens, ibid. 54, 926 (1976); J. Y. Wong, C. Manning, C. C. Leznoff, Angew. Chem. 86, 743 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 666 (1974); b) C. C. Leznoff, Acc. Chem. Res. 11, 327 (1978).
- [8] T. M. Fyles, C. C. Leznoff, Can. J. Chem. 54, 935 (1976); M. J. Farrall, J. M. J. Fréchet, J. Org. Chem. 41, 3877 (1976); T. M. Fyles, C. C. Leznoff, J. Weatherston, Can. J. Chem. 54, 1031 (1978).
- [9] M. Meot-Ner, J. H. Green, A. D. Adler, Ann. N. Y. Acad. Sci. 206, 641 (1973).

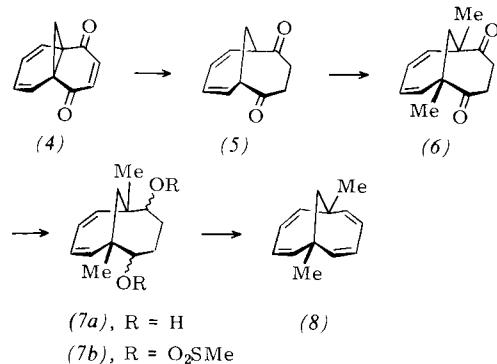
1,6-Dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7,9-tetraen, ein höheres Vinyloges des Norbornadien

Von Jürgen Frank, Wolfram Grimme und Johann Lex^[*]

Die Homokonjugation zwischen den ungesättigten Brücken in Norbornadien (1) und Bicyclo[4.2.1]nonatrien (2) zeigt sich im PE-spektroskopischen^[1a] sowie chemischen^[1b, 1c] Verhalten beider Verbindungen. Für das nächst höhere Vinyloge dieser Reihe, das bisher unbekannte Bicyclo[4.4.1]undecatetraen (3), ist eine entsprechende Wechselwirkung zu erwarten.



Zwar liegt mit 1,6-Methano[10]annulen^[2] das vollständig konjugierte Gerüst seit Jahren vor, doch wurden von seinen Dihydroderivaten bisher nur das 1,2-^[3a] und das 2,5-Isomer^[3b] gefasst. Das Vermeiden der Struktur (3) mit zwei sp³-hybridisierten Brückenköpfen dürfte auf dem besonders hohen Spannungszuwachs (ca. 2 · 6.8 kcal/mol^[4]) beim Übergang von 1,6-Methano[10]annulen in (3) beruhen. Wegen der somit zu erwartenden leichten Doppelbindungsverschiebung in (3) haben wir die methylstabilisierte Titelverbindung (8) synthetisiert.



Das tricyclische „2,5-Chinon“ (4)^[5a] wird durch Zinkstaub in 95proz. Essigsäure bei Raumtemperatur zum bicyclischen 2,5-Dion (5)^[5b] reduziert (92 % Ausbeute), das sich über das

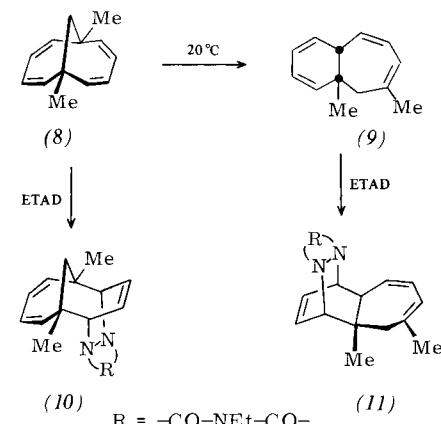
mit Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran bei 0°C erzeugte Bis-enolat mit Methyliodid an beiden Brückenköpfen zu (6) methylieren lässt (42 %). (Physikalische Daten siehe Tabelle 1.) Die Umsetzung von (6) mit Natriumtetrahydridoborat in Methanol liefert die stereoisomeren Diole (7a) (62 %) als 3:2-Gemisch eines *cis*-Isomers unbekannter Konfiguration mit der *trans*-Verbindung (Fp=157°C). Durch Veresterung des Gemisches mit Methansulfonylchlorid in Pyridin werden die Bismethansulfonate (7b) erhalten (88 %), die man mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid unter Eiskühlung umsetzt. Aus dem Pentanextrakt der Reaktionslösung wird durch Niederdruckchromatographie (Kieselgel, Pentan) bei -10°C als Produkt der zweifachen Eliminierung die Titelverbindung (8) isoliert (22 %). Die NMR-Spektren (Tabelle 1) beweisen ihre C_{2v}-Symmetrie, das UV-Spektrum zeigt gegenüber dem 1,3-Cycloheptadiens eine bathochrome Verschiebung um 17 nm, die sich mit einer Homokonjugation oder mit der planaren Fixierung der Dien-Einheiten deuten lässt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (5), (6), (8), (9), (10) und (11). Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 90 MHz in CDCl₃ [(8) und (9) in CCl₄] aufgenommen.

(5), Fp=35°C; ¹ H-NMR: δ=6.10 (AA'BB', H-7, 8, 9, 10), 3.70 (m, H-1, 6), 2.63 (AA'BB', H-3, 3', 4, 4'), 2.33 (triplettetes AB, Δ _v =31.6 Hz, J=16.5 Hz, H-11, 11')
(6), Fp=52°C; ¹ H-NMR: δ=6.1–5.5 (AA'BB', H-7, 8, 9, 10), 3.1–2.4 (AA'BB', H-3, 3', 4, 4'), 2.10 (AB, Δ _v =25.8 Hz, J=15 Hz, H-11, 11'), 1.28 (s, 6H, CH ₃)
(8), Fp=18°C; ¹ H-NMR: δ=5.43 (enges AA'BB', 8 Olefin-H), 2.53 (s, 2H, CH ₂), 1.25 (s, 6H, CH ₃); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 20 MHz): δ=140.81 (C-2, 5, 7, 10), 122.31 (C-3, 4, 8, 9), 50.77 (C-11), 44.39 (C-1, 6), 31.60 (2C, CH ₃); UV (Hexan): λ _{max} =245 nm (ε=4200), 255 (5000), 265 (3600)
(9), ¹ H-NMR: δ=5.8–5.2 (m, 7 Olefin-H), 2.72 (t, H-1), 2.05 (AB, Δ _v =72.7 Hz, J=15 Hz, H-6, 6'), 1.90 (s, 5-CH ₃), 1.03 (s, 7-CH ₃); UV (Cyclohexan): λ _{max} =236 nm (ε=10000), 257 (6600) sh
(10), Fp=152°C; ¹ H-NMR [a]: δ=6.13 (AA'XX'-Halbspektrum, H-3, 4), 5.7 (enges m, H-7, 8, 9, 10), 4.50 (AA'XX'-Halbspektrum, H-2, 5), 3.62 (q, 2H; CH ₂ CH ₃), 2.02 (AB, Δ _v =35.7 Hz, J=13.5 Hz, 2H, CH ₂), 1.27 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.25 (s, 6H, CH ₃); MS: m/e=299 (M ⁺)
(11), Fp=137°C; ¹ H-NMR [b]: δ=6.42 (t, H-9, 10), 5.87 (m, H-2, 3, 4), 4.67 (m, H-11), 4.30 (t, H-8), 3.87 (q, 2H, CH ₂ CH ₃), 2.23 (AB, Δ _v =104.5 Hz, J=13.5 Hz, H-6, 6'), 1.95 (s, 5-CH ₃), 1.57 (m, H-1), 1.20 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.00 (s, 7-CH ₃); UV (Ethanol): λ _{max} =248 nm (ε=10300)

[a] Molekülgerüst in Analogie zu (8) numeriert. [b] Molekülgerüst in Analogie zu (9) numeriert.

Mit 4-Ethyl-1,2,4-triazolindion (ETAD) liefert (8) in Aceton bei 0°C das Monoaddukt (10) (67 %); der Bicyclus reagiert also wie sein nächst niederes Vinyloges (2)^[6] und nicht analog zum Norbornadien (1) über die Positionen 2, 10.



Die überraschendste Eigenschaft der Verbindung (8) ist ihre thermische Empfindlichkeit: Sie wandelt sich bereits bei Raumtemperatur in 5,7-Dimethyl-cis-bicyclo[5.4.0]undeca-

[*] Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. J. Frank, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41