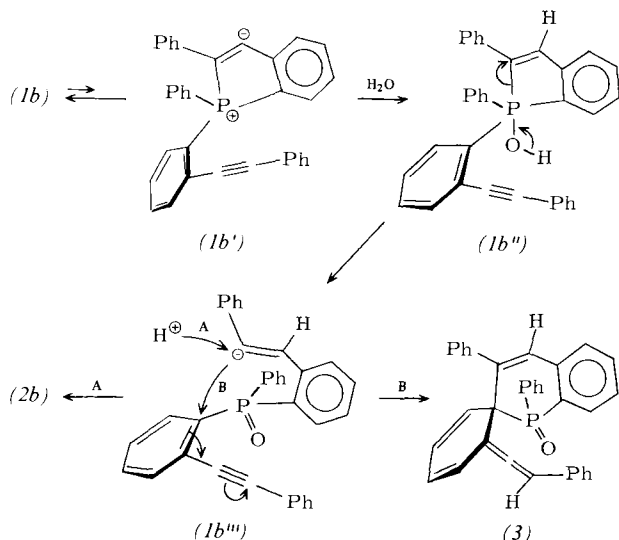


Der Reaktionsablauf sei am Bis(phenylethynyl)phosphan (1b) näher diskutiert, da in diesem Fall noch das Produkt (3) isoliert werden konnte, das zusätzliche Hinweise liefert.

Durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Phosphors an ein sterisch günstiges Acetylen-C-Atom^[3] von (1b) entsteht die Zwischenstufe (1b'), die sich in Anwesenheit von H₂O zum Hydroxyphosphoran (1b'') stabilisieren kann.



(1b'') zerfällt unter Spaltung der apicalen P—C_{Olefin}-Bindung zur Zwischenstufe (1b'''), die durch Protonierung des carbanionischen Olefin-C-Atoms das stabile Endprodukt (2b) liefert (Weg A). Das carbanionische Olefin-C-Atom kann aber auch einen Benzolring nucleophil angreifen und zu Verbindung (3) mit einem Spiro-Cyclohexadien-Allen-Strukturelement führen (Weg B).

In Anwesenheit von HCl entsteht *nur* (2b); offensichtlich verläuft die Protonierung des Carbanion-C-Atoms schneller als dessen nucleophile Addition an den Benzolring. Die ungewöhnliche Struktur von (3) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse^[4] gesichert.

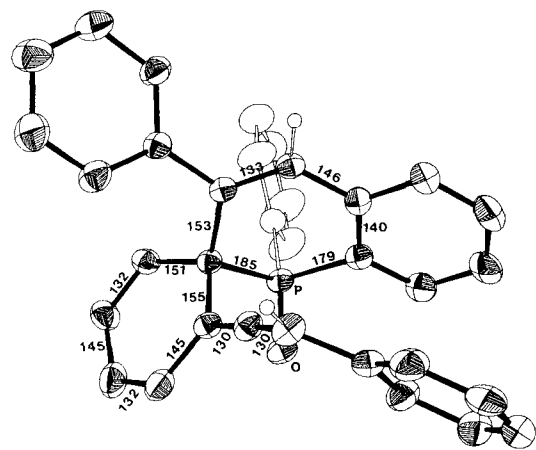


Abb. 1. Molekülstruktur von (3). Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die „addierten“ H-Atome gezeichnet. Die Standardabweichungen der Bindungslängen (in pm) betragen im Mittel 0,5 pm [4].

Die Reaktion (1) → (2) erscheint in zweifacher Hinsicht bemerkenswert: Durch einfaches „Umkristallisieren“ können die *o*-Phenylethynyl-substituierten Triphenylphosphane (1a)–(1c) stereospezifisch in Triphenylphosphanoxide mit *trans*-Stilben- und Tolan-Strukturelementen umgewandelt werden. Durch Reduktion dieser Phosphanoxide (2) mit SiHCl₃^[5] entstehen neue Übergangsmetall-Liganden mit Phosphan-, Acetylen- und Olefin-Donorstellen innerhalb eines Moleküls. Weiterhin repräsentiert der Reaktionsweg B eines der wenigen Beispiele^[6], in denen nach apicaler Ringöffnung eines cycli-

schen Hydroxyphosphorans ein Phenylsubstituent von der Abgangsgruppe nucleophil angegriffen wird.

Der ausschließliche Angriff des Phenylethynyl-substituierten Phenylrings in (1b'') dürfte dadurch zu erklären sein, daß sich ein konjugationsfähiges Cyclohexadien-Allen-System bilden kann.

Eingegangen am 19. September 1978 [Z 103]

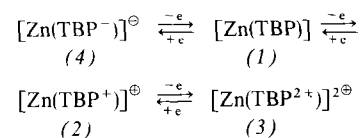
- [1] a) W. Winter, Angew. Chem. 88, 260 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 241 (1976); b) Synthese von (1b): W. Winter, Chem. Ber. 109, 2405 (1976); Synthese von (1c): analog (1b).
- [2] (2a): Ausb. 76 %, farblose Kristalle, Fp = 169–170°C (Cyclohexan/Benzol); IR: 1195 (P=O) und 960 cm⁻¹ (C—H out-of-plane für *trans*-Olefin); ¹H-NMR (TMS, CDCl₃): Olefin-AB-System: δ_A = 7,83, δ_B = 6,87, J_{AB} = 16 Hz; (2b): Ausb. 54 %, farblose Kristalle, Fp = 160–161°C (EtOH); IR: 2225 (—C≡C—), 1190 (P=O) und 965 cm⁻¹ (*trans*-Olefin); ¹H-NMR (TMS, CDCl₃): Olefin-AB-System: δ_A = 7,80, δ_B = 6,83, J_{AB} = 16 Hz; (2c): Ausb. 88 %, farblose Kristalle, Fp = 205–207°C (EtOH); IR: 2210 (—C≡C—), 1190 (P=O) und 950 cm⁻¹ (*trans*-Olefin); ¹H-NMR (TMS, CDCl₃): Olefin-AB-System: δ_A = 7,62, δ_B = 6,38, J_{AB} = 16 Hz.
- [3] D. W. Allen, J. C. Tebb, Tetrahedron 23, 2795 (1967).
- [4] Monoklin, Raumgruppe P2₁/c; a = 873,7(2), b = 1817,4(10), c = 1639,8(5) pm, β = 104,16(2)°; Z = 4; 2413 symmetrieunabhängige Reflexe [I ≥ 2σ(I)], Nonius CAD-4, MoK_α-Graphitmonochromator; Bestimmung der Phasen mit direkten Methoden (SHELX); Verfeinerung: R = 0,042 (P, O, C anisotrop, H isotrop).
- [5] W. Winter, noch unveröffentlicht.
- [6] S. E. Fishwick, J. Flint, W. Hawes, S. Tripett, Chem. Commun. 1967 1113; S. E. Cremer, ibid. 1968, 1132; D. Hellwinkel, H.-J. Wilfinger, Chem. Ber. 105, 3878 (1972).

Redox Eigenschaften von Zink-tetrabenzporphyrin^[**]

Von Arnd Vogler, Birgit Rethwisch, Horst Kunkely, Jürgen Hüttermann und Jürgen Otto Besenhard^[*]

Elektronenübertragungen unter Beteiligung von Metalloporphyrinen spielen eine wichtige Rolle bei der Photosynthese und anderen biologischen Redoxreaktionen. Die Redoxpotentiale von Porphyrinen können bisher im wesentlichen nur durch Variation des Zentralmetalls und zusätzlicher axialer Liganden verändert werden^[1]. Als dritte Möglichkeit bietet sich die Modifizierung des Porphyrinrings an. Während einfache Substituenten die Redox Eigenschaften nur geringfügig beeinflussen, könnte eine Erweiterung des π-Elektronensystems von Porphyrinen zu einer beträchtlichen Senkung der Redoxpotentiale führen^[1]. Am Beispiel von Tetrabenzporphyrin (TBP) haben wir gefunden, daß diese Erwartung zutrifft. Wir berichten über das Redoxverhalten von Zink-tetrabenzporphyrin, ZnTBP (1)^[2], das ein redoxinertes Metallzentrum enthält.

Die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie sollen anhand des Reaktionsschemas



erläutert werden. (1) läßt sich in zwei reversiblen Einelektronenschritten zu (2) und (3) oxidieren, E_{1/2} = +0,36 bzw.

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely, B. Rethwisch
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

Prof. Dr. J. Hüttermann
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität
Regensburg

Dr. J. O. Besenhard
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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

+0.97 V (rel. SCE, an Pt in 1 M LiClO₄/DMSO). Die erste Reduktion von (1) zu (4) bei $E_{1/2} = -1.48$ V ist ebenfalls reversibel. Mit 1.84 V weist TBP also eine wesentlich geringere Potentialdifferenz zwischen erster Ringoxidation und -reduktion auf als andere Porphyrine, bei denen diese Differenz in der Regel ca. 2.25 V beträgt^[1]. Bemerkenswert ist das niedrige erste Oxidationspotential von (1) ($E_{1/2} = +0.36$ V); Zink-octaethylporphyrin und -tetraphenylporphyrin werden erst bei $E_{1/2} = +0.63$ ^[3] bzw. +0.71 V^[4] oxidiert.

Da Porphyrin- π -Radikationen besonderes Interesse zukommt^[5], wurde die Spezies (2) näher untersucht^[6]. Die Oxidation von (1) mit Iod in Methanol/Dimethylsulfoxid (10:1) ergibt (2), dessen Absorptionsspektrum (Abb. 1) typisch für Porphyrin- π -Radikalkationen^[1, 5] ist. (2) kann (z. B. mit Dithionit) wieder vollständig zu (1) reduziert werden.

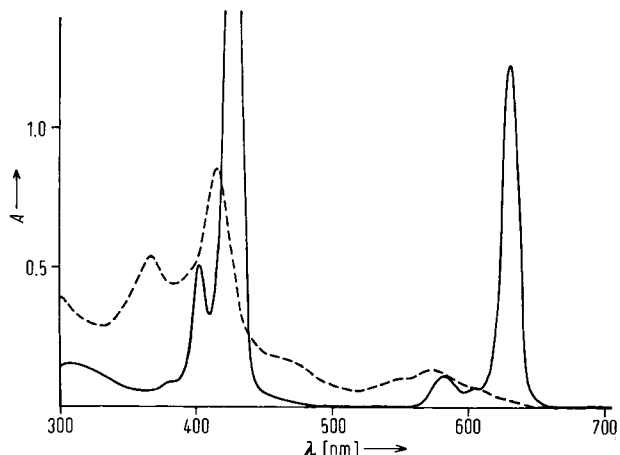


Abb. 1. Absorptionsspektrum von ZnTBP (—), $8.13 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Methanol/Dimethylsulfoxid (10:1), 1 mm-Küvette; nach der Oxidation mit Iod (-----).

Zur weiteren Charakterisierung von (2) diente die ESR-Spektroskopie: In Methanol/Pyridin (10:1) zeigt (2) schon bei Raumtemperatur eine einzelne Linie mit einer Breite von 5.5 G und einem g-Wert von 2.0029. Auch bei 77 K konnte keine Hyperfeinstruktur beobachtet werden.

Eingegangen am 25. September 1978 [Z 105a]

- [1] J.-H. Fuhrhop in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, Kap. 14.
- [2] Synthese von (1): A. Vogler, H. Kunkely, Angew. Chem. 90, 808 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 760 (1978).
- [3] J.-H. Fuhrhop, K. Kadish, D. G. Davis, J. Am. Chem. Soc. 95, 5140 (1973).
- [4] A. Stanienda, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 229, 259 (1964).
- [5] D. Dolphin, R. H. Felton, Acc. Chem. Res. 7, 26 (1974).
- [6] Die Oxidation von MgTBP wurde erstmals beobachtet von J. C. Goedheer, Photochem. Photobiol. 6, 521 (1967).

Carbonyl(pyridin)eisen(II)-tetraabenzporphyrin- π -Radikalkation^[**]

Von Arnd Vogler, Birgit Rethwisch, Horst Kunkely und Jürgen Hüttermann^[*]

Eisenporphyrine fungieren als Elektronenüberträger in biologischen Systemen. Bei Cytochromen verläuft der Elektro-

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely, B. Rethwisch
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

Prof. Dr. J. Hüttermann
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie der Universität
Regensburg

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

nennttransfer über das Redoxpaar Fe^{II}/Fe^{III}. Es gibt aber Hinweise darauf, daß im ersten Schritt solcher Redoxreaktionen ein π -Elektron des Porphyrinrings beteiligt ist^[1]. Während die Oxidation einiger Ru^{II}-Porphyrine tatsächlich zum Verlust eines Porphyrinelektrons unter Bildung stabiler Porphyrin- π -Radikalkationen führt^[2], wurden nach der Einelektronenoxidation von Fe^{II}-Porphyrinen bisher nur die entsprechenden Fe^{III}-Komplexe beobachtet^[3]. Die Erklärung dafür ist, daß Fe^{II} bei niedrigeren und Ru^{II} bei höheren Potentialen als der Porphyrinring oxidiert wird. Wenn es gelingt, das Oxidationspotential eines Porphyrins unter das von Fe^{II} zu senken, sollte es möglich sein, ein stabiles Fe^{II}-Porphyrin- π -Radikalkation zu erhalten. Die Existenz einer solchen Verbindung wäre nicht nur interessant im Zusammenhang mit dem Mechanismus biologischer Redoxreaktionen. Ein Fe^{II}-Porphyrin- π -Radikalkation ist isomer („Oxidationsstufenisomerie“^[3]) zum entsprechenden Fe^{III}-Porphyrin; beide Formen unterscheiden sich nur durch die Lokalisierung eines Elektrons. Im Falle der bisher bekannten „low spin“-Fe^{III}-Porphyrine ist das isomere Fe^{II}-Porphyrin- π -Radikalkation ein bei niedrigen Energien liegender elektronisch angeregter CT-Zustand^[4], der im Absorptionsspektrum zu beobachten ist^[5]. In einem stabilen Fe^{II}-Porphyrin- π -Radikalkation wird dieser CT-Zustand zum neuen Grundzustand.

Wir haben jetzt gefunden, daß die Oxidation von [Fe^{II}(TBP)(CO)(py)] (1) (TBP = Tetraabenzporphyrin) tatsächlich zum Verlust eines π -Elektrons aus dem Porphyrinliganden unter Bildung von [Fe^{II}(TBP⁺)(CO)(py)][⊕] (2) führt. Folgende Kriterien bestimmten die Auswahl von (1): TBP besitzt ein sehr niedriges Oxidationspotential^[6], und der CO-Ligand stabilisiert Fe^{II} gegenüber Fe^{III}^[3]; daher wird die Oxidation von Fe^{II} zu höheren Potentialen verschoben.

(1) wurde durch Lösen von [Fe^{II}(TBP)(py)₂]^[7] in CHCl₃, gesättigt mit CO, erhalten. Das IR-Spektrum von (1) in CHCl₃ zeigt bei 1975 cm⁻¹ eine CO-Valenzschwingung. Oxidation mit Iod ergibt (2), dessen Absorptionsspektrum (Abb. 1) für die Porphyrinoxidation charakteristisch ist. Im IR-Spektrum von (2) erscheint bei 2020 cm⁻¹ eine νCO-Bande. Fe^{III}-Carbonylkomplexe sind nicht bekannt. Die Bandenverschiebung um 45 cm⁻¹ durch die Oxidation von (1) sollte von der positiven Gesamtladung von (2) herrühren.

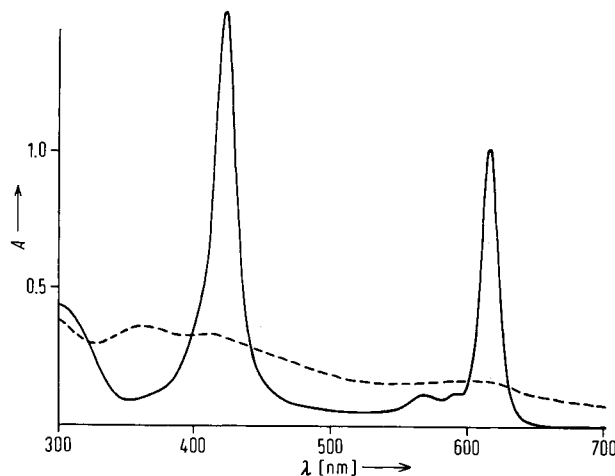


Abb. 1. Absorptionsspektrum von FeTBP(CO)(py) (—), $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l in CHCl₃, 1 cm-Küvette; nach der Oxidation mit Iod (-----).

Das ESR-Spektrum von (2) in CHCl₃/Methanol (1:1) zeigt eine einzelne Linie mit einer Breite von 5.0 G und einem g-Wert von 2.0032. Dieses Signal, das allerdings nur unterhalb 77 K deutlich auftritt, ist dem von [Zn(TBP⁺)][⊕] sehr ähnlich^[6] und unterscheidet sich völlig von den ESR-Spektren der Fe^{III}-