

+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.

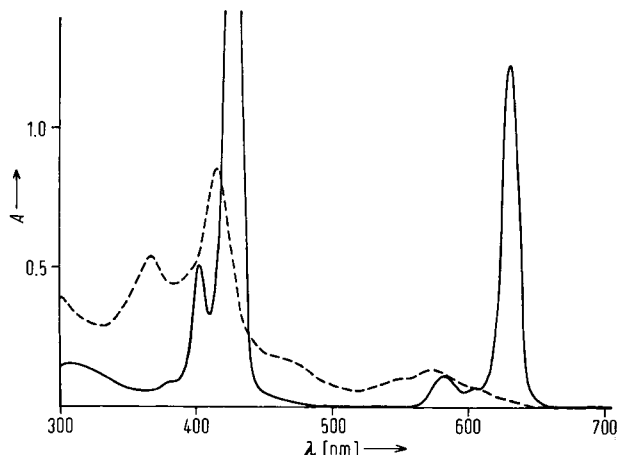


Abb. 1. Absorptionsspektrum von ZnTBP (—), $8.13 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Methanol/Dimethylsulfoxid (10:1), 1 mm-Küvette; nach der Oxidation mit Iod (-----).

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.

nenstransfer 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.

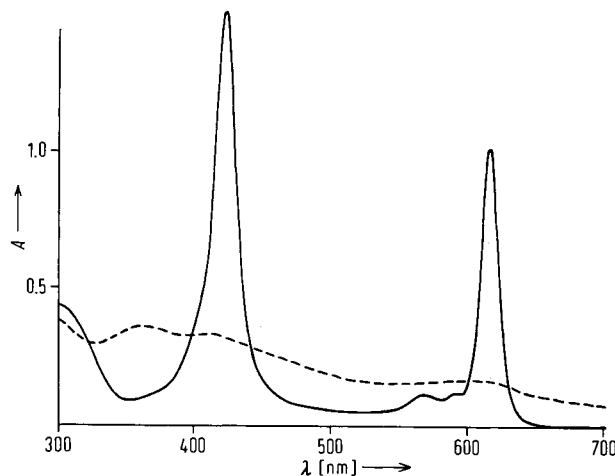


Abb. 1. Absorptionsspektrum von FeTBP(CO)(py) (—), $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l in CHCl₃, 1 cm-Küvette; nach der Oxidation mit Iod (-----).

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}-

Porphyrine^[8]. Die Reduktion von (2) in Dimethylsulfoxid (z. B. mit Dithionit) führt vollständig zu (1) zurück.

Eingegangen am 25. September 1978 [Z 105b]

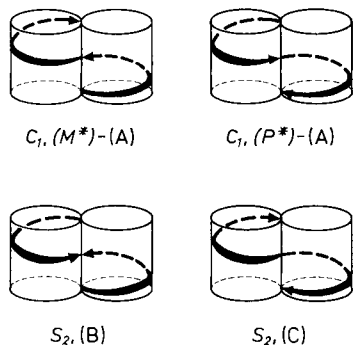
- [1] N. Sutin, A. Forman, J. Am. Chem. Soc. 93, 5274 (1971); D. Dolphin, R. H. Felton, Acc. Chem. Res. 7, 26 (1974); C. E. Castro, G. M. Hathaway, R. Havlin, J. Am. Chem. Soc. 99, 8032 (1977).
- [2] G. M. Brown, F. R. Hopf, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc. 95, 5939 (1973).
- [3] G. M. Brown, F. R. Hopf, T. J. Meyer, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc. 97, 5385 (1975).
- [4] M. Zerner, M. Gouterman, H. Kobayashi, Theor. Chim. Acta 6, 363 (1966).
- [5] J. C. Cheng, G. A. Osborne, P. J. Stephens, W. A. Eaton, Nature (London) 241, 193 (1973).
- [6] A. Vogler, B. Rethwisch, H. Kunkely, J. Hüttermann, J. O. Besenhard, Angew. Chem. 90, 1004 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 12 (1978).
- [7] A. Vogler, B. Rethwisch, H. Kunkely, unveröffentlicht.
- [8] J. Subramanian in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, Kap. 13.

Enantiomerie und Diastereoisomerie bei bishelicalen Bilatrien-Dimeren im Kristallgitter

Von Harald Lehner, Silvia E. Braslavsky und Kurt Schaffner^[*]

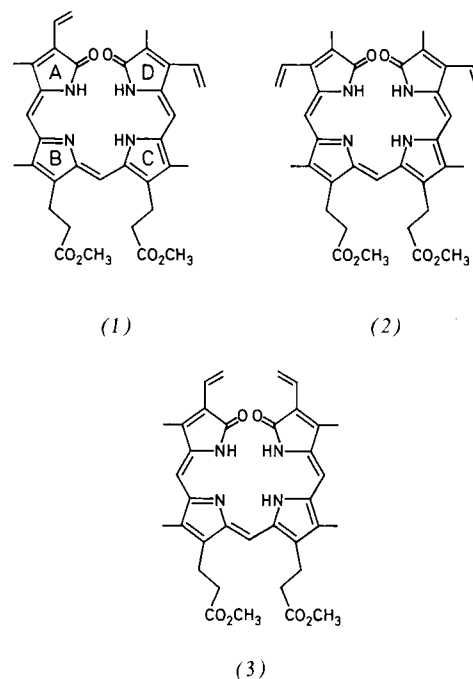
Bilatriene der *all-Z-all-syn*-Konfiguration sind im Kristallgitter normalerweise helical^[1,2]. Darüber hinaus bilden zwei Moleküle bei geeigneter Struktur durch intermolekulare N—H...O-Brücken eine Art dimere Helix. Sofern die Einzelhelices C₂-Symmetrie besitzen, was immer dann der Fall ist, wenn das Substitutionsmuster der Ringe A und B mit dem der Ringe D bzw. C übereinstimmt, ist nur eine dimere Helix möglich; sie hat ein Inversionszentrum und ist damit achiral.

Strukturdaten^[1,3] des unsymmetrisch substituierten Bilverdin-dimethylesters (1) zeigen Fehlernordnungen für die Atomlagen der Substituenten, die bisher nicht befriedigend erklärt worden sind. Infolge der unsymmetrischen Substitution besitzen die Einzelhelices kein Symmetrieelement (C₁). Es läßt sich jedoch eine Helixrichtung definieren, z. B. von Ring A nach Ring D. Sie wirkt als Isomerieerzeugende: Es sind nunmehr vier Helix-Kombinationen möglich, (M*)-(A), (P*)-(A), (B) und (C).



(B) und (C) sind achiral und stehen zueinander sowie zu den Enantiomeren (M*)-(A) und (P*)-(A) in einer Diastereoisomeriebeziehung^[5]. Wenn die Substituenten die C₂-Symmetrie des Bilatriengerüsts nur unwesentlich stören, sind die Energieunterschiede von (A), (B) und (C) gering, und es kann

erwartet werden, daß sie mit vergleichbaren Wahrscheinlichkeiten im Kristallverband koexistieren. Wenn aber zwei oder drei der bishelicalen Formen gleichzeitig auftreten, können sie bei der Röntgen-Strukturanalyse Fehlernordnungen vortäuschen.



Wir prüften unsere Vorstellungen an Biliverdin-dimethylester (1). Die Ringe A und D in (1) unterscheiden sich lediglich in der Stellung der Substituenten; damit ist weitgehende Erhaltung der C₂-Symmetrie des Gerüsts zu erwarten. Eine neuere Röntgen-Strukturanalyse^[1] zeigte zwar ein Fehlernordnungsverhalten dieser Substituenten, doch ist die Homogenität des verwendeten Kristalls nicht zweifelsfrei erwiesen^[6]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[3] an isomerenfreiem (1)^[4] ergab jetzt das qualitativ gleiche^[1] Fehlernordnungsverhalten.

Dasselbe Resultat wäre allerdings auch mit einem 1:1-Komplex aus (2) und (3) erhalten worden. Diese Möglichkeit wurde durch das folgende Isotopenverdünnungsexperiment ausgeschlossen. [D₆]- (1)^[7] und (2) wurden in gleichen Mengen zusammen in heißem Chloroform gelöst und sodann chromatographisch getrennt^[4]. Die Isomere zeigten keine Änderung des Deuterierungsgrades (270 MHz-¹H-NMR, MS), womit die isomere Homogenität unserer Röntgenprobe erwiesen ist.

Die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse – Fehlernordnung der Ring-A/D-Substituenten von (1) – erscheinen somit durch eine weitgehend unterschiedslose Kopf-Kopf-, Kopf-Schwanz- und Schwanz-Schwanz-Dimerisierung der Einzelhelices interpretierbar, d. h. durch das Vorliegen mehrerer diastereoisomerer und/oder enantiomerer Doppelhelices. – Eine ähnliche Situation könnte sich beim Bilirubin mit „ridge-tile“-Konformation finden^[8].

Eingegangen am 15. September 1978 [Z 107]

[*] Dr. H. Lehner, Prof. Dr. S. E. Braslavsky, Prof. Dr. K. Schaffner ^[+] Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim-Ruhr
Ständige Adresse von H. L.: Institut für Organische Chemie, Universität Wien

[+] Korrespondenzautor.

[1] W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1976, 1457.
[2] J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, S. C. Naithani, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 829; G. Struckmeier, J. Engel, ibid. 1978, 33; W. S. Sheldrick, A. Borkenstein, J. Engel, G. Struckmeier, J. Chem. Res. (M) 1978, 1616, zit. Lit.; G. Struckmeier, U. Thewalt, J.-H. Fuhrhop, J. Am. Chem. Soc. 98, 278 (1976); J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 83.