

+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 -Radikalionen 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.

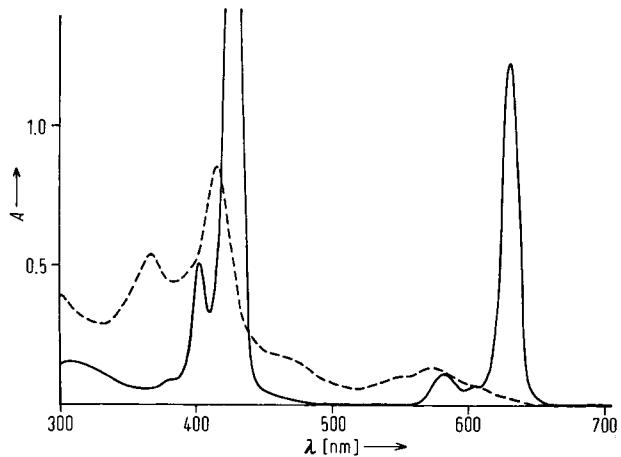


Abb. 1. Absorptionsspektrum von ZnTBP (—), $8.13 \cdot 10^{-5}$ mol/l in Methanol/Dimethylsulfoxid (10:1), 1 mm-Küvette; nach der Oxidation mit Iod (----).

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. Stanieda, 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)-tetrabenzporphyrin- π -Radikalkation^[**]

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

Eisenporphyrine fungieren als Elektronenüberträger in bio- logischen 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.

nentransfer 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 Einelektronenoxydation 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=Tetrabenzporphyrin) 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 vCO-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.

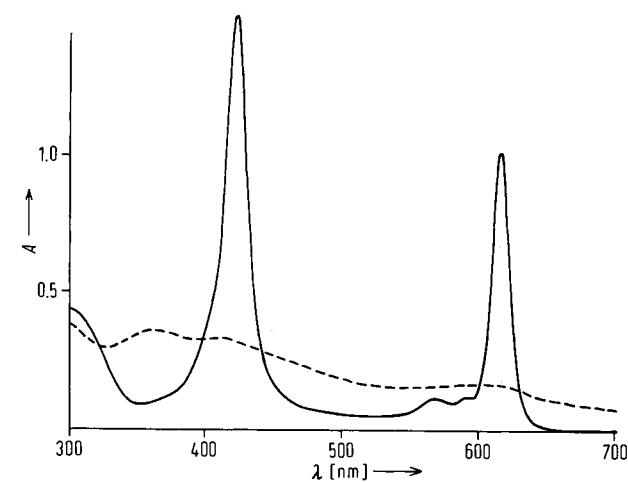


Abb. 1. Absorptionsspektrum von FeTBP(CO)(py) (—), $1.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l in CHCl₃, 1 cm-Küvette; nach der Oxidation mit Iod (----).

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 105 b]

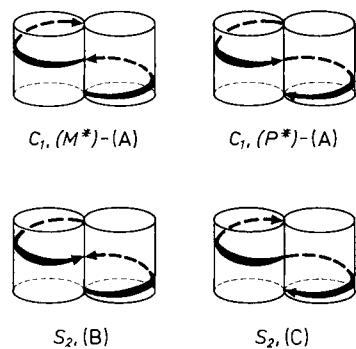
- [1] N. Sutin, A. Forman, J. Am. Chem. Soc. 93, 5274 (1971); D. Dolphin, R. H. Felton, Acc. Chem. Res. 7, 26 (1974); C. E. Castro, G. M. Hathaway, R. Hawlin, J. Am. Chem. Soc. 99, 8032 (1977).
- [2] G. M. Brown, F. R. Hopf, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc. 95, 5939 (1973).
- [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 C_2 -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.

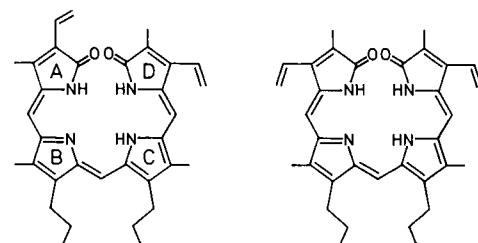
Strukturdaten^[1, 3] des unsymmetrisch substituierten Biliverdindimethylesters (1) zeigen Fehlordnungen für die Atomlagen der Substituenten, die bisher nicht befriedigend erklärt worden sind. Infolge der unsymmetrischen Substitution besitzen die Einzelhelices kein Symmetrieelement (C_1). Es läßt sich jedoch eine Helixrichtung definieren, z. B. von Ring A nach Ring D. Sie wirkt als Isomericieerzeugende: 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 C_2 -Symmetrie des Bilatriengerüstes nur unwesentlich stören, sind die Energieunterschiede von (A), (B) und (C) gering, und es kann

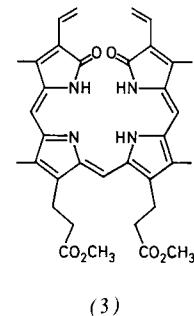
[*] Dr. H. Lehner, Prof. Dr. S. E. Braslavsky, Prof. Dr. K. Schaffner [+] Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim-Ruhr
Ständige Adresse von H. L.: Institut für Organische Chemie, Universität Wien
[+] Korrespondenzautor.

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 Fehlordnungen vortäuschen.



(1)

(2)



(3)

Wir prüften unsere Vorstellungen an Biliverdindimethylester (1). Die Ringe A und D in (1) unterscheiden sich lediglich in der Stellung der Substituenten; damit ist weitgehende Erhaltung der C_2 -Symmetrie des Gerüstes zu erwarten. Eine neuere Röntgen-Strukturanalyse^[1] zeigte zwar ein Fehlordnungsverhalten 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] Fehlordnungsverhalten.

Dasselbe Resultat wäre allerdings auch mit einem 1:1-Komplex aus (2) und (3) erhalten worden. Diese Möglichkeit wurde durch das folgende Isotopenverdünnungsexperiment ausgeschlossen. $[D_6] \cdot (1)^{[7]}$ 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 – Fehlordnung der Ring-A/D-Substituenten von (1) – erscheinen somit durch eine weitgehend unterschiedlose 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]

[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. Borkestein, 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.