

(8): 0.131 g (4), 0.6 ml 1 N NaOH und 0.085 g (1.2 Äquiv.) CH<sub>3</sub>I werden 15 min bei 20 °C gerührt. Nach Filtration erhält man (8) in 91% Ausbeute [Fp = 127 °C (aus Cyclohexan)].

Eingegangen am 10. September 1979 [Z 432]

- [1] M. Busch, J. Prakt. Chem. 51 [2], 257 (1895); W. L. F. Armarego: Quinazolines. Wiley-Interscience, New York 1967, S. 276.  
[2] A. Dunand, noch unveröffentlicht.  
[3] A. Albert, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 1634.

## Ein bei 800 nm absorbierendes Häm-Dimer mit Pyrazinbrücke

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Mohamed Baccouche und Marlies Bünzell\*

Pyrazin nimmt von komplexgebundenen redoxaktiven Metall-Ionen (Co<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>) Elektronen in antibindende π-Orbitale des einen N-Atoms auf, wodurch sich die Basizität des anderen N-Atoms so stark erhöht, daß sich zweikernige Metallkomplexe bilden können. Enthalten sie Ionen unterschiedlicher Wertigkeitsstufen (Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>), so treten wenig intensive Charge-Transfer-Banden im nahen IR auf (Oszillatorträrke ca. 0.03)<sup>[1]</sup>. Wir fanden, daß die elektronenreichen Zentral-Ionen von Metallporphyrinen mit Pyrazin ähnliche Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe bilden, in denen ein effizienter Elektronentransfer zwischen zwei ca. 1 nm voneinander entfernten Porphyrinliganden stattfindet. Derartige EDA-Komplexe interessieren im Zusammenhang mit dem Aufbau von Redoxketten in Analogie zu denen der Atmung und der Photosynthese<sup>[2]</sup>.

Häm (Eisen(III)-protoporphyrin-chlorid) wurde in 0.1 N NaOH gelöst und mit Dithionit in Gegenwart von Luft zum Häm (Eisen(II)-protoporphyrin) reduziert, das eine breite Absorptionsbande um 560 nm hat (siehe Abb. 1). Unter

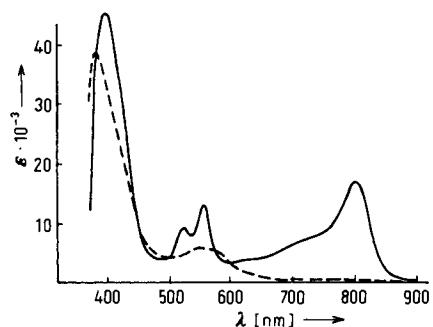


Abb. 1. Elektronenspektrum von Häm in 0.1 N NaOH (----) und nach Zusatz von Pyrazin (Häm:Pyrazin=2:1) (—).

Inertgas waren auch Ascorbinsäure oder Hydrochinon als Reduktionsmittel geeignet. Diese Häm-Lösungen wurden mit Pyrazin in 0.1 N NaOH titriert. Beim Verhältnis Häm:Pyrazin = 2:1 war die breite Bande bei 560 nm in zwei schmalere Banden bei 570 und 530 nm aufgespalten. Der sichtbare Teil des Spektrums entspricht etwa demjenigen von Eisen(II)porphyrin-Komplexen mit zwei axialen Pyridin-Liganden. Um derartige Bis(pyridin)-Komplexe in wässriger Lösung zu erhalten, muß das Verhältnis Häm:Ligand jedoch etwa 1:10<sup>5</sup> betragen<sup>[3]</sup>. Bei Pyrazin reicht unter den beschriebenen Bedingungen die halbäquimolare Menge.

[\*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, Dr. M. Baccouche, Dipl.-Chem. M. Bünzell  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

Außerdem zeigte die Häm-Pyrazin-Lösung eine intensive Bande im nahen IR bei 800 nm (Oszillatorträrke ca. 0.1), die ebenfalls beim Verhältnis Häm:Pyrazin = 2:1 ihre maximale Intensität erreichte. Die Lösung war viele Tage stabil und zersetzte sich auch bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (30 min; 1000 W-Halogenlampe, 30 cm) nicht. Beim Erwärmen auf 60 °C wurde die Bande breiter, nahm aber beim Abkühlen auf Raumtemperatur wieder die alte Form an. Beim Einleiten von Kohlenmonoxid oder bei Zugabe von 10% Methanol, Aceton oder Salzsäure verschwand die Bande irreversibel. Das Häm in dieser Lösung konnte auch zu Hämin oxidiert, anschließend entmetalliert und mit Diazomethan verestert werden; dabei ließ sich nur Protoporphyrin-dimethyl-ester in 60% Ausbeute isolieren. Aus diesen Versuchen schließen wir, daß das Pyrazin im 800 nm-Komplex nicht kovalent an die Porphyrin-Peripherie gebunden ist.

4,4'-Bipyridyl ergab analoge Änderungen des sichtbaren Spektrums, jedoch keine IR-Bande. Imidazol in niedrigen Konzentrationen veränderte das Spektrum nicht. Gut wasserlösliche Eisen(II)-Komplexe von Porphyrinsulfonsäuren zeigten bei der Titration mit äquimolaren Pyrazin- oder 4,4'-Bipyridyl-Lösungen ebenfalls keine Veränderungen des Spektrums.

Versuche zur Messung von NMR-Spektren und von Molekulargewichten des Pyrazinkomplexes scheiterten in Gegenwart des notwendigen Überschusses an Dithionit. Die Titrationsdaten mit Pyrazin machen jedoch die Bildung eines (Häm)<sub>2</sub>-Pyrazin-Komplexes sehr wahrscheinlich, für den wir die Struktur eines cofacitalen Häm-Dimers mit Pyrazinbrücke vorschlagen (Abb. 2).

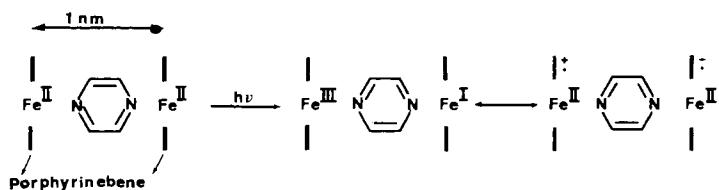


Abb. 2. Vorschlag für die Struktur des Häm-Dimers mit Pyrazinbrücke und für die durch Lichtanregung erzeugten Strukturen.

Das Elektronenspektrum entspricht etwa dem von dimeren Metallporphyrinradikalen; bei diesen wurde die Bande im nahen IR auf den „erlaubten direkten“ Elektronentransfer zwischen zwei Porphyrinchromophoren zurückgeführt<sup>[4]</sup>. Die beobachtete Bandenform weist nach Briegleb ebenfalls auf einen Charge-Transfer-Ursprung<sup>[5]</sup>. Auch Porphyrin-π-Radikal-anionen absorbieren nahe 800 nm<sup>[6]</sup>. Aus dem Spektrum der Titelverbindung läßt sich demnach ableiten, daß ein aromatischer, zweifach gebundener Axialligand am Eisen(II)-Ion einen effizienten, photoinduzierten Elektronentransfer auch über 0.8–1.0 nm ermöglicht.

Die extrem hohe Bildungskonstante des Dimers führen wir auf einen hydrophoben Effekt zurück: Das ursprüngliche Eisen(III)-porphyrin-Derivat lag in wässriger Lösung als μ-Oxo-Dimer vor. Bei der Reduktion bleibt wahrscheinlich ein cofaciales Häm-Dimer erhalten, in das sich das Pyrazin einschiebt und für weitere Stabilisierung sorgt. Die Trennung des Dimers durch organische Lösungsmittel oder durch Säuren (Protonierung) ist irreversibel, weil die Bildungskonstante der Eisen-Pyrazin-Bindung ähnlich niedrig ist wie beim Pyridin.

Das Häm-Dimer mit Pyrazinbrücke ist ein weiteres Beispiel für den „inner sphere“-Elektronentransfer von Metallkomplexen des Pyrazins<sup>[7]</sup> und demonstriert darüber hinaus erstmals die Möglichkeit, π-Elektronen des Porphyrinliganden über Distanzen bis zu 10 Å zu verschmieren. – Wir ver-

suchen, die photochemisch induzierte Ladungstrennung in nachfolgenden Redoxprozessen auszunutzen.

Eingegangen am 5. Oktober 1979 [Z 435]

- [1] C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 95, 1086 (1973).
  - [2] J.-H. Fuhrhop, Struct. Bonding (Berlin) 18, 1 (1974); Angew. Chem. 88, 704 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 648 (1976).
  - [3] K.-G. Paul, H. Theorell, H. Åkeson, Acta Chem. Scand. 7, 1284 (1953).
  - [4] J.-H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, J. Am. Chem. Soc. 94, 7996 (1972).
  - [5] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe. Springer, Berlin 1961, S. 46.
  - [6] G. Peychal-Heyling, G. S. Wilson, Anal. Chem. 43, 545, 550 (1971).
  - [7] R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer, D. J. Salmon, J. Am. Chem. Soc. 99, 1064 (1977); K. Wieghardt, H. Cohen, D. Meyerstein, Angew. Chem. 90, 632 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 608 (1978).

# **Äußerst milde Entschwefelung von Thiolen mit Natrium-triethylhydroborat und Übergangsmetallchloriden<sup>[\*\*]</sup>**

Von Howard Alper und Trish L. Prince<sup>[\*]</sup>

Entschwefelungsreaktionen interessieren derzeit besonders im Hinblick auf ihre mögliche Anwendung auf Heizöl, Koks und andere Energieträger. Auf der Suche nach neuen Entschwefelungsprozessen (vgl. [1]) fanden wir jetzt einen einfachen und äußerst milden Weg zur Umwandlung von Thiolen in Kohlenwasserstoffe.

Hydrid/Übergangsmetallhalogenid-Reagentien sind in den letzten Jahren zunehmend verwendet worden<sup>[2]</sup>. Mit dem neuen System Natrium-triethylhydroborat/wasserfreies FeCl<sub>2</sub> konnten wir jetzt z. B. 2-Naphthalinthiol (*1a*) (Molverhältnis 4:2:1) in Tetrahydrofuran (THF) bei -78 °C mit 81-85% Ausbeute in Naphthalin (*2a*) umwandeln. In Gegenwart von CoCl<sub>2</sub> statt FeCl<sub>2</sub> bildete sich als Nebenprodukt 2,2'-Binaphthyl (*3a*). VCl<sub>3</sub> ist weniger geeignet. Tabelle 1 zeigt weitere Beispiele.

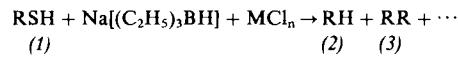


Tabelle 1. Entschwefelung von Thiolen (1) zu Kohlenwasserstoffen (2) und Di-dehydrodimeren (3) mit  $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}]/\text{MCl}_n$ .

R	MCl <sub>n</sub>	Ausb. [%] [a] (2)	[a] (3)
<i>a</i>	2-Naphthyl	FeCl <sub>2</sub>	81–85
		CoCl <sub>2</sub>	72
		VCl <sub>3</sub>	23
<i>b</i>	2,5-Dichlorophenyl	CoCl <sub>2</sub>	84
<i>c</i>	4-Methoxybenzyl	FeCl <sub>2</sub>	63
<i>d</i>	Triphenylmethyl	FeCl <sub>2</sub>	59
<i>e</i>	Dodecyl	FeCl <sub>2</sub>	78

[a] Isolierte Ausbeuten. Die Produkte wurden durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

Mit den beschriebenen Reagentien lassen sich nicht nur aromatische, sondern auch benzylische und nicht-aromatische Thiole in guten Ausbeuten entschwefeln. Die Produkte sind leicht zu isolieren.

## *Arbeitsvorschrift*

1.5 mmol (1) in 2-3 ml THF werden zu 3.0 mmol des wasserfreien Metallchlorids in 2 ml THF gegeben. Nach Zusatz

von 8 ml THF wird die Mischung 15–25 min bei Raumtemperatur gerührt und danach auf –78 °C abgekühlt. Man fügt 6.0–6.2 ml einer 1 M  $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}]$ -Lösung mit einer Spritze zu, röhrt 15–20 min bei –78 °C und lässt unter Rühren auf Raumtemperatur kommen. Nach Zusatz von feuchtem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 10 ml Wasser wird filtriert. Die Produkte werden mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CHCl}_3$  aus dem Filtrat extrahiert und, falls erforderlich, durch Säulenchromatographie gereinigt.

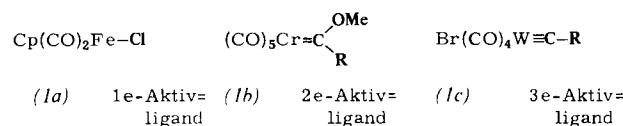
Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 439]

- [1] H. Alper, H. N. Paik, J. Org. Chem. 42, 3522 (1977).  
 [2] E. C. Ashby, J. J. Lin, J. Org. Chem. 43, 1263, 2567 (1978); F. Sato, Y. Mori, M. Sato, Tetrahedron Lett. 1979, 1405; F. Sato in Y. Ishii, M. Tsutsui: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. 2. Plenum Press, New York 1978, S. 81, zit. Lit.

## **Verknüpfung bewährter Donorgruppen der Organoubergangsmetallchemie zu Vielelektronenliganden<sup>[\*\*]</sup>**

Von Thomas Kauffmann, Johann Ennen, Harald Lhotak,  
Alfons Rensing, Fritz Steinseifer und Annegret Woltermann<sup>[1]</sup>

Bei Organoübergangsmetall-Reagentien und -Katalysatoren für die organische Synthese sind normalerweise zwei Arten von Liganden unterscheidbar: „Aktivliganden“ (in den Beispielen (1a)–(1c) hervorgehoben), die direkt an den Reaktionen teilnehmen, und „Passivliganden“, die – cum grano salis – nur die Aufgabe haben, dem Übergangsmetall zur Auffüllung seiner Valenzschale Elektronen zuzuführen und in der Rückbindung Elektronen zu entziehen.



Die Passivliganden sind meist nicht optimal (mangelnde thermodynamische Stabilität der Bindung zum Übergangsmetall, nucleophil angreifbar wie CO oder Hal, toxisch wie CO). Es empfiehlt sich, ihre Aufgabe mehrzähnigen Viel-elektronenliganden – „maßgeschneidert“ durch lineare, verzweigte oder cyclische<sup>[1]</sup> Verknüpfung bewährter Donorgruppen – zu übertragen. Da in den d-Elementen ein Sortiment von Metallen verschiedenen Elektronenbedarfs zur Verfügung steht, wird ein komplementäres Sortiment von leicht zugänglichen Vielelektronen-Passivliganden benötigt. Als Ersatz der drei Passivliganden in (1a) wäre z. B. ein 9e-Ligand erforderlich. Die kürzlich publizierte<sup>[2]</sup> Synthese der in unserem Laboratorium auf anderem Wege erhaltenen Verbindung (3a) (7e-Ligand) veranlaßt uns, über die Verknüpfung der Cyclopentadienyl(Cp)-Gruppe mit 2e- und 4e-Donorgruppen zu berichten.

Die Umsetzung des leicht herzustellenden Spirokohlenwasserstoffs (2)<sup>[3]</sup> mit Nucleophilen und anschließend mit Wasser führte zu den thermolabilen, nicht destillierbaren Verbindungen (3a)-(3h)<sup>[4]</sup>, die säulenchromatographisch gereinigt und durch Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-NMR- (Tabelle 1), IR- und Massenspektren charakterisiert wurden. Die Ausbeuten dürften sich teilweise verbessern lassen.

[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. J. Ennen, Dipl.-Chem. H. Lhotak,  
Dipl.-Chem. A. Rensing, Dipl.-Chem. F. Steinseifer, A. Woltermann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Neue Reagentien, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: Th. Kauffmann, B. Alte-peter, K.-J. Echsler, J. Ennen, A. Hamsen, R. Joußen, Tetrahedron Lett. 1979, 501.