

nyl-Systems auch auf der anderen Seite eingehalten. Dieses vorhersagbare, gewissermaßen mechanische Verhalten ist genau die Eigenschaft, die (1) von der Vielzahl anderer, bekannter makrobicyclischer Polyether unterscheidet.

Der Polyether (1) ist ein niedrigschmelzender Feststoff ($T_f = 70-72^\circ\text{C}$)^[3], der in 20–30% Ausbeute durch Reaktion von NaH und Tetraethylglykolditosylat mit dem Tetraalkohol (2) hergestellt worden ist. Der Alkohol (2) ist durch Ozonolyse von Pyren und nachfolgende Reduktion leicht erhältlich^[4]. Der monocyclische Polyether (3) ist ebenfalls synthetisiert worden, um seine Eigenschaften mit denen von (1) zu vergleichen.

Um das Bindungsverhalten eines Systems wie (1), das Untereinheiten enthält, zu untersuchen, müssen Messungen über einen weiten Bereich – von einem Zustand, in dem nur wenige Prozent der Bindungsstellen besetzt sind, bis fast hin zur Sättigung – durchgeführt werden. Die hochauflösende ^1H -NMR-Spektroskopie hat sich für diese Studien als ideal erwiesen. In Abbildung 1 sind die Ausschnitte von ^1H -NMR-Spektren mit den Signalen der bei tiefem Feld erscheinenden aromatischen Protonen in den Positionen 3,5 und 3',5' des Biphenylrests zu sehen; dabei ist (1) mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}/\text{C}_6\text{D}_6$ (1:1) bei 15°C titriert worden.

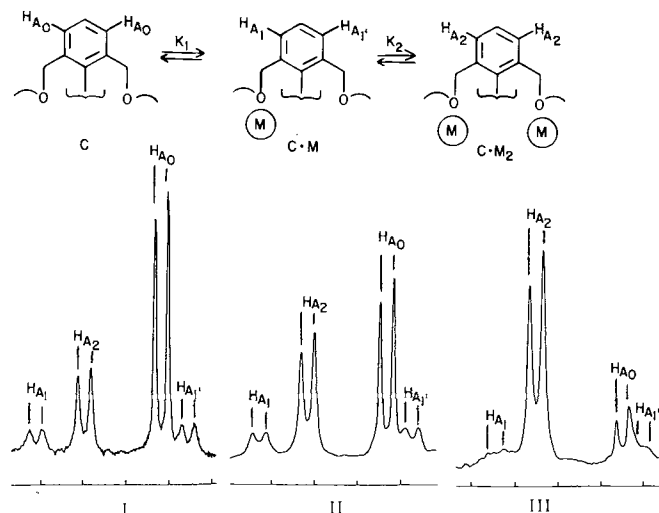


Abb. 1. Veränderungen des 600 MHz- ^1H -NMR-Spektrums von (1) im Bereich der aromatischen Protonen 3,5-H und 3',5'-H bei Zugabe von $\text{Hg}(\text{CN})_2$. I 38%, II 50% und III 74% der Bindungsstellen besetzt.

Durch Integration der im 600 MHz- ^1H -NMR-Spektrum gut aufgelösten Signale kann die Konzentration der verschiedenen Spezies – freies (1) (C), der 1:1-Komplex ($\text{C}\cdot\text{M}$) und der 2:1-Komplex ($\text{C}\cdot\text{M}_2$) – bestimmt werden. Die gute Auflösung kommt daher, daß die Austauschgeschwindigkeit bei der Komplexbildung dieses Ethers mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ relativ klein ist. Alkalimetall-Ionen werden hingegen schnell ausgetauscht, so daß nur ein gemitteltetes Spektrum der verschiedenen Spezies gemessen werden kann.

Das Verhältnis $K_2/K_1 = [\text{C}\cdot\text{M}_2]/[\text{C}]/[\text{C}\cdot\text{M}]^2$ der makroskopischen Assoziationskonstanten $K_1 = [\text{C}\cdot\text{M}]/[\text{C}]\cdot[\text{M}]$ und $K_2 = [\text{C}\cdot\text{M}_2]/[\text{C}\cdot\text{M}]\cdot[\text{M}]$ kann direkt aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmt werden. Danach ist $K_2 = 2.5 \pm 0.2 K_1$. Nach Berücksichtigung statistischer Effekte beträgt die korrigierte („wahre“) Assoziationskonstante $K_2^i \approx 10 K_1^i$. Das System zeigt also eine positive Kooperativität.

Die Auftragung der Daten nach Hill^[5] ergibt eine Steigung $\eta = 1.5$ und einen Mittelpunkt bei einer Konzentration an freiem Metall von 0.03 M. Daraus folgt $K_1^i = 10 \text{ M}^{-1}$, ein Wert, der gut mit dem für den monocyclischen Polyether (3) ($K = 13 \text{ M}^{-1}$) übereinstimmt.

Die Bindungsfähigkeit des Ethers (1) ist für das zweite Molekül $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zehnmal so hoch wie für das erste. Die konformative Beweglichkeit der unbesetzten Seite wird durch die Bindung des ersten Metallions kaum eingeschränkt, da nur eine der vielen inneren Rotationen nicht mehr möglich ist; die Bindungsfähigkeit erhöht sich trotzdem um den Faktor zehn^[6]. Danach sollten Systeme, die weniger flexible Untereinheiten enthalten, eine noch größere Kooperativität zeigen.

Eingegangen am 7. November 1980 [Z 763]

- [1] D. E. Koshland, Jr. in P. Boyer: The Enzymes, Vol. 1, Academic Press, New York 1970, S. 341.
- [2] J. Rebek, Jr., R. V. Wattle, J. Am. Chem. Soc. 102, 4853 (1980); für andere Systeme mit allosterischen Effekten siehe J.-M. Lehn, Acc. Chem. Res. 11, 49 (1978) und T. G. Traylor, Y. Tatsumo, D. W. Powell, J. B. Cannon, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 732.
- [3] Für (1) und (3) wurden korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten erhalten.
- [4] I. Agranat, M. Rabinovitz, W. Shaw, J. Org. Chem. 44, 1936 (1979).
- [5] Für eine hervorragende Diskussion dieses Themas siehe A. Levitzki: Quantitative Aspects of Allosteric Mechanisms, Mol. Biol. Biochem. Biophys. 28, 15 (1978).
- [6] In einem höheren Homologen von (1) – dem 22gliedrigen Ring – reagieren die Untereinheiten unabhängig voneinander: J. Rebek, R. V. Wattle, T. Costello, R. Gadwood, L. Marshall, J. Am. Chem. Soc. 102, 7398 (1980).

Redox-Beziehung zwischen Carben-Eisen- und σ -Alkyl-Eisenporphyrinen^[*]

Von Doris Lexa, Jean-Michel Savéant, Jean-Paul Battioni, Marc Lange und Daniel Mansuy^[**]

Porphyrinkomplexe mit einer Fe—C-Bindung sind wahrscheinlich an den enzymatischen Reaktionen von Monooxygenasen (Häm-Proteine des Cytochrom-P450-Systems) beteiligt, die exogene Verbindungen in lebenden Organismen entgiften. Bei der Oxidation von 1,3-Benzodioxol-Derivaten durch den aktiven Sauerstoff-Cytochrom-P450-Komplex wird eine Eisen-Carben-Bindung gebildet^[1]; dabei wurde auch das Auftreten von σ -Alkyl-Eisenkomplexen als Zwischenstufe postuliert^[1c]. Carben-Eisenkomplexe entstehen bei der Reduktion polyhalogener Verbindungen durch Cytochrom-P450-Fe^{II}^[2] sowie bei der Umsetzung polyhalogener Substrate mit Eisen(II)-porphyrinen unter reduzierenden Bedingungen^[3]. Dabei könnten intermediär halogenierte σ -Alkyl-Eisenporphyrine auftreten, wie sie kürzlich bei Pulsradiolyse-Untersuchungen der Reaktionen halogener Alkylradikale mit Fe^{II}-Porphyrinen beobachtet wurden^[4]. Bisher sind erst ein σ -Alkyl^[5a] und einige wenige σ -Aryl-Eisenporphyrine^[5] bekannt, die alle als Fe^{III}- σ -Derivate durch Reaktion einer Grignard-Verbindung mit Fe^{III}-Porphyrinen erhalten wurden.

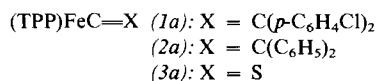
Wir berichten hier über erste Ergebnisse unserer elektrochemischen Untersuchungen der Reduktion von Carben-Eisen(II)-porphyrinen in aprotischen Medien^[6], nach denen eine Reduktions-Oxidations-Beziehung zwischen Carben-Eisen- und σ -Alkyl-Eisenporphyrinen besteht, und die einen neuen Weg zu σ -Alkyl-Eisenporphyrinen sowohl mit Fe^{II} als auch mit Fe^{III} eröffnen.

Die drei Komplexe des *meso*-Tetraphenylporphyrins (TPP^[7])

[*] Prof. Dr. J. M. Savéant [⁺], Dr. D. Lexa
Laboratoire d'Electrochimie de l'Université Paris 7
2, place Jussieu, F-75251 Paris Cedex 05 (Frankreich)
Dr. D. Mansuy [⁺], Dr. J. P. Battioni, Dr. M. Lange
Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure
24, rue Lhomond, F-75005 Paris (Frankreich)

[⁺] Korrespondenzautoren.

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom CNRS (ATP "Composés de coordination, Catalyse homogène") unterstützt.



wurden wie beschrieben hergestellt^[8]; als Reaktionsmedium wurde eine 0.1 M Bu₄NBF₄-Lösung in DMF verwendet^[9]. Typische cyclische Voltammogramme, die unter diesen Bedingungen erhalten wurden, sind in Abbildung 1 dargestellt.

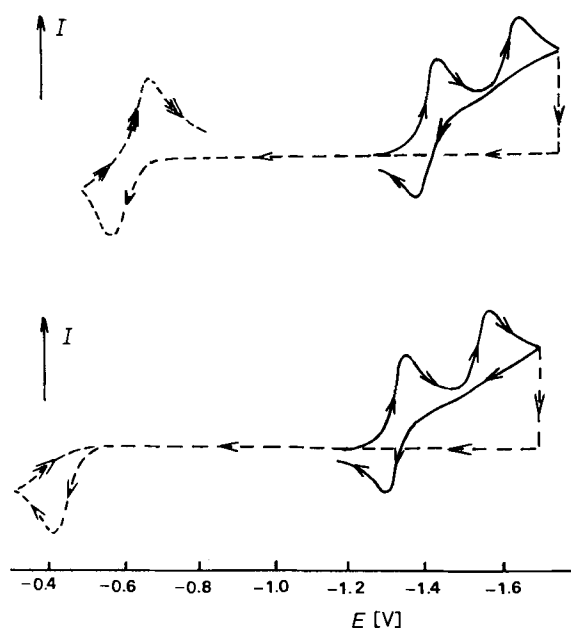
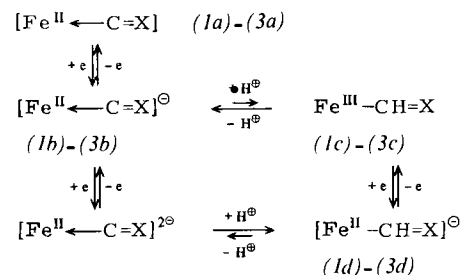


Abb. 1. Cyclische Voltammogramme der Carben-Eisen(II)-porphyrine (1a) und (2a) (oben) sowie von (3a) (unten) bei geringer Spannungsvorschubgeschwindigkeit (0.2 Vs⁻¹). (—): Reduktion der Komplexe; (---): Reoxidation der durch Zwei-Elektronen-Reduktion von (1a)–(3a) erhaltenen Komplexe.

Die Fe^{II}-Carben-Komplexe werden in zwei aufeinanderfolgenden Ein-Elektronen-Schritten reduziert. Während die durch Übertragung des ersten Elektrons entstehenden Produkte [(1b), (2b) bzw. (3b)] mindestens 1 s stabil sind, reagieren die auf der zweiten Reduktionsstufe gebildeten Spezies irreversibel zu neuartigen Komplexen [(1d), (2d) bzw. (3d)], die elektrochemisch zwischen -0.4 und -0.6 V reoxidiert werden können. Der Prozeß ist bei einer geringen Spannungsvorschubgeschwindigkeit bei (1d) und (2d) reversibel; bei (3d) ist er irreversibel, kann aber durch Erhöhung der Spannungsvorschubgeschwindigkeit reversibel werden. Die Standardpotentiale dieser neuen Redoxpaare sind: (1c/d) -0.62 V, (2c/d) -0.64 V und (3c/d) -0.44 V (vs SCE). Die Bildung der zweiten Reduktionsstufe ist bei einer drastisch erhöhten Spannungsvorschubgeschwindigkeit - etwa 100–1000 Vs⁻¹ - gleichfalls reversibel; die Reversibilität wird durch Wasser verringert. Nach coulometrischen Untersuchungen werden unter Standardelektrolysebedingungen bei der zweiten Stufe zwei Faraday pro mol übertragen.

Nach diesen Befunden ist der in Schema 1 zusammengefaßte Redox-Mechanismus für die beobachteten Reaktionen wahrscheinlich; dabei werden die σ-Alkyl-Eisen(II)-Komplexe (1d)–(3d) durch (2e + H⁺)-Reduktion aus (1a)–(3a) gebildet.

Daß bei der Reduktion tatsächlich ein σ-Alkyl-Eisen(II)-Komplex entsteht, konnte für (2d) durch eine unabhängige Synthese bewiesen werden. Aus (TPP)FeClO₄ und BrMgCH=CPh₂ entstand in THF^[10] der purpurfarbene, kristalline, luftempfindliche σ-Vinyl-Eisen(III)-Komplex (2c), dessen Elementaranalyse, Massenspektrum und UV-



Schema 1. (1), X = C(p-C₆H₄Cl)₂; (2), X = C(C₆H₅)₂; (3), X = S.

Spektrum mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang sind. Das UV-Spektrum [λ = 529 (ε = 9100), 426 nm (11500)] ähnelt sehr stark dem von (TPP)Fe^{III}C₆H₅^[5c]. Die Reaktion von (2c) mit HCl führt zu (TPP)FeCl und 1,1-Diphenylethen, ein weiterer Hinweis auf den axialen σ-Vinyl-Liganden am Eisen. (2c) wird cyclovoltammetrisch reversibel in einem 1e-Übergang bei exakt demselben Potential reduziert, bei dem auch das (2e + H⁺)-Reduktionsprodukt des Carben-Eisen(II)-Komplexes (2a) reoxidiert wird. Das UV/VIS-Spektrum des Produkts der 1e-Reduktion von (2c) ist das gleiche, das man vom Produkt der (2e + H⁺)-Reduktion von (2a) erhält [λ = 795 (ε = 4700), 511 (12600), 428 (75000), 356 nm (31500)]; zersetzt man letzteres mit 1 M Salzsäure, so entsteht quantitativ 1,1-Diphenylethen. Ein sehr ähnliches Reduktionsverhalten wie (1a) und (3c) zeigten die analogen Carbenkomplexe des Fe^{II}-Octaethylporphyrins, wobei die Reduktionspotentiale ca. 100 mV nach negativeren Werten verschoben sind. Zusammenfassend ist zu sagen, daß durch (2e + H⁺)-Reduktion Carben-Eisen(II)- in σ-Alkyl-Eisen(II)-Komplexe umgewandelt werden, aus denen sich durch 1e-Reoxidation σ-Alkyl-Eisen(III)-Komplexe bilden. Für (3a) kann diese Redox-Beziehung umgekehrt werden; bei langsamer Reoxidation wird der Carbenkomplex (3a) wieder zurückgebildet. Dies konnte bei (1a) und (2a) nicht beobachtet werden; vielmehr spalten deren σ-Alkyl-Eisen(III)-Komplexe langsam den Kohlenstoffliganden ab, ohne sich über Deprotonierung und Reoxidation wieder in den Carben-Eisen(II)-Komplex umzuwandeln.

Eingegangen am 11. September 1980 [Z 767]

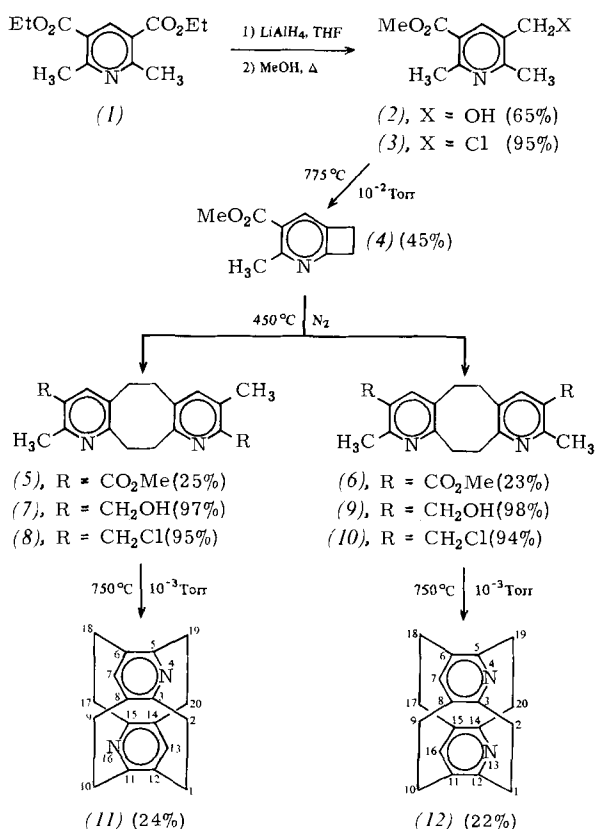
- [1] a) V. Ullrich in D. J. Jollow, J. J. Kocsis, R. Saryder, H. Vainio: Biological Reactive Intermediates, Plenum Press, New York 1977, S. 65 ff.; b) D. Mansuy, J. P. Battioni, J. C. Chottard, V. Ullrich, J. Am. Chem. Soc. 101, 3973 (1979); c) D. Mansuy, J. C. Chottard, M. Lange, J. P. Battioni, J. Mol. Catal. 7, 215 (1980).
- [2] a) D. Mansuy, W. Nastainczyk, V. Ullrich, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol. 285, 315 (1974); b) C. R. Wolf, D. Mansuy, W. Nastainczyk, G. Deutschmann, V. Ullrich, Mol. Pharmacol. 13, 698 (1977).
- [3] D. Mansuy, Pure Appl. Chem. 52, 681 (1980), zit. Lit.
- [4] D. Brault, C. Bizet, P. Morliere, M. Rougée, C. J. Land, R. Santus, A. J. Swallow, J. Am. Chem. Soc. 102, 1015 (1980).
- [5] a) D. A. Clarke, D. Dolphin, A. W. Johnson, H. A. Pinnock, J. Chem. Soc. C 1968, 881; b) D. A. Clarke, R. Grigg, A. W. Johnson, Chem. Commun. 1966, 208; c) C. A. Reed, T. Mashiko, S. P. Bentley, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, K. Spartalian, G. Lang, J. Am. Chem. Soc. 101, 2948 (1979); d) H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. Yoshida, IX. International Conference on Organometallic Chemistry, Dijon 1979.
- [6] Die Geräte und Arbeitsvorschriften für cyclische Voltammetrie und Spektroelektrochemie wurden beschrieben in: D. Lexa, J. M. Savéant, J. Am. Chem. Soc. 98, 2652 (1976); D. Lexa, J. M. Savéant, J. Zickler, ibid. 99, 2786 (1977).
- [7] Verwendete Abkürzungen: TPP = Dianion des meso-Tetraphenylporphyrins; OEP = Dianion des Octaethylporphyrins; DMF = Dimethylformamid; THF = Tetrahydrofuran.
- [8] D. Mansuy, M. Lange, J. C. Chottard, J. Am. Chem. Soc. 100, 3213 (1978); D. Mansuy, J. P. Battioni, J. C. Chottard, ibid. 100, 4311 (1978).
- [9] Es wurden keine speziellen Vorkehrungen getroffen, letzte Wasserspuren, die in einer Konzentration von 0.1–0.5% vorhanden waren, zu entfernen.

[10] a) Standardvorschrift: 0.5 mol (TPP)FeCl wurden in wasserfreiem und entgastem THF sukzessive mit einem Äquivalent AgClO₄ und mit drei Äquivalenten (C₆H₅)₂C=CHMgBr (0.5 M in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das THF abgezogen, Benzol zugegeben, und es wurde mit entgastem Wasser gewaschen; das Benzol wurde teilweise entfernt. Nach Zugabe von Pentan wurde der Komplex (2c) als ein feines, purpurnes Pulver erhalten. Die Kristalle enthalten 1 mol Wasser, wie sich aus der Elementaranalyse ergab.

4,13-Diaza[2₄](1,2,4,5)cyclophan und 4,16-Diaza[2₄](1,2,4,5)cyclophan^[**]

Von Hee Chol Kang und Virgil Boekelheide^[*]

Die Pyrolyse von *o*-Chlormethyltoluol-Derivaten führt zu *o*-Xylylenen, deren inter- oder intramolekulare Dimerisierung [2_n]Cyclophane ergibt^[1]. Durch Anwendung dieser Methode auf Heterocyclen gelang uns in sieben Stufen die Synthese der Titelverbindungen (11) und (12).



2,6-Dimethylpyridin-3,5-dicarbonsäurediethylester (1) wurde mit 2 Äquiv. LiAlH₄ in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt; Erhitzen des Produkts in Methanol ergab den Alkohol (2) (Fp = 145–146°C)^[2], der mit SOCl₂ in das Chlorid (3) (Fp = 44.5–45.0°C) umgewandelt wurde. (3) wurde bei 10⁻² Torr durch ein 775°C heißes Quarzrohr sublimiert, wobei ein farbloses Öl entstand, dessen spektroskopische Eigenschaften [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.70 (s, Aryl-H), 3.83 (s, CO₂CH₃), 3.27–3.41 (m, —CH₂—), 2.97–3.11 (m, —CH₂—), 2.73 (s, CH₃); UV (EtOH): λ = 228 (ε = 5271), 283 nm (6410)] mit der Struktur (4) in Einklang sind.

[*] Prof. Dr. V. Boekelheide, H. C. Kang
 Department of Chemistry, University of Oregon
 Eugene, Oregon 97403 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Aldrich Chemical Co., Milwaukee (Chemikalienspende) unterstützt. Wir danken Dr. A. W. Hanson für die Röntgen-Strukturanalysen.

Zwar wurde bisher die intermolekulare Dimerisierung von *o*-Xylylenen zu [2.2]Orthocyclophanen in siedendem Phthalsäurediethylester durchgeführt^[1,3], doch fanden wir kürzlich, daß sie in der Gasphase bei 450°C unter Normaldruck und mit N₂ als Trägergas einfacher und mit besserer Ausbeute verläuft^[4]. Unter diesen Bedingungen erhielten wir aus (4) die beiden Isomere (5) (Fp = 220–221°C) und (6) (Fp = 191–192°C) in fast gleichen Mengen. (5) und (6) lassen sich leicht anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren unterscheiden: Die Brücken-Protonen von (6) ergeben zwei Singulets für je vier Protonen bei δ = 3.13 und 3.39, die von (5) ein symmetrisches Multipllett für acht Protonen bei δ = 3.06–3.46. Die Isomere (5) und (6) konnten durch Chromatographie an Silicagel und fraktionierende Kristallisation aus Essigsäureethylester getrennt werden.

(5) wurde mit LiAlH₄ in Ether zum Hydroxymethyl-Derivat (7) (Fp = 290–291°C) reduziert, das mit SOCl₂ in das Chlorid (8) (Fp = 252°C, Zers.) umgewandelt wurde. Analog wurde über (9) (Fp = 284–285°C) das Chlormethyl-Derivat (10) (Fp = 238°C, Zers.) erhalten. Gasphasenpyrolyse von (8) bei 750°C und 10⁻³ Torr ergab das Cyclophan (11) [Fp > 350°C (Zers.); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.63 (s, Aryl-H), 2.80–3.66 (m, —CH₂—); UV (EtOH): λ = 298 (ε = 4369), 307 nm (5243)]; unter den gleichen Bedingungen entstand aus (10) das zu (11) isomere Cyclophan (12) [Fp > 310°C (Zers.); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.24 (s, Aryl-H), 3.12–3.58 (m, —CH₂—, 12 H), 2.68–2.87 (s, —CH₂—, 4 H); UV (EtOH): λ = 300 (ε = 6166), 307 nm (6143)].

Die von Hanson durchgeführten Röntgen-Strukturanalysen von (11) und (12) zeigen, daß sich die Strukturen dieser Isomere sehr ähneln und sich kaum von der des [2₄](1,2,4,5)Cyclophans^[5] unterscheiden. In allen Fällen nehmen die aromatischen Ringe eine Boot-Konformation ein, bei der die Spitzen nach außen gekehrt sind. Ist im [2₄](1,2,4,5)Cyclophan der Abstand zwischen den „Decks“ 2.688 Å, so beträgt er sowohl in (11) als auch in (12) ungefähr 2.64 Å. N4 und C13 sind in (11) 2.868 Å voneinander entfernt, N4 und N13 in (12) nur 2.84 Å.

Die Cyclophane (11) und (12) sind relativ basisch, und sie könnten beide als Ligand in Übergangsmetallkomplexen fungieren. Da Cyclophane sich verhalten, als hätten sie nur ein π-Elektronen-System, ist (11) das Cyclophan-Analogon des Pyrazins. In Anbetracht der nun schon klassischen Arbeiten von Creutz und Taube über gemischt-valente Bis-rutheniumkomplexe des Pyrazins^[6] wäre es interessant, einen ähnlichen Komplex von (11) zu synthetisieren.

Eingegangen am 8. Dezember 1980 [Z 768]

- [1] V. Boekelheide, G. Ewing, Tetrahedron Lett. 1978, 4245; V. Boekelheide, Acc. Chem. Res. 13, 65 (1980).
- [2] Von allen Verbindungen wurde eine korrekte Elementaranalyse und ein hochaufgelöstes Massenspektrum erhalten; die ¹H-NMR-, UV- und IR-Spektren sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.
- [3] M. P. Cava, A. A. Deana, J. Am. Chem. Soc. 81, 4267 (1959).
- [4] V. Boekelheide et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, im Druck.
- [5] A. W. Hanson, Acta Crystallogr. B 33, 2003 (1977).
- [6] C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 91, 3988 (1969).

Ein neuer Weg zu 2-Ethoxybutadienen; Diels-Alder-Reaktion von 1,2λ⁵-Oxaphosphorinen

Von Hans-Jürgen Bestmann und Kurt Roth^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

2-Ethoxybutadiene sind als Enoether α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen vielseitig verwendbare Synthesee-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Roth
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen