

der Sirohydrochlorine und des Vitamins B₁₂ nachgewiesen.

Zwar sind Chlorinsynthesen bekannt^[3], doch fehlen selektive Wege^[3a], auf denen insbesondere das charakteristische Strukturelement mit den geminalen Dialkylgruppen der partiell gesättigten Ringe D bzw. A in den Naturstoffen (1) und (2) zugänglich wäre.

Zentrale Stellung in unserer Synthese kommt dem 2-Pyrrolinon (5)^[4] zu. Durch corrinchemische Methoden läßt sich seine Lactamfunktion mit einem geminal dimethylierten A-Baustein (4)^[5] verknüpfen, während in 5-Position nach Prinzipien der Gallenfarbstoffsynthese^[6] die Kondensation mit dem Pyrrolaldehyd (7)^[7] möglich ist. Die Einführung des Ringes D (6)^[8] wird auf klassischem porphinchemischen Wege erreicht.

Das Pyrrolinon (5) und der Aldehyd (7) reagieren basekatalysiert zum bicyclischen Lactam (10), das mit P₂S₅/NaHCO₃^[9] in sein Thioanalogon (11)^[10] umgewandelt wird.

Das Thiolactam (4) wird mit dem selektiv spaltbaren Malonester (8)^[11] via Sulfidkontraktion (oxidative Variante)^[5] zum vinylogen Urethan (9) umgesetzt.

Durch „bromierende Kupplung“^[12] wird aus (9) und (11) das tricyclische Sulfid (13) erhalten, das durch Sulfidkontraktion in einer Variante nach Rasetti^[11b] in den CC-verknüpften Tricyclus (12) umgewandelt wird. Direkte Hydrolyse der Esterfunktion in (12) war präparativ nutzlos, da in erheblichem Maße auch Decyanidierung eintrat. Die Überwindung des Engpasses gelingt mit dem leicht zugänglichen Nickelkomplex (14), in dem das Metallatom die Esterfunktion durch Beteiligung an der Komplexbildung^[12] aktiviert, so daß eine rasche, selektive Verseifung möglich wird.

Das Rohprodukt der Esterhydrolyse kondensiert direkt säurekatalysiert unter Decarboxylierung und Dekomplexierung mit dem Brom-pyrrolaldehyd (6) zum Tetracyclus (15). Mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Gegenwart von Zink(II)^[13], das einen Templateffekt ausübt und sich leicht acidolytisch aus dem entstehenden Ligandsystem entfernen läßt, wird der offene Tetracyclus (15) schließlich zum Chlorin (16)^[14] cyclisiert.

Eingegangen am 27. April 1981 [Z 833]

- [1] a) F. Baltzer, *Handb. Zool.* 2, 62 (1931); b) R. F. Nigrelli, M. F. Stempien, G. D. Ruggieri, V. R. Liguori, J. T. Cecil, *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.* 26, 1197 (1967); c) L. Carriello, M. DeNicola Giudici, L. Zanetti, G. Prota, *Experientia* 34, 1427 (1978); d) E. Lederer, C. R. Acad. Sci. 209, 528 (1939); e) A. Pelter, J. A. Ballantine, V. Ferrito, V. Jaccarini, A. F. Psaila, P. J. Schembri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 999; f) L. Agius, J. A. Ballantine, V. Ferrito, J. Jaccarini, P. Murray-Rust, A. Pelter, A. F. Psaila, P. J. Schembri, *Pure Appl. Chem.* 51, 1847 (1979); g) J. I. Mathews, S. E. Braslavsky, P. Camilleri, *Photochem. Photobiol.* 32, 733 (1980); h) J. A. Ballantine, A. F. Psaila, A. Pelter, P. Murray-Rust, V. Ferrito, P. Schembri, V. Jaccarini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1980, 1080.
- [2] a) R. Deeg, H.-P. Kriemler, K.-H. Bergmann, G. Müller, *Z. Physiol. Chem.* 358, 339 (1977); b) G. Müller, R. Deeg, K. D. Gneuß, G. Gunzer in B. Zagalak, W. Friedrich: *Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor*; 3rd Eur. Symp., Zürich, de Gruyter, Berlin 1979, S. 279; c) M. Imfeld, D. Arigoni, *ibid.*, S. 315.
- [3] a) H. Fischer, H. Helberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 471, 285 (1929); b) U. Eisner, A. Licharowicz, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* 1957, 733; c) H. H. Inhoffen, J. W. Buchler, R. Thomas, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1141; d) H. W. Whitlock Jr., R. Hanauer, M. Y. Oester, R. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7485 (1969); e) R. Bonnett, M. J. Dimsdale, G. F. Stephenson, *J. Chem. Soc. C* 1969, 564; f) eine Ausnahme bildet Woodward's Chlorophyllsynthese; vgl. R. B. Woodward, *Angew. Chem.* 72, 651 (1960).
- [4] J. H. Atkinson, R. S. Atkinson, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* 1964, 599.
- [5] a) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 81, 301 (1969); *Angew.*

Chem. Int. Ed. Engl. 8, 343 (1969); b) E. Götschi, W. Hunkeler, H. J. Wild, P. Schneider, W. Führer, J. Gleason, A. Eschenmoser, *ibid.* 85, 950 (1973) bzw. 12, 910 (1973).

- [6] Vgl. z. B. H. Plieninger, J. Ruppert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 736, 43 (1970).
- [7] D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppert, A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc. C* 1966, 30.
- [8] P. S. Clezy, A. J. Liepa, *Aust. J. Chem.* 24, 1933 (1971); H. Fischer, M. Hoefelmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 533, 216 (1938).
- [9] J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, *Synthesis* 1973, 149. NaHCO₃-Zusatz war für das Gelingen der Reaktion ausschlaggebend.
- [10] Ähnliche Thiolactame sind durch saure Thiolysen von α -Bromdipyrromethenen erhalten worden. Vgl. [11b].
- [11] a) H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* 60, 3039 (1977); b) S. Ofner, V. Rasetti, B. Zehnder, A. Eschenmoser, *ibid.*, in Druck; V. Rasetti, Dissertation ETH Nr. 6462, Juris Verlag, Zürich 1979.
- [12] Die Komplexbildung der Esterfunktion in (14) zeigt sich im IR-Spektrum. Die bei 1675 cm^{-1} erscheinende Carbonylabsorption des freien Liganden (12) fehlt im Spektrum des Nickelkomplexes (14).
- [13] F. P. Montforts, S. Ofner, V. Rasetti, A. Eschenmoser, W. D. Woggon, K. Jones, A. R. Battersby, *Angew. Chem.* 91, 752 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 675 (1979).
- [14] Anmerkung bei der Korrektur: Nach Abschluß der eigenen Arbeiten wurde über zwei neue Chlorinsynthesen berichtet, die Ausbeuten von 7.4 und 6.8% im letzten Schritt ergaben: R. J. Snow, C. J. R. Fookes, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 524.

$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$, eine Verbindung mit einem Mn_4Hg_4 -Achtring und zusätzlichen Hg—Hg-Bindungen

Von Wolfgang Gädé und Erwin Weiss^[*]

Zahlreiche Beispiele von Quecksilber-Übergangsmetall-Verbindungen mit linearen M—Hg—M-Brücken sind bekannt. Wir berichten hier über die Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ ^[1] mit Hg^{2+} -Ionen in wässrigem Medium, die unerwartet die Ge-freie Verbindung $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$ (1) (55%) ergibt; daneben entsteht die Hg-freie Verbindung $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$ (2) (1%), die eine GeMn-Doppelbindung sowie zwei GeMn-Einfachbindungen enthält^[2]. Der Ablauf der Reaktion ist noch unbekannt, die beobachtete Abscheidung von elementarem Quecksilber belegt die oxidierende Wirkung der Hg^{2+} -Ionen.

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse^[3] liegt in der Hg-haltigen Verbindung (1) ein neuartiges Ringsystem mit einem Mn_4Hg_4 -Achtring vor. Das Molekül hat eine vierzählige Drehspiegellachse. Die vier Hg-Atome sind fast koplanar (Abweichungen von der Ebene 0.4 pm) angeordnet, die Mn-Atome zeigen hingegen eine größere Abweichung (35.9 pm) (Abb. 1).

Ein ähnliches Achtringsystem findet sich in $[\text{CdFe}(\text{CO})_4]_2$ 2 Aceton^[4], jedoch liegt hier ein stark verzerrter Achtring vor, da zwei der vier Cd-Atome durch Aceton-Moleküle koordiniert sind. Im Gegensatz hierzu muß im Hg₄-Ring von (1) aufgrund der kurzen Hg—Hg-Abstände (288.8 pm) eine Metall-Metall-Wechselwirkung angenommen werden. Zum Vergleich: Hg—Hg-Abstand in Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$) 243–269 pm, in Hg-Metall 299 (α -Form bei 78 K), 282.5 und 316 pm (β -Form bei 77 K)^[5]. Für die Wechselwirkung spricht auch die Nichtlinearität der Mn—Hg—Mn-Gruppen mit einem bemerkenswert kleinen Winkel am Hg-Atom (157.2°). Der Mn—Hg-Abstand (264.0 pm) ist nur geringfügig länger als in $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ (261.0 pm)^[6] und entspricht einer Einfachbindung.

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dr. W. Gädé

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

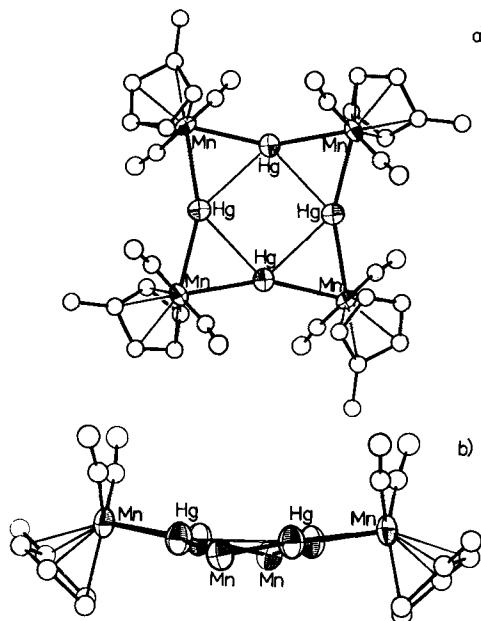


Abb. 1. a) Struktur von (1) im Kristall, ORTEP-Zeichnung. Mn—Hg 264.0(7), Hg—Hg 288.8(2), Mn—C(CO) 176(7) und 179(8), Mn—C(Cp) 209(9) bis 218(5), Mittel 212.4 pm; Mn—Hg—Mn 157.2, Hg—Mn—Hg 66.2(2), Hg—Mn—C(CO) 74(2) und 118(2), C(CO)—Mn—C(CO) 87(3)°. Kristalldaten: tetragonale Raumgruppe $I\bar{4}$, $a = 1595.9(2)$, $c = 768.3(1)$ pm, $V = 1956.8 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, ρ (ber.) 2.64 g cm $^{-3}$. Mo $K\alpha$ -Strahlung, 986 unabhängige Reflexe (bis $\Theta = 30^\circ$), $R = 0.099$ (Mn und Hg anisotrop, C und O isotrop). b) Projektion von (1) senkrecht zur Molekülebene, zwei Mn-Atome ohne Liganden gezeichnet.

Ein planarer Hg₄-Ring wird auch in der Legierung Na₃Hg₂ beobachtet^[7]. Die Hg₄-Einheit hat hier D_{2h}-Symmetrie; die Hg—Hg-Abstände betragen 296 und 301 pm. Nach einer bindungstheoretischen Behandlung dieses Systems durch Corbett^[8] ist die tatsächliche negative Ladung geringer als formal in Hg₄⁶⁻.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen erfolgen unter Luftausschluß. Zu 2.4 g (7.9 mmol) K[η^5 -CH₃C₅H₄]Mn(CO)₂GeH₃], gelöst in 50 mL Wasser, tropft man unter Rühren eine Lösung von 5.4 g (20 mmol) HgCl₂ in 100 mL Wasser. Nach 30 min extrahiert man die graue Suspension mehrfach mit Ether, trocknet die rote Etherphase über Na₂SO₄ und engt bei vermindertem Druck ein. Der rote, ölige Rückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. Bei ca. -25 °C kristallisieren dunkelrote Nadeln von (1) (1.7 g, 1.1 mmol, 55%, analysenrein). Fp > 160 °C (Zers.); IR-Spektrum: ν (CO) = 1905, 1863 cm $^{-1}$ (in CH₂Cl₂). - Aus der Mutterlauge kann nach weiterem Einengen und Abkühlen gleichfalls dunkelrotes (2) (50 mg, 0.08 mmol, 1%) gewonnen werden.

Eingegangen am 6. Januar 1981 [Z 834]

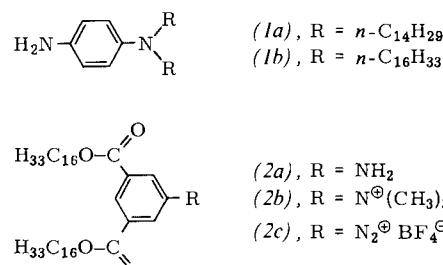
- [1] W. Gädé, E. Weiss, Chem. Ber., im Druck.
- [2] W. Gädé, E. Weiss, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [3] Wir danken Dr. Kopf für Kristallmessungen.
- [4] R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 99, 2090 (1977).
- [5] R. W. Wyckoff: Crystal Structures, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1965.
- [6] M. L. Katcher, G. L. Simon, Inorg. Chem. 11, 1651 (1972).
- [7] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, Acta Crystallogr. 7, 277 (1954); E. J. Deewell, N. C. Baenziger, ibid. 8, 705 (1955).
- [8] J. D. Corbett, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 81 (1969).

Farbige, unsymmetrische und lichtzersetzbare Vesikelmembranen^[**]

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop, Herbert Bartsch und Detlev Fritsch^[*]

Professor Hans Herloff Inhoffen
zum 75. Geburtstag gewidmet

Vesikel ermöglichen in wäßriger Lösung im Idealfall die Lokalisierung von drei Reaktionskomponenten: im hydrophoben Membraninneren und den beiden Wasservolumina innerhalb und außerhalb der Zellen^[1]. Diesen drei Reaktionsräumen lassen sich zwei Reaktionszentren an den Membranoberflächen hinzufügen, wenn Amphiphile mit reaktiven Kopfgruppen verwendet werden. Ein erstes Beispiel dafür waren monoschichtige, redoxaktive Bipyridinium-Membranen^[2]. Hier berichten wir zum erstenmal über doppelschichtige Vesikelmembranen mit Phenylendiamin- und Benzoldiazonium-Kopfgruppen, deren äußere Oberfläche durch Kupplungsreaktionen vielfältig modifiziert werden kann (Farbstoffentwicklung der Farbphotographie; Diazotypie).



Die Phenylendiamin-Derivate (1a) und (1b) wurden durch Dialkylierung von *p*-Aminoacetanilid mit *n*-Bromtetradecan bzw. *n*-Bromhexadecan in Dimethylformamid und anschließende saure Hydrolyse gewonnen (Ausb. 70%). (2a) war aus 5-Aminoisophthalsäure-dimethylester durch Umesterung mit *n*-Hexadecanol in Gegenwart von Titan(IV)-butylalkoholat zugänglich (Ausb. 35%). Die freie Aminogruppe wurde entweder mit Methyljodid in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Tridodecylamin zu (2b) permethyliert (Ausb. 40%) oder in einem CH₂Cl₂/H₂O-Zweiphasensystem mit HBF₄/NaNO₂ zu (2c) diazotiert (Ausb. 50%).

Die Produkte (1a, b) und (2a-c) sind in Wasser schwerlöslich, wäßrige Suspensionen klären sich aber bei Ultraschallbehandlung (Ultrasonics Sonicator W 220 F, Stufe 3-4). Die Lösungen von (1a, b) färben sich während der Be- schallung an Luft rasch rot (Radikalbildung), weshalb sie unter Inertgas bei pH = 3-5 hergestellt wurden. Die wäßrigen Lösungen der Diazonium-Verbindung (2c) sind oberhalb pH = 2 instabil; unter N₂-Entwicklung fällt ein Festkörper aus. Bei pH = 1-2 tritt überraschenderweise keine Hydrolyse der Estergruppierungen auf, vielmehr sind die Vesikel aus (2c) jetzt tagelang stabil. Auch die aus (2b) gebildeten Vesikel sind sowohl im sauren als auch im neutralen Medium mehrere Tage unzersetzt haltbar.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der beschallten Suspensionen von (1a, b) und (2b, c) zeigen sphärische

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

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