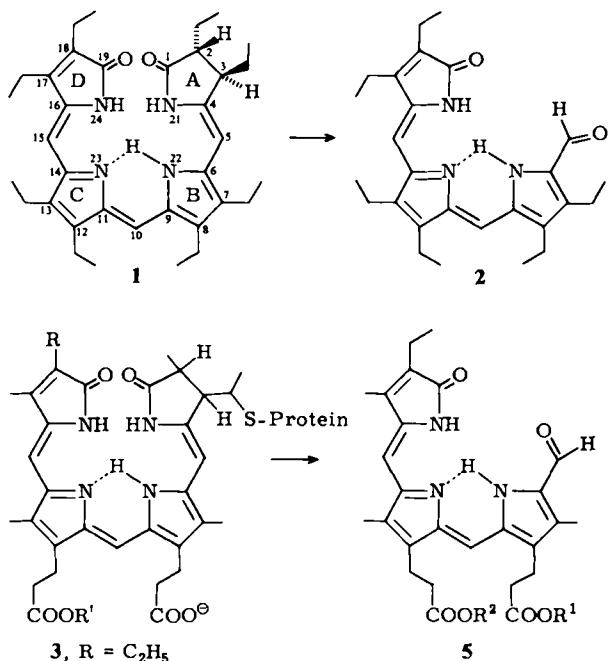


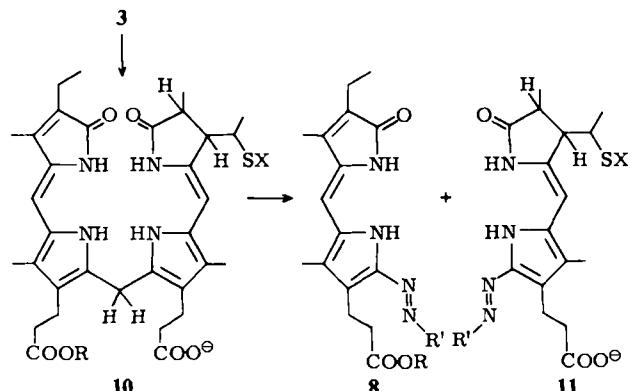
milde Abbauprozesse für freie und proteingebundene Gallenfarbstoffe. Bei diesen Methoden bleiben, anders als beim Chromsäureabbau^[5], wesentliche Informationen über Substituenten an α -pyrrolischen Positionen und Methin-Positionen erhalten.



Beim ersten Verfahren (Schema 1) erfolgt regioselektive Spaltung an der C-5-Methinbrücke. Der Zink-Komplex von A-Dihydrobilindion 1 verliert in schwach basischer Lösung den hydrierten Ring A unter Bildung von 2^[6]. Das Biliprotein Phycocyanin 3 wird analog gespalten.

3 aus *Spirulina platensis* (0.05 mM) wurde mit Harnstoff (8 M) entfaltet. Bei Zugabe von Zinkacetat (0.05 mM) und Titration mit NaOH auf pH 9.5 bildete sich das charakteristische Zwischenprodukt^[6] ($\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$), welches innerhalb von 8 min den Zink-Komplex von 5a und/oder 5d ergab. – Bei tryptisch abgebautem 3 konnte zusätzlich das freie Tripyrrin 5a isoliert werden.

Da Trypsin neben Proteinen auch deren Ester- oder Amidbindungen zum Chromophor spalten kann, wäre dieser Befund ein Hinweis auf die Existenz einer solchen Bindung an den Ringen B, C oder D, wobei jedoch mögliche Artefakte (partielle Hydrolyse, Komplexbindung^[10] über Zn²⁺) eine eindeutige Aussage erschweren.



Beim zweiten Verfahren (Schema 2) findet die Spaltung regioselektiv zwischen den Ringen B und C statt. Denaturiertes Phycocyanin 3 wurde mit NaBH₄ zum Rubin 10 reduziert^[13], das man nach Gelfiltration mit einem Diazoniumsalz, z. B. diazotiertem Ethylantranilat, in 5- bis 10fachem Überschuß umsetzte^[11]. Das Produktgemisch ließ sich durch Gelfiltration oder Extraktion mit organischen Lösungsmitteln in zwei Fraktionen auftrennen, von denen die niedermolekulare und weniger polare ($\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$) identisch mit authentischem 8a ist (Ringe C und D von 3). Die hochmolekulare und stärker polare Fraktion ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$) dürfte 11 enthalten.

Eine vorläufige quantitative Analyse des Reaktionsgemisches ergab, daß etwa 14% der im Rohgemisch bei 520 nm vorhandenen Extinktion nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln oder nach Gelfiltration verschwand. Somit enthält offensichtlich zumindest ein Teil der Chromophore keine zweite Protein-Bindungsstelle an den Ringen C oder D.

Ein eingegangen am 27. Februar 1981,
in veränderter Fassung am 21. April 1982 [Z 107]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1050–1060

- [2] H. Scheer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 241.
- [5] W. Rüdiger, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 350 (1969) 1291.
- [6] H. Scheer, U. Linsenmeier, C. Krauss, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 358 (1977) 185.
- [10] H. Plieninger, K. Stumpf, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2562.
- [11] P. Ehrlich, *Zbl. Klin. Med.* 45 (1883) 721; K. P. M. Heirwegh, J. Fevery, J. A. T. P. Meuwissen, F. Compernolle, V. Desment, F. P. van Roy, *Meth. Biochem. Anal.* 22 (1974) 205.
- [13] W. Kufer, H. Scheer, *Z. Naturforsch.* C37 (1982) 179.

Ein einkerniger Hydroxoeisen(III)-Komplex eines porphinoiden Ligand-Systems mit beidseitiger sterischer Hinderung**

Von Johann W. Buchler*, K. Lam Lay, Young J. Lee und W. Robert Scheidt*

Einkernige Hydroxoeisen(III)-porphyrine sind üblicherweise instabil, da isolierte FeOH-Gruppen leicht zu FeOFe-Brücken kondensieren^[2]. Kürzlich wurden mononucleare Hydroxohämme erwähnt – aber nicht umfassend charakterisiert –, deren Stabilität auf beidseitige sterische Hinderung zurückzuführen ist, d. h. auf sperrige Substituenten auf beiden Seiten der Porphyrin-Ebene^[2,4].

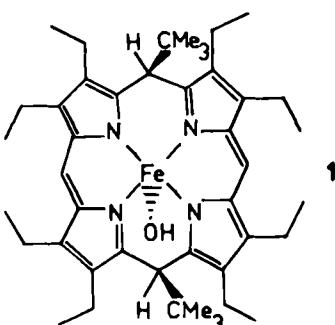
Wir berichten nun über einen wohldefinierten, einkernigen Hydroxoeisen(III)-Komplex mit porphinoidem Ligand-System: [α,γ -Bis(*tert*-butyl)-octaethyl- α,γ -dihydro-porphinato]hydroxoeisen(III) 1, ein Eisen- α,γ -dialkylporphodimethen.

1 wurde durch reduzierende *tert*-Butylierung von Octaethylporphinatozink, Entmetallierung des Produkts, Eisen-einbau und erschöpfende Chromatographie an Aluminiumoxid in Analogie zu^[5] synthetisiert (Details siehe^[6c]). In basischem Milieu kondensiert 1 nicht zum μ -Oxokomplex. Dagegen bilden sich schon mit Spuren von Alkoholen die bisher nicht berücksichtigten^[4] Alkoxokomplexe,

[*] Prof. Dr. J. W. Buchler, Dr. K. L. Lay
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt
Prof. Dr. W. R. Scheidt, Dr. Y. J. Lee
Department of Chemistry, University of Notre Dame
Notre Dame, Indiana 46556 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt und dem National Institute of Health (USA) unterstützt.

die man an rhombischen ESR-Spektren erkennt, während 1 ein axiales Spektrum hat ($g_{\perp} = 5.84$, $g_{\parallel} = 2.00$).



Die Konfiguration von 1 (als Dimethylacetamid-Solvat) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Fig. 1). Die wesentlichen Struktur-Parameter (Fe—O 188.6(1.0), Fe—N 204.4(3.0) pm; Verschiebung des Fe-Atoms aus der Ebene der vier N-Atome um 40 pm in Richtung auf die OH-Gruppe) stimmen mit der Erwartung für ein high-spin-Eisen(III)-porphinat überein^[9]. Der Makrocyclus ist dachförmig geknickt (Diederwinkel 42.9°); die *tert*-Butylgruppen befinden sich wie „Schornsteine“ auf dem Dachfirst (wie die α,γ -Methylgruppen in α,γ -Dimethylporphodimethen-Komplexen^[2]).

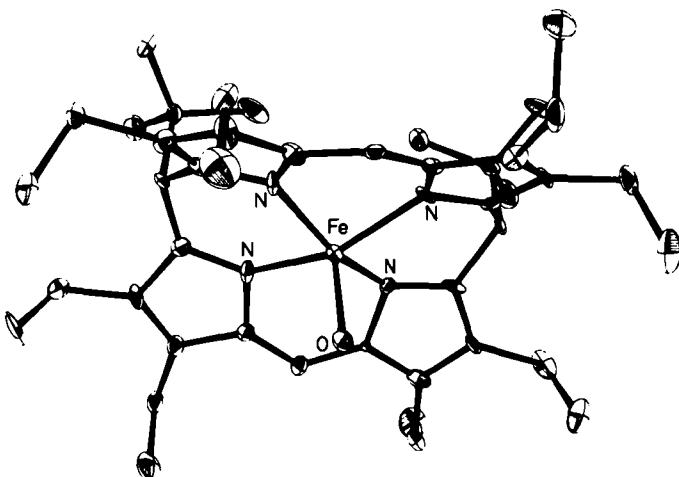


Fig. 1. Anti-axiale Konfiguration des einkernigen Hydroxo-eisen(III)-porphodimethens 1 im Kristall [8] (Blickrichtung unter das Dach).

Sehr überraschend ist die anti-axiale Konfiguration der *tert*-Butylgruppen und des Hydroxo-Liganden. Offenbar verhindern die beiden *tert*-Butylgruppen die Anlagerung eines Liganden in *syn*-axialer Position. In einigen verwandten α,γ -Dimethylporphodimethen-Komplexen penta-koordinierter Metall-Ionen, z. B. des Titanyl-Ions, wird allerdings die *syn*-axiale Position bevorzugt^[2].

Da die Kondensation zweier Moleküle 1 zu einem μ -Oxo-Komplex unterbleibt, obwohl die *tert*-Butylgruppen den Hydroxo-Liganden nicht behindern, muß man folgern, daß das α,γ -Bis(*tert*-butyl)porphodimethen-Skelett beidseitige sterische Hinderung bewirkt – einerseits durch die sperrigen *tert*-Butylgruppen, andererseits durch die Faltung des Makrocyclus, die nicht einmal die Bildung einer sehr überdehnten Fe—O—Fe-Brücke auf der *endo*-Seite zuläßt. Diese Art sterischer Hinderung verändert die Reaktionen kleiner Moleküle mit den von 1 abgeleiteten Hämmen, die gegenwärtig untersucht werden.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 101]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 996–1003

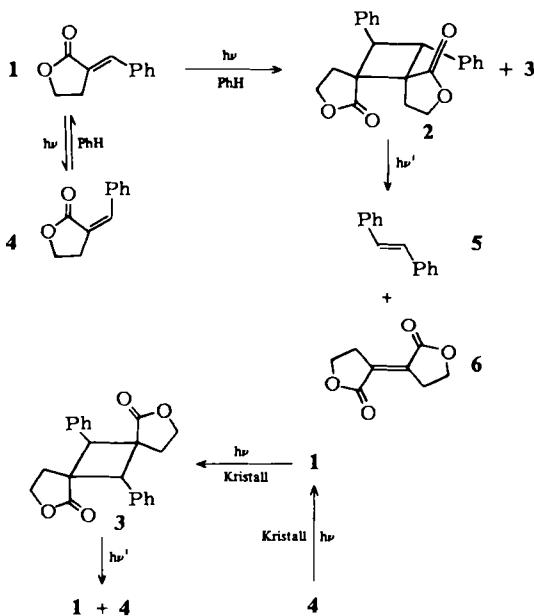
- [2] J. W. Buchler, Angew. Chem. 90 (1978) 425; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 407.
- [3] a) J.-M. Cense, R.-M. Le Quan, Tetrahedron Lett. 1979, 3725; b) J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, J. B. Evans, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2884; c) M. J. Gunter, L. N. Mander, K. S. Murray, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 799; d) M. J. Gunter, L. N. Mander, K. S. Murray, P. E. Clark, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 6784.
- [4] a) J. W. Buchler, L. Puppe, Justus Liebigs Ann. Chem. 740 (1970) 142; b) J. W. Buchler, K. L. Lay, Z. Naturforsch. B 30 (1975) 385.
- [5] a) A. Botulinski, J. W. Buchler, K. L. Lay, J. Enslin, H. Twilfer, J. Billecke, H. Lucken, B. Tonn, Adv. Chem. Ser., Symp. Ser., American Chemical Society, im Druck.
- [6] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50147, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] W. R. Scheidt, C. A. Reed, Chem. Rev. 81 (1981) 543.

Quantitative Photodimerisierung von kristallinem α -Benzyliden- γ -butyrolacton**

Von Gerd Kaupp*, Ernst Jostkleigrewe und Hans-Jörg Hermann

Das aus γ -Butyrolacton und Benzaldehyd gut zugängliche Lacton 1 ($F_p = 115$ –116 °C)^[1] ist als Fungizid und Pflanzenwachstumsregulator^[2] von Bedeutung. Die Photochemie von 1 (*trans/cis*-Isomerisierung; Lösungsmitteladdition) gab Anlaß zu umfangreichen Spekulationen^[3]; wir fanden, daß 1 in Lösung und im Kristall photodimerisiert.

Während die Belichtung von 1 in Benzol (Hg-Hochdrucklampe Hanovia 450 W, Solidex-Filter, N_2 , 1 g, 3 d, Umsatz 37%) 16% 4, 12% 2 (nach präparativer Dünnschichtchromatographie an SiO_2 mit CH_2Cl_2 , $F_p = 170$ °C) und 4% 3 sowie eine nicht identifizierte Verbindung (ca. 5%; $^1\text{H-NMR}$ -Analyse) ergibt, entsteht bei Belichtung von kristallinem 1 kein 4 (vgl. ^[4]); schnell und quantitativ (1 g 1 wird in 5 h umgesetzt) bildet sich ausschließlich das Kopf-/Schwanz-*anti*-Dimer 3, das nach Kristallisierung aus CCl_4



[*] Prof. Dr. G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, H.-J. Hermann
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Korrespondenzadresse:
Fachbereich Chemie – Organische Chemie – der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. D. Hunkler danken wir für die NMR-Spektren.