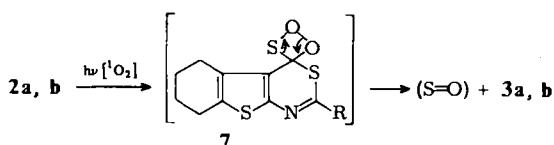


5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-[1]benzothieno[2,3-*d*][1,3]thiazin-4-one **3a, b** verbleiben nach Verdampfen des Solvens (**3a**: 97%, $F_p = 160^\circ\text{C}$; **3b**: 95%, $F_p = 133^\circ\text{C}$ ^[4]). Bei **5** ist ein Zusatz von Methylenblau als Sensibilisator erforderlich; nach 4 h wird **6** durch Chromatographie des Rückstandes erhalten (92%, $F_p = 124^\circ\text{C}$ ^[4]).

Die oxidative Photoentschwefelung heterocyclischer Thione ist erst vereinzelt beschrieben worden^[5]. Hierbei wird eine Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an die CS-Doppelbindung mit anschließender (SO)-Extrusion aus dem 1,2,3-Dioxathietan **7** diskutiert.



2a, b fungieren bei der Reaktion **2 → 3** zugleich als Sensibilisator (**2a**: λ_{\max} [nm] ($\lg \epsilon$) 450, 344, 302 (3.73, 4.00, 3.97); **2b**: 425, 323 (3.63, 3.99)), während die UV-Anregung von **5** (395, 325 (3.84, 4.09) offenbar für die Sauerstoff-Sensibilisierung nicht mehr ausreicht, so daß ein Zusatz von Methylenblau erforderlich wird.

Charakteristisch im Breitband-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von **2b** sind die Signale von C-4 (**2b**: $\delta = 200.10$; zum Vergleich **3b**: 177.68) sowie C-4a (**2b**: $\delta = 130.10$; zum Vergleich **3b**: 119.84).

Diese Kopplung eines Sulfurierungs- und Photooxidationschrittes repräsentiert eine einfache und elegante Synthese heteroanellierter 1,3-Thiazin-6-one, die ihrerseits für Heterocyclensynthesen vielseitig verwendbar sind.

Eingegangen am 24. Februar 1982 [Z 188]

- [1] H. Wamhoff "Some Model Reactions for Studying Electronic, Steric, and Other Effects on the Photocycloadditions to Nucleic Acids" in G. Náray-Szabó: *Steric Effects in Biomolecules*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1982, S. 195.
- [2] D. Achakzi, M. Ertas, R. Appel, H. Wamhoff, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3188; H. Wamhoff, G. Hendrikx, M. Ertas, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 489.
- [3] L. Legrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 337; L. Legrand, N. Lozac'h, *ibid.* **1967**, 2067.
- [4] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und zutreffende spektroskopische Daten. IR: νCO , $\nu\text{CN} = 1650$, 1550 (**3a**); 1660, 1540 (**3b**); 1630, 1530 cm^{-1} (**6**). MS: m/z (M^+) = 299 (**3a**); 265 (**3b**); 261 (**6**).
- [5] A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Chem. Soc.* **1943**, 275; N. Ishibe, M. Odani, M. Sunami, *Chem. Commun.* **1971**, 118; N. Suzuki, K. Sano, N. Tani, Y. Izawa, *Heterocycles (Sendai)* **16** (1981) 1133.

2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethylporphyrinogen – Synthese in praktisch quantitativer Ausbeute

Von Bernd von Maltzan*

Im Hinblick auf einfache Synthesen der Porphyrine sowie deren Biosynthese sind Bildungsweise und chemisches Verhalten der Porphyrinogene von Interesse^[1] – einschließlich des konformativen Verhaltens. So zeigten Untersuchungen über den Einfluß von *meso*-Substituenten auf die vier spannungsfreien Konformationen des Porphyrinogenringes (Fig. 1)^[2a,b], daß die vier Stereoisomere des aus Acetophenon und Pyrrol gebildeten *meso*-Tetramethyl-*meso*-

tetraphenylporphyrinogens unter Einwirkung von Protonen ein stabiles Isomerengleichgewicht ergeben, bei dem die Verteilung nicht statistisch ist, sondern durch den Einfluß der *meso*-Substituenten auf die Konformationen bestimmt wird^[2a-c]. Während die thermodynamische Stabilität der Uroporphyrinogene I–IV nur indirekt über die Uroporphyrine I–IV nachgewiesen wurde^[1c], erweist sich bei der Reaktion von Acetophenon mit Pyrrol das cyclische Tetracondensat als energetisch bevorzugtes Endprodukt.

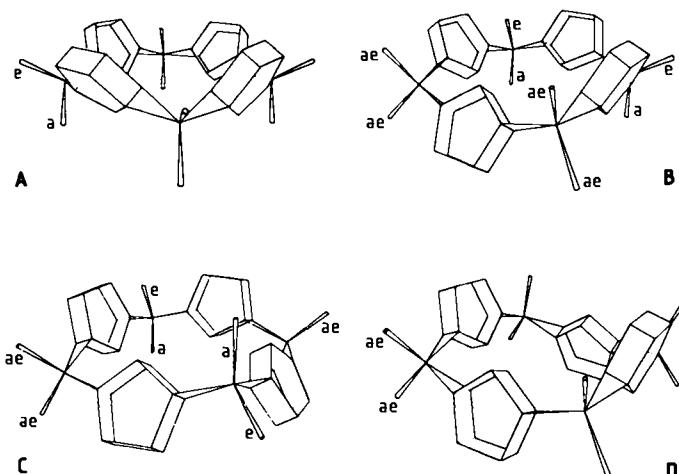
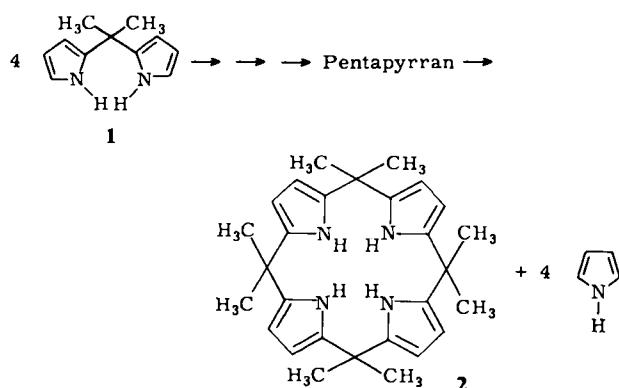


Fig. 1. Die vier grundlegenden Konformationen der Porphyrinogene: „Napf“- (A), „Sessel“- (B), „Liegestuhl“- (C) und „Sattel“-Konformation (D) (*meso*-Substituenten: a = axial, e = äquatorial oder ae = axial-äquatorial). Die Konformationen B–D wurden röntgenographisch nachgewiesen [2b].

Einen zusätzlichen Hinweis auf die bevorzugte Bildung von Porphyrinogenen gibt die leichte Autokondensation von *meso*-Dimethyl-dipyrrylmethan **1** in siedendem Ethanol mit HCl als Katalysator bzw. in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\%$ CF_3COOH zum bekannten „Acetopyrrol“ **2**^[1b,c] in 36 bzw. 53% Ausbeute, die mindestens über offene Pentacyclo- oder höhere Oligopyrrane sogar unter Abspaltung von Pyrrol ablaufen muß^[3a]. Somit ist diese Cyclisierung keine rein statistisch schnellere^[3b] Kopf-Schwanz-Reaktion eines offenkettigen Tetrapyrans. Weiterhin ist die Cyclokonensation auch kinetisch bevorzugt: Gibt man nach dem Verdünnungsprinzip Aceton zu Pyrrol in siedendem Methanol mit HCl als Katalysator, so ist selbst zu Beginn der Reaktion nur das Porphyrinogen **2** nachweisbar.



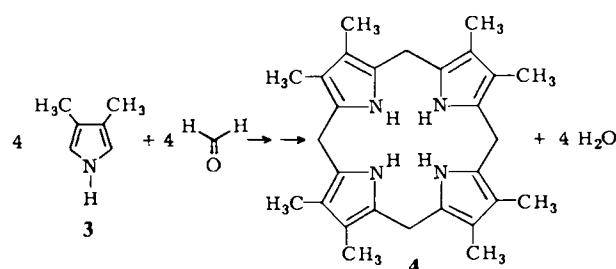
Diese Befunde schließen nicht aus, daß bei der Umsetzung vor allem β -substituierter Pyrrole mit Formaldehyd,

[*] B. von Maltzan

Institut für Organische Chemie (FB 21) der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

die in guter Ausbeute Porphyrine ergibt^[3c-e], auch die entsprechenden Porphyrinogene isoliert werden können; bisher gelang dies nur bei der Synthese der *meso*-Tetraphenylporphyrine^[3e]. β -Substituierte Porphyrinogene mußten durch Hydrierung der entsprechenden Porphyrine oder saure Cyclisierung des porphobilinogenanalogen 3,4-Dialkyl-2-dimethylaminomethylpyrrols (40–60%)^[4a] oder der 3,4-Dimethyl-5-hydroxymethyl-2-carbonsäure (57%)^[4b] synthetisiert werden.

In Einklang mit der starken Cyclisierungstendenz zu Porphyrinogenen kristallisiert chemisch reines 2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethylporphyrinogen 4 in praktisch quantitativer (94%) Ausbeute, wenn man 3,4-Dimethylpyrrol 3 mit wäßrigem Formaldehyd in Methanol bei 18 °C mit Essigsäure als Katalysator umsetzt (vgl. [3c])^[5]. In siedender Lösung mit conc. HCl oder mit Formaldehyddiethylacetal^[2a] erhält man 4 nicht.



Das IR-Spektrum von 4^[5] zeigt neben zwei „freien“ selbst nach intensivstem Trocknen zwei assoziierte N—H-Banden. Überraschenderweise waren keine Wasserstoffbrückenbildner wie CH₃OH, H₂O oder CH₃COOH assoziiert, die ober- und unterhalb der Porphyrinogenebene besonders in der „Sessel“- und „Liegestuhl“-Form starke H-Brücken bilden, dagegen in der „Sattel“-Form nur äußerst labile^[2c]. Dies deutet auf H-Brücken zwischen einem Pyrrol-N—H und einer Pyrroleinheit in einem benachbarten Molekül mit abgewandelter „Liegestuhl“- oder „Sattel“-Form.

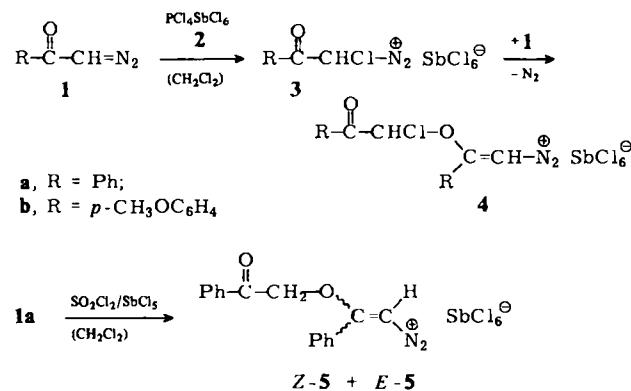
Eingegangen am 19. September 1980,
in erweiterter Form am 27. August 1982 [Z 189]

- [1] a) C. Angst, M. Kajiwara, E. Zass, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 92 (1980) 139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 140; b) J. B. Kim, A. D. Adler, F. R. Longo in D. Dolphin: *The Porphyrins*, Vol. 1, Part A, S. 85, Academic Press, New York 1978; c) D. Mauzerall, *ibid.* Vol. 2, S. 91.
- [2] a) B. von Maltzan, *Z. Naturforsch.*, im Druck; b) H. J. Hecht, B. von Maltzan, R. Reinhardt, noch unveröffentlicht; c) B. von Maltzan, *Spectrochim. Acta*, im Druck; d) *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 238.
- [3] a) B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 343; b) J. H. Fuhrhop, *ibid.* 86 (1974) 363 bzw. 13 (1974) 321; c) D. O. Cheng, E. LeGoff, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1469; d) A. Treibs, N. Häberle, *Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 183; e) D. Dolphin, *J. Heterocycl. Chem.* 7 (1970) 275.
- [4] a) H. W. Whitlock, D. H. Buchanan, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3711; b) G. V. Ponomarev, R. P. Evstigneeva, N. A. Preobrazhenskii, *J. Org. Chem. USSR* 7 (1971) 167.
- [5] Arbeitsvorschrift (alle Operationen unter Argon). 20 mL Methanol (p.a.) mit 0.5 mL Essigsäure (p.a.) wurde auf 10 mL eingengt und auf Raumtemperatur gekühlt, mit 0.7 mL 35% Formaldehyd-H₂O-Lösung und anschließend 147 mg (1.55 mmol) 3 versetzt und bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Die nach 3 h abfiltrierten feinen Kristalle wurden mit Methanol gewaschen und im Vakuum über P₄O₁₀ bei 50 °C getrocknet. Ausbeute 157 mg (94%) 4, farblose Nadeln, dünnenschichtchromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch rein (Umkrystallisieren aus CHCl₃/CH₃OH unter Luftzutritt führt zur Zersetzung); Fp = 234–235 °C (Zers.); R_f = 0.53 (Silicagel-DC; CHCl₃/Benzol 1:0.5); IR (KBr): 3444.7 (N—H), 3429 (N—H), 3395 (assoz. N—H), 3368 cm⁻¹ (assoz. N—H); MS (Schubstangentemp. ca. 140 °C): m/z 428 (M⁺; 100%); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95 (s; 24 H), 3.69 (s; 8 H), 6.91 (s; 4 H).

Alkylierung von α -Diazoketonen mit Alkyldiazonium-Ionen: Einfache Synthese von β -Alkoxyethylendiazoniumsalzen

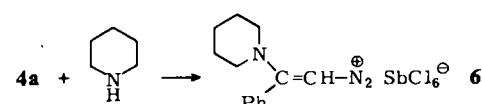
Von Kasper Bott*

β -Alkoxyethylendiazoniumsalze 4 werden durch Umsetzung von Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonat 2 mit α -Diazoketonen 1 leicht zugänglich. Die Salze 4 entstehen durch *O*-Alkylierung von 1, wobei die intermedial aus 1 und 2 gebildeten α -Chlorphenacyl-diazonium-Ionen 3 als Alkylierungsmittel fungieren.



Läßt man anstelle von 2 ein Gemisch äquimolarer Mengen Sulfonylchlorid und Antimonpentachlorid mit Diazoacetophenon 1a in Dichlormethan reagieren, so kann man die stereoisomeren Olefindiazonium-hexachloroantimonate Z-5 und E-5 isolieren, die im Gegensatz zu 4 kein Kohlenstoffgebundenes Chlor enthalten. Das für die Synthese von 5 erforderliche Phenacyldiazonium-Ion entsteht aus Diazoacetophenon 1a und Chlorwasserstoff, dessen Bildungsweise noch ungeklärt ist.

Entsprechend dem stark elektrophilen Charakter der Olefindiazonium-Ionen^[4] reagiert 4a schon unterhalb 0 °C mit Piperidin unter Austausch der Phenacyloxygruppe gegen die Piperidinogruppe zum sterisch einheitlichen Salz 6. Diese Umwandlung ist mit einer signifikanten Verschiebung der Diazovalenzschwingungsbande nach längeren Wellen verbunden^[5].



Die präparative Bedeutung der β -Alkoxyethylendiazoniumsalze 4 und 5 liegt in ihrer besonderen Reaktivität, die man z. B. für die Erzeugung von ungesättigten Carbenen^[6] oder für eine schon bei tiefen Temperaturen durchführbare Synthese von Triazolen und Thiadiazolen nutzen kann^[7].

Eingegangen am 2. November 1981 [Z 190]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1702–1706

- [4] K. Bott, *Chem. Ber.* 108 (1975) 402.
- [5] K. Bott, *Angew. Chem.* 91 (1979) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 259.
- [6] P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 107.
- [7] K. Bott, unveröffentlicht; vgl. auch R. W. Saalfrank, E. Ackermann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3456.

[*] Dr. K. Bott
Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft
D-6700 Ludwigshafen