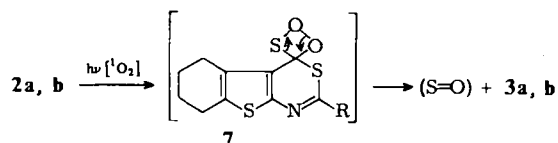


5,6,7,8-Tetrahydro-4H-[1]benzothieno[2,3-d][1,3]thiazin-4-one **3a**, **b** verbleiben nach Verdampfen des Solvens (**3a**: 97%, Fp = 160 °C; **3b**: 95%, Fp = 133 °C<sup>[4]</sup>). Bei **5** ist ein Zusatz von Methyleneblau als Sensibilisator erforderlich; nach 4 h wird **6** durch Chromatographie des Rückstandes erhalten (92%, Fp = 124 °C<sup>[4]</sup>).

Die oxidative Photoentschwefelung heterocyclischer Thione ist erst vereinzelt beschrieben worden<sup>[5]</sup>. 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**:  $\lambda_{\text{max}}$  [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 Sauerstoffsensibilisierung nicht mehr ausreicht, so daß ein Zusatz von Methyleneblau erforderlich wird.

Charakteristisch im Breitband-entkoppelten <sup>13</sup>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 Photooxidationsschrittes 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-Szabo: *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. Hendriks, 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:  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\nu_{\text{CN}}$  = 1650, 1550 (**3a**); 1660, 1540 (**3b**); 1630, 1530  $\text{cm}^{-1}$  (**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<sup>[1]</sup> – einschließlich des konformativen Verhaltens. So zeigten Untersuchungen über den Einfluß von *meso*-Substituenten auf die vier spannungsfreien Konformationen des Porphyrinogenringes (Fig. 1)<sup>[2a,b]</sup>, daß die vier Stereoisomere des aus Acetophenon und Pyrrol gebildeten *meso*-Tetramethyl-*meso*-

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

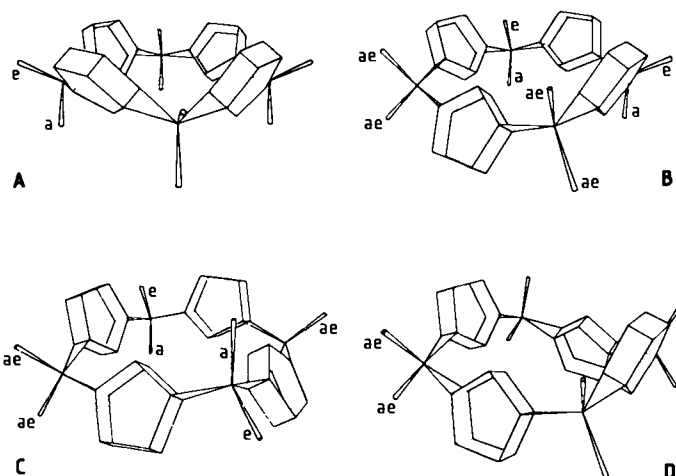
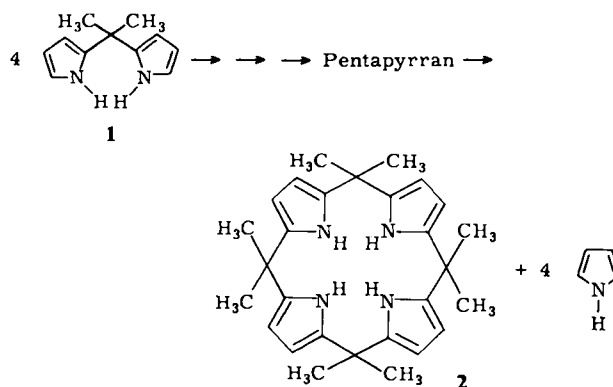


Fig. 1. Die vier grundlegenden Konformationen der Porphyrinogene: „Napf“- (A), „Sessel“- (B), „Liegestuhl“- (C) und „Sattel“-Konformation (D) (*meso*-Substituenten: a = axial, e = äquatorial oder ae = axial-äquatorial). Die Konformationen B–D wurden röntgenographisch nachgewiesen [2b].

Einen zusätzlichen Hinweis auf die bevorzugte Bildung von Porphyrinogenen gibt die leichte Autokondensation von *meso*-Dimethyl-dipyrromethan **1** in siedendem Ethanol mit HCl als Katalysator bzw. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\%$   $\text{CF}_3\text{COOH}$  zum bekannten „Acetopyrrol“ **2**<sup>[1b,c]</sup> in 36 bzw. 53% Ausbeute, die mindestens über offene Penta- oder höhere Oligopyrrane sogar unter Abspaltung von Pyrrol ablaufen muß<sup>[3a]</sup>. Somit ist diese Cyclisierung keine rein statistisch schnellere<sup>[3b]</sup> Kopf-Schwanz-Reaktion eines offenkettigen Tetrapyrans. Weiterhin ist die Cyclokondensation 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.



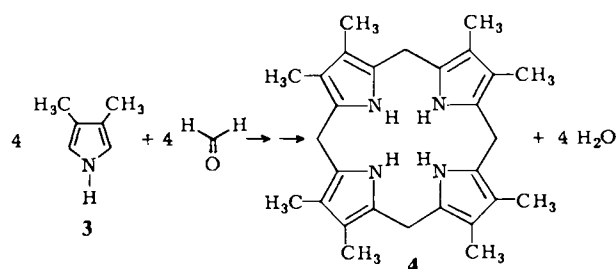
Diese Befunde schließen nicht aus, daß bei der Umsetzung vor allem  $\beta$ -substituierter Pyrrole mit Formaldehyd,

[\*] B. von Maltzan

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

die in guter Ausbeute Porphyrine ergibt<sup>[3c-e]</sup>, auch die entsprechenden Porphyrinogene isoliert werden können; bisher gelang dies nur bei der Synthese der *meso*-Tetraphenylporphyrine<sup>[3e]</sup>.  $\beta$ -Substituierte Porphyrinogene mußten durch Hydrierung der entsprechenden Porphyrine oder saure Cyclisierung des porphobilinogenanalogen 3,4-Dialkyl-2-dimethylaminomethylpyrrols (40–60%)<sup>[4a]</sup> oder der 3,4-Dimethyl-5-hydroxymethyl-2-carbonsäure (57%)<sup>[4b]</sup> 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 wäbrigem Formaldehyd in Methanol bei 18 °C mit Essigsäure als Katalysator umsetzt (vgl. <sup>[3c]</sup>)<sup>[5]</sup>. In siedender Lösung mit conc. HCl oder mit Formaldehyd-diethylacetal<sup>[2d]</sup> erhält man **4** nicht.



Das IR-Spektrum von **4**<sup>[5]</sup> zeigt neben zwei „freien“ selbst nach intensivstem Trocknen zwei assoziierte N—H-Banden. Überraschenderweise waren keine Wasserstoffbrückenbildner wie CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O oder CH<sub>3</sub>COOH 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<sup>[2c]</sup>. Dies deutet auf H-Brücken zwischen einem Pyrrol-N—H und einer Pyrroleinheit in einem benachbarten Molekül mit abgewandelter „Liegestuhl“- oder „Sattel“-Form.

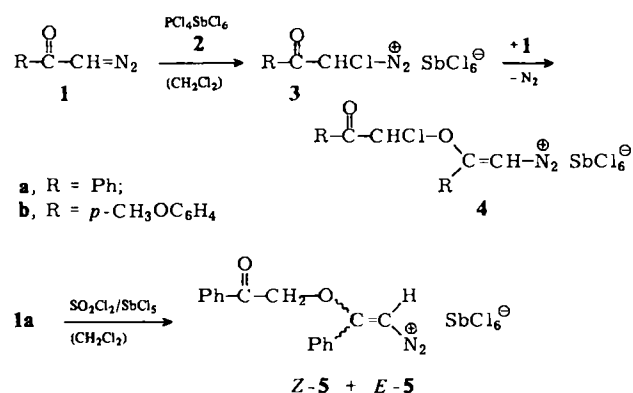
Eingegangen am 19. September 1980,  
in erweiterter Form am 27. August 1982 [Z 189]

- [1] a) C. Angst, M. Kajiura, 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-H<sub>2</sub>O-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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 50 °C getrocknet. Ausbeute 157 mg (94%) **4**, farblose Nadeln, dünnschichtchromatographisch und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein (Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH unter Luftzutritt führt zur Zersetzung); Fp = 234–235 °C (Zers.); R<sub>f</sub> = 0.53 (Silicagel-DC; CHCl<sub>3</sub>/Benzol 1:0.5); IR (KBr): 3444.7 (N—H), 3429 (N—H), 3395 (assoz. N—H), 3368 cm<sup>-1</sup> (assoz. N—H); MS (Schubstangentemp. ca. 140 °C): m/z 428 (M<sup>+</sup>; 100%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.95 (s; 24 H), 3.69 (s; 8 H), 6.91 (s; 4 H).

## Alkylierung von $\alpha$ -Diazoketonen mit Alkyldiazonium-Ionen: Einfache Synthese von $\beta$ -Alkoxyethylendiazoniumsalzen

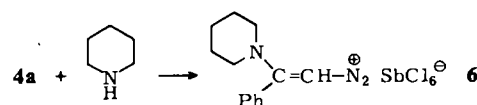
Von Kaspar Bott\*

$\beta$ -Alkoxyethylendiazoniumsalze **4** werden durch Umsetzung von Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonat **2** mit  $\alpha$ -Diazoketonen **1** leicht zugänglich. Die Salze **4** entstehen durch O-Alkylierung von **1**, wobei die intermediär aus **1** und **2** gebildeten  $\alpha$ -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<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup>.



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

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