

Im IR-Spektrum von 1 sind die im Spektrum von 4 bei 690, 718, 1190, 1212, 1440 und 1480  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden nicht mehr zu beobachten, die restlichen Absorptionen bleiben unverändert. Aufgrund der Löslichkeit von 1 in Pyridin unter Bildung von 4 konnten sowohl  $^1\text{H}$ -NMR- als auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in  $[\text{D}_5]\text{-Pyridin}$  gemessen werden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{C}^1: \delta = 127.2$ ,  $\text{C}^2: 121.8$ ,  $\text{C}^3: 139.6$ ,  $\text{C}^4: 144.7$ ,  $\text{C}^5: 95.0$ ) sind in Einklang mit den für 5 gefundenen Werten<sup>[3c]</sup>.

Der Komplex 3a aus 1 und *tert*-Butylisocyanid ist in Lösung nicht beständig, sondern dissoziiert zum Teil in die Komponenten; nach Zugabe von überschüssigem Isocyanid läßt sich auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der *tert*-Butylgruppe des koordinierten Liganden beobachten: durch den diamagnetischen Ringstrom des Makrocyclus ist es gegenüber dem Signal des freien Liganden um  $\Delta\delta = 2.25$  hochfeldverschoben. Das Spektrum von reinem Monomer 3c kann ebenfalls nur bei Ligandenüberschuß gemessen werden, da sonst durch teilweise dib-Abspaltung das Dimer und niedere Oligomere entstehen, die in  $\text{CDCl}_3$  auch löslich sind; das Signal des  $\alpha$ -ständigen Protons des Brückenliganden wird um  $\Delta\delta = 2.57$ , das des  $\beta$ -ständigen Protons um  $\Delta\delta = 1.11$  hochfeldverschoben. Anders als 3a und 3c läßt sich 3b ohne Zusatz von freiem Phenylisocyanid  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersuchen; für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen wird die gleiche Hochfeldverschiebung wie bei 3c gefunden.

In den IR-Spektren der Isocyanidkomplexe ist jeweils die sehr intensive  $\nu(\text{CN})$ -Bande charakteristisch. Für 3a erscheint sie im gleichen Bereich wie für den freien Liganden; d. h. es handelt sich hier nicht um eine reine  $\sigma$ -Donor-

bindung, vielmehr nehmen im Vergleich zu analogen Phthalocyaninatoeisen(II)-Verbindungen  $\pi$ -Acceptorbindungsanteile an Bedeutung zu. Erwartungsgemäß zeigen die mesomeriefähigen Liganden dib und CNPh noch stärkeres  $\pi$ -Acceptorverhalten, wie aus der Verschiebung der CN-Valenzschwingungsfrequenzen um 20 bzw. 30  $\text{cm}^{-1}$  zu niedriger Energie hervorgeht. Beim Übergang vom Monomer 3c zum Polymer 2 verschiebt sich  $\nu(\text{CN})$  um weitere 10  $\text{cm}^{-1}$  zu niedriger Energie, und es fehlen die Banden bei 700, 1190 und 1595  $\text{cm}^{-1}$ ; im übrigen ändern sich nur einige Intensitäten.

Der Pyridinkomplex 4 hat eine elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $\sigma_{\text{RT}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Pulverpreßling, 1 kbar). Sie steigt beim „ligandenfreien“ 1 ebenso wie bei dem über dib-Brücken polymerisierten 2 um drei Größenordnungen auf  $2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 1 und 2 lassen sich mit zwei Äquivalenten Iod in Benzolsuspension oxidativ dotieren. Dabei entstehen die bis 120°C stabilen Verbindungen  $(\text{tbp})\text{FeI}_{1.5}$  und  $[(\text{tbp})\text{Fe}(\text{dib})\text{I}_{1.7}]_n$  mit  $\sigma_{\text{RT}} = 2 \cdot 10^{-2}$  bzw.  $9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Damit ist die elektrische Leitfähigkeit von  $(\text{tbp})\text{FeI}_{1.5}$  um eine Größenordnung höher als die der entsprechenden Phthalocyaninato- $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verbindung<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 25. Mai 1983 [Z 396]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1017–1024

- [1] M. Hanack, *Chimia* 37 (1983) 238; M. Hanack, G. Pawlowski, *Naturwissenschaften* 69 (1982) 266.  
[3] c) D. E. Remy, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1451.  
[8] A. Vogler, H. Kunkely, B. Rethwisch, *Inorg. Chim. Acta* 46 (1980) 101.  
[11] J. L. Petersen, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffman, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 286.

## Neue Methoden zur Entmetallierung tetrapyrrolartiger Metallo-Makrocyclen\*\*

Von Alan R. Battersby\*, Keith Jones und Roger J. Snow

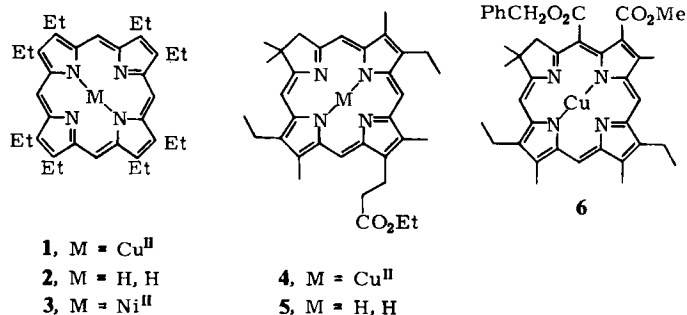
Viele natürliche tetrapyrrolartige Pigmente kommen als Komplexe von Metallionen vor; dies gilt für die meisten Porphyrine, Chlorine, Bakteriochlorine und Corrine<sup>[1,2]</sup>. Auch bei Synthesen solcher makrocyclischer Systeme entstehen häufig Metallkomplexe, z. B. bei der Kupfer(II)-katalysierten Cyclisierung von Dimethyl-*a,c*-biladienen, einem sehr effizienten Weg zu Kupfer(II)-porphyrinen<sup>[3]</sup>. Oft ist es wünschenswert, das Metallion aus dem Metallkomplex zu entfernen; dies ist normalerweise mit Protonensäuren möglich<sup>[4]</sup>. In einigen Fällen, z. B. bei  $\text{Zn}^{\text{II}}$  und  $\text{Mg}^{\text{II}}$ , läßt sich das Metallion aus den entsprechenden Porphyrin-Komplexen einfach freisetzen; in anderen Fällen kann die Entmetallierung jedoch schwierig sein, und es gibt viele Beispiele, bei denen die wiederholte Behandlung mit starken Säuren oder Lösungen in 100proz. Schwefelsäure nötig ist<sup>[4]</sup>. Dies bringt dort Schwierigkeiten mit sich, wo der Makrocyclus empfindliche funktionelle Gruppen trägt. Deshalb suchten wir nach Methoden für eine schnelle, relativ milde Entmetallierung.

Erfolgversprechend erschien uns die Kombination einer Protonensäure mit einem Reagens, das das freigesetzte Metallion fällen oder komplexieren kann. In der Tat erwies sich Trifluoressigsäure (TFA) mit 1,2-Ethandithiol

[\*] Prof. Dr. A. R. Battersby, Dr. K. Jones, Dr. R. J. Snow  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council unterstützt.

oder 1,3-Propandithiol als geeignet; eine Lösung von H<sub>2</sub>S in TFA ist ebenfalls wirksam, reagiert aber in den bisher untersuchten Fällen langsamer.



Die Entmetallierung gelang unter folgenden Bedingungen: Der Kupfer(II)-Komplex **1** (25 mg) des Octaethylporphyrins (OEP) wurde bei ca. 20°C in TFA (5 mL) mit 1,2-Ethandithiol (40 µL) behandelt; die Entmetallierung war in weniger als 10 min beendet (UV); nach Zusatz von Chloroform wurde mit 1 M Natronlauge gewaschen; aus der Chloroform-Phase wurde nach Chromatographie reines OEP **2** (97% Ausbeute) erhalten. Erhöht man die Thiolkonzentration, wird die Entmetallierung beschleunigt. Auch mit 1,3-Propandithiol (10 µL in 1 mL THF) konnte das Kupferion in 25 min vollständig entfernt werden. Nach der H<sub>2</sub>S-Methode wurde Kupfer(II)-OEP **1** (5 mg) in TFA (2 mL) suspendiert; in die Suspension wurde 2 min H<sub>2</sub>S eingeleitet, und danach wurde sie in einem verschlossenen Kolben gehalten. Die Entmetallierung war nach 1.5 h vollständig.

Das Nickel-Porphyrin **3** wurde ebenfalls, wenn teilweise auch langsamer, entmetalliert. Vollständige Entmetallierung wurde unter den oben genannten Bedingungen nach 20 min (1,2-Ethandithiol), 35 min (1,3-Propandithiol) und nach 1 h (H<sub>2</sub>S) erreicht. Die vollständige Entfernung der Ni<sup>II</sup>-Ionen gelingt mit Protonensäuren nicht: Nickel(II)-OEP **3** (1 mg) ergab mit reiner TFA (1 mL) nach 15 min 50% Entmetallierung und nach 1 h 70%; auch nach 6 h war der Prozentsatz nicht höher. TFA-Schwefelsäure ergab nach 10 min 70% Entmetallierung, ein Wert, der sich auch bei längerer Reaktionszeit nicht veränderte. Offensichtlich stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch die Thiole oder durch H<sub>2</sub>S verschoben wird<sup>[5]</sup>. Die Kupfer(II)-Chlorine<sup>[6]</sup> **4** und **6** wurden mit H<sub>2</sub>S in TFA praktisch quantitativ entmetalliert (5 mg **4**, 5 mL TFA, H<sub>2</sub>S gesättigt, 18 h, ca. 20°C). Nach Aufarbeitung und Chromatographie wurde das metallfreie Chlorin **5** in 71% Ausbeute erhalten. Die Methode verspricht vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

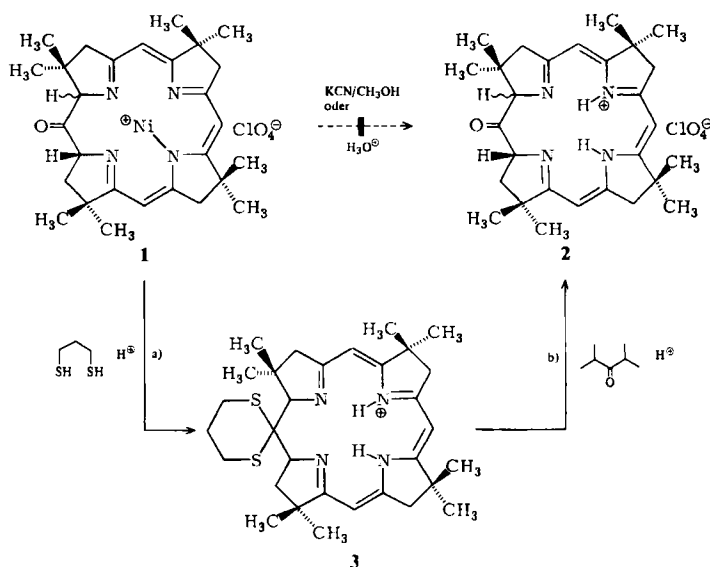
Eingegangen am 29. April 1983 [Z 365]

- [1] K. M. Smith: *Porphyrins and Metalloporphyrins*. Elsevier, Amsterdam 1975.  
 [2] D. Dolphin: *The Porphyrins*. Vols. I, II, Academic Press, New York 1978.  
 [3] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* 1961, 2418; I. D. Dicker, R. Grigg, A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc. C* 1971, 536.  
 [4] J. W. Buchler in [1], S. 157 und in [2], Vol. I, S. 390.  
 [5] Nachdem wir unsere Methode entwickelt hatten, stellten wir fest, daß schon früher (P. S. Clezy, A. J. Liepa, N. W. Webb, *Austr. J. Chem.* 25 (1972) 1991) die Kupfer(II)-Entmetallierung mit 1,2-Ethandithiol versucht worden war. Allerdings wies die Methode bei der damals bearbeiteten Substanz keinen Vorteil gegenüber der Schwefelsäure-Methode [4] auf.  
 [6] R. J. Snow, C. J. R. Fookes, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 524.

## Säurekatalysierte Entmetallierung von Nickel-hydrocorphin- und Cobalt-corrinkomplexen mit 1,3-Propandithiol\*\*

Von Norman J. Lewis, Andreas Pfaltz und Albert Eschenmoser\*

Bei Versuchen zur Hydrocorphinol→Corrin-Umlagerung wollten wir aus dem Nickel(II)-hydrocorphinat **1**<sup>[1]</sup> das metallfreie 20-Keto-tetrahydrocorphin **2** gewinnen, um die Möglichkeiten einer A/D-Ringkontraktion zu prüfen (vgl. Schema 1); die Dekomplexierung gelang jedoch weder mit Säuren noch mit Cyanid-Ionen. So konnte z. B. der Nickelkomplex **1** nach Reaktion mit KCN in entgastem Methanol bei 100°C selbst nach Stunden unverändert zurückgewonnen werden<sup>[2]</sup>; starke Säuren führten entweder zu komplexen Reaktionsgemischen oder ließen das Ausgangsmaterial unverändert. Um so beeindruckender war der Erfolg bei Verwendung von 1,3-Propandithiol, mit dem Battersby et al. erstmals ein Nickel-isobakteriochlorinat dekomplexierten<sup>[3]</sup>: Mehrtägiges Stehenlassen von **1** in (entgaster) konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von 1,3-Propandithiol im Überschuß führte in 60% Ausbeute zum metallfreien (kristallinen) Dithioketal **3**, das durch säurekatalysierte Transketalisierung in **2** umgewandelt werden konnte.



Schema 1. a) 20 mg **1** in 10 mL conc. HCl + 0.1 mL 1,3-Propandithiol in Ampulle, entgast, Raumtemp., 11 d im Dunkeln; Aufarbeitung mit 0.1 N HClO<sub>4</sub>, Chromatographie an Silicagel (1% NaClO<sub>4</sub>), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether (10:1). **3**: rote Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>, Fp = 283°C, Ausb. 60%. - b) 10 mg **3** in 5 mL Diisopropylketon/conc. HCl (1:1) in Ampulle, entgast, Raumtemp., 2 d im Dunkeln; Aufarbeitung wie bei a). **2**: rote Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>/Hexan, Fp = 174°C, Ausb. ca. 30% (nicht optimiert).

Dekomplexierungen mit 1,3-Propandithiol haben wir auch in der Corrinreihe probiert, weil dort die Ni<sup>II</sup>- und Co<sup>III</sup>-Komplexe bisher ohne Ligandzerstörung nicht entmetalliert werden konnten (vgl. Lit. in [2] und Schema 2). Bedingungen, unter denen das Nickel(II)-tetrahydrocorphi-

\* Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. N. J. Lewis [\*], Dr. A. Pfaltz  
 Laboratorium für Organische Chemie  
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
 ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*] Neue Adresse: Smith Kline & French  
 Old Powder Mill, Near Leigh, Tonbridge, Kent (England)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. N. J. L. dankt der Royal Society, London, für ein Postdoktorat-Fellowship im Rahmen des European Science Exchange Programme. Prof. Battersby danken wir für eine persönliche Mitteilung (vgl. [3]).