

- ( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $_2\text{Fe}_6\text{S}_6\text{I}_6$ . Die plättchenförmigen, schwarzen Kristalle sind an der Luft mehrere Tage haltbar.
- [4] Eine ähnliche Struktur wie die  $\text{Fe}_6\text{S}_6$ -Einheit haben die  $\text{Ag}_4\text{M}_2\text{S}_6$ -Gruppen ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) in den Verbindungen  $(\text{R}_3\text{P})_4\text{Ag}_4\text{M}_2\text{S}_6$ : A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934 (zit. Lit.); J. K. Stalick, A. R. Siedle, A. D. Mighell, C. R. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2908.
- [5] Vgl. M. A. Bobrik, K. O. Hodgson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1851.
- [6] G. B. Wong, M. A. Bobrik, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 578.
- [7] S. Pohl, W. Saak, unveröffentlicht.

## Ein Biphenylenylendiporphyrin: Zwei cofacial angeordnete Porphyrine mit Biphenylenbrücke\*\*

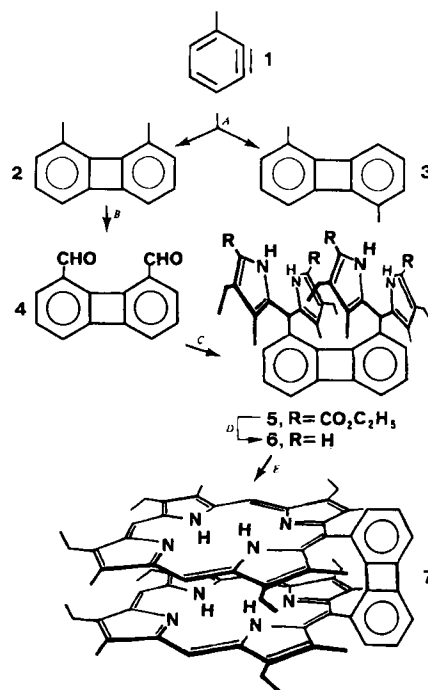
Von Chi K. Chang\* und Ismail Abdalmuhdi

Cofacial verknüpfte Diporphyrine und ihre Metallkomplexe sind zur Einleitung des 4e-Wegs bei der  $\text{O}_2$ -Reduktion an Graphitelektroden<sup>[1]</sup> und als Modelle für die Untersuchung lichtinduzierter Ladungstrennung bei Photosynthesen verwendet worden<sup>[2]</sup>. Bis jetzt wurden die meisten Spezies dieser Art durch Verknüpfung zweier Porphyrinmoleküle über eine Amidbindung (oder Esterbindung) hergestellt<sup>[3]</sup>. Dies ist zwar einfach, doch sind die Ausbeuten der vielstufigen Synthesen klein. Schlimmer noch ist die allmähliche Zersetzung der Amidbindung in Säuren, die in vielen potentiell nützlichen elektrochemischen Systemen zur  $\text{O}_2$ -Reduktion vorhanden sind, z. B. in Brennstoffzellen.

Bei Diporphyrinen, die bei der elektrokatalytischen  $\text{O}_2$ -Reduktion verwendet werden, hat sich der Abstand der Porphyrinebenen als kritisch erwiesen. Bei den besten Diporphyrinen sind die Untereinheiten über eine vieratomige Kette verknüpft<sup>[1]</sup>. Deshalb erschien es erfolgversprechend, die beiden Porphyrinringe mit einem Biphenylenmolekül an dessen Positionen 1 und 8 zu überbrücken. Wir berichten nun über die Synthese des neuartigen Diporphyrins 7 mit Biphenylenbrücke.

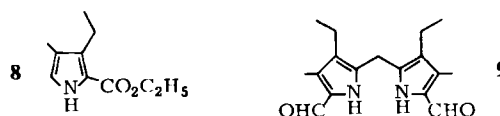
3-Methyldehydrobenzol 1<sup>[4]</sup> wurde in situ zu 1,8- 2 und 1,5-Dimethylbiphenylen 3 umgesetzt; diese Mischung wurde zu den Dialdehyden oxidiert, die sich chromatographisch viel besser als die Dimethylverbindungen trennen lassen. Beim Versuch, 1,8-Biphenyldicarbalddehyd 4 mit Pyrrol und Benzaldehyd zu kondensieren, erhielten wir nur Tetraphenylporphyrin und nicht trennbare Gemische. Der 1,8-Dialdehyd 4 bildete jedoch mit Ethyl-3-ethyl-4-methyl-2-pyrroloxyat 8<sup>[6]</sup> fast quantitativ das Bis(dipyrromethan) 5. Der Tetraester 5 wurde verseift und die Säure 6 decarboxyliert. Anders als andere  $\alpha$ -unsubstituierte Dipyrromethane reagiert 6 mit Dipyrromethanen, die in 5,5'-Stellung Aldehydgruppen enthalten, z. B. (5,5'-Diformyl-4,4'-dimethyl-3,3'-diethyl-2,2'-dipyrrol)methan 9, in 0,4proz. HI/HOAc (MacDonald-Methode), aber nicht zu Porphyrinen. Überraschenderweise entstand jedoch bei der gleichen Umsetzung in 0,4proz.  $\text{HClO}_4/\text{MeOH}$  das gewünschte überbrückte Diporphyrin 7 in nahezu 20% Ausbeute.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7 zeigt für die Methylgruppen zwei scharfe Singulets, denn die vier Methylgruppen, die das Biphenylen flankieren, sind durch die sechsgliedrigen Ringe abgeschirmt und erscheinen deshalb um ca. 0,3 ppm hochfeldverschoben<sup>[7]</sup>. Diese Verschiebung ist viel



Schema 1. A) Siehe [4b]. B) Siehe [5]. C) 4 + 8 · (Molverhältnis 1:4) +  $\text{HCl}$  in  $\text{EtOH}$ , 1 h Rückfluß. D) 5 +  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}^+$ ; 2-Aminoethanol,  $180^\circ\text{C}$ . E) 6 + 9 in 0,4proz.  $\text{HClO}_4/\text{MeOH}$ , 5 h RT, *o*-Chloranil.

kleiner als in anderen *meso*-Phenyletioporphyrinen ( $> 1$  ppm)<sup>[8]</sup>. Wir sehen dies als Bestätigung für die Voraussage an, daß die sechsgliedrigen Ringe von Biphenylen einen vergleichsweise kleinen diamagnetischen Ringstrom aufweisen<sup>[9]</sup>. Die NH-Protonen erscheinen ähnlich wie bei den früher untersuchten cofacialen Diporphyrinen mit geringerem Abstand der Ebenen bei  $\delta \approx -7,6$ <sup>[3]</sup>. Die cofaciale Anordnung der Porphyrinringe in 7 wird auch durch



die Soret-Bande im UV/VIS-Spektrum bei 378 nm nahegelegt (zum Vergleich: 402 nm bei einem *meso*-Phenyletioporphyrin). Solche Blauverschiebungen lassen sich durch Excitonenwechselwirkungen in den Diporphyrinen erklären<sup>[3]</sup>.

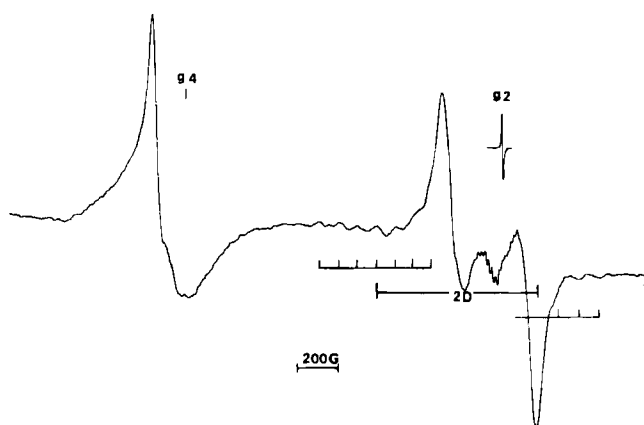


Abb. 1. X-Band-ESR-Spektrum des Dikupfer(II)-Komplexes von 7 in Toluol bei  $-150^\circ\text{C}$ ,  $c \approx 1$  mmol/L. Amplitudenmodulation 10 Gauß;  $\nu = 9,2$  GHz. D ist der halbe Abstand zwischen den Zentren der parallelen Absorptionen.  $g_1 = 2,18$ ,  $g_2 = 2,05$ .

[\*] Prof. Dr. C. K. Chang, I. Abdalmuhdi  
Department of Chemistry, Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. Wir danken M. Shih für die Herstellung der Vorläufer von 1.

Der Abstand der Ringebenen kann aus der Dipolwechselwirkung von zwei  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentren abgeschätzt werden<sup>[10]</sup>. Aus dem ESR-Spektrum (Abb. 1) ergibt sich eine Nullfeldaufspaltung von  $0.043 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend einem  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand von ca.  $4.1 \text{ \AA}$ . Am ungewöhnlichsten ist das unerwartet intensive Signal für den Halbfeldübergang ( $\Delta M_s = \pm 2$ ). Nach der Theorie wird der Halbfeldübergang durch die Stärke der Dipolwechselwirkung bestimmt. Kürzlich berechneten Eaton und Eaton<sup>[11]</sup> die relative Intensität, d.h. (Intensität von  $\Delta M_s = \pm 2$ )/(Gesamtintensität von  $\Delta M_s = \pm 1$ ), zu etwa  $20/r^6$ ; dabei ist  $r$  der Inter-spinabstand in  $\text{\AA}$ . Wenn man annimmt, daß die Porphyrinringe im Dikupferkomplex von 7 nicht wesentlich verzerrt sind, ergibt sich daraus ein  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand von  $< 2 \text{ \AA}$ ; das ist sehr unwahrscheinlich. Dieser Punkt muß durch Röntgen-Strukturanalyse geklärt werden.

Den Dicobaltkomplex von 7 haben wir ebenfalls hergestellt. Nach vorläufigen Versuchen kann ein pyrolytischer Graphit, der mit diesem Komplex beschichtet ist,  $\text{O}_2$  in  $0.5 \text{ M}$  wäßriger Trifluoressigsäure fast ausschließlich über den 4e-Weg reduzieren<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 26. Oktober 1983 [Z 604]

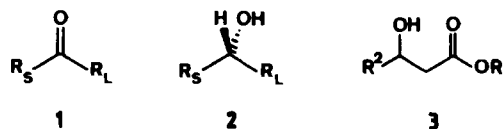
- [1] J. P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6027; H. Y. Liu, M. Weaver, C. B. Wang, C. K. Chang, *J. Electroanal. Chem.* 145 (1983) 439.  
 [2] T. L. Netzel, M. A. Bergkamp, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1952.  
 [3] C. K. Chang, *J. Heterocycl. Chem.* 14 (1977) 1285; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 800.  
 [4] a) C. F. Wilcox, Jr., J. P. Uetrecht, K. G. Grohmann, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2532; b) C. D. Campbell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* 1969, 742; F. M. Logullo, A. H. Seitz, L. Friedman, *Org. Synth.* 48 (1968) 12.  
 [5] C. F. Wilcox, Jr., G. D. Grantham, *Tetrahedron* 31 (1975) 2889.  
 [6] J. L. Abchibald, D. M. Walker, K. B. Shaw, A. Markovac, S. F. MacDonald, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 345.  
 [7] 7:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (12H, t, Et), 1.75 (12H, t, Et), 3.00 (12H, s, Me), 3.25 (12H, s, Me), 3.80 (8H, q, Et), 3.50 und 4.15 (8H, 2q, Et), 6.90 (2H, d, H-4,5(Biph.)), 7.00 (2H, t, H-3,6(Biph.)), 7.25 (2H, d, H-2,7(Biph.)), 8.45 (4H, s, meso-H), 8.95 (2H, s, meso-H), -7.45 (2H, s, NH), -7.80 (2H, s, NH); MS:  $m/z$  1104 ( $M^+$ ), 552 ( $M^{2+}$ ); UV-VIS:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{M}})$  630 nm (2800), 578 (7500), 542 (7700), 508 (13200), 378 (189500).  
 [8] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.*, im Druck.  
 [9] H. P. Figeys, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 495.  
 [10] T. D. Smith, J. R. Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.* 13 (1974) 173; M. Chikira, H. Kon, R. A. Hawley, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 245.  
 [11] S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5002.  
 [12] C. K. Chang, H. Y. Liu, I. Abdalmuhdi, noch unveröffentlicht.

## Präparative mikrobiologische Reduktion von $\beta$ -Oxoestern mit *Thermoanaerobium brockii*

Von Dieter Seebach\*, Max F. Züger, Fabio Giovannini, Bernhard Sonnleitner und Armin Fiechter

Die Nützlichkeit chiraler Edukte für die organische Synthese ist größer, wenn beide Enantiomere zugänglich sind<sup>[1]</sup>. Der am häufigsten verwendete Mikroorganismus für enantioselektive Reduktionen von Carbonylverbindungen ist die Bäckerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*)<sup>[2]</sup>. Wie mit den meisten anderen Mikroorganismen und isolierten

Enzymen wird der Wasserstoff mit Hefe nach der Regel von Prelog<sup>[3]</sup> übertragen (siehe 1  $\rightarrow$  2). Bei der Reduktion von  $\beta$ -Oxoestern<sup>[4]</sup> zu den als Synthesebausteine besonders vielseitig nutzbaren 3-Hydroxycarbonsäureestern 3 wird bevorzugt von der *Re*- oder *Si*-Seite reduziert, je nach Größe der Gruppen  $R^1$  und  $R^2$  am Substrat<sup>[4,5]</sup> (siehe dritte Spalte von Tabelle 1).



$R_S$  = kleinere,  $R_L$  = größere Gruppe

Wir berichten hier über die Verwendung von thermophilen Bakterien<sup>[6]</sup> – die für die Praxis als besonders vorteilhaft erachtet werden<sup>[7]</sup> –, zur Reduktion der  $\beta$ -Oxoester. Diese Reduktion findet teilweise unter Umkehr des mit Hefe beobachteten stereochemischen Verlaufs statt<sup>[8]</sup>. Hierzu wurde in einem strikt anaeroben, kontinuierlich betriebenen Bioreaktor von 3 L Arbeitsvolumen eine Kultur von *Thermoanaerobium brockii* (*Th. brockii*)<sup>[9]</sup> in einem Natriumsulfid-haltigen TYEG-Medium („Trypton, Yeast Extract, Glucose“) gezüchtet<sup>[10]</sup>. Die in der ersten Spalte von Tabelle 1 angegebenen Ester wurden in Mengen von 20–100 mmol jeweils auf einmal zugegeben. Die ersten 10 L der aus dem Bioreaktor entnommenen Lösung wurden filtriert und mit Essigester extrahiert. Die organische Lösung wurde getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. In Ausbeuten von 50–80% ließen sich die Hydroxyester 3 mit den in der vierten Spalte von Tabelle 1 angegebenen Enantiomerenüberschüssen isolieren.

Wie Tabelle 1 zeigt, kann die zur Zeit noch aufwendigere Reduktion mit *Th. brockii* zu wesentlich höheren Enantiomerenüberschüssen führen als die Reduktion mit Hefe. Für beide Mikroorganismen gibt es offensichtlich Substrate, deren enantiotop Seiten schlecht differenziert werden. So wechselt die geringe (*S*)-Selektivität der Hefereduktion von Chloracetessigester zu einer hohen (*R*)-Selektivität mit den Thermophilen. Bemerkenswert ist, daß

Tabelle 1. Vergleich der Reduktion von  $\beta$ -Oxoestern und 2-Formylpropionsäureestern mit Bäckerhefe (bei  $30^\circ\text{C}$ ) und mit den thermophilen Bakterien (bei  $72^\circ\text{C}$ ). Drehwerte in  $\text{CHCl}_3$  ( $c$  ca. 1.5).

Substrat	Reduktionsprodukt	Absol. Konfig./ $[\alpha]_D^{20}/\% \text{ ee}$ [Lit.] mit Hefe	mit <i>Th. brockii</i>
3-Oxobuttersäureethylester		<i>S</i> /+41/97 [4]	<i>S</i> /+35/80
3-Oxovaleriansäureethylester		<i>R</i> /–13/40 [4]	<i>S</i> /+28/84
4-Chlor-3-oxobuttersäuremethylester		<i>S</i> /–8/36 [11]	<i>R</i> /+21/89
3-Oxohexansäureethylester		<i>R</i> /–21/>90 [4]	<i>S</i> /+6/25
4,4,4-Trichlor-3-oxobuttersäureethylester		<i>R</i> /–21/94 [12]	
2-Formylpropionsäureethylester		<i>R</i> /–13/60 [13]	<i>R</i> /–16/72

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, M. F. Züger, F. Giovannini  
 Laboratorium für Organische Chemie  
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
 ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
 Prof. Dr. A. Fiechter, Dr. B. Sonnleitner  
 Institut für Biotechnologie der ETH Zürich