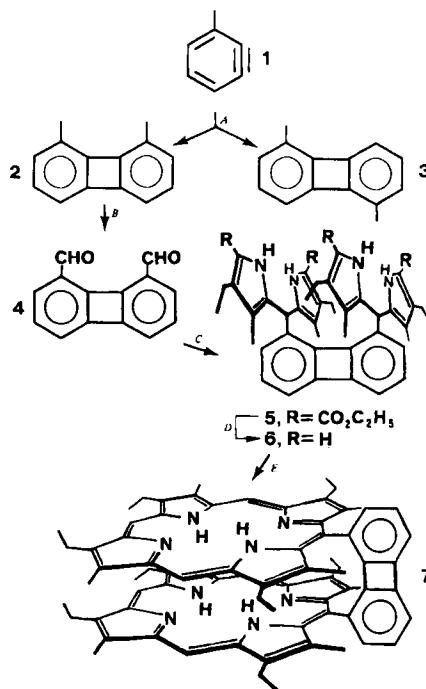


- $(Et_4N)_2Fe_6S_6I_6$ . Die plättchenförmigen, schwarzen Kristalle sind an der Luft mehrere Tage haltbar.
- [4] Eine ähnliche Struktur wie die  $Fe_6S_6$ -Einheit haben die  $Ag_4M_2S_6$ -Gruppen ( $M=Mo$ ,  $W$ ) in den Verbindungen  $(R_3P)_4Ag_4M_2S_6$ : A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934 (zit. Lit.); J. K. Stalick, A. R. Siedle, A. D. Migheli, 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 Biphenylenlendiporphyrin: Zwei cofacial angeordnete Porphyrine mit Biphenylenbrücke\*\*

Von Chi K. Chang\* und Ismail Abdalmuhdi

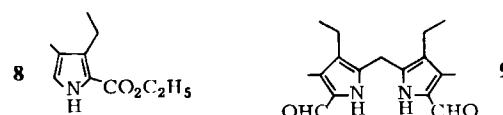
Cofacial verknüpfte Diporphyrine und ihre Metallkomplexe sind zur Einleitung des 4e-Wegs bei der  $O_2$ -Reduktion an Graphitelektroden<sup>[1]</sup> und als Modelle für die Untersuchung lichtinduzierter Ladungstrennung bei Photosynthesen verwendet worden<sup>[2]</sup>. Bis jetzt wurden die meisten Spezies 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  $O_2$ -Reduktion vorhanden sind, z. B. in Brennstoffzellen.

Bei Diporphyrinen, die bei der elektrokatalytischen  $O_2$ -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-Biphenylendicarbaldehyd 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-pyrrolcarboxylat 8<sup>[6]</sup> fast quantitativ das Bis(dipyrrylmethan) 5. Der Tetraester 5 wurde verseift und die Säure 6 decarboxyliert. Anders als andere  $\alpha$ -unsubstituierte Dipyrrylmethane reagiert 6 mit Dipyrrylmethanen, die in 5,5'-Stellung Aldehydgruppen enthalten, z. B. (5,5'-Diformyl-4,4'-dimethyl-3,3'-diethyl-2,2'-dipyrryl)methan 9, in 0.4proz. HI/HOAc (MacDonald-Methode), aber nicht zu Porphyrinen. Überraschenderweise entstand jedoch bei der gleichen Umsetzung in 0.4proz. HClO<sub>4</sub>/MeOH das gewünschte überbrückte Diporphyrin 7 in nahezu 20% Ausbeute.

Das <sup>1</sup>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

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>.

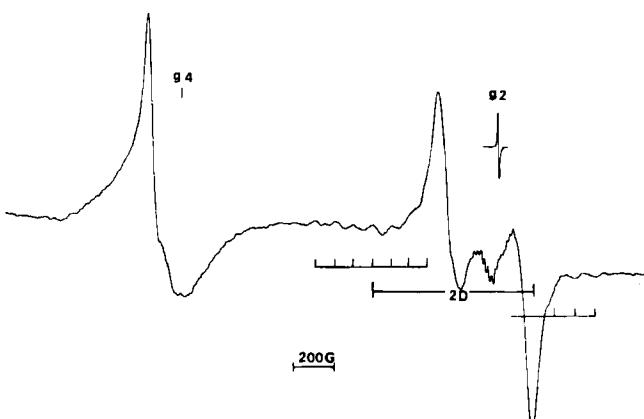


Abb. 1. X-Band-ESR-Spektrum des Dikupfer(II)-Komplexes von 7 in Toluol bei  $-150^\circ\text{C}$ ,  $c \approx 1 \text{ mmol/L}$ . Amplitudenmodulation 10 Gauß;  $v = 9.2 \text{ GHz}$ .  $D$  ist der halbe Abstand zwischen den Zentren der parallelen Absorptionen.  $g_1 = 2.18$ ,  $g_2 = 2.05$ .

[\*] 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 Interspinabstand 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 Röntgenstrukturanalyse 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. Utrecht, 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. Archibald, D. M. Walker, K. B. Shaw, A. Markovac, S. F. MacDonald, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 345.
- [7] 7:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (12 H, t, Et), 1.75 (12 H, t, Et), 3.00 (12 H, s, Me), 3.25 (12 H, s, Me), 3.80 (8 H, q, Et), 3.50 und 4.15 (8 H, 2q, Et), 6.90 (2 H, d, H-4,5(Biphenyl)), 7.00 (2 H, t, H-3,6(Biphenyl)), 7.25 (2 H, d, H-2,7(Biphenyl)), 8.45 (4 H, s, meso-H), 8.95 (2 H, s, meso-H), -7.45 (2 H, s, NH), -7.80 (2 H, s, NH); MS:  $m/z$  1104 ( $M^+$ ), 552 ( $M^{2+}$ ); UV-VIS:  $\lambda_{max}(\text{EM})$  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.

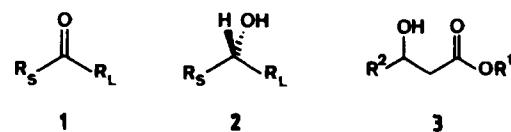
## Präparative mikrobiologische Reduktion von $\beta$ -Oxoestern mit *Thermoanaerobium brockii*

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>[11]</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

\* 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

Enzymen wird der Wasserstoff mit Hefe nach der Regel von *Prelog*<sup>[3]</sup> übertragen (siehe 1 → 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 enantiotope 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-Formylpropionsäureester mit Bäckerhefe (bei  $30^\circ\text{C}$ ) und mit den thermophilen Bakterien (bei  $72^\circ\text{C}$ ). Drehwerte in  $\text{CHCl}_3$  (ca. 1.5).

Substrat	Reduktionsprodukt	Absol. Konfig./[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> /% ee [Lit.] mit Hefe	Absol. Konfig./[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> /% ee mit <i>Th. brockii</i>
3-Oxobutter-säureethylester		<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-oxo-buttersäure-methylester		<i>S</i> /-8/36 [11]	<i>R</i> /+21/89
3-Oxohexan-säureethylester		<i>R</i> /-21/>90 [4]	<i>S</i> /+6/25
4,4,4-Trichlor-3-oxobutter-säureethylester		<i>R</i> /-21/94 [12]	
2-Formylpropion-säureethylester		<i>R</i> /-13/60 [13]	<i>R</i> /-16/72