

Bacterioopsin^[8] (pH=6.5, 20 mM HEPES-Puffer). Dabei entstand das künstliche Pigment V, dessen Absorptionsmaximum bei $\lambda = 530$ nm eine geringe Halbwertsbreite aufweist (1350 cm^{-1}) (Abb. 1). Konkurrenzversuche mit all-trans-Retinal ergaben, daß der Chromophor das Bindungszentrum besetzt. Ähnlich führt die Inkubation des Merocyanins 6 mit Bacterioopsin (1 h) zum Pigment VI, das bei $\lambda = 640$ nm absorbiert (Halbwertsbreite 1100 cm^{-1}). Beide künstliche Pigmente haben in EtOH und CH_2Cl_2 ähnliche Absorptionsmaxima und Halbwertsbreiten wie die entsprechenden Cyanine 1c und 2c bzw. 1d und 2d (Tabelle 1).

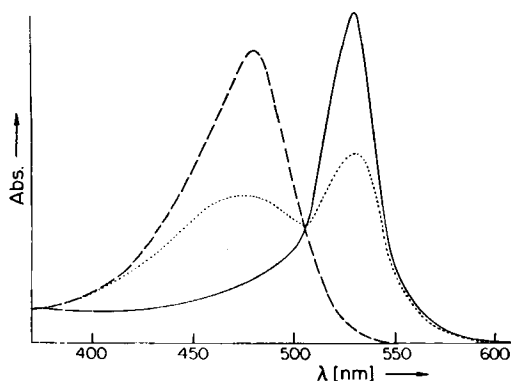


Abb. 1. Inkubation des Merocyanins 5 mit gebleichter Purpurmembran bei 25°C und pH=6.5; Bildung des künstlichen Bacteriorhodopsin-Pigments V. (----) Absorption nach 1 min, (····) nach 12 h, (—) nach 48 h.

Künstliche bR-Pigmente auf der Basis von Dihydroretalen zeigen je nach Länge der Chromophore unterschiedliche Opsin-Verschiebungen. (Die Opsin-Verschiebung ist als Differenz zwischen der Absorption des Pigments und der einer protonierten Schiff-Base des entsprechenden Retinalchromophors in MeOH definiert^[9].) Beispielsweise wurde vermutet, daß die mit 5,6- und 7,8-Dihydroretalen erhaltenen Pigmente sich recht beträchtlich voneinander unterscheiden, weil das umgebende Protein eine unterschiedliche Ladungsverteilung hervorruft^[3d,9]. Die Pigmente V und VI sind bezüglich der Länge des Chromophors mit 7,8- bzw. 5,6-Dihydropigmenten zu vergleichen. Sie zeigen aber keine nennenswerten Opsin-Verschiebungen. Dies weist auf die Unempfindlichkeit symmetrischer Cyanine gegenüber der Ladungsverteilung entlang der Polyenkette hin. Dieser Befund ist mit unseren Beobachtungen konsistent, daß die Absorptionsmaxima in organischen Lösungsmitteln nicht durch Wechselwirkung mit externen negativen Ladungen beeinflusst werden.

Die Rotverschiebung und die geringe Breite der Banden von symmetrischen Cyaninen spiegeln die starke Delokalisierung der positiven Ladung sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand wider; bei diesen Cyaninen ist die Ladung jeweils ähnlich entlang der Polyenkette verteilt^[10]. Unsymmetrisch angeordnete negative Ladungen in der Nachbarschaft der Stickstoffatome stören nicht. Ähnliche Argumente gelten für die Unempfindlichkeit der Absorptionsmaxima gegenüber der Polarität des Lösungsmittels. Die Cyanine verhalten sich also völlig anders als protonierte Retinal-Schiff-Basen, bei denen negative Ladungen einen wesentlichen Einfluß haben^[3e], weil die positive Ladung im Grundzustand anders als im angeregten Zustand verteilt ist.

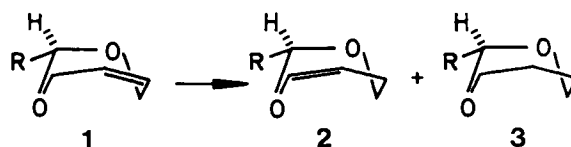
- [1] D. Oesterheld, W. Stoeckenius, *Nature (London) New Biol.* 233 (1971) 149.
- [2] Übersichten: a) W. Stoeckenius, R. Lozier, R. Bogomolni, *Biochim. Biophys. Acta* 505 (1979) 215; b) M. Ottolenghi, *Adv. Photochem.* 12 (1980) 97; c) R. Birge, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 10 (1981) 315.
- [3] a) P. Blatz, J. Mohler, *Biochemistry* 14 (1975) 2304; b) M. Sheves, N. Friedman, A. Albeck, M. Ottolenghi, *ibid.* 24 (1985) 1260; c) M. Muradin-Szweykowska, J. A. Pardo, D. Döbelstein, L. J. P. Van Amsterdam, J. Lugtenburg, *Eur. J. Biochem.* 140 (1984) 173; d) J. L. Spudich, D. A. McCain, K. Nakanishi, M. Okabe, N. Shimizu, H. Rodman, B. Honig, *Biophys. J.*, im Druck; e) T. Baasov, M. Sheves, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7324; f) G. Harbison, J. Herzfeld, R. Griffin, *Biochemistry* 22 (1983) 1.
- [4] a) G. Harbison, J. Herzfeld, S. O. Smith, R. A. Mathies, J. Pardo, J. Lugtenburg, R. G. Griffin, *Biophys. J.* 47 (1985) 92a; b) G. Harbison, S. O. Smith, J. Pardo, J. M. L. Courtin, J. Lugtenburg, J. Herzfeld, R. A. Mathies, R. G. Griffin, *Biochemistry* 24 (1985) 6955; c) T. Schreckenbach, B. Walckhoff, D. Oesterheld, *ibid.* 17 (1978) 5353.
- [5] F. Derguini, C. G. Caldwell, M. G. Motto, V. Balogh-Nair, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 646.
- [6] T. Kakitani, H. Kakitani, B. Honig, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 648.
- [7] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1960, 3812.
- [8] F. Tokunaga, T. Ebrey, *Biochemistry* 17 (1978) 1915.
- [9] K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. Arnaboldi, K. Tsujimoto, B. Honig, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7945.
- [10] M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta* 5 (1966) 251.

Asymmetrische Doppelbindungsisomerisierung von 4,7-Dihydro- zu 4,5-Dihydro-1,3-dioxepinen

Von Herbert Frauenrath* und Thomas Philipps

Allylalkohole und Allylether lassen sich durch Übergangsmetallkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung in Aldehyde bzw. Enolether überführen^[1]. Es wurden auch Isomerisierungen prochiraler Substrate mit chiralen Katalysatoren unter dem Aspekt einer asymmetrischen Synthese untersucht^[2], wobei bisher allerdings nur die Isomerisierung von Allylaminen zu Enaminen erfolgreich verlief^[3].

Wir berichten über bisher nicht untersuchte asymmetrische Doppelbindungsisomerisierungen prochiraler 4,7-Dihydro-1,3-dioxepine 1, die im Gegensatz zu den oben genannten Edukten kein Prochiralitätszentrum an der Doppelbindung, jedoch ein prochirales Acetal-C-Atom in 2-Position des siebengliedrigen Heterocyclus enthalten. Derartige Isomerisierungen von 1 führen zu optisch aktiven 4,5-Dihydro-1,3-dioxepinen 2, die geeignete Vorstufen z. B. zur Synthese von 2,3-substituierten Tetrahydrofuranen oder 3,4-substituierten 4-Butanoliden sind^[4].



Zur asymmetrischen Isomerisierung von 1 verwendeten wir $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{diop})_3$ ^[5] und $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\text{diop}$ ^[6], die wir in situ mit NaBH_4 in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}$ in die eigentlich katalytisch aktiven hydridischen Spezies übergeführt haben (Tabelle 1).

Mit Katalysatorkonzentrationen von 0.5 Mol-% werden bereits bei Raumtemperatur nahezu vollständige Umsätze erzielt, wobei Hydrierung zu den 1,3-Dioxepanen 3 im allgemeinen nur in untergeordnetem Maße eintritt. Die höchsten Enantiomerenüberschüsse (25%) haben wir mit

[*] Dr. H. Frauenrath, T. Philipps
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

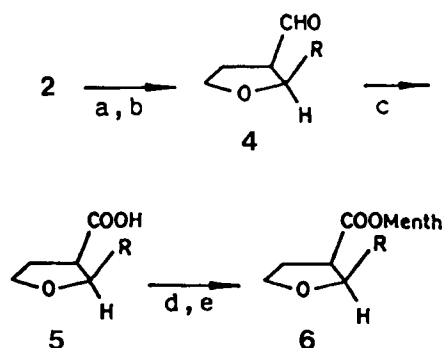
Tabelle 1. Asymmetrische Isomerisierung von 1 [a]. a, R = *n*-C₄H₉; b, R = CH₂-CH₂-Cl; c, R = CH₂-CH₂-CN. diop = *P,P'*-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolandiyl dimethylen)bis(diphenylphosphan); cod = 1,5-Cyclooctadien; THF = Tetrahydrofuran.

Katalysator	1	Umsatz [%] [b]	2	Ausb. [%] [c]	ee [%] [d]	3	Ausb. [%] [c]
Ru ₂ Cl ₄ (diop) ₃	a	97	91	13	4		
	b	95	83	9	5		
	c	93	84	25	5		
[Rh(cod)Cl] ₂ /diop (1:2)	a	100	61	3	32		
[Rh(cod)Cl] ₂ /diop (1:4)	a	95	91	12	2		
	b	99	88	12	7		
	c	92	80	23	6		

[a] 0.5 mmol Katalysator in 40 mL THF/20 mL CH₃OH, dann 0.5 g NaBH₄, 0.1 mol 1, 24 h, Raumtemperatur, N₂. Katalysatordeaktivierung durch Einblasen von Luft. Aufarbeitung durch Destillation. Verwendet wurden Katalysatoren mit (+)- oder (-)-diop. [b] Gaschromatographisch bestimmt. [c] Nach Destillation. [d] Reproduzierbarkeit \pm 2%.

Ru₂Cl₄(diop)₃ als Katalysator für 1c beobachtet^[7]. Die ee-Werte hängen vom Substituenten R ab (Tabelle 1).

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurden die Produkte 2 zunächst in die 2-substituierten *cis*-Tetrahydrofuran-3-carbaldehyde 4 umgelagert^[8] und nachfolgend via 5 in die Menthylester 6^[9] übergeführt (Schema 1), deren Diastereomerenüberschüsse gaschromatographisch ermittelt werden konnten^[10].



Schema 1. a) BF₃·Et₂O, -30°C, in CH₂Cl₂, HC(OCH₃)₃. b) H₂O/H⁺ in THF. c) CrO₃/H₂SO₄ in Aceton/Wasser. d) SOCl₂. e) Menthol/Pyridin in Ether.

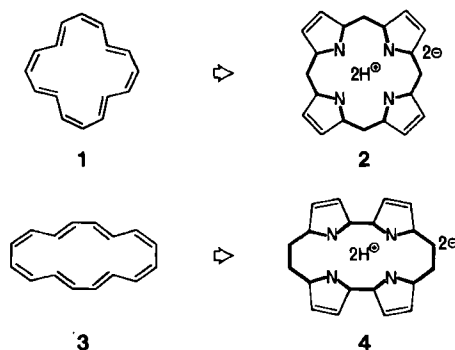
Eingegangen am 11. Oktober, veränderte Fassung am 17. Dezember 1985 [Z 1492]

- [1] S. G. Davies: *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 266.
- [2] H. B. Kagan in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 463.
- [3] H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3949; K. Tani, T. Yamagata, S. Otsuka, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, *ACS Symp. Ser.* 185 (1982) 187; K. Tani, T. Yamagata, T. Tatsuno, Y. Yamagata, T. Tomita, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, S. Otsuka, *Angew. Chem.* 97 (1985) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 217.
- [4] H. Frauenrath, T. Philipps, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1951.
- [5] B. R. James, R. S. McMillan, R. H. Morris, D. K. W. Wang, *Adv. Chem. Ser.* 167 (1978) 122.
- [6] J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1957, 4735; H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6429.
- [7] Die absoluten Konfigurationen von 2 sind bisher nicht bekannt. Der Einfachheit halber wurde willkürlich ein Enantiomer abgebildet.
- [8] H. Frauenrath, J. Runk, H.-D. Scharf, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2728.
- [9] Zur genauen Bestimmung wurden die chiralen Säurechloride jeweils mit (+)- und (-)-Menthol verestert.
- [10] 5 m OV 101 auf Gaschrom 80-100 mesh, 200°C, Trägergasdruck 2.6 bar. Retentionszeiten der Diastereomere: 6a: 50.4 und 52.6 min; 6b: 64.2 und 66.9 min; 6c: 52.4 und 55.0 min.

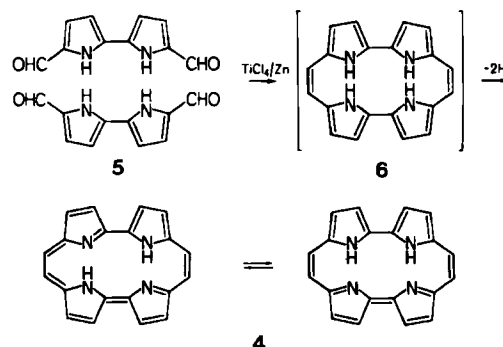
Porphyren – ein neuartiges Porphin-Isomer**

Von Emanuel Vogel*, Matthias Köcher, Hans Schmickler und Johann Lex

Porphin 2, die Stammverbindung der Porphyrine, enthält einen zentralen 16gliedrigen Ring, der in Konfiguration und Konformation (planar) dem Dianion von [16]-85-Annulen 1^[***] entspricht^[1]. 2 und 1²⁺ weisen darüber hinaus eine Verwandtschaft in ihrer π -Elektronenstruktur auf, denn 2 kann außer als Diaza[18]annulen (äußerer Konjugationsweg) auch als Tetraaza[16]annulen-Dianion (innerer Konjugationsweg, in der Formel halbfett gezeichnet) aufgefaßt werden^[2,3]. Das [16]Annulen-Dianion-Modell erscheint besonders geeignet, die spektroskopischen Eigenschaften von Metall-Porphyrin-Komplexen zu erklären^[4].



Diese Betrachtungen und das Studium von 1,6:9,14-Bis-methano[16]annulen (CH₂-überbrücktes 3)^[5] ließen uns der Analogie zwischen dem Dianion des hypothetischen [16]-51-Annulens 3^[***] und dem Porphin-Strukturisomer 4 gewahr werden. 4 hat gegenüber 3²⁺ jedoch geometrisch den Vorzug, daß es annähernd eben ist, da nichtbindende H,H-Wechselwirkungen, die 3²⁺ eine räumliche Konformation aufzwingen, entfallen. Zu unserer Überraschung fanden sich in der Literatur weder Hinweise auf 4 noch auf Derivate desselben, obwohl die Synthese struktureller Varianten von 2 in der Porphyrin-Forschung seit Jahren intensiv verfolgt wird^[6].



Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von „Porphyren“ 4, das unserer Prognose entsprechend eine porphyrinartige aromatische Verbindung ist^[7]. 4 entsteht bei der reduktiven Kupplung von 5,5'-Di-formyl-2,2'-bipyrrol 5^[6c] mit niedrigvalentem Titan^[8] als einziges nichtpolymeres Produkt in 2-3% Ausbeute. Die Reaktion, bei der

* Prof. Dr. E. Vogel, M. Köcher, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

*** Zur Nomenklatur siehe [1].