

[Ta(SCH₂CH₂CH₂S)₃]⁰ unter gleichen Bedingungen ein reduziertes Dimer ergeben. Allerdings liegt das Reduktionspotential des Ta^V-Komplexes mit $E_{1/2} = -1.59$ V (gegen die gesättigte Kalomelektrode, quasi-reversibel, in Dimethylsulfoxid) weit unter dem von **1** (-1.25 V, quasi-reversibel)^[1b], was die Resistenz gegenüber einer Selbstreduktion verständlich macht. Der Nb-Komplex [Nb(SCH₂CH₂S)₃]⁰ (-1.20 V) hat jedoch fast das gleiche Reduktionspotential wie **1**; demnach muß das unterschiedliche Verhalten der beiden Nb^V-Chelate anderen Faktoren, z. B. der Größe des Chelatrings, zugeschrieben werden. 1,2-Ethandithiolat bildet kleinere Ringe und ist daher weniger gut geeignet, eine verbrückende oder halbverbrückende Position in Nb^{IV}-Dimeren einzunehmen und/oder als Cyclodithiaalkan abgespalten zu werden.

Eingegangen am 2. August 1988 [Z 2901]

- [1] a) K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, R. E. Cramer, J. J. Rupp, *Angew. Chem.* 98 (1986) 95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 86; b) K. Tatsumi, I. Matsubara, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, C. Mealli, *Inorg. Chem.* 28 (1989), im Druck.
- [2] K. Tatsumi, Y. Sekiguchi, A. Nakamura, R. E. Cramer, J. J. Rupp, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1358.
- [3] a) Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **2** und **3** lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen. b) **2**: rotes, kristallines Pulver; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur): $\delta = 1.91$ (quint., 8H, SCH₂CH₂CH₂S), 2.30 (quint., 2H, SCH₂CH₂CH₂S), 2.67 (t, 16H, SCH₂CH₂CH₂S), 3.13 (t, 4H, SCH₂CH₂CH₂S); UV/VIS (DMF): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 316$ sh, 391 (16000), 470 (4100) nm; Fern-IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 363$ (w), 345 (w), 331 (m), 311 (m), 292 (m), 283 (m), 263 (w) cm⁻¹. Es ist uns bisher nicht gelungen, eine gezielte Synthese für **2** zu finden. Erhitzt man beispielsweise eine Lösung von **1** in Acetonitril einen Tag unter Rückfluß, kann man zwar die Bildung von **2** erkennen, doch scheidet sich vor allem ein nicht charakterisierbares Pulver ab. c) **3**: dunkelrote Kristalle; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Raumtemperatur): $\delta = 2.29$ (m, 4H, μ -SCH₂CH₂CH₂S), 2.36 (m, 2H, SCH₂CH₂CH₂S), 2.80 (m, 4H, μ -SCH₂CH₂CH₂S), 3.15 (m, 4H, SCH₂CH₂CH₂S), 3.4 (m, 2H, μ -SCH₂CH₂CH₂S), 3.57 (s, 3H, μ -OCH₃), 3.74 (m, 2H, μ -SCH₂CH₂CH₂S), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.87 (s, 3H, OCH₃). Die Signale der Dithiolatprotonen wurden durch Entkopplungsexperimente zugeordnet. UV/VIS (DMF): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 316$ (6600), 379 (11000), 460 (1400) nm; Fern-IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 423$ (m), 364 (m), 354 (m), 336 (w), 317 (m), 297 (w), 287 sh, 263 (w) cm⁻¹.
- [4] Ein Einkristall von **3** wurde unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 18.593(4)$ Å, $b = 14.558(5)$, $c = 15.894(3)$, $\beta = 105.99(2)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.505$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.45$ cm⁻¹. Die Röntgenstrukturdaten wurden an einem Syntax-Pi-Diffraktometer gesammelt ($\theta/2\theta$ -Messung; MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator). Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur. 8831 unabhängige Reflexe ($3 < 2\theta < 50^\circ$), 5343 davon beobachtet mit $F_0 > 3.0\sigma(F_0)$. Strukturlösung erfolgte mit dem MULTAN-80-Programm und Patterson-Methoden, Verfeinerung mit dem SHELX-76-Programm, $R = 0.0448$, $R_w = 0.0475$. Die Phenylringe von Ph₄P⁺ wurden in den letzten Verfeinerungszyklen als starre Gruppen behandelt, während die anderen Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet wurden. Nach Differenz-Fourier-Analyse zeigt die Restelektronendichte ein Maximum von $0.8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ in einem Phenylring. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53344, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) M. G. B. Drew, I. B. Baba, D. A. Rice, D. M. Williams, *Inorg. Chim. Acta* 44 (1980) L217; b) M. G. B. Drew, D. A. Rice, D. M. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2251.
- [6] J. Rijnsborp, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 325.
- [7] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3592.
- [8] W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.* 206 (1981) C33.
- [9] F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3509.
- [10] A. J. Benton, M. G. B. Drew, R. J. Hobson, D. A. Rice, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1304.
- [11] Yu. V. Skripkin, I. L. Eremenko, A. A. Pasynskii, Yu. T. Struchkov, V. E. Shklover, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) 285.
- [12] Solche halbverbrückenden 1,3-Propandithiolate sind für die Komplexe [Ph₄P][Mo₂O₂N₃(SCH₂CH₂CH₂S)₃] und [Ph₄P]₂[Mn₃(SCH₂CH₂CH₂S)₃] bereits bekannt: P. T. Bishop, J. R. Dilworth, J. Hutchinson, J. A. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1052 bzw. J. L. Seela, K. Folting, R.-J. Wang, J. C. Huffman, G. Christou, H.-R. Chang, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4454.

Untersuchung der Tautomerie ¹⁵N-markierter Hydroporphyrine durch dynamische NMR-Spektroskopie**

Von Martin Schlabach, Helmut Rumpel und
Hans-Heinrich Limbach*

Die Frage nach dem Mechanismus der thermisch und lichtinduzierten Tautomerie von Porphyrin, P, (Abb. 1 oben links) und seinen Derivaten ist von aktuellem Interesse^[1-10]. Informationen über die in Abbildung 1 oben links aufgeführten Reaktionspfade wurden einerseits NMR-spektroskopisch durch die Bestimmung von kinetischen HH/HD/DD-Isotopen^[4,5] und Festkörpereffekten^[8], andererseits auf theoretischem Wege gewonnen^[10]. Leider gelang es bisher nicht, die Reaktionsbarrieren durch Variation der chemischen Struktur – ein Verfahren, das im allgemeinen interessante Einblicke in die Mechanismen chemischer Reaktionen ermöglicht, – in signifikanter Weise zu erniedrigen oder zu erhöhen^[2,5,7]. Wir zeigen hier, daß dieses Ziel durch spezifische Reduktion der Porphyrin-Pyrrolringe erreicht werden kann. Dabei gelangt man zu den biologisch wichtigen Hydroporphyrinen Chlorin, C, (Abb. 1 oben rechts), Bakteriochlorin, Bc, (Abb. 1 unten links) und Isobakteriochlorin, iBc, (Abb. 1 unten rechts)^[11-22]. Obwohl es seit einiger Zeit Hinweise auf eine Tautomerie^[1a] und Phototautomerie^[21] von Chlorinen und eine Phototautomerie von Isobakteriochlorinen^[22] gibt, konnten die dort ablaufenden Protonenübertragungsprozesse bisher nicht näher charakterisiert werden. Das hier beobachtete unterschiedliche Reaktionsverhalten der Hydroporphyrine läßt sich mit dem Gewinn oder Verlust von aromatischer Resonanzenergie während der in Abbildung 1 aufgeführten Reaktionsschritte erklären. Speziell berichten wir hier über Linienformanalysen der ¹H-NMR-Spektren der mit dem ¹⁵N-Isotop markierten, in organischen Lösungsmitteln gelösten Hydroporphyrine TPC^[23], TPBC^[24] und TPiBC^[25].

Die ¹H-NMR-Spektren von TPC in C₂D₂Cl₄ enthalten für die beiden inneren Protonen H_a und H_b nur ein einziges Signal bei $\delta \approx -1.5$. Dieser δ -Wert zeigt an, daß TPC den für Porphyrine charakteristischen aromatischen Ringstrom erfährt^[28]. Wie in Abbildung 2 gezeigt ist, ist das Signal bei Raumtemperatur durch die Kopplung mit ¹⁵N zu einem Dublett aufgespalten. Diese Ergebnisse sind nur mit einem Vorliegen der beiden entarteten Tautomere AC und CA in Einklang, die sich bei Raumtemperatur langsam bezüglich der NMR-Zeitskala ineinander umwandeln. Im Fall einer schnellen Umwandlung sollte das Signal wie bei anderen symmetrischen ¹⁵NH...¹⁵N \rightleftharpoons ¹⁵N...H ¹⁵N-Protonentransfersystemen eine Triplettstruktur aufweisen^[4,29]. Tatsächlich wird ein Dublett \rightarrow Triplett-Übergang bei höheren Temperaturen beobachtet (Abb. 2 oben)^[30]. Aus Liniensimulationen ergab sich für die Geschwindigkeitskonstanten Gleichung (a)^[31].

$$k_{AC \rightarrow CA} \approx 10^{11.8} \exp(-61.3 \text{ kJ mol}^{-1}/(RT)) \quad (\text{a})$$

Dieses Ergebnis bedeutet, daß sich die Aktivierungsenergie der Tautomerisierung bei der Hydrierung eines

[*] Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. M. Schlabach
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Dr. H. Rumpel
Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Fritz für die Überlassung von Meßzeit am Bruker-AM-400-NMR-Spektrometer der Ciba-Geigy AG, Basel, Schweiz.

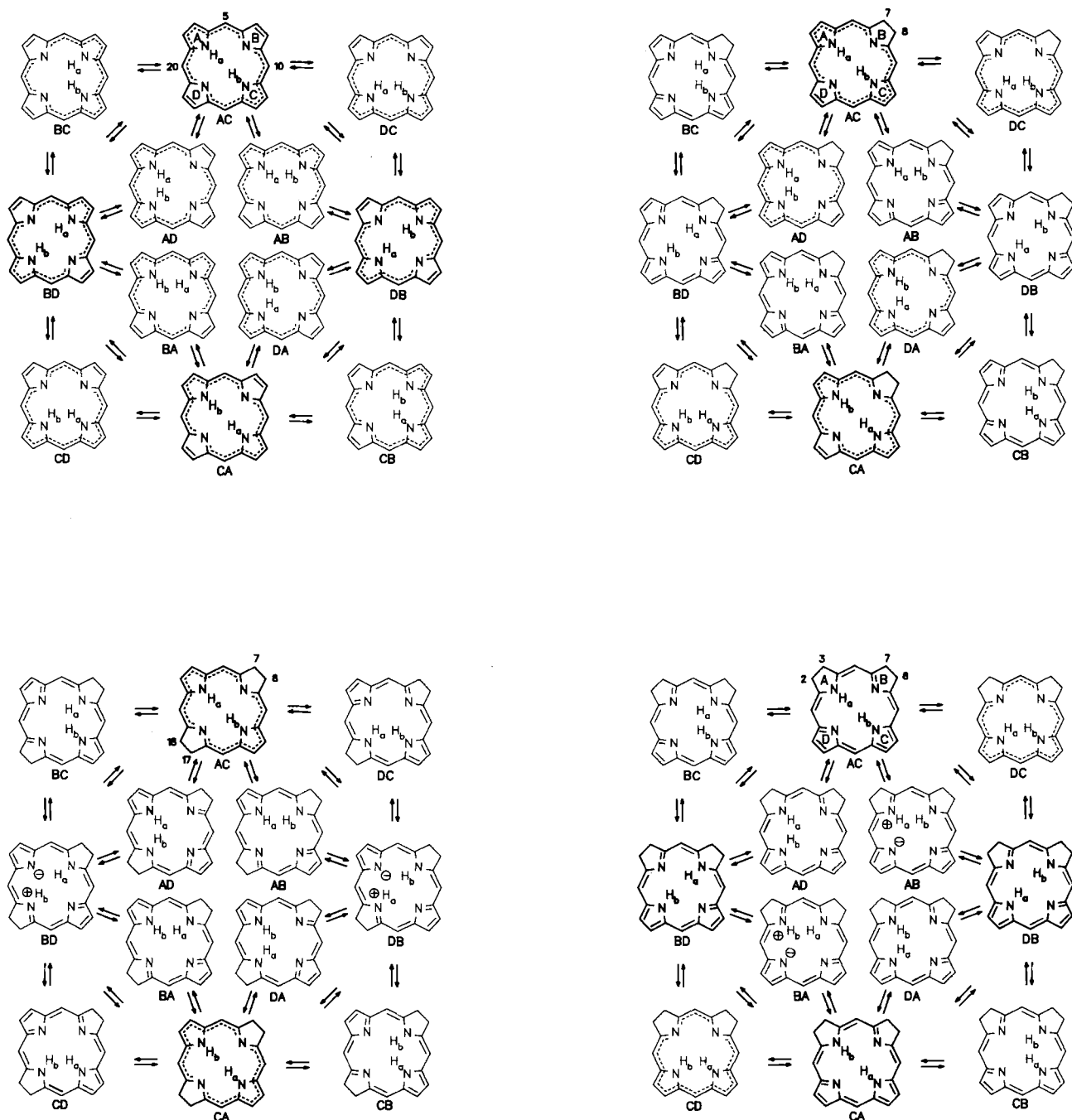


Abb. 1. Protonenübertragungswege in den Stammverbindungen Porphyrin (früher Porphin [27]) (oben links), Chlorin (oben rechts), Bakteriochlorin (unten links), Isobakteriochlorin (unten rechts). Die Pyrrolringe sind im Uhrzeigersinn mit den großen Buchstaben A bis D gekennzeichnet. Die Stickstoffatome in diesen Ringen haben die Bezeichnung N-21, N-22, N-23 bzw. N-24. Die verschiedenen tautomeren Formen sind hier ähnlich wie in [18] vorgeschlagen durch die Buchstabenkombinationen XY mit X, Y = A-D charakterisiert. X gibt den Pyrrolring an, an dem das innere Proton H_a lokalisiert ist, Y den, an dem H_b gebunden ist. Alle Tautomere XY und YX sind entartet, es sei denn, H_a oder H_b ist durch Deuterium ersetzt. Tautomere Strukturen, die spektroskopisch zugeordnet wurden, sind fett gezeichnet. Die gestrichelten Linien geben wie üblich [3, 7] die Delocalisierungswege der aromatischen 18π -Elektronen wieder. In den beiden unteren Abbildungen ist für die Tautomere BD und DB bzw. AB und BA jeweils nur eine zwitterionische Grenzstruktur gezeigt.

Porphyrin-Pyrrolringes um rund 20 kJ mol^{-1} erhöht, ein Effekt, der mit dem Verlust von aromatischer Resonanzenergie im Verlauf der Reaktion $AC \rightarrow CA$ erklärt werden kann.

Das durch die ^{15}N -Kopplung ebenfalls zu einem Dublett aufgesplante Signal der inneren Protonen von TPBc in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ erscheint bei $\delta \approx -1.25$, was auch für diese Verbindung einen porphyrinanalogen Ringstrom belegt. Dieser Befund bestätigt das Modell der in Abbildung 1 durch gestrichelte Linien gekennzeichneten Wege der aromatischen elektronischen Delocalisierung^[3, 7]. Im Gegen-

satz zu TPC zeigt bei TPBc das ^1H - ^{15}N -Dublett jedoch selbst bei 140°C keine Anzeichen der Umwandlung in ein Triplett. Dies bedeutet, daß der Prozeß $AC \rightarrow CA$ in TPBc sehr viel langsamer abläuft als in TPC. Dieser Befund ist verständlich, da im Verlauf der Umwandlung $AC \rightarrow CA$ (Abb. 1 unten links) nicht nur aromatische Resonanzenergie verloren geht, sondern zusätzlich Energie zur Ladungsseparation bei der Bildung der Zwischenstufen BD und DB, die formal zwitterionischen Charakter haben, benötigt wird.

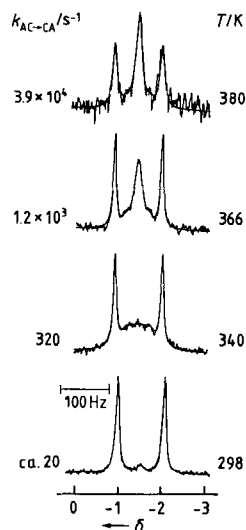


Abb. 2. Überlagerte experimentelle und simulierte 90.02 MHz- ^1H -NMR-Spektren von zu 95% mit dem ^{15}N -Isotop angereichertem TPC [23], gelöst in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, als Funktion der Temperatur T . 4 μs $\pi/2$ -Pulse, 2 kHz spektrale Weite, 2.1 s Wiederholzeit, 2000 Akkumulationen im Mittel.

Die größte Überraschung bereiteten jedoch die temperaturabhängigen Signale der inneren Protonen von TPiBc (Abb. 3). Bei -100°C werden zwei austauschverbreiterte

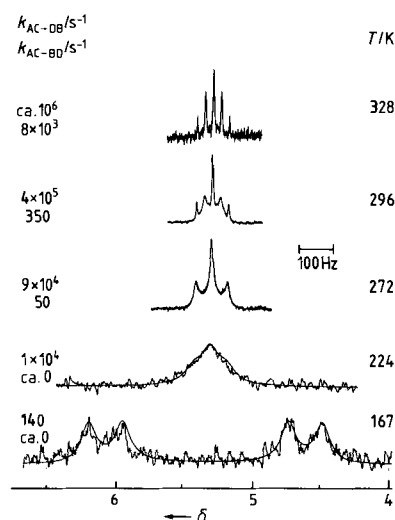


Abb. 3. Überlagerte experimentelle und simulierte 400.12 MHz- ^1H -NMR-Spektren von zu 95% mit dem ^{15}N -Isotop angereichertem TPiBc [25], gelöst in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, als Funktion der Temperatur T . 3 μs $\pi/2$ -Pulse, 7 kHz spektrale Weite, 2.1 s Wiederholzeit, 8000 Akkumulationen im Mittel.

^1H - ^{15}N -Dubletts^[32] gleicher Intensität bei $\delta = 4.6$ und 6.1 beobachtet. Diese Tieffeldverschiebung der Signale der inneren Protonen bedeutet, daß der Porphyrin-Ringstrom in TPiBc weitgehend unterdrückt ist^[28]. Die Beobachtung, daß H_a und H_b chemisch nicht äquivalent sind^[33], läßt sich nur mit dem Vorliegen der entarteten nichtaromatischen *trans*-Formen AC, DB, CA und BD (Abb. 1 unten rechts) erklären. Bei Temperaturerhöhung wird eine Koaleszenz der H_a - und H_b -Dubletts zu einem einzigen austauschverbreiterten Triplet beobachtet (Abb. 3 Mitte). Diese Signalveränderungen werden bei Ablaufen der Prozesse AC \rightarrow DB und CA \rightarrow BD erwartet; die Prozesse AC \rightarrow BD und CA \rightarrow DB würden dagegen nicht zur Mittelung der chemischen Verschiebungen von H_a und H_b , sondern zu zwei ^1H - ^{15}N -Tripletts bei $\delta = 4.6$ und 6.1 führen. Erstaunlicherweise sind diese zweiten Prozesse jedoch nicht vollständig unterdrückt, sondern bewirken bei noch höheren

Temperaturen einen Triplet \rightarrow Quintett-Übergang des ^1H - ^{15}N -Signals (Abb. 3 oben). Durch Linienformanalyse wurden für die Geschwindigkeitskonstanten die Gleichungen (b) und (c) ermittelt^[34].

$$k_{\text{AC} \rightarrow \text{DB}} \cong 10^{10.3} \exp(-27 \text{ kJ mol}^{-1}/(RT)) \quad (\text{b})$$

$$k_{\text{AC} \rightarrow \text{BD}} \cong 10^{11.1} \exp(-49.2 \text{ kJ mol}^{-1}/(RT)) \quad (\text{c})$$

Damit ist in TPiBc die Aktivierungsenergie der Umwandlung AC \rightarrow DB ca. 10 kJ mol^{-1} kleiner als in der Porphyrinvergleichsverbindung TPP^[23], die der Umwandlung AC \rightarrow BD aber ca. 10 kJ mol^{-1} größer. Aus den ^1H -NMR-Spektren von deuteriertem und teildeuteriertem TPiBc läßt sich ersehen, daß beide Prozesse durch kinetische HH/HD/DD-Isotopeneffekte gekennzeichnet sind. Weiterhin zeigen erste Untersuchungen mit der CP/MAS- ^{15}N -NMR-Technik^[8a-f], daß der Prozeß AC \rightarrow DB auch im festen Zustand auftritt. Damit ist TPiBc das erste System mit einer intramolekularen Protonenübertragung, die durch zwei symmetrische Doppelminimumpotentiale unterschiedlicher Barrierenhöhe gekennzeichnet ist.

Der Befund, daß der Prozeß AC \rightarrow DB in TPiBc sehr viel schneller abläuft als der Prozeß AC \rightarrow BD, könnte vielleicht durch das Vorliegen schwacher Wasserstoffbrücken zwischen den Ringen A und D sowie C und B erklärt werden, obwohl es darauf bei dieser Verbindungsklasse zur Zeit keinerlei Hinweise gibt^[12, 15, 16]. Eine plausible Erklärung der experimentellen Ergebnisse liefert die Annahme eines stufenweisen anstelle eines konzertierten Reaktionsmechanismus, denn nach Abbildung 1 unten rechts ist zu erwarten, daß der Prozeß AC \rightarrow DB in TPiBc durch einen erheblichen Gewinn an aromatischer Delokalisierungsenergie in den beiden Übergangszuständen, die die aromatischen *cis*-Zwischenstufen DC und CD von den *trans*-Tautomeren AC bzw. CA trennen, begünstigt wird. Eine derartige Stabilisierung wird für den Reaktionsweg AC \rightarrow BD sowie für die konzertierten Reaktionsschritte nicht erwartet. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen sind jedoch notwendig, um die in dieser Arbeit gewonnenen ersten experimentellen Hinweise auf eine stufenweise Tautomerisierung von Porphyrinen zu bestätigen.

Eingegangen am 2. August 1988 [Z 2898]

CAS-Registry-Nummer:

TPP: 71771-09-0

- [1] a) C. B. Storm, Y. Teklu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1745; b) *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **206** (1973) 631; c) R. J. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1483; d) *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 1483; e) H. J. C. Yeh, M. Sato, I. Morishima, *J. Magn. Reson.* **26** (1977) 365; f) D. Gust, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3637; g) C. S. Irving, A. Lapidot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 184; h) H. H. Limbach, J. Hennig, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **75** (1979) 752; i) J. Hennig, H. H. Limbach, *J. Magn. Reson.* **49** (1982) 322.
- [2] S. S. Eaton, G. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1601.
- [3] P. S. Clezy, C. J. R. Fookes, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **31** (1978) 639.
- [4] H.-H. Limbach, J. Hennig, D. Gerritzen, H. Rumpel, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **74** (1982) 822.
- [5] M. Schlabach, B. Wehrle, H.-H. Limbach, E. Bunnenberg, A. Knierzinger, A. Y. L. Shu, B. R. Tolf, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3856.
- [6] a) P. Stilbs, M. E. Moseley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **76** (1980) 729; b) P. Stilbs, *J. Magn. Reson.* **58** (1984) 152; c) J. Hennig, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 869.
- [7] a) M. J. Crosswell, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3608; b) M. J. Crosswell, L. D. Field, M. M. Harding, S. Sternhell, *ibid.* **109** (1987) 2335.
- [8] a) H.-H. Limbach, J. Hennig, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4059; b) H.-H. Limbach, B. Wehrle, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *ibid.* **109** (1987) 929; c) *Angew. Chem.* **99** (1987) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 247; d) B. Wehrle, H.-H. Limbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *ibid.* **99** (1987) 914 bzw. **26** (1987) 934; e) B. Wehrle, H. Zimmermann, H.-H. Limbach,

- Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 941; f) H.-H. Limbach, B. Wehrle, M. Schlabach, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Magn. Reson.* 77 (1988) 84; g) L. Frydman, A. C. Olivieri, L. E. Diaz, B. Frydman, F. G. Morin, C. L. Mayne, D. M. Grant, A. D. Adler, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 336; h) L. Frydman, A. C. Olivieri, L. E. Diaz, A. Valasinas, B. Frydman, *ibid.* 110 (1988) 5651.
- [9] a) S. Völker, J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* 32 (1976) 1703; b) S. Voelker, R. McFarlane, *IBM Res. Dev.* 23 (1979) 547.
- [10] a) J. Almlöf, *Int. J. Quantum Chem.* 8 (1974) 915; b) H.-H. Limbach, J. Hennig, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3120; c) H.-H. Limbach, J. Hennig, J. Stulz, *ibid.* 78 (1983) 5432; d) H.-H. Limbach, *ibid.* 80 (1984) 5343; e) V. A. Kusmitsky, K. N. Solov'yov, *J. Mol. Struct.* 65 (1980) 219; f) A. Sarai, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5554; g) *ibid.* 80 (1984) 5431; h) G. I. Bersuker, V. Z. Polinger, *Chem. Phys.* 86 (1984) 57; i) K. M. Merz, C. H. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 90; j) Z. Smedarchina, W. Siebrand, T. A. Wildman, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 395; k) D. C. Rawlings, E. R. Davidson, M. Gouterman, *Theor. Chim. Acta* 61 (1982) 227.
- [11] H. W. Whitlock, R. Hanover, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7485.
- [12] C. K. Chang, *Biochemistry* 19 (1980) 1971.
- [13] H. Scheer, J. J. Katz in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 440 ff.
- [14] a) Y. Harel, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6228; b) A. M. Stolzenberg, M. T. Stershic, *Magn. Reson. Chem.* 25 (1987) 256; c) Y. Harel, J. Manassen, *Org. Magn. Reson.* 16 (1981) 290; d) A. M. Stolzenberg, L. O. Spreer, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 364; e) R. Thomas, *Dissertation*, Braunschweig 1967; f) W. Hoppe, G. Will, J. Gassmann, H. Weichselgartner, *Z. Kristallogr.* 128 (1969) 18.
- [15] W. B. T. Cruise, P. J. Harrison, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2376.
- [16] K. M. Barkigia, J. Fajer, C. K. Chang, G. J. B. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 315.
- [17] K. M. Barkigia, J. Fajer, L. D. Spaulding, G. J. B. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 176.
- [18] F. A. Burkhalter, E. C. Meister, U. Wild, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3228.
- [19] a) K. M. Smith, D. A. Goff, R. J. Abraham, J. E. Plant, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 505; b) R. J. Abraham, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5737.
- [20] J. D. Keegan, A. M. Stolzenberg, Y. C. Lu, R. E. Linder, G. Barth, A. Moscovitz, E. Bunnenberg, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4305.
- [21] S. Voelker, R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4478.
- [22] L. W. Johnson, M. D. Murphy, C. Pope, M. Foresti, J. R. Lombardi, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 4335.
- [23] TPC (= 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]chlorin = 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]-7,8-dihydroporphyrin) wurde in ähnlicher Weise wie in [11] für das nicht isotoopenmarkierte Material beschrieben aus TPP für das 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]porphyrin) hergestellt; TPP wurde nach [26], [¹⁵N]Pyrrol nach [8d] synthetisiert. Es sei bemerkt, daß der in den IUPAC-Empfehlungen [27] für TPC vorgeschlagene Name 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]-2,3-dihydroporphyrin nicht mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt. Die ¹⁵N-Markierung aller hier untersuchten Substanzen war wegen der unerwünschten ¹⁴N-Kern-Quadrupolrelaxationseffekte notwendig.
- [24] TPBc (= 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]bakteriochlorin) wurde in ähnlicher Weise wie in [11] für das nicht isotoopenmarkierte Material beschrieben aus TPP hergestellt.
- [25] TPiBc (= 5,10,15,20-Tetraphenyl[¹⁵N₄]isobakteriochlorin) wurde in ähnlicher Weise wie in [11] für das nicht isotoopenmarkierte Material beschrieben aus TPP hergestellt.
- [26] F. R. Longo, E. J. Thorne, A. D. Adler, S. Dym, *J. Heterocycl. Chem.* 12 (1975) 1305.
- [27] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 779.
- [28] R. J. Abraham, C. J. Medforth, K. M. Smith, D. A. Goff, D. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4786.
- [29] G. Otting, H. Rumpel, L. Meschede, G. Scherer, H.-H. Limbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 1122.
- [30] Intermolekularer Protonenaustausch würde zu einem Zusammenbruch des ¹H-¹⁵N-Kopplungsmusters führen [29].
- [31] Die Aktivierungsparameter wurden auf der Basis von 16 Spektren von TPC, gelöst in C₂D₂Cl₄ und in [D₈]Toluol, im Temperaturbereich zwischen 298 und 406 K erhalten; kinetische Lösungsmittelleffekte wurden nicht beobachtet.
- [32] In N-monodeutertem TPiBc sind diese Signale bei -100°C aufgrund eines kinetischen HH/HD-Isotopeneffektes scharf. Dies bedeutet, daß die Signalverbreiterungen im untersten Spektrum von Abbildung 3 durch schnellen Protonenaustausch bedingt sind und nicht durch verlangsamte Rotationsdiffusion [6].
- [33] Wir ordnen das Signal bei δ = 4.6 versuchsweise H-21 und das bei δ = 6.1 H-23 zu. Zur Erklärung der Atomnummerierung siehe Legende zu Abbildung 1.
- [34] *k*_{AC→DB} wurde aus sieben Spektren zwischen 170 und 280 K, *k*_{AC→BD} aus vier Spektren zwischen 270 und 320 K ermittelt. Es sei bemerkt, daß die Linienform der hier nicht aufgeführten Signale der äußeren Protonen nur den Prozeß AC→DB, nicht jedoch den Prozeß AC→BD widerspiegeln kann.

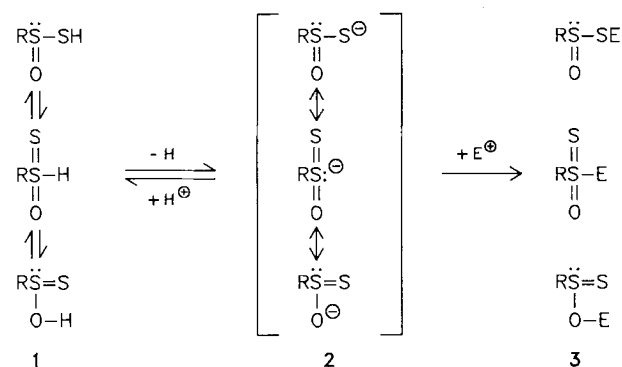
Thiosulfinsäuren, eine neue Klasse chiraler Organoschwefelverbindungen**

Von Marian Mikołajczyk*, Piotr Łyżwa, Józef Drabowicz, Michał Wieczorek und Grzegorz Bujacz

Professor Friedrich Cramer zum 65. Geburtstag gewidmet

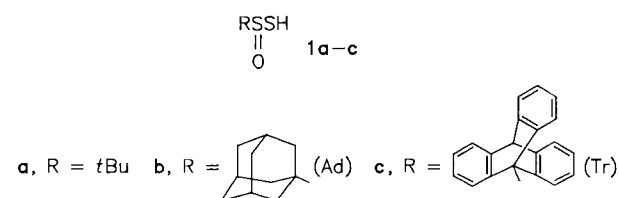
Sulfinsäuren RSO₂H^[1b,2] sind wegen ihres schnellen Wasserstoffaustausches effektiv achiral, da ihre Anionen symmetrisch und damit achiral sind. Formaler Ersatz eines der beiden Sauerstoffatome durch Schwefel führt zu Thiosulfinsäuren RSOSH **1**, bei denen nicht nur die Säure, sondern auch das Anion chiral ist. Unseres Wissens wurde diese Verbindungsklasse bisher nicht beschrieben. Lediglich die formal von der Thiosulfinsäure abgeleiteten Thiosulfinate RS(O)SR^[3] sind bekannt und wurden auch in optisch aktiver Form erhalten^[4].

Für das chirale Thiosulfinsäure-Anion **2** kann man drei mesomere Grenzstrukturen formulieren (Schema 1). Die Protonierung könnte daher zu drei tautomeren Formen der Säure **1** und die Reaktion mit einem Elektrophil E⁺ zu drei isomeren Produkten **3** führen.



Schema 1.

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung einiger relativ stabiler Salze der mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am zentralen Schwefelatome versehenen Thiosulfinsäuren **1a-c**^[5].



Reaktion der Sulfinsäurechloride **4a-c** mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Trialkylaminen bei -70°C in Ether oder Dichlormethan gab in 75-87% Ausbeute die Ammoniumsalze von **2**. Zur besseren Charakterisierung wurden diese zuerst in die Natrium-, dann in die S-Benzylthiuroniumsalze überführt. Die Salze zeigen die für Thiosulfinate erwarteten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1). Der endgültige Strukturbeweis gelang durch Röntgen-

[*] Prof. Dr. M. Mikołajczyk, P. Łyżwa, Dr. J. Drabowicz
Centre of Molecular and Macromolecular Studies
Polish Academy of Sciences
Boczna 5, PL-90-362 Łódź (Polen)
Dr. M. Wieczorek, G. Bujacz
Institute of General Chemistry, Technical University
Żwirki 36, PL-90-524 Łódź (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften und vom Erziehungsministerium (CPBP 01.13 und RP.II.10) gefördert.