

übergangsmetallkomplexe sind bisher nur mit Metallen der 6. (M=Cr, W)^[11], 7. (M=Mn)^[12a] und 8. (M=Ru)^[12b] Nebengruppe beschrieben worden. All diese Metallkomplexe sind jedoch auf anderen Wegen synthetisiert worden. Die Existenz eines 1,1-Dilithioallenderivates ist bislang nicht sicher nachgewiesen; so ergibt z. B. die Dilithiierung von Allen ein Dilithiumderivat und nach Derivatisierung mit Chlortrimethylsilan 1,3-Bis(trimethylsilyl)propin^[13]. Dilithiiertes 3-Methylbutin liefert mit Chlortrimethylsilan 3-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)butin^[14]. Wir testen zur Zeit die synthetischen Möglichkeiten, die sich mit den neuen Verbindungen 2 und 4 ergeben.

Arbeitsvorschriften

2: Zu einer Lösung von 0.17 g (0.9 mmol) 3,3-Diphenylcyclopropen in 10 mL THF werden bei -45°C 11 mL (1.8 mmol) einer 0.16 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan getropft. Die orangefarbene Lösung läßt man auf 0°C kommen, rührt bei dieser Temperatur 1 h und gibt dann nacheinander 0.2 mL (0.27 g, 3.5 mmol) Trimethylphosphan und eine Lösung von 0.22 g (0.9 mmol) Titanocendichlorid in 10 mL THF zu. Die violette Reaktionslösung wird 6 h bei 13°C gerührt, das Lösungsmittelgemisch bei 10⁻³ Torr abgezogen, der Rückstand in 25 mL Toluol aufgenommen, von LiCl abfiltriert und das Filtrat erneut bei 10⁻³ Torr zur Trockne eingedunstet. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen bei 10⁻³ Torr erhält man 0.28 g (71%) 2 als dunkelviolett Pulver (Zers. ab ca. 70°C).

6: Analog zur vorangehenden Vorschrift erhält man aus 96 mg (0.5 mmol) 3,3-Diphenylcyclopropen in 10 mL THF und 7 mL (1.1 mol) einer 0.16 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan bei 0°C in 1 h eine orange-gelbe Lösung, zu der 120 mg (1.1 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 mL THF gegeben werden. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur und entfernt dann die Lösungsmittel bei 10⁻³ Torr. Zurück bleiben 269 mg (80%) gelbes Öl der Zusammensetzung (GC): 13% 5 und 80% 6, Rest (7%) sechs unbekannte Verbindungen.

Eingegangen am 28. Mai 1990 [Z 3984]

CAS-Registry-Nummern:

2, 128685-26-7; 5, 128685-25-6; 6, 116507-70-1; 3,3-Diphenylcyclopropen, 22825-21-4.

- [1] Übersichtsartikel: a) W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal-Ligands Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988; b) A. Agüero, A. Osborn, *New J. Chem.* 12 (1988) 111; c) D. Lenoir, *Synthesis* 1989, 883; d) G. Erker, *Angew. Chem.* 101 (1989) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 397.
- [2] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* 101 (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 610.
- [3] Unter diesen Bedingungen entsteht in Abwesenheit von 3,3-Diphenylcyclopropen aus [Cp₂TiCl₂], PMe₃ und 2 mol *n*-Butyllithium Bis(trimethylphosphan)titanocen: P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Ruffinaka, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1035.
- [4] N. I. Yakushkina, G. R. Zhurina, L. S. Surmina, Y. K. Grishin, D. V. Bazhenov, V. V. Plemenkov, I. G. Bolenov, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 1604; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* 52 (1982) 1417.
- [5] a) B. Ceskis, A. M. Moiseenkov, T. Y. Rudashevskaya, O. N. Nesmeyanova, A. V. Semenovskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 1982, 1084; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* 1982, 965; b) M. A. Kirms, H. Primke, M. Stuhlmeier, A. de Meijere, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 105 (1986) 462.
- [6] R. Walsh, S. Untiedt, M. Stuhlmeier, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 122 (1989) 637.
- [7] a) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2848; b) P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, G. W. Spitznagel, R. Janoschek, G. Winkelhofer, *Organometallics* 5 (1986) 79.
- [8] Ab-initio-Berechnungen der Umlagerung 3 zu 4 haben eine Aktivierungsbarriere von ca. 7 kcal mol⁻¹ ergeben: N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, P. Binger, unveröffentlicht.
- [9] A. Padwa, K. E. Krumpke, L. W. Terry, M. W. Wannamaker, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1635.
- [10] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morill: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3. Aufl., Wiley, New York 1974, S. 88.
- [11] a) E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* 88 (1976) 683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 623; b) H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 695.
- [12] a) H. Berke, *Angew. Chem.* 88 (1976) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 624; b) J. P. Selegue, *Organometallics* 1 (1982) 217.
- [13] F. Jaffe, *J. Organomet. Chem.* 23 (1970) 53.
- [14] W. Priester, R. West, T. Ling Chwang, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8413.

Zur Struktur vicinaler Pentaketone – Röntgenstrukturuntersuchungen und Berechnungen**

Von Rolf Gleiter*, Edwin Litterst, Thomas Oeser und Hermann Irgartinger*

Professor Tetsuo Nozoe zum 88. Geburtstag gewidmet

Die vor wenigen Jahren synthetisierten vicinalen Pentaketone^[1] eignen sich ideal, um die elektronischen Eigenschaften und die sterischen Ansprüche einer Ketogruppe zu untersuchen. Jede CO-Einheit hat ein starkes lokales Dipolmoment und steuert zwei freie Elektronenpaare sowie ein π - und ein π^* -Orbital bei. Bislang sind nur sehr wenige Daten zu offenkettigen vicinalen Di-^[2], Tri-^[3,4] und Tetraketonen^[3,4] verfügbar. Empirische Rechnungen (MM2^[5]) können zwar die Diederwinkel von vicinalen Di-^[6] und Triketonen sehr gut wiedergeben, sie versagen jedoch bei der Vorhersage derer von Tetra- und Pentaketonen. Zudem liefern ältere semiempirische Methoden^[7] und aktuellere Verfahren^[8] sowie ab-initio-Rechnungen mit minimalem Basisatz (STO-3G)^[9] unbefriedigend mit dem Experiment übereinstimmende Diederwinkel der vicinalen CO-Gruppen in Polyketonen^[8]. In dieser Zuschrift berichten wir über die Strukturparameter der vicinalen Pentaketone und stellen ein einfaches Modell vor, mit dem die experimentellen Torsionswinkel zufriedenstellend wiedergegeben werden.

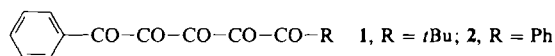


Abbildung 1 zeigt die Konformation und die wichtigsten Bindungslängen von *tert*-Butylphenylpentaketon 1^[10]. Die Röntgenstrukturuntersuchung an Einkristallen von Diphe-

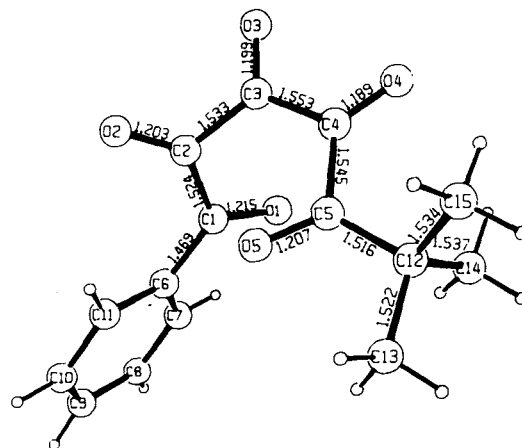


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall mit Bindungslängen (Standardabweichungen 0.002–0.003 Å).

nylpentaketon 2^[10] ergibt ähnliche Diederwinkel und Bindungslängen (Tabelle 1) wie die von 1. In beiden Fällen sind die drei zentralen CO-Gruppen cisoid und die beiden äußeren

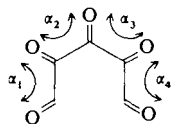
[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Prof. Dr. H. Irgartinger, Dr. E. Litterst, Dipl.-Chem. T. Oeser
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der German-Israeli Foundation for Scientific Research and Development und der BASF AG gefördert. Wir sind Frau U. Huber-Patz, Frau U. Wiesinger, Herrn S. Gries und Herrn U. Reifenstahl für ihre experimentelle Hilfe zu Dank verpflichtet.

Tabelle 1. Die wichtigsten Bindungslängen von **2** [Å].

C1-C6	1.459(3)	C4-C5	1.533(3)	C3-O3	1.196(3)
C1-C2	1.529(4)	C5-C12	1.467(3)	C4-O4	1.195(2)
C2-C3	1.522(3)	C1-O1	1.215(2)	C5-O5	1.219(2)
C3-C4	1.530(3)	C2-O2	1.204(2)		

ren jeweils transoid angeordnet. Die Werte für die in Schema 1 definierten Torsionswinkel von **1** und **2** sind in Tabelle 2 zusammengestellt.



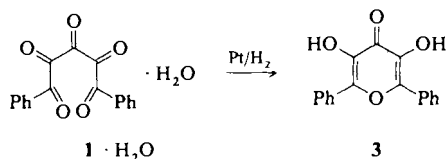
Schema 1. Definition der Torsionswinkel von Tabelle 2.

Beachtenswert sind die relativ kurzen Abstände zwischen O5 und C1 sowie C2 (Tabelle 2); die dadurch hervorgerufene Wechselwirkung führt zu einer Pyramidalisierung der Keto-Gruppen an C1 und C2. Die Abweichung der Kohlenstoffatome C1 und C2 in **1** und **2** von der Ebene, die durch die

Tabelle 2. Torsionswinkel α [°] zwischen den CO-Gruppen von **1** und **2** sowie ausgewählte Abstände [Å] zwischen O1, O5 und Kohlenstoffzentren. Zur Definition von α_1 – α_4 siehe Schema 1.

	α_1	α_2	α_3	α_4	O5...C1	O5...C2	O1...C4	O1...C5
1	158.4	–52.1	–11.4	172.9	2.738(2)	2.578(2)	2.953(2)	3.195(2)
2	155.8	–55.4	–30.7	–151.0	2.775(3)	2.519(3)	3.036(3)	3.587(3)

jeweiligen Nachbaratome definiert wird, geht in Richtung von O5 und beträgt 0.014/0.063 Å in **1** sowie 0.006/0.064 Å in **2**. Entsprechende Veränderungen der Konformation treten auf der anderen Seite des Moleküls nicht auf, da dort die C-O-Abstände größer sind (Tabelle 2). Die ausgeprägte Nähe der endständigen CO-Gruppen macht sich auch darin bemerkbar, daß die Reduktion von **2** ausschließlich 3,5-Dihydroxy-2,6-diphenyl-4H-pyran-4-on **3**^[11] ergibt.



Berechnet man die Torsionswinkel zwischen den CO-Gruppen mit den aktuellen Kraftfeldmethoden unter Annahme der üblichen Dipol-Dipol-Abstoßung, Torsions- und van-der-Waals-Kräfte, so lassen sich die Strukturparameter der Pentaketone nur schlecht reproduzieren. Wenn man jedoch die Torsions- und van-der-Waals-Kräfte vernachlässigt, außerdem das Dipolmoment einer jeden CO-Gruppe auf 2.3 D^[5b], die Bindungslängen zwischen benachbarten C-Atomen auf 1.54 Å und die zwischen C und O auf 1.20 Å festlegt und schließlich Bindungswinkel von 120° annimmt, werden die Diederwinkel zwischen den CO-Gruppen vicinaler Polyketone sehr gut wiedergegeben. Die Strukturen zu den Minima auf der entsprechenden Hyperfläche weisen eine erstaunliche Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturen auf: So resultiert für 1,2-Diketone ein Dieder-

winkel von 180°, für 1,2,3-Triketone betragen beide Diederwinkel 127°. Für vicinale Tetraketone finden wir ein breites Minimum bei zwei *trans*-ständigen 1,2-Diketon-Einheiten ($\alpha_1 \approx 180$, $\alpha_2 \approx 90$, $\alpha_3 \approx 180$). Eine helicale Struktur mit $\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx \alpha_3 \approx 130$ ° paßt auch sehr gut in dieses Minimum.

In Abbildung 2 ist die Dipolenergie eines vicinalen Pentaketons als Funktion von α_2 und α_3 aufgetragen, wobei für jeden Punkt auf der Fläche die Energie bezüglich α_1 und α_4 minimiert wurde. Die Fläche ist symmetrisch zur Diagonalen $\alpha_2 = \alpha_3$. Des weiteren lassen sich zwei annähernd gleiche Minima bei **B** ($\alpha_2 \approx \alpha_3 \approx 25$ °, $\alpha_1 \approx \alpha_4 \approx 180$ °, $E = 20.9$ kcal mol^{–1}) und **A** ($\alpha_2 \approx \alpha_3 \approx 129$ °, $\alpha_1 \approx \alpha_4 \approx 140$ °, $E = 20.0$ kcal mol^{–1}) erkennen.

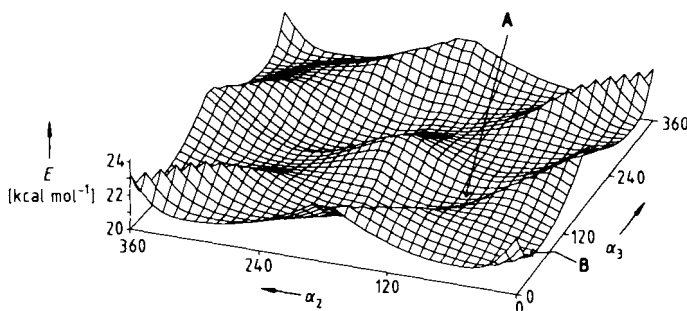


Abb. 2. Dipolenergie-Hyperfläche für fünf vicinale CO-Gruppen als Funktion von α_2 und α_3 .

$E = 20.0$ kcal mol^{–1}) erkennen. Die Struktur von Minimum **B** entspricht den Strukturen, die sich aus den Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** ergeben haben. Analysiert man die Wechselwirkungen der CO-Gruppen in **B**, so wird offensichtlich, daß die ungünstige cisoide Anordnung der zentralen (CO)₃-Einheit eine Konformation der endständigen CO-Gruppen ermöglicht, in der ihre Dipolmomente nahezu kompensiert sind (siehe Abb. 1). Semiempirische Rechnungen für **1** und **2** geben Hinweise auf einen Elektronentransfer von den freien Elektronenpaaren an O5 und – in etwas geringerem Maße – an O1 in die π^* -Orbitale. Eine weitere Stabilisierung des Minimums **B** gegenüber **A**, die nicht in unserem einfachen Modell enthalten ist, ist auf die bessere Überlappung der CO-Einheiten in **B** zurückzuführen.

Nach unserem einfachen Modell ist die Konformation der (CO)_x-Gruppen durch das Dipolmoment bestimmt. In den gängigen Kraftfeldrechnungen wird das Zusammenspiel zwischen Torsions-, van-der-Waals- und Dipol-Dipol-Kräften von CO-Gruppen nicht richtig berücksichtigt.

Experimentelles

Die Synthese von **1** wurde analog der von **2** [1] durchgeführt. **1**: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.9$ –8.0 (m, 2H), 6.8–7.15 (m, 3H), 1.15 (s, 9H); ¹³C-NMR (66 MHz, CDCl₃): $\delta = 205.6$ (s), 191.0 (s), 189.1 (s), 183.3 (s), 182.7 (s), 136.7 (d), 131.8 (s), 131.3 (d), 129.9 (d), 43.5 (s), 25.8 (q); IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 3148$ (w), 1728 (s), 1664 (s), 1594 (s) cm^{–1}; UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 431 (207), 542 (136) nm.

Die Reduktion von **2** (als Hydrat) wurde mit PtO₂/H₂ in Ethanol bei Raumtemperatur (32% Ausbeute) und mit L-Ascorbinsäure in Ethanol/Wasser (3/1) (55% Ausbeute) durchgeführt. **3**: Fp = 249°C; IR: $\tilde{\nu} = 3250$ (br), 1572 (s), 1390 (s) cm^{–1}; ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]THF): $\delta = 7.37$ –7.56 (m, 6H), 8.2–8.7 (m, 4H), 8.93 (br, 2H); ¹³C-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 126.97$ (d), 128.59 (d), 129.34 (d), 131.35 (s), 140.96 (s), 144.44 (s), 169.45 (s). Die Struktur von **3** wurde durch Röntgenstrukturanalyse des 3,5-Bisacetyl-Derivates [11] bestätigt.

Eingegangen am 14. März 1990 [Z 3857]

CAS-Registry-Nummern:
1, 128731-90-8; **2**, 104779-80-8; **3**, 128731-91-9.

- [1] R. Gleiter, G. Krennrich, M. Langer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 999.
- [2] C. J. Brown, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 158; E. J. Gabe, Y. Le Page, F. L. Lee, L. R. C. Barclay, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 197; K. Eriks, T. D. Hayden, S. Hsi Yang, I. Y. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3940.
- [3] M. B. Rubin, *Chem. Rev.* 75 (1975) 177.
- [4] R. L. Beddoes, J. R. Cannon, M. Heller, O. S. Mills, V. A. Patrick, M. B. Rubin, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 35 (1982) 543; M. Kaftory, M. B. Rubin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 149.
- [5] a) U. Burkert, N. L. Allinger: *Molecular Mechanics* (ACS Monogr. 177 (1982)); b) MMX: Übereinstimmend mit den Routinen MM2 + MMPI [5a], geschrieben von J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, Serena Software, Bloomington, IN, USA.
- [6] R. Isaksson, T. Liljefors, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1983, 1351.
- [7] J. Kroner, W. Strack, *Angew. Chem.* 84 (1972) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 220; S. Wolfe, J. E. Berry, M. R. Peterson, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 210.
- [8] E. Litterst, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1990.
- [9] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [10] 1: $a = 6.347(1)$, $b = 10.175(3)$, $c = 11.686(2)$ Å, $\alpha = 111.41(1)$, $\beta = 93.90(1)$, $\gamma = 95.46(2)^\circ$, $V = 695.1(5)$ Å³, $Z = 2$, Raumgruppe $P\bar{1}$, Kristallgröße $0.5 \times 0.35 \times 0.4$ mm³, unabhängige Reflexe: 3337; beobachtet 2072 ($I \geq 2.5\sigma(I)$), $R|F_o| = 0.038|0.049$ ($w = 1/\sigma(F_o)^2 = (4F_o^2)/\sigma(F_o)^2$). – 2: $a = 19.187(5)$, $b = 8.880(2)$, $c = 18.582$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 117.06(3)$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2819.4(3)$ Å³, $Z = 8$, Raumgruppe $C2/c$, Kristallgröße $0.5 \times 0.45 \times 0.3$ mm³, unabhängige Reflexe: 3373; beobachtet 1325 ($I \geq 2.5\sigma(I)$), $R|F_o| = 0.038|0.042$ ($w = 1/\sigma(F_o)^2 = (4F_o^2)/\sigma(F_o)^2$). – Die Daten wurden auf einem automatischen Diffraktometer (CAD4, Enraf Nonius, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, (ω -2 θ)-Scan) gesammelt. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und im Vollmatrixverfahren verfeinert (anisotrope thermische Parameter für C und O, Positionen der H-Atome lokalisiert nach der Differenz-Fourier-Analyse und isotrop verfeinert). Eine endgültige Differenz-Fourier-Darstellung zeigte keine Signale größer als 0.17 e/Å³(1) und 0.19 e/Å³ (2). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54658, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] M. Langer, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1987.

Hoch- und perchlorierte *meso*-Tetraphenylporphyrine **

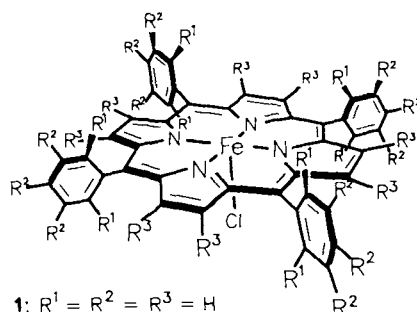
Von Tilak Wijesekera, Akiteru Matsumoto, David Dolphin,*
und Doris Lexa

meso-Tetraphenylporphyrine (TPPs) werden häufig zur Untersuchung der Chemie von Metalloporphyrinen verwendet, da sie gewöhnlich gut zugänglich sind. Da ihre Phenyl- und Porphyrinringe jedoch sterisch erzwungen senkrecht zueinander angeordnet sind, können die elektronischen Effekte substituierter Phenylringe nur induktiv auf den Porphyrinring übertragen werden. Die Redoxpotentiale für die Ein-Elektronenreduktion des Porphyrinrings verschiedener phenylsubstituierter TPPs variieren daher nur um 130 mV^[1]. Dieser schwache Effekt auf den Makrocyclen verringert sich sogar bei Koordinierung an ein Metall. Trägt jedoch der Porphyrinring elektronenziehende Gruppen, können diese einen deutlicheren Effekt auf die Redoxchemie ausüben. Tatsächlich verschieben sich für β -Tetracyano-*meso*-tetraphenylporphyrin^[2] und *meso*-Tetranitro- β -octaethylporphyrin^[3] die anodischen Potentiale um beinahe 1 V. Um die Verwendungsmöglichkeiten der Tetraphenylporphyrine zu erweitern, haben wir diese β -chloriert und berichten über Synthese und Elektrochemie der Eisenkomplexe von TPP sowie einiger phenylchlorierter Derivate.

Während man *meso*-Tetraphenylporphyrine mit *N*-Bromsuccinimid β -polybromieren kann^[4, 5], liefern analoge Chlorierungen mit *N*-Chlorsuccinimid hauptsächlich monosubstituiertes Produkt^[6]. Unsere Versuche, *meso*-Tetra(2,6-dichlorphenyl)porphyrin Cl₈TPPH₂ oder dessen Zn- oder Fe^{III}-Komplexe mit einem Überschuß *N*-Chlorsuccinimid zu polychlorieren, schlugen fehl; auch nach 5 h bei 140 °C wurde die Ausgangsverbindung zurückgewonnen. Die Perchlorierung des Porphyrinringes im Fe^{III}-Komplex 3 gelang jedoch leicht mit Chlorgas in *o*-Dichlorbenzol in Gegenwart von wasserfreiem FeCl₃: Nach fünfminütigem langsamem Durchleiten von Chlorgas wurde das Reaktionsgemisch bei 140 °C gehalten und der Reaktionsverlauf UV-spektroskopisch verfolgt (Soret-Verschiebung von 420 nach 442 nm in ca. 30 min). Als Produkt erhielt man nach Chromatographie und Umkristallisation Verbindung 4^[8] (85 % Ausbeute).

meso-Tetra(pentachlorphenyl)porphinatoeisen(III)-chlorid^[7] 5 wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen mit 70 % Ausbeute in die entsprechende perchlorierte Verbindung 6 übergeführt. Versuche, das unsubstituierte Hämin 1 mit Cl₂/FeCl₃ zu chlorieren, führten jedoch zur Zerstörung des Makrocyclen. Auch bei Verwendung von *N*-Chlorsuccinimid als Chlorierungsmittel konnten sowohl das Hämin als auch die freie Porphyrinbase TPPH₂ nur partiell chloriert werden, bevor sie sich zersetzten. Andererseits reagierte der Ni^{II}-Komplex TPPNi mit 10–12 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid in *o*-Dichlorbenzol bei 140 °C zu *meso*-Tetraphenyl- β -octachlorporphinatonickel(II) β -Cl₈TPPNi (75 % Ausbeute). Dekomplexierung mit konzentrierter H₂SO₄ lieferte die freie Porphyrinbase β -Cl₈TPPH₂, die in 85 % Ausbeute nach einem Standardverfahren mit FeCl₂/DMF^[9] in das entsprechende Hämin 2 übergeführt wurde. Versuche, Zn- oder CuTPP zu chlorieren, ergaben unter anderem Ringöffnungsprodukte, die darauf hinweisen, daß das zentral koordinierte Metallatom die periphere elektrophile Substitution beeinflusst^[10].

Für die Porphyrinchloreisen(III)-Komplexe wurden drei Reduktionsstufen und zwei Oxidationsstufen beobachtet. Um den Einfluß des Gegenions auf das Redoxpotential^[11] zu ermitteln, wurde $E_{1/2}$ auch in Gegenwart von AgClO₄ bestimmt (Cl[–] wurde als AgCl ausgefällt). Der elektronenziehende Chlorsubstituent bewirkte allgemein anodische Potentialverschiebungen, jedoch war dieser Effekt bei



- 1: $R^1 = R^2 = R^3 = H$
 2: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Cl$
 3: $R^1 = Cl$, $R^2 = R^3 = H$
 4: $R^1 = R^3 = Cl$, $R^2 = H$
 5: $R^1 = R^2 = Cl$, $R^3 = H$
 6: $R^1 = R^2 = R^3 = Cl$

cinimid als Chlorierungsmittel konnten sowohl das Hämin als auch die freie Porphyrinbase TPPH₂ nur partiell chloriert werden, bevor sie sich zersetzten. Andererseits reagierte der Ni^{II}-Komplex TPPNi mit 10–12 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid in *o*-Dichlorbenzol bei 140 °C zu *meso*-Tetraphenyl- β -octachlorporphinatonickel(II) β -Cl₈TPPNi (75 % Ausbeute). Dekomplexierung mit konzentrierter H₂SO₄ lieferte die freie Porphyrinbase β -Cl₈TPPH₂, die in 85 % Ausbeute nach einem Standardverfahren mit FeCl₂/DMF^[9] in das entsprechende Hämin 2 übergeführt wurde. Versuche, Zn- oder CuTPP zu chlorieren, ergaben unter anderem Ringöffnungsprodukte, die darauf hinweisen, daß das zentral koordinierte Metallatom die periphere elektrophile Substitution beeinflusst^[10].

Für die Porphyrinchloreisen(III)-Komplexe wurden drei Reduktionsstufen und zwei Oxidationsstufen beobachtet. Um den Einfluß des Gegenions auf das Redoxpotential^[11] zu ermitteln, wurde $E_{1/2}$ auch in Gegenwart von AgClO₄ bestimmt (Cl[–] wurde als AgCl ausgefällt). Der elektronenziehende Chlorsubstituent bewirkte allgemein anodische Potentialverschiebungen, jedoch war dieser Effekt bei

[*] Prof. Dr. D. Dolphin, Dr. T. Wijesekera, Dr. A. Matsumoto
 Department of Chemistry, University of British Columbia
 2036 Main Mall, Vancouver, B.C., Canada V6T 1Y6
 Dr. D. Lexa
 Laboratoire d'Electrochimie, Université de Paris 7
 2, Place Jussieu, F-75230 Paris 05 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council, dem National Institute of Health (DK 17989) der Vereinigten Staaten und dem französischen C.N.R.S. gefördert.