

Schema 2. Synthese und Verwendungsmöglichkeiten höherer Dialkylmagnesium-Verbindungen.

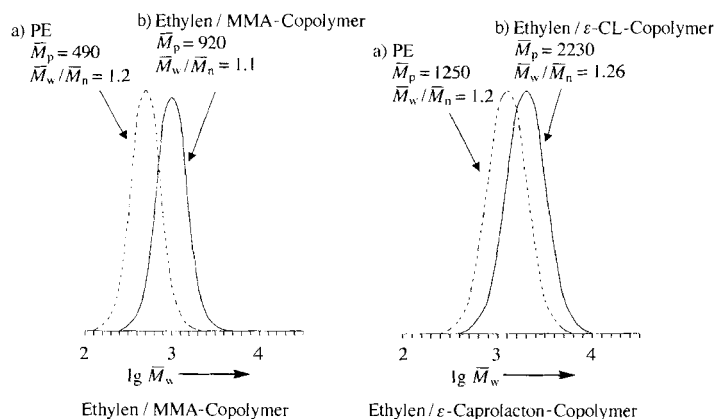


Abb. 2. GPC-Profil von Ethylen/Methylmethacrylat- und Ethylen/ ϵ -Caprolacton(CL)-Diblock-Copolymeren (unlösliche Fraktionen nach Acetonextraktion).

dispersitätsindex wiederum auf eine lebende Copolymerisation hindeutet.

Wir haben eine effiziente Synthese von Dialkylmagnesium-Verbindungen entwickelt, die bislang nur unter drastischen Bedingungen erhalten werden konnten^[4] und gezeigt, daß eine lebende Ethylenkettenwachstums-Transferreaktion zwischen Dialkylmagnesium-Verbindungen und Lanthanocenen möglich ist. Aufgrund der hohen Reaktivität der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung können derartige Dialkylmagnesium-Verbindungen mit enger Molekulargewichtsverteilung zur Einführung lipophiler Ketten definierter Länge in einer Reihe von Verbindungen dienen.

Eingegangen am 1. Februar 1996 [Z 8778]

Stichworte: Grignard-Reaktionen · Lanthanoidverbindungen · Magnesiumverbindungen · Polymerisationen

- [1] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333.
- [2] D. E. Bergbreiter, J. R. Blanton, R. Chandran, M. D. Hein, K. J. Huang, D. R. Treadwell, S. A. Walker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 4205.
- [3] a) U. M. Dzhelev, O. S. Vostrikova, R. M. Sultanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1983**, 32, 218; b) U. M. Dzhelev, R. M. Sultanov, R. G. Gaimaldinov, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, 42, 149; zit. Lit.; c) C. J. Rousset, E. Negishi,

- N. Suzuki, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1965; d) A. H. Hoveyda, J. P. Morken, A. F. Houry, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6692; siehe auch K. S. Knight, D. Wang, R. W. Waymouth, J. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1845 für Zirconocen katalysierte Cyclomagnesierung von Dienen.
- [4] B. Bogdanovic, P. Bons, S. Konstantinovic, M. Schwickardi, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1371.
- [5] Fr. Demande by ECP Enichem Polymères France und Université des Sciences et Technologies de Lille, FR-A 04203 **1995** [*Chem. Abstr.*, im Druck].
- [6] T. don Tilley, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3267.
- [7] L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, G. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1025.
- [8] X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Cat.* **1993**, 82, 75.
- [9] J. B. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1566.

Planare Bischlorophyllderivate mit vollständig konjugiertem π -System – Modellverbindungen für das Spezialpaar der Photosynthese**

Laurent Jaquinod, Mathias O. Senge,
Ravindra K. Pandey, Timothy P. Forsyth und
Kevin M. Smith*

Chlorophylle spielen bei der Photosynthese, sei es in den Antennensystemen oder im Reaktionszentrum, eine entscheidende Rolle. Bei der Nachahmung ihrer biologischen Funktion besteht eine der interessantesten Aufgaben darin, Modellverbindungen zu synthetisieren, die den delokalisierten Zustand des Spezialpaares (engl. special pair) im Reaktionszentrum wiedergeben^[1]. Zwar gibt es zahlreiche Versuche, das Reaktionszentrum im allgemeinen zu imitieren^[2] – die supramolekulare Chemie hat auf diesem Gebiet vielversprechende Ergebnisse erzielt^[3a] –, aber nur wenige Modellverbindungen für das Spezialpaar zu synthetisieren^[2, 3b]. Ein Modell für den angeregten Zustand des Spezialpaares muß folgende Kriterien erfüllen: Zwei Chlorin-Makrocyclen befinden sich in unmittelbarer Nähe zueinander, ihr Substitutionsmuster ist dem der natürlichen Chlorophylle so ähnlich wie möglich, und die π -Elektronensysteme der beiden Einheiten können miteinander wechselwirken. In der Natur wird das Spezialpaar aus zwei teilweise cofacialen Bakteriochlorophyllen gebildet, die im Ring-A-Bereich überlappen. Für Modellstudien würde jede Verbindung ausreichen, in der eine elektronische Kopplung zwischen den beiden Makrocyclen möglich ist. Die jüngsten Arbeiten in dieser Richtung widmeten sich der Darstellung von Bismakrocyclen, in denen die Chromophore coplanar und elektronisch gekoppelt sind^[4]. Bisher benutzte man hierfür Porphyrine. Allerdings sollte ein Bischlorin aus zwei coplanaren Chlorin-Einheiten ein noch besseres Modell für das Spezialpaar sein.

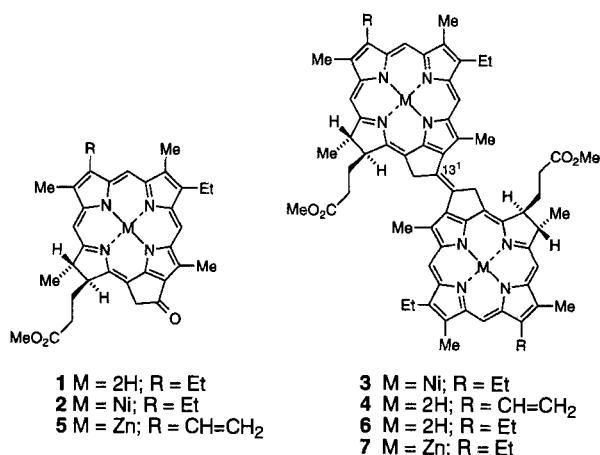
[*] Prof. Dr. K. M. Smith, Dr. L. Jaquinod, T. P. Forsyth
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995
E-mail: smith@chem.ucdavis.edu

Dr. M. O. Senge
Institut für Organische Chemie (WEO2) der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin

Dr. R. K. Pandey
Department of Radiation Biology
Roswell Park Cancer Institute
Buffalo, NY 14263 (USA)

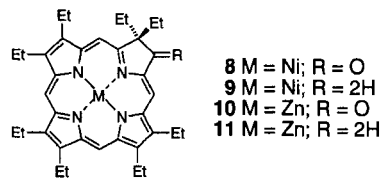
[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (Grant CHE-93-05577), der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Oncologic Foundation of Buffalo gefördert.

Wir berichten hier über Darstellung sowie spektroskopische und strukturelle Charakterisierung eines neuartigen planaren Bisphäophorbid-Systems, in dem die beiden Makrocyclen über eine C-C-Doppelbindung verknüpft sind. Als Schlüsselreaktion nutzten wir die Titan-induzierte, reduktive Kupplung (McMurry-Reaktion)^[5] und als Edukt Methyl-meso-pyrophäophorbid **1**, das eine reaktive 13^1 -Carbonylfunktion enthält, die wesentlichen strukturellen Eigenschaften des natürlichen Chlorophylls aufweist und leicht aus Chlorophyll *a* hergestellt werden kann^[6]. Die McMurry-Reaktion des Ni^{II} -Komplexes **2** bei -10°C in Dimethoxyethan (DME) ergab in 44% Ausbeute den grünen Bis(chlorinato)nickel(II)-Komplex **3** (61% bezogen auf umgesetztes Edukt). Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** deutete auf ein einziges Diastereomer mit C_2 -Symmetrie hin. Wurde die Kupplungsreaktion von **2** bei -30°C durchgeführt, so konnte man die Bildung der Pinacol-Zwischenstufe beobachten: die Q-Bande bei 638 nm verschwand, und eine andere bei 620 nm tauchte auf. Wenn das Pinacol an Aluminiumoxid (Brockmann-Aktivitätsstufe III) chromatographiert oder in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst wurde, wandelte es sich wieder in die Ausgangsverbindung um^[7].



Versuche, das Metallatom aus dem Komplex **3** mit konzentrierter H_2SO_4 zu entfernen, hatten seine Zersetzung zur Folge. Das metallfreie Bisphäophorbid **4** erhielt man durch die Kupplung des Zink(II)-Monomers **5** in Gegenwart von 3.5 Äquivalenten Pyridin und anschließende Behandlung mit Trifluoressigsäure (TFA) in CH_2Cl_2 . Nach der chromatographischen Reinigung wurde die freie Base **4** in 46% Ausbeute isoliert. Bei der Pd-katalysierten (10% Pd auf Aktivkohle) Hydrierung von **4** bildete sich quantitativ **6**, wobei die Q-Bande eine Verschiebung von 752 nm nach 740 nm erfuhr. Die Reaktion mit **6** mit $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ führte zum Bischlorin **7**.

Um die Anwendbarkeit der Methodik zu prüfen, untersuchten wir noch andere Chlorin-Substrate mit Ketogruppen. Die McMurry-Reaktion des Nickel(II)-Komplexes **8**^[8] führte nicht zum erwarteten Bischlorin, sondern quantitativ zu Verbindung **9**. Ebenso wurde der Zink(II)-Komplex **10** in Gegenwart von Pyridin in 60% Ausbeute zu **11** reduziert. Diese direkte Reduktion ist für Ketochlorine ungewöhnlich, da sie mit den meisten Reduktionsmitteln nicht reagieren^[8]; eine Ausnahme bilden Alkyl-lithiumverbindungen. Eine zweistufige Reduktion ist allerdings beschrieben^[9]. Bei der Titan-in-



duzierten Kupplung von Aceton und **2** (Aceton: **2** = 10:1) entstand das Isopropyliden-Addukt in befriedigender Ausbeute; diese Verbindung zeigte nur eine geringe Blauverschiebung der Q-Bande im Vergleich zu der der Ausgangsverbindung ($\Delta\lambda = 14\text{ nm}$).

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der Bischlorine ist der große bathochrome Effekt (Rotverschiebung), der bei der Dimerisierung auftritt (Abb. 1). Zum Beispiel zeigt die langwellige

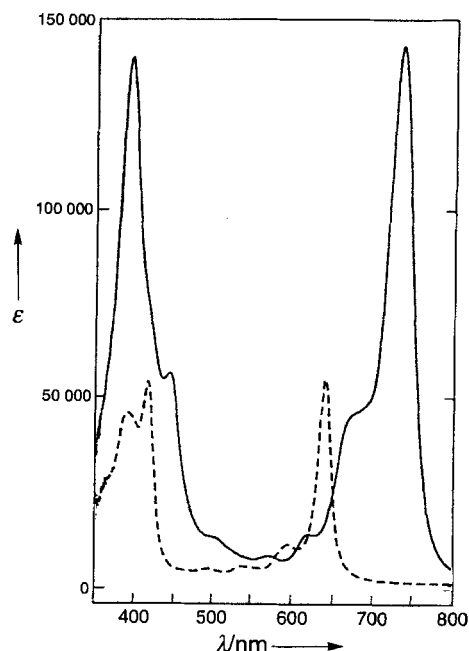


Abb. 1. UV/Vis-Spektren von **3** (----) und **2** (—) in CH_2Cl_2 .

Absorptionsbande von **3** gegenüber der des Nickel(II)-Monomers **2** eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen um 92 nm. Die Hypothese, daß die Elektronen der beiden Phäophorbideinheiten delokalisiert sind, wird durch die gleichzeitig auftretende Rotverschiebung und Hyperchromie im UV/Vis-Absorptionsspektrum gestützt. Die Q-Banden sind konzentrationsabhängig und erfahren mit steigender Konzentration eine leichte Blauverschiebung (hypsochromer Effekt). Außerdem kann man im ^1H -NMR-Spektrum des Dimers **6** beobachten, daß die Signale der NH-Protonen zu höherem ($\delta = -0.95$ und -2.81 statt 0.60 und -1.60 bei **1**) und die der meso-Protonen zu tieferem Feld verschoben sind. Auch diese Tatsache deutet auf eine Delokalisation der Elektronen hin. Durch eine Röntgenstrukturanalyse von **6** (Abb. 2)^[10a] wurde der Doppelbindungscharakter der verknüpfenden C-C-Brücke durch die $\text{C}13^1$ - $\text{C}(13^1)$ -Bindungslänge von $1.34(2)\text{ \AA}$ bestätigt. Mit Ausnahme der reduzierten Pyrrolringe ist das Molekül im wesentlichen planar. Die Atome der Makrocyclen weichen um 0.125 \AA aus ihrer besten Ebene ab und die beiden Phytychlorin-Einheiten um 0.09 \AA . Die Delokalisation der Elektronen im Bischlorin-System wird durch die planare Anordnung der beiden Phytychlorin-Einheiten noch betont. Der Winkel zwischen den beiden jeweils von vier Stickstoffatomen gebildeten Ebenen beträgt nur 2.2° . Aus sterischen Gründen nehmen die beiden reduzierten Pyrrolringe ebenso wie die Propionester-Seitenketten bezüglich der durch die Ethen-Brücke gebildeten Ebene entgegengesetzte Positionen ein.

Durch die direkte Verknüpfung von zwei Chlorophyllderivaten über eine C-C-Doppelbindung ergeben sich einige interes-

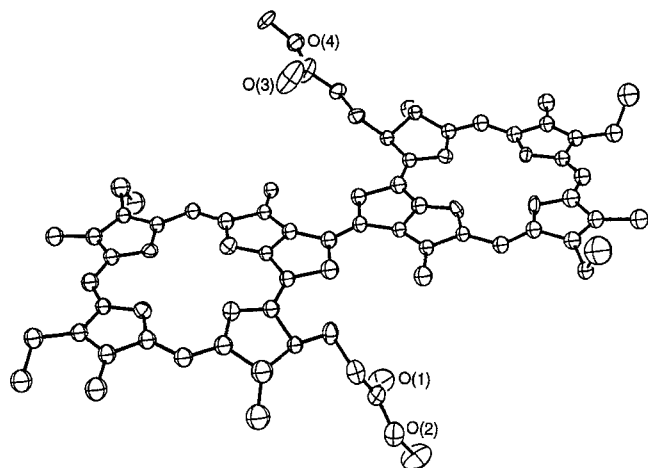
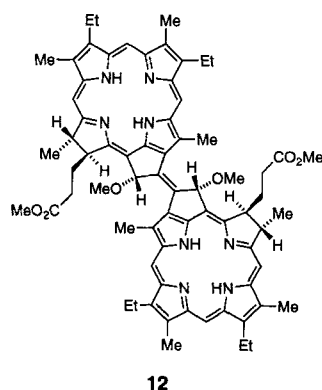


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall (Wasserstoffatome weggelassen, 50% Wahrscheinlichkeit für alle anderen Atome).



sante chemische Eigenschaften. Sowohl der Bis(chlorinato)nickel(II)- als auch der Bis(chlorinato)zink(II)-Komplex **3** bzw. **4** zersetzen sich in Lösung langsam. Das metallfreie Dimer **6** hingegen ist in Lösung längere Zeit stabil. Nach einigen Monaten in Chloroform/Methanol wandelt es sich in der Gegenwart von Luftsauerstoff in eine andere Verbindung um (Q-Bande bei 726 nm). Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 3)^[10b] zeigte, daß es sich bei der neuen Verbindung um das C13²,C(13²)-Dimethoxyderivat **12** handelt. **12** entsteht durch doppelte allylische Oxidation von **6**, was dafür spricht, daß das Oxidationspotential von **6** niedriger ist als das von Methyl-meso-porphäophorbid a. Die Struktur von **12** ähnelt der von **6**: Der Winkel zwischen den Ebenen der Stickstoffatome beträgt 5.8°, und die verbrückende C-C-Doppelbindung ist 1.378(12) Å lang. Auffällig ist, daß die Methoxygruppen an C13² und C(13²) sowie die Propionester-Seitenketten an C17 und C17' jeweils zur gleichen Seite gerichtet sind (*syn*-Orientierung).

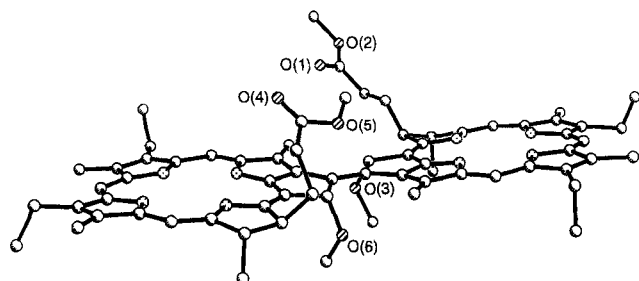


Abb. 3. Struktur von **12** im Kristall (Wasserstoffatome weggelassen, 50% Wahrscheinlichkeit für alle anderen Atome).

Experimentelles

Synthese von Bischlorin **4**: 1.20 g TiCl₃ · 1.5 DME (4.12 mmol) und 1.10 g Zn/Cu-Paar (15.6 mmol) wurden in einem trockenen Reaktionsgefäß vorgelegt, mit 40 mL wasserfreiem THF versetzt und unter Schutzgasatmosphäre 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden nacheinander 0.12 mL

Pyridin (1.5 mmol, 3.65 Äquivalente) und 250 mg **5** (0.41 mmol) hinzugegeben. Danach rührte man die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur und filtrierte sie anschließend über Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III, CH₂Cl₂/THF 10:1). Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand in 20 mL CH₂Cl₂ aufgenommen. Dazu gab man 5 mL TFA und rührte weitere 30 min. Die organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter NaHCO₃-Lösung geschüttelt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über Aluminiumoxid (III) chromatographiert (CH₂Cl₂/Cyclohexan 2:1). Die braungefärbten Fraktionen wurden gesammelt, das Laufmittel verdampft und der feste Rückstand aus CH₂Cl₂/Toluol umkristallisiert. Man erhielt 100 mg **4** (46% Ausbeute). Schmp. > 330 °C; UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 404 (208 500), 486 (87 800), 526 (49 800), 564 (31 600), 600 (19 900), 674 (18 700), 692 (44 500), 752 nm (253 000); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.73, 9.68, 8.95 (s, je 2 H, *meso*-H), 7.91 (dd, 2 H, 3¹-CH, *J* = 18 und 12 Hz), 6.02 (m, 4 H, 3²-CH *trans* zu 3¹-CH + 2 H 13²-CH₂), 5.83 (d, 2 H, 3²-CH *cis* zu 3¹-CH, *J* = 12 Hz), 5.56 (d, 2 H, 13²-CH₂, *J* = 18 Hz), 4.78 (m, 4 H, 17- und 18-CH), 3.91 (q, 4 H, CH₂CH₃, *J* = 7.5 Hz), 4.08, 3.65, 3.42, 3.39 (s, je 6 H), 2.95–2.20 (m, 8 H), 2.16 (d, 6 H, 18-CH₃, *J* = 6.9 Hz), 1.83 (t, 6 H, CH₂CH₃, *J* = 7.5 Hz), –1.04 (s, 2 H, NH), –2.73 (s, 2 H, NH). Die Verbindung wurde auch massenspektrometrisch charakterisiert und ergab eine passende Elementaranalyse.

Eingegangen am 9. Februar 1996 [Z 8804]

Stichworte: Bischlorine · Chlorophyllderivate · McMurry-Reaktion · Spezialpaar

- [1] *The Photosynthetic Reaction Center* (Hrsg.: J. R. Norris, J. Deisenhofer), Academic Press, San Diego, 1993.
- [2] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461.
- [3] a) A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8657–8663; J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1993**, 114, 7419–7425; b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 849–866.
- [4] a) V. S.-Y. Lin, S. G. DiMaggio, M. J. Thieren, *Science* **1994**, 264, 1105–1111; b) T. X. Lü, J. R. Reimus, M. J. Crossley, N. S. Hush, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11 878–11 884; c) M. J. Crossley, L. J. Govenlock, J. K. Prashar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2379–2380.
- [5] M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *Synlett* **1990**, 579; *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4407–4418; M. O. Senge, K. R. Gerzevske, M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 745–747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 750–754; L. Jaquinod, D. J. Nurco, C. J. Medforth, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, M. M. Olmstead, K. M. Smith, *ibid.* **1996**, 35, 1085–1087 bzw. **1996**, 35, 1013–1016.
- [6] K. M. Smith, D. A. Goff, D. J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4946–4954.
- [7] J. E. McMurry, W. Choy, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1800–1803, zit. Lit.
- [8] A. M. Stolzenberg, P. A. Glazer, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 983–991.
- [9] a) K. R. Adams, M. C. Berenbaum, R. Bonnett, A. N. Nizhnik, A. Salgado, M. A. Vallés, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1465–1470; b) C. K. Chang, *Biochemistry* **1980**, 19, 1971–1976.
- [10] a) **6**: C₆₈H₇₆N₈O₄, *M_r* = 1069.76, grüne Kristalle aus CH₂Cl₂/CH₃OH, Kristalldimensionen: 0.9 × 0.1 × 0.1 mm, monoklin, Raumgruppe *P*2₁, *a* = 12.495(7), *b* = 7.436(2), *c* = 31.062(8) Å, β = 100.94(2)°, *V* = 2834(2) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.253 Mg m^{–3}, Siemens-P4/RA-Diffraktometer, θ_{max} = 52.52°, Cu_{Kα}-Strahlung (λ = 1.54178 Å), *T* = 128 K, 2θ-Scans, Direkte Methode, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, 3541 unabhängige Reflexe, 1973 mit *I* > 2σ(*I*), 424 Parameter, beobachtete Daten: *R*1 = 0.087, *wR*2 = 0.184; alle Daten: *R*1 = 0.171, *wR*2 = 0.244. b) **12**: C₇₀H₈₀N₈O₄ · CH₂Cl₂, *M_r* = 1214.3, blaue Kristalle aus CH₂Cl₂/CH₃OH, Kristalldimensionen: 0.3 × 0.1 × 0.03 mm, monoklin, Raumgruppe *P*2₁, *a* = 11.269(4), *b* = 18.475(7), *c* = 15.466(7) Å, β = 95.46(2)°, *V* = 3205(2) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.258 Mg m^{–3}, Siemens-P4/RA-Diffraktometer, θ_{max} = 57°, Cu_{Kα}-Strahlung (λ = 1.54178 Å), *T* = 128 K, 2θ-Scans, 4393 unabhängige Reflexe, 3528 mit *I* > 2σ(*I*), 784 Parameter, beobachtete Daten: *R* = 0.073, *wR* = 0.085. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-78“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).