

D<sub>2</sub>O, 500 MHz):  $\delta$  = 7.48 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 12H), 7.25 (dd,  $J$  = 1.6, 8.2 Hz, 6H), 6.84 (dd,  $J$  = 1.6, 7.5 Hz, 6H), 6.64 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 6H), 6.59 (d,  $J$  = 8.6, 12H); Positiv-Ionen-ES-MS:  $m/z$ : 1770 [MK<sup>+</sup>], 1753[MNa<sup>+</sup>], 1732[MH<sup>+</sup>] (ber. für M (K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>C<sub>78</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>O<sub>18</sub>): 1731).

Eingegangen am 2. Dezember 1996 [Z 9840]

**Stichworte:** Helicale Strukturen · Kooperativität · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] P. M. Proulxcurry, N. D. Chasteen, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 347.
- [3] E. Arnold, M. G. Rossman, *Acta. Crystallogr. Sect. A* **1988**, *44*, 270.
- [4] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084.
- [5] R. W. Saalfrank, B. Horner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1179.
- [6] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469.
- [7] S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808.
- [8] „Coordination Number Incommensurate Cluster Formation“: K. N. Raymond, D. L. Caulder, R. E. Powers, T. Beissel, M. Meyer, B. Kersting, *Proc. 40th Robert A. Welch Foundation Conf. Chem. Res.*, Houston, TX, **1996**, im Druck.
- [9] E. C. Constable, M. J. Hannon, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1883.
- [10] L. J. Charbonniere, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1419.
- [11] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229.
- [12] B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7221.
- [13] M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2134.
- [14] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996.
- [15] M. J. Kappel, V. L. Pecoraro, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2447.
- [16] T. M. Garrett, P. W. Miller, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 128.
- [17] CAChe MM2 Force Field Molecular Modeling System, V 3.6, Oxford Molecular Group Inc., Tektronix, Großbritannien, 1996.
- [18] Die CAChe-Rechnungen für die Galliumkomplexe ergeben, daß die chiralen,  $\Delta\Delta$ - und  $\Lambda\Lambda$ -konfigurierten Komplexe 3.7 [(Ga<sub>2</sub>(1)<sub>3</sub>)<sup>6-</sup>], 12.1 [(Ga<sub>2</sub>(2)<sub>3</sub>)<sup>6-</sup>] sowie 8.1 kcal mol<sup>-1</sup> [(Ga<sub>2</sub>(3)<sub>3</sub>)<sup>6-</sup>] stabiler sind als die meso- $\Delta\Lambda$ -Komplexe.
- [19] Positiv-Ionen-ES-MS (100% MeOH) der Mischung aus K<sub>6</sub>[Ga<sub>2</sub>(1)<sub>3</sub>], K<sub>6</sub>[Ga<sub>2</sub>(2)<sub>3</sub>] und K<sub>6</sub>[Ga<sub>2</sub>(3)<sub>3</sub>]:  $m/z$ : 888 [(K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>3<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>], 896 [(K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>3<sub>3</sub>Na)<sup>2+</sup>], 904 [(K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>3<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 1019 [(K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>3<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 1525 [(K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>1<sub>3</sub>Na)<sup>+</sup>], (K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>2<sub>3</sub>Na)<sup>+</sup> 1542 [(K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>1<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], (K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>2<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 1754 [(K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>3<sub>3</sub>Na)<sup>+</sup>], 1770 [(K<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>3<sub>3</sub>)<sup>+</sup>].
- [20] R. Kraemer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394.
- [21] P. F. Schuda, C. M. Botti, and M. C. Venuti, *OPPI Briefs* **1984**, *16*, 119.

## Ein überbrückter Porphyrinato(thiolato)eisen(III)-Komplex als Modell des aktiven Zentrums der Cytochrom-P-450-Isozyme

Heinrich Volz\* und Martin Holzbecher

Professor Leopold Horner zum 85. Geburtstag gewidmet

Die ubiquitär vorkommenden Cytochrom-P-450-Isozyme sind Häm-Thiolat-Enzyme, die in Monooxygenasesystemen als sauerstoffaktivierende Komponenten fungieren. Sie spielen eine wichtige Rolle sowohl im biologischen Aufbau als auch Abbau

[\*] Prof. Dr. H. Volz, Dr. M. Holzbecher  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/698529

körpereigener Substanzen, katalysieren den oxidativen Stoffwechsel lipophiler Xenobiotica,<sup>[1]</sup> aktivieren Vitamine und setzen im Verlauf der chemischen Carcinogenese eine Reihe chemischer Verbindungen zu Carcinogenen um.<sup>[2]</sup> Unter anaeroben Bedingungen können O-Donoren (z. B. ROOH, RCO<sub>3</sub>H, IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PhIO) an die Stelle des molekularen Sauerstoffs treten.<sup>[3]</sup>

Gemäß Kristallstrukturuntersuchungen des Isozyms Cytochrom-P-450<sub>CAM</sub><sup>[4]</sup> ist die Hämgruppe zwischen den Helices L und I in eine hydrophobe Umgebung eingebettet. Die Hämgruppe stellt die größte hydrophobe Oberfläche für die Wechselwirkung mit dem Substrat. Der fünfte Ligand L<sub>5</sub> ist die Thiolatgruppe von Cystein 357, das sich in einer hydrophoben Tasche befindet, die von den Aminosäuren Phe 350–Leu 358–Gln 360 gebildet wird. Die Fe-S-Bindung ist somit von der Umgebung weitgehend abgeschirmt. Das Entfernen des Thiolatliganden führt zum Verlust der Monooxygenase-Aktivität.<sup>[5]</sup> Wie die Cytochrom-P-450-Isozyme sind auch die Chlorperoxidase<sup>[6]</sup> und die NO-Synthase<sup>[7]</sup> Häm-Thiolat-Enzyme. Die Chemoaktivität dieser Enzyme wird also durch die Häm-Thiolat-Gruppe bestimmt.

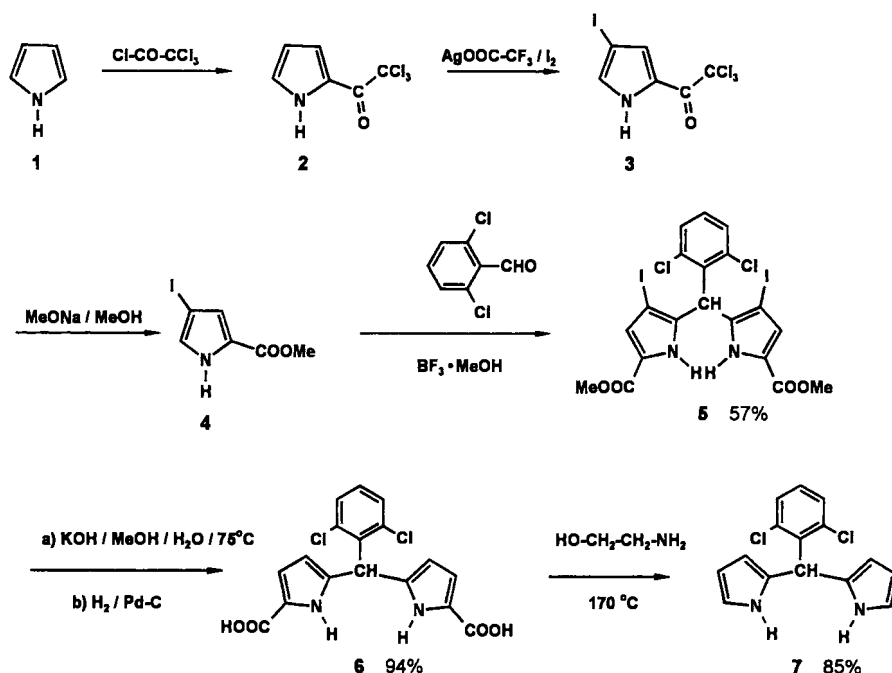
Wegen des hohen Molekulargewichtes der Cytochrom-P-450-Isozyme (mindestens 45 kDa) ist eine genaue Ermittlung des Mechanismus der Substratoxidation und der Art der dabei auftretenden eisenhaltigen Zwischenstufen schwierig. Eine Möglichkeit, dies aufzuklären, ist die Verwendung naturstoffähnlicher, chemisch hergestellter Verbindungen mit Eisenporphyrinen. Damit es mit Thiolatmodellen als Katalysatoren in Oxidationsprozessen nicht zur S-Oxidation und zur Bildung von  $\mu$ -Oxo- oder  $\mu$ -Peroxo-Komplexen kommen kann, sollte sowohl die Fe-S-Bindung als auch die der Fe-S-Bindung gegenüberliegende Seite des Porphyrinmoleküls durch hydrophobe Gruppen gut abgeschirmt sein. Von keinem der beschriebenen Thiolatmodelle werden beide Bedingungen erfüllt.<sup>[8]</sup> Abgesehen vom Modell von Hirobe und Mitarbeitern wurden diese Verbindungen deshalb nicht für Oxygenierungen mit O-Donoren verwendet.<sup>[9]</sup>

Wir berichten hier über die Synthese des überbrückten Porphyrinato(thiolato)eisen(III)-Komplexes **16** als Modell des aktiven Zentrums der Cytochrom-P-450-Isozyme. Aus Pyrrol **1** und 1,6-Dibromhexan **8** wurde **16** in einer 18stufigen konvergenten Synthese hergestellt.

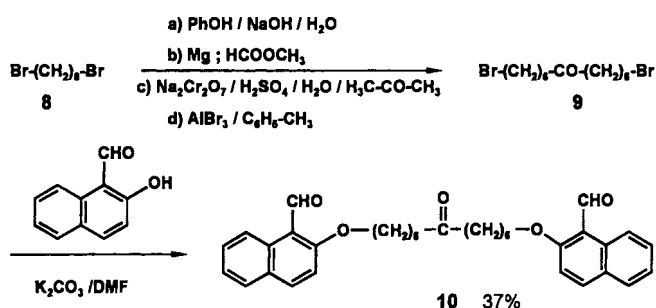
Pyrrol **1** wurde, wie in Schema 1 angegeben, mit bekannten Methoden<sup>[10]</sup> über 2-Trichloracetylpyrrol **2** und 2-Trichloracetyl-4-iodpyrrol **3** zum 2-Methoxycarbonyl-4-iodpyrrol **4** umgesetzt – der Iodsubstituent diente zum Schutz der Position vier gegen elektrophilen Angriff in der nachfolgenden Reaktion. **4** lieferte mit 2,6-Dichlorbenzaldehyd in Gegenwart von BF<sub>3</sub>·MeOH (20% BF<sub>3</sub> in MeOH) das Dipyrromethan **5** in 57% Ausbeute. Alkalische Esterhydrolyse von **5** und direkt anschließende hydrogenolytische Iodabspaltung ergab die Dicarbonsäure **6** in 94% Ausbeute. Diese wurde durch Erhitzen in Ethanolamin<sup>[11]</sup> (170 °C, 1.5 h) zu 5-(2,6-Dichlorphenyl)-dipyrromethan **7** decarboxyliert.

1,6-Dibromhexan **8** wurde analog zu den Vorschriften für 1,4-Dibrombutan<sup>[12]</sup> in vier Reaktionsschritten zu 1,13-Dibromtridecan-7-on **9** umgesetzt (Schema 2), das mit 2-Hydroxy-1-naphthalincarbaldehyd zum Dialdehyd **10** reagierte.

Die Umsetzung von **7** mit **10** unter BF<sub>3</sub>·MeOH-Katalyse und anschließende Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) lieferte das Porphyrinophan **11** in 16% Ausbeute (Schema 3). Die Reduktion der Carbonylgruppe in **11** mit NaBH<sub>4</sub> führte zu **12**, das durch Umsetzung mit CBr<sub>4</sub>/Ph<sub>3</sub>P/Pyridin/THF<sup>[13]</sup> in das Bromid **13** überführt wurde. Dieses reagierte mit Kaliumthioacetat zum Thioester **14**.<sup>[8b]</sup> Die Metallierung von **14** zum Eisenkomplex **15** mit FeBr<sub>2</sub>/Lutidin<sup>[14]</sup> und



Schema 1. Synthese von 5-(2,6-Dichlorphenyl)-dipyrromethan 7.



Schema 2. Synthese des Dialdehyds 10.

dessen anschließende Umsetzung mit  $\text{NaOCH}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$  lieferte den überbrückten Porphyrinato(thiolato)-eisen(II)-Komplex 16 in 77% Ausbeute. Dieser kristallisierte mit einem Molekül Methanol aus, das an das Eisenatom koordiniert ist (Soret-Bande bei 415 nm). Durch extrem starkes Trocknen kann das koordinierte Methanol entfernt werden, wobei die Soret-Bande nach 399 nm verschoben wird (Blauverschiebung). Methanolzugabe führt wieder zum ursprünglichen Spektrum. Die Reduktion von 15 mit dem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -[18]Krone-6-Komplex 18<sup>[15]</sup> in DMSO, Spaltung des Thioesters mit dem DMSO-Monoanion DIMSYLNa und Einleiten von CO in die Lösung ergab den CO-Komplex 17, der eine gesplattene Soret-Bande liefert (376, 463 nm; Hyperporphyrin). Die Ursache für die blau- und rotverschobenen Soret-Banden bei Carboxycytochrom P-450 und CO-Porphyrinato(thiolato)eisen(II)-Modellverbindungen ist ein Charge-Transfer-Übergang von einem besetzten p-Orbital des Thiolatschwefelatoms (n-Elektronenpaar) zum Porphyrin- $e_g(\pi^*)$ -Orbital und die starke Wechselwirkung dieses Übergangs mit den Übergängen  $a_{1u}(\pi)$ ,  $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  des Porphyrins.<sup>[16]</sup> Charge-Transfer-Übergänge sind relativ stark vom Lösungsmittel abhängig;<sup>[17]</sup> dies sollte die Ursache sein für die leichte Rotverschiebung der langwelligeren Soret-Bande von CO-Porphyrinato(thiolato)-Modellverbindungen in DMSO unter Basenzusatz<sup>[8a, 8c]</sup> gegenüber Carboxycytochrom P-450.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von 7, 10–16.

7: Isolierung durch Säulenchromatographie (Lichtausschluss/auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Säule, Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); Schmp.  $104^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.26$  (br. s, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.12 (t, 1H), 6.70 (m, 2H), 6.46 (s, 1H), 6.17 (m, 2H), 6.05 (m, 2H); HRMS ( $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2$ ): ber. 290.03775, gef. 290.0370.

10: Schmp.  $90^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.93$  (s, 2H), 9.28 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 7.62 (dt, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.28 (d, 2H), 4.19 (t, 4H), 2.43 (t, 4H), 1.88 (quint., 4H), 1.60 (m, 8H), 1.41 (m, 4H); HRMS ( $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{O}_5$ ): ber. 538.2719, gef. 538.2734.

11: Reinigung durch Säulenchromatographie: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , basisch, Aktivierungsstufe I,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  95/5; b) Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.60$  (d, 4H), 8.55 (d, 4H), 8.30 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 7.70 (m, 8H), 7.27 (d, 2H), 6.88 (t, 2H), 6.50 (d, 2H), 4.18 (t, 4H), 1.16 (quint., 4H), 0.46 (m, 4H),  $-0.16$  (m, 4H),  $-0.30$  (m, 4H),  $-1.04$  (t, 4H),  $-2.23$  (s, 2H); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) = 420.8 (308), 513.8 (22.3), 545.2 (3.9), 589.4 (6.9), 645.2 nm (1.3); HRMS ( $\text{C}_{65}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_3$ ): ber. 1076.27935, gef. 1076.265.

12: Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.47$  (m, 8H), 8.21 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 7.6 (m, 8H), 7.22 (t, 2H), 6.86 (t, 2H), 6.63 (d, 2H), 4.04 (m, 4H), 0.97 (m, 5H), 0.42 (m, 4H), 0.15 (m, 4H),  $-0.28$  (m, 4H),  $-0.55$  (m, 4H),  $-2.41$  (s, 2H); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) = 420.8 (294), 514.2 (21.3), 545.6 (3.8), 589.4 (6.7), 645.2 nm (1.3); HRMS ( $\text{C}_{65}\text{H}_{54}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_3$ ): ber. 1078.2950, gef. 1078.311.

13: Reinigung durch Säulenchromatographie: Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 7/3;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.7$  (m, 8H), 8.29 (d, 2H), 8.02 (d, 2H), 7.72 (m, 8H), 7.31 (t, 2H), 6.95 (dt, 2H), 6.71 (d, 2H), 4.12 (m, 4H), 2.30 (m, 1H), 1.05 (m, 4H), 0.51 (m, 4H), 0.22 (m, 4H),  $-0.05$  (m, 6H),  $-0.31$  (m, 2H),  $-2.28$  (s, 2H); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) = 421.2 (221), 514.2 (15.8), 545.8 (2.8), 589.6 (4.9), 645.4 nm (1).

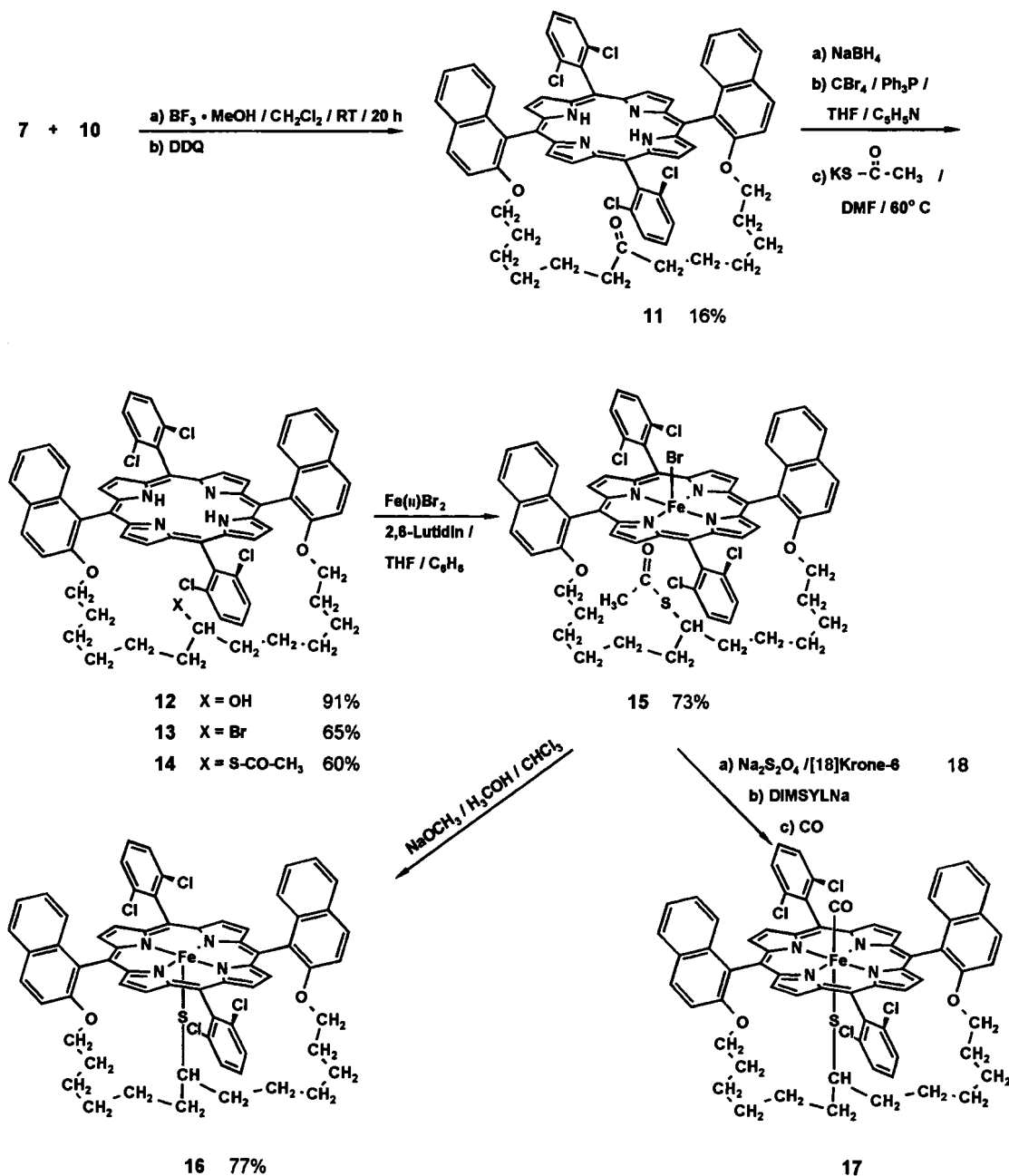
14: Reinigung durch Säulenchromatographie: Kieselgel, a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan 6/4, b)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.57$  (m, 8H), 8.31 (d, 2H), 8.05 (d, 2H), 7.7 (m, 8H), 7.31 (t, 2H), 6.98 (dt, 2H), 6.80 (d, 2H), 4.06 (m, 4H), 2.01 (s, 3H), 0.98 (m, 4H), 0.40 (m, 4H), 0.21 (m, 5H),  $-0.02$  (m, 8H),  $-2.81$  (s, 2H); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) = 421.4 (239), 514.4 (18.1), 546.6 (3.8), 590 (5.9), 646.4 nm (1.3); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1685\text{ cm}^{-1}$  (C=O);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 195.94$  (C=O); HRMS ( $\text{C}_{67}\text{H}_{56}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ ): ber. 1136.2827, gef. 1136.274.

15: Reinigung durch präparative Dünnschichtchromatographie:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , basisch,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.5$  (br., 8H, Pyrrol-H); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) = 418 (80.3), 579 (8.5), 628 nm (2.6); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1684\text{ cm}^{-1}$  (C=O); magnetische Suszeptibilität  $X_{\text{mol}}$ /magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Lit.[19]):  $X_{\text{mol}} = 1.83 \times 10^{-7}\text{ mol}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 5.85\text{ }\mu\text{B}$ ; Elementaranalyse für  $\text{C}_{67}\text{H}_{54}\text{BrCl}_4\text{FeN}_4\text{O}_3\text{S}$  (1272.81): ber. N 4.40, S 2.52; gef. N 4.17, S 2.05.

16:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 83$  (br. s, 4H, Pyrrol-H), 69 (br. s, 4H, Pyrrol-H); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) = 415 (82.9), 506 (11.02), 580 (4.85), 641 nm (3.07); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057, 2955, 2924, 2853, 1621, 1592, 1556, 1530, 1509, 1463, 1428, 1377, 1328, 1272, 1190, 1147, 1115, 1069, 1040, 1019, 997, 981, 884, 835, 802, 791, 777, 746, 715, 697, 668, 643\text{ cm}^{-1}$ ; EPR (in Substanz):  $g_1 = 5.37$  (starkes Signal),  $g = 4.18$  (schwaches Signal),  $g = 1.98$  (schwaches Signal); magnetische Suszeptibilität  $X_{\text{mol}}$ /magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Lit.[19]):  $X_{\text{mol}} = 1.18 \times 10^{-7}\text{ mol}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 4.7\text{ }\mu\text{B}$ ; HRMS ( $\text{C}_{65}\text{H}_{51}^{35}\text{Cl}_4\text{FeN}_4\text{O}_2\text{S}$ ): ber. 1149.179, gef. 1149.171; Elementaranalyse für  $\text{C}_{65}\text{H}_{51}\text{Cl}_4\text{FeN}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{COH}$  (1181.91): ber. Fe 4.70, N 4.74, O 4.06, S 2.71; gef. Fe 5.17, N 4.63, O 4.44, S 3.07.

17: IR (DMSO):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) = 376 (41.6), 463 (97.1), 517 (10), 555 (10.8), 609  $\text{cm}^{-1}$  (7.6).

Wie Modellbetrachtungen<sup>[18]</sup> für 16 ergaben, schirmen die Chlorsubstituenten und die Phan-Kette die Thiolatgruppe gut gegen den Angriff von Oxidationsmitteln (O-Donoren) ab und auf der gegenüberliegenden Seite des Moleküls verhindern die Naphthyl- und Chlorsubstituenten die Bildung von  $\mu$ -Oxo- und  $\mu$ -Peroxo-Komplexen (Abb. 1).



Schema 3. [2+2]-Synthese des Porphyrinophans **11** aus den Komponenten **7** und **10** sowie die weiteren Umsetzungsschritte von **11** zum Thiolatokomplex **16** und die Herstellung des CO-Porphyrinato(thiolato)eisen(II)-Komplexes **17**.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von **16** ergab ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von  $4.7 \mu_{\text{B}}$ . Dieser Wert ist merklich kleiner als der für einen Highspin-Porphyrinatoeisen(III)-Komplex ( $S = 5/2$ ) zu erwartende Wert von  $5.9 \mu_{\text{B}}$  und wesentlich größer als der eines Lowspin-Porphyrinatoeisen(III)-Komplexes ( $S = 1/2$ ) von  $1.73 \mu_{\text{B}}$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **16** wurden zwei breite Signale mit der jeweiligen Intensität von 4H bei  $\delta = 83$  und 69 registriert, die wir den Pyrrolprotonen zuordnen. Wegen der unsymmetrischen Lage der Phan-Kette und der Orientierung des Thiolatliganden sind die Pyrrolprotonen nicht äquivalent.

Die Umsetzung von *cis*-Stilben **19** mit Iodosylbenzol **20** als O-Donor und **16** als Katalysator (Raumtemperatur, Methylenchlorid, Lichtausschluß) ergab als alleiniges Reaktionsprodukt *cis*-Stilbenoxid **21** in 69% Ausbeute. Dies ist in Einklang

mit den Modellbetrachtungen und verdeutlicht, daß der Thio-  
latligand des Katalysators **16** relativ gut gegen den direkten  
Angriff des O-Donors Iodosylbenzol abgeschirmt ist.

## Experimentelles

**16:** Zu einer Lösung von 92 mg (0.072 mmol) **15** in 80 mL Chloroform/Methanol 1/2 wurden 2 mL 1 M NaOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH (2 mmol) gegeben. Es wurde 4 h unter Argon unter Lichtabschluss zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen wurde der Rückstand durch präparative Dünnschichtchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neutral, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Lichtabschluss) gereinigt (*R<sub>f</sub>* von 16 ca. 1). Nach dem Trocknen bei 40 °C/10<sup>-2</sup> Torr wurden 64 mg (0.056 mmol) **16** erhalten (77%).

**17:** Alle Reaktionen wurden im Handschuhkasten unter Argon durchgeführt. 0.56 mg ( $4 \times 10^{-7}$  mol) **15** und 16 mg ( $21.2 \times 10^{-6}$  mol) **18** wurden in 4 mL DMSO gelöst; man ließ 30 min reagieren. Nach Zugabe der DIMSYLNa-Lösung (31.44 mg NaH) und weiteren 30 min Reaktionszeit, füllte man auf 20 mL auf und leitete 30 min CO durch die Lösung.

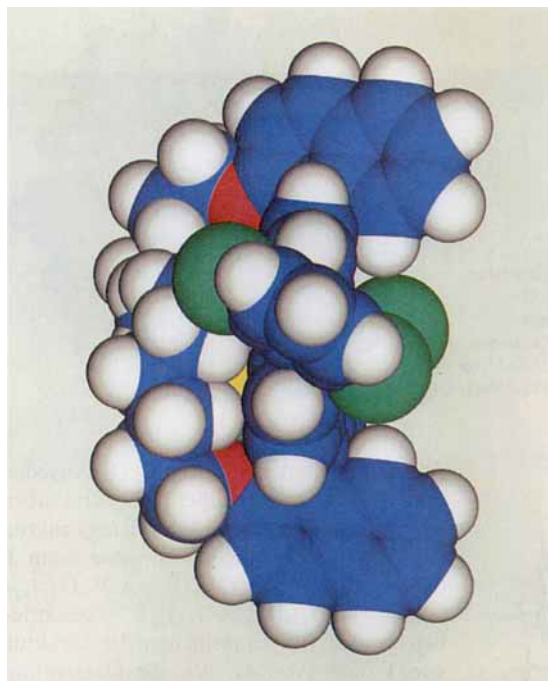
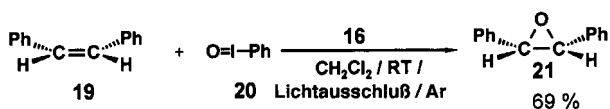


Abb. 1. Kalottenmodell des Porphyrinato(thiolato)eisen(III)-Komplexes 16.

Schema 4. Epoxidierung von *cis*-Stilben zu *cis*-Stilbenoxid durch Iodosylbenzol unter Katalyse von 16.

Epoxidierung von *cis*-Stilben (unter Argon, Lichtausschluß): 450 mg (2.5 mmol) *cis*-Stilben, 28.8 mg (0.025 mmol) 16 und 55 mg (0.25 mmol) Iodosylbenzol wurden in 6 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels (30 °C, 300 mbar) wurde der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan aufgenommen und der Katalysator abfiltriert (25–30 % 16 wurden unverändert zurückerhalten); das Lösungsmittel wurde entfernt (30 °C, 300 mbar). Die quantitative Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit 4-Chlortoluol als Standard.

Eingegangen am 7. August 1996,  
veränderte Fassung am 12. März 1997 [Z 9434]

**Stichworte:** Eisen · Enzymmimetica · S-Liganden · Porphyrinoide · Synthesemethoden

- [8] a) T. G. Traylor, T. C. Mincey, A. P. Berzinis, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7084; b) J. P. Collman, S. E. Groh, *ibid.* **1982**, *104*, 1391; c) A. R. Battersby, W. Howson, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1266; d) B. Stäubli, H. Fetz, U. Piantini, W.-D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1173; e) T. Higuchi, S. Uzu, M. Hirobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7051; f) Y. Tatsuno, K. Tomita, K. Tani, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *152*, 5.
- [9] T. Higuchi, K. Shimada, N. Murayama, M. Hirobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7551.
- [10] a) D. M. Bailey, R. E. Johnson, N. F. Albertson, *Org. Synth.* **1971**, *51*, 100; b) D. E. Janssen, C. V. Wilson, *ibid.* **1963**, 547; c) J. W. Harbuck, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3618.
- [11] H. K. Hombrecher, G. Horter, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 219.
- [12] a) R. F. Brown, G. H. Schmid, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1288; b) R. J. Bass, B. J. Banks, M. G. Leeming, M. Snarly, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1981**, 124.
- [13] M. Momenteau, B. Looch, C. Hull, J.-M. Lhoste, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 283.
- [14] H. Kobayashi, T. Higuchi, Y. Kaizu, H. Osada, M. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3137.
- [15] T. Mincey, T. G. Traylor, *Bioinorg. Chem.* **1978**, *9*, 409.
- [16] L. K. Hanson, W. A. Eaton, S. G. Sligar, I. C. Gunsalus, M. Gouterman, C. R. Connell, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2672.
- [17] a) J. Andrews, R. M. Keefer, *Molecular complexes in organic chemistry*, Holden-Day, San Francisco, **1964**, S. 137; b) R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, **1969**, S. 62.
- [18] Modellbetrachtungen: MM + -Kraftfeld, HyperChem, Hypercube, Version 4.5, **1994**.
- [19] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.

## Selbstorganisation supramolekularer Polyoxometallate: [As<sub>12</sub>Ce<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>36</sub>W<sub>148</sub>O<sub>524</sub>]<sup>76-</sup> – ein kompaktes, wasserlösliches Heteropolywolfram-Ion\*\*

Knut Wassermann, Michael H. Dickman und Michael T. Pope\*

In memoriam Gregory T. Pope

Die zahlreichen Polyoxoanionen von Vanadium, Molybdän und Wolfram bilden eine Gruppe anorganischer Komplexe von beispielloser Strukturvielfalt und werden in vielen Wissenschaftsdisziplinen angewendet.<sup>[1]</sup> Häufig enthalten diese Verbindungen 6, 12 oder 18 Metallatome sowie ein oder mehrere „Heteroatome“ in positiven Oxidationsstufen. Das Keggin-Wolframtoposphat [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> ist ein bekanntes Beispiel. Es gibt eindeutige Belege dafür, daß die Synthese von wesentlich größeren Polyoxometallaten möglich ist. Die Ionen [Mo<sub>36</sub>O<sub>112</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>]<sup>8-</sup><sup>[2]</sup> und [H<sub>7</sub>P<sub>8</sub>W<sub>48</sub>O<sub>148</sub>]<sup>33-</sup><sup>[3]</sup> enthalten die bekannten kleineren Polyoxoanionen-Einheiten [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> bzw. [H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>48</sub>]<sup>12-</sup>. Die unlängst charakterisierten gemischtvalenten Nitrosyl-haltigen Polyoxomolybdate weisen sogar 57 Molybdänatome je Anion auf.<sup>[4]</sup> Spektakulär ist das von Müller et al. hergestellte cyclische Anion („Riesenrad“) mit 154 Molybdänatomen,<sup>[5]</sup> das durch Polymerisation/Reduktion/Polymerisation erhalten wurde.

\* Prof. M. T. Pope, Dr. K. Wassermann, Dr. M. H. Dickman  
Department of Chemistry  
Box 571227  
Georgetown University  
Washington, DC 20057-1227 (USA)  
E-mail: POPE@GUVAX.GEORGETOWN.EDU

\*\* Diese Arbeit wurde durch das U. S. Department of Energy und im Rahmen des Gemeinsamen Hochschulsonderprogramms III von Bund und Ländern durch den DAAD (Stipendium für K. W.) unterstützt. Wir danken der Georgetown University und der National Science Foundation für die Finanzierung des Diffraktometers sowie T. Matthew Cocker und Cheol Ho Choi für die Anfertigung von Abbildung 3.