

dem *N,N',N'',N'''*-Tetramethyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(carboxymethyl)porphyrinogen (1), das als Dihydrat kristallisiert, haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt.

(1) kristallisiert monoklin in $I2/c-C_{2h}^6$ mit $a = 15.914(3)$, $b = 18.288(4)$, $c = 14.387(3)$ Å, $\beta = 109.61(2)$ ° und $Z = 4$ Moleküle pro Elementarzelle. Die Struktur wurde mit direktem Methoden (MULTAN)^[3] gelöst und für 1755 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (SYNTEX-P1-Vierkreisdiffraktometer, CuK α , ω -Scan,

- [2] W. K. McEwen, J. Am. Chem. Soc. 68, 711 (1946).
- [3] G. Germain, P. Main u. M. M. Woolson, Acta Crystallogr. A 27, 368 (1971).
- [4] Wir danken Herrn Dr. K. Peters (Stuttgart) für die Messung der Intensitäten.
- [5] Rechenanlage IBM 360/50 der Universität Münster sowie NOVA 1200-Rechner mit XTL-Programmsystem (SYNTEX); Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster.
- [6] C. K. Johnson, ORTEP-ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, Version ORTEP II (1971).

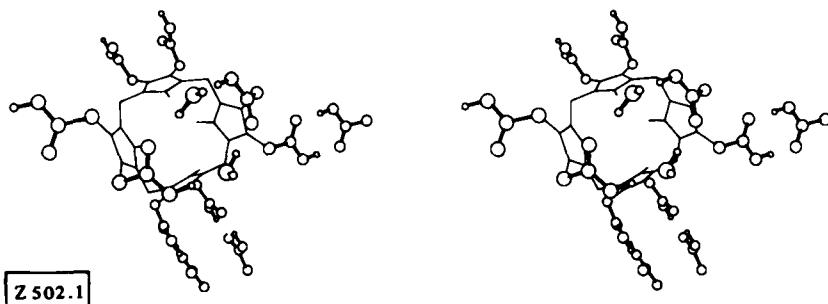


Abb. 1. ORTEP-Stereopaar [6] eines Moleküls; Blick nahezu in Richtung der C_2 -Achse. Das Porphyrinengerüst ist als Strichzeichnung angegeben. Die Atome der Seitenketten und die H₂O-Moleküle sind durch Kreise dargestellt. Im oberen Teil erkennt man die gegenseitige Orientierung von COOH-Gruppen und H₂O-Molekülen (H-Brücken nicht eingezeichnet). Die intermolekularen H-Brücken sind durch einzelne COOH-Gruppen von Nachbarmolekülen angedeutet.

$2\theta_{\max} = 100^\circ$ ^[4]) zu $R = 0.065$ verfeinert^[5]. Nach anisotroper Verfeinerung der schweren Atome N, C und O konnte der größte Teil der H-Atome durch ΔF -Synthesen fixiert werden. Die H-Atome wurden mit mittleren isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Zyklen der Verfeinerung einbezogen.

Das Molekül zeigt eine kristallographische C_2 -Symmetrie. Die gemittelten Abstände und Winkel im Gerüst sind [vgl. Formel (1)]: $a = 1.506(7)$, $b = 1.355(8)$, $c = 1.373(6)$, $d = 1.416(2)$, $e = 1.462(9)$ Å; $\alpha = 109.1(1)$, $\beta = 107.6(5)$, $\gamma = 107.9(3)$, $\delta = 116.2(8)$, $\lambda = 126.6(1)$, $\eta = 124.1(3)$, $v = 123.0(17)$ und $\mu = 129.0(11)$ °. Die Flächennormalen der Pyrrolringe schließen mit der C_2 -Achse des Moleküls Winkel von 61 und 65° ein. Zwei der *N*-Methylgruppen sind durch Nachbargruppen starr fixiert, die anderen beiden im Bereich von $\pm 30^\circ$ frei gegeneinander drehbar (die H-Atome dieser Gruppe erschienen als verschmierte Maxima). Die kürzesten H—H-Abstände zwischen verschiedenen Gruppen liegen bei 2.2 Å.

Das Porphyrinengerüst wird von zwei symmetriäquivalenten Seitenketten und den beiden Wassermolekülen „überbrückt“ (vgl. Abb. 1). Dabei sind die Carboxylgruppen der Seitenketten durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen verknüpft (O—O-Abstände = 2.6 und 2.8 Å). Die H₂O-Moleküle und die COOH-Gruppen sind sowohl Protonendonoren als auch -acceptoren. Die übrigen Carboxylgruppen der Seitenketten sind ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Carboxylgruppen von vier Nachbarmolekülen verknüpft (O—O-Abstände = 2.6 bis 2.7 Å). Auf diese Art entsteht ein zweidimensional unendlicher Molekülverband. Mit diesem Befund ist die gute Spaltbarkeit der Kristalle in Richtung der Nadelachse im Einklang.

Wir sind der Meinung, daß die intramolekularen H-Brücken zwischen COOH-Gruppen und H₂O-Molekülen wesentlich zur Stabilisierung der ungewöhnlichen Konformation beitragen.

Eingegangen am 7. Juli 1976 [Z 502]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 60004-32-2.

[1] B. Franck u. Ch. Wegner, Angew. Chem. 87, 419 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 424 (1975).

Indirekte Bestimmung der Halbstufen-Reduktionspotentiale des Benzols und des [2.2]Paracyclophans^[**]

Von Fabian Gerson, Hiroaki Ohya-Nishiguchi und Christoph Wydler^[*]

Das Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2}$ des Benzols liegt in einem Bereich (< -3 V), der für polarographische Untersuchungen nicht zugänglich ist. „Theoretisch“ läßt sich sein Wert durch Extrapolation aus der linearen Beziehung (1) zwischen den gemessenen Halbstufen-Potentialen konjugierter π -Systeme und den berechneten Energien unbesetzter Orbitale (LUMOs) abschätzen.

$$E_{1/2} = -0.92 + 2.37x \text{ [Volt]} \quad (1)$$

In Gleichung (1) sind die $E_{1/2}$ -Werte auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) bezogene polarographische Daten, während die HMO-Größen x die Energien ($\alpha + x\beta$) der LUMOs charakterisieren^[1]. Das Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2}$ des Benzols ($x = -1.00$), das sich durch Extrapolation aus Gleichung (1) ergibt, beträgt -3.29 V.

Die Beobachtung^[2], daß sich Benzol in einem etherischen Lösungsmittel auch elektrolytisch zu seinem Radikalanion reduzieren läßt, legt ein analoges, „experimentelles“ Verfahren nahe, um das Halbstufen-Potential abzuschätzen. Voraussetzung für ein solches Verfahren ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Minimal-Spannungen V_a , bei denen die ESR-Spektren der Radikalanionen während der Elektrolyse erscheinen, und den polarographischen Daten $E_{1/2}$. Daß diese Voraussetzung erfüllt ist, zeigt Abb. 1, in der die Erscheinungsspannungen V_a für die Radikalanionen von 20 Kohlenwasserstoffen gegen die $E_{1/2}$ -Werte aufgetragen sind. Die zugehörige Regressionsgerade hat die Gleichung

[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dr. H. Ohya-Nishiguchi und Dr. Ch. Wydler
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.313.75) unterstützt.

$$V_a = (1.92 \pm 0.06) E_{1/2} \quad (2)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.991 und einer Abweichung vom Koordinatenursprung (0.007), die weit unter der Signifikanzschwelle liegt.

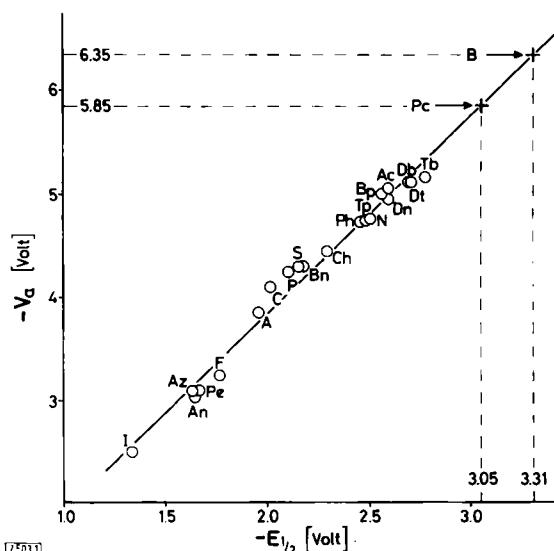


Abb. 1. Erscheinungsspannungen V_a als Funktion der Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}$. A = Anthracen; Ac = Acenaphthien; An = Acenaphthylen; Az = Azulen; B = Benzol; Bn = Biphenyl; Bp = Biphenyl; C = Coronen; Ch = Chrysen; Db = 4,4'-Dimethylbiphenyl; Dn = 2,3-Dimethylnaphthalin; Dt = 4,4'-Di-tert-butylbiphenyl; F = Fluoranthen; I = Indeno[1,2,3-cd]fluoranthene; N = Naphthalin; P = Pyren; Pc = [2.2]Paracyclophan; Pe = Perylen; Ph = Phenanthren; S = Stilben; Tb = 3,3',5,5'-Tetra-tert-butylbiphenyl; Tp = Triphenylen.

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ in Gleichung (2) und Abb. 1 wurden entweder der Zusammenstellung von Streitwieser^[1] entnommen oder in einem Laboratorium unseres Fachbereichs gemessen^[3, 4]. Sie beziehen sich auf die gesättigte Kalomel-Elektrode als Standard. Dagegen sind die Erscheinungsspannungen V_a an kein Bezugsniveau gebunden und müssen daher ausschließlich mit Daten verglichen werden, die unter gleichen Bedingungen erhalten worden sind. Die während der ganzen Meßreihe verwendete elektrolytische Zelle hatte eine zylindrische Form und enthielt eine spiralförmige Kathode aus amalgamiertem Gold neben einer in der Zellenachse befindlichen Anode aus Platindraht^[5]. 1,2-Dimeth-

oxyethan diente als Lösungsmittel und 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz. Die Meßtemperatur betrug -90°C . Gemäß der Einwaage sollte jeder Kohlenwasserstoff in einer Konzentration von 5×10^{-3} mol/Liter vorliegen. Infolge der Schwerlöslichkeit einiger Arene war jedoch ihre tatsächliche Konzentration niedriger, was einer der Gründe für die Abweichung einiger Meßpunkte V_a von der Regressionsgeraden in Abb. 1 sein dürfte. Mit jedem Kohlenwasserstoff wurden mehrere Messungen durchgeführt, um für die Erscheinungsspannung V_a den minimalen Wert zu bestimmen. Ein solcher galt als gesichert, wenn er innerhalb eines experimentellen Fehlers von ± 0.05 V reproduzierbar war.

Extrapolation der Regressionsgleichung (2) auf die Erscheinungsspannung V_a (Abb. 1) für das Radikal anion des Benzols liefert $E_{1/2} = -3.31 \pm 0.12$ V (Vertrauensgrenzen bei 90 % Sicherheit) als eine „experimentelle“ Schätzung für das Halbstufen-Reduktionspotential des Benzols, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem „theoretischen“ Resultat von -3.29 V. Selbstverständlich können auf gleichem Weg die $E_{1/2}$ -Werte von weiteren Verbindungen geringer Elektronenaffinität abgeschätzt werden, sofern solche Verbindungen elektrolytisch in ihre Radikal anionen überführbar sind. Ein Beispiel ist [2.2]Paracyclophan, für welches Gleichung (2) das Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2} = -3.05 \pm 0.12$ V ergibt (Abb. 1). Es ist erwähnenswert, daß in diesem Falle eine Extrapolation mit Gleichung (1) nicht ohne weiteres möglich ist, weil sich das HMO-Modell auf [2.2]Paracyclophan nicht direkt anwenden läßt. Die gemessenen $E_{1/2}$ -Werte der beiden Kohlenwasserstoffe stehen im Einklang mit einem früheren Bericht, wonach die Elektronenaffinität des [2.2]Paracyclophans deutlich höher ist als die des Benzols^[6].

Eingegangen am 21. Juli 1976 [Z 503]

CAS-Registry-Nummern:

Benzol: 71-43-2 / [2.2]Paracyclophan: 1633-22-3.

- [1] A. Streitwieser, Jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961, Kapitel 7.1.
- [2] F. Gerson u. G. Moshuk, unveröffentlichter Befund.
- [3] Wir danken Prof. K. Ishizu, Ehime (Japan), für Proben mehrerer alkylsubstituierter Biphenyle.
- [4] Die polarographischen Messungen verdanken wir Dr. H. G. Seiler und Dr. H. R. Schmutz, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Basel. Für Biphenyl wurde das von diesen Herren bestimmte Halbstufen-Reduktionspotential (-2.57 V) anstatt des in [1] angegebenen Wertes (-2.70 V) verwendet.
- [5] R. D. Allendoerfer, G. A. Martincheck u. S. Bruckenstein, Anal. Chem. 47, 890 (1975).
- [6] F. Gerson u. W. B. Martin, Jr., J. Am. Chem. Soc. 91, 1883 (1969).

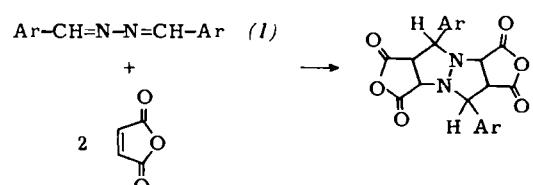
RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Reaktionen von Azinen und Iminen mit Dienophilen bespricht Th. Wagner-Jauregg. Aromatische Aldehydazine (1) geben mit zwei Äquivalenten Dienophil unter Criss-Cross-Addition 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan-Derivate. Die besondere Reaktionsweise von (1) wird nicht nur mit typischen Dienophilen

wie Maleinsäureanhydrid, sondern auch mit Cyansäure, Thiocyanäure oder Phenylisocyanat beobachtet. Hexafluoracetone-



azin addiert ebenfalls zwei Äquivalente elektronenreicher Olefine, wobei Azomethinimine als Zwischenprodukte faßbar sind.