

Neue Porphyrinomere

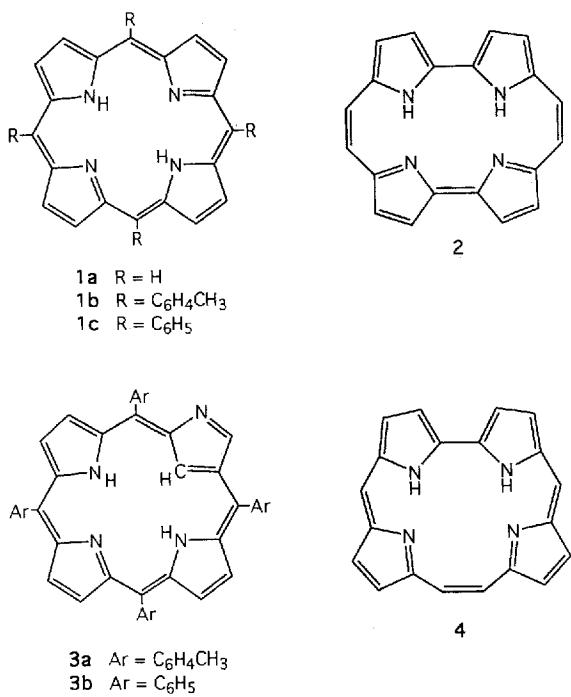
Jonathan L. Sessler*

Porphyrine, Derivate der Stammverbindung Porphin **1a** mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}N_4$, gehören zu den verbreitetsten und wichtigsten natürlich vorkommenden Makrocyclen. Es verwundert daher nicht, daß sie sowohl Gegenstand synthetischer Bemühungen als auch eine Quelle neuer Ideen gewesen sind. In den vergangenen Jahren gab es daher neben den biochemisch oder biologisch motivierten Arbeiten über überdachte, dimere oder auf andere Weise funktionalisierte Porphyrine^[1] auch solche über nichtbiologische porphyrinartige Verbindungen, deren Gerüst erweitert^[2, 3], anelliert^[4] oder mit Heteroatomen substituiert ist^[5–7]. Trotz der zunehmenden Aufmerksamkeit, die der Chemie dieser Analoga in letzter Zeit zuteil wurde, befassen sich nur wenige Arbeiten mit der Herstellung von makrocyclischen Tetrapyrrolen, die Isomere des Porphyringerüsts sind. Tatsächlich wurden – mit Ausnahme von Vogels Porphycen **2**^[8], über das erstmal 1986 berichtet wurde – bis zum Ende des Jahres 1993 keine nichtnatürlichen Porphyrinomere beschrieben. Inzwischen ist es zwei, auf entgegengesetzten Seiten der Erdkugel arbeitenden Gruppen unabhängig voneinander

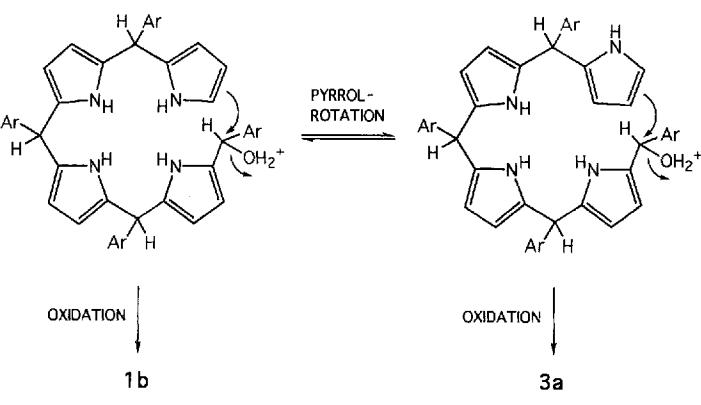
ren von **3** und **4**^[9–11] zu beschreiben, verwenden die Autoren Begriffe wie „invertiertes Porphyrin“ (inverted porphyrin), „N-fehlgeordnetes Porphyrin“ (N-confused porphyrin) und „Corrphycen“.

Im Mittelpunkt dieses Highlights sollen die α - β' -verknüpften Porphyrinomere **3** stehen, im besonderen die beiden voneinander unabhängigen Synthesen für **3a** und **3b**, die eine polnische und eine japanische Arbeitsgruppe entwickelten. Diese Arbeiten sind nicht nur wegen der Herstellung eines neuen Porphyrinomers von Bedeutung, sondern auch weil sie die bisherige Lehrmeinung in Frage stellen, daß Tetraarylporphyrine die einzigen porphyrinartigen Produkte sind, die bei den klassischen^[12, 13] oxidativen Kondensationen von Pyrrol mit Arylaldehyden entstehen. Die polnische Arbeitsgruppe um Latos-Grażyński^[9] fand, daß die durch $BF_3 \cdot Et_2O$ katalysierte Reaktion von *p*-Tolylaldehyd mit einem Überschuß an Pyrrol (1.75 Moläquivalente) bei Raumtemperatur unter Stickstoff nach einer Stunde Reaktionszeit und nachfolgender Oxidation mit *p*-Chloranil zu einem 4:1-Gemisch des Tetra-*p*-tolylporphins **1b** und **3a** führt, wobei die letztgenannte Verbindung in einer Gesamtausbeute von etwa 5% gebildet wird^[14]. Werden jedoch die Ausgangsverbindungen im Verhältnis 1:1 eingesetzt sowie unter den gleichen Bedingungen zuerst kondensiert und anschließend oxidiert, so entsteht interessanterweise kaum oder gar kein α - β' -verknüpftes Porphyrinomere **3a**. Im Gegensatz dazu fand die japanische Arbeitsgruppe von Furuta, daß Verbindung **3b** auch ausgehend von einem 1:1-Gemisch der Edukte hergestellt werden kann, vorausgesetzt bei der säurekatalysierten Kondensation werden stöchiometrische Mengen an HBr eingesetzt^[10]. Ebenso wie ihre polnischen Konkurrenten konnten die Japaner das Produkt nur in etwa 5–7% Ausbeute erhalten, das zudem durch die etwa vierfache Menge des korrespondierenden Porphyrins **1c** „verunreinigt“ war.

Aufgrund ihrer Befunde haben Latos-Grażyński et al. vorgeschlagen, daß ihr „invertiertes Porphyrin“ **3a** bei der abschließenden, nach der Rotation eines Pyrrolrings stattfindenden, Porphyrinogen-bildenden Makrocyclisierung gebildet wird (Schema 1), während die normale Ringschlußreaktion zum gewöhnlichen Tetraarylporphyrin **1b** führt^[9]. Dieser Vorschlag ist



gelungen, α - β' -verknüpfte Porphyrinomere **3** herzustellen^[9, 10]. Darüber hinaus ist kürzlich ein Tagungsbericht erschienen, der die Synthese eines alkylsubstituierten Derivats des Dimethingruppen enthaltenden Isomers **4** beschreibt^[11]. Die Zahl der bekannten Porphyrinomere hat sich daher in den letzten Monaten von zwei auf vier verdoppelt. Um die Struktu-

Schema 1. Ar = $C_6H_4CH_3$.

[*] Prof. J. L. Sessler

Department of Chemistry, University of Texas
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. +512/471-8696

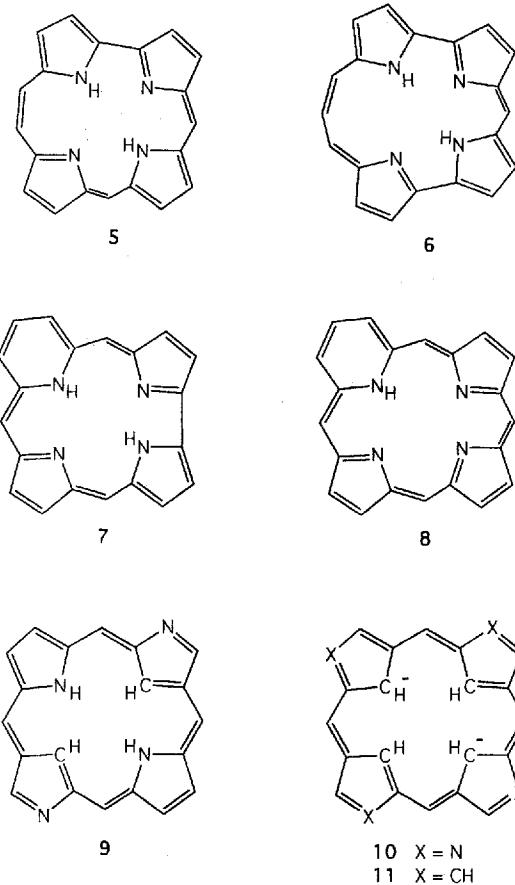
sicherlich in Einklang mit früheren Erklärungsversuchen^[14, 15] sowie mit der Arbeit von Furuta et al.^[10] Bei der Reaktion von Furuta et al. ist es auch denkbar, daß die zur Bildung des β -verknüpften „N-fehlgeordneten Porphyrins“ **3b** notwendige Rotation (oder die einer porphyrinogenartigen Vorstufe) durch einen speziellen Templateffekt des Bromid-Ions induziert wird. In dem Maße, in dem sich diese Vermutung bestätigt, könnten die Befunde dieser Arbeitsgruppe^[10] zusammen mit früheren Vorschlägen^[16] von allgemeiner Bedeutung sein: Sie wären Hinweise darauf, daß andere „ungewöhnliche“ porphyrinartige Moleküle bei Anionen-unterstützten Cyclisierungen entstehen könnten.

Die neuen Porphyrinomere **3a** und **3b** können wie Porphin und Porphycene als heteroatomhaltige Annulene mit 18π -Elektronen betrachtet werden. Es ist daher nicht verwunderlich, daß beide Verbindungen in Lösung Eigenschaften aufweisen, die charakteristisch für $[4n + 2]$ -Arene sind. Beispielsweise zeigen die UV/VIS-Spektren von **3a** und **3b** porphyrinartige Soret- und Q-Absorptionsbanden^[9, 10]. Weiterhin sind in den ^1H -NMR-Spektren dieser Derivate die Signale der inneren Protonen zu höherem Feld verschoben, was vermutlich auf den bei Arenen vorhandenen Ringstromeffekt zurückgeführt werden kann. So liegen die Signale der inneren β -Protonen von **3a** und **3b** bei $\delta \approx -5.1$ (versus Trimethylsilan), während die äußeren β -Protonen bei $8.5 \leq \delta \leq 9.0$ in Resonanz treten^[9, 10]. Für diese Art von Porphyrinomeren werden daher – bildlich ausgedrückt – durch das Umlappen des Pyrrolrings Differenzen in den chemischen Verschiebungen der inneren und äußeren Protonen in der Größenordnung von 13.5–14 ppm beobachtet.

Die gewonnenen Strukturinformationen sind ebenfalls in Einklang mit der Formulierung von **3a** und **3b** als aromatische Verbindungen. Beispielsweise ergaben die Röntgenstrukturanalysen der freien Base von **3b**, daß die Struktur dieser Verbindung leicht von der Planarität abweicht^[10], die des Ni^{II}-Komplexes von **3a**^[9], daß dieser im wesentlichen planar ist. Die Struktur des Komplexes unterstützt daher die Auffassung, daß – zumindest in einigen Fällen – die neuen α - β' -verknüpften Porphyrinomere **3** die nahezu planaren, porphyrinartigen Konformationen einnehmen können, wie sie für hochkonjugierte aromatische Verbindungen erwartet werden. Das Nickelzentrum ist von vier in einer Ebene liegenden Donoratomen umgeben, nämlich von drei porphyrinartigen Stickstoff- und von einem anionischen Kohlenstoffatom, die einen ähnlichen Abstand (ca. 1.96 Å) zum Zentralatom aufweisen. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die innere C-H-Bindung in **3a** ungewöhnlich stark destabilisiert ist und verleiht den Behauptungen^[9, 10] Glaubwürdigkeit, daß „invertierte“ oder „N-fehlgeordnete“ Porphyrine^[6] (je nachdem, ob die polnische oder die japanische Bezeichnung bevorzugt wird) interessante Liganden sein könnten. Möglich wäre ihre Anwendung im Rahmen von Untersuchungen zur Bindung von Metallen oder von bioanorganischen Modellen als Alternative zu den eher klassischen, dianionischen Tetraazaporphyrinen sowie als Systeme zur Stabilisierung von oftmals labilen Metall-Kohlenstoff-Koordinationsen. Es ist daher denkbar, daß diese neuen Porphyrin-Analoga, wie ihre Vorgänger die Porphycene^[8], ein Tor zu einem neuen und ergiebigen Forschungsgebiet der Porphyrin-verwandten Verbindungen öffnen.

Ob diese Erwartungen erfüllt werden, bleibt natürlich abzuwarten. Der vorliegende Beitrag über die Synthese von **3** soll als

Anregung für all jene dienen, die neue Porphyrinomere und -Analoga herzustellen versuchen: Sie sorgen auf ihre Weise dafür, daß die ohnehin ergiebigen Bemühungen der Porphyrinchemie weiterhin Früchte tragen. Tatsächlich ist eine Reihe von Isomeren der Stammverbindung Porphin mit der allgemeinen Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ denkbar: Dazu gehören **5** und **6**, die auf dem Porphyacen-Konzept aufbauen^[17], Verbindung **7**, in der unter anderem ein Pyrrolring durch eine Pyridineinheit ersetzt ist, ebenso wie **9** und **10**, die eine Erweiterung des Ansatzes von Lato Grażyński und Furuta darstellen. Zwar werden sich nicht alle



Verbindungen als nützlich oder auch nur als unter Laborbedingungen stabil erweisen, doch sind diese und andere Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ zumindest faszinierende Ziele für alle, die durch interessante Probleme im Bereich der organischen Synthese nichtnatürlicher Produkte herausgefordert werden können. Im Hinblick auf die vergeblichen Versuche von Breitmaier et al., **8** zu erhalten^[6], erscheint die Synthese von **7** als besondere Herausforderung (und besonders unwahrscheinlich)^[6], während die Synthesen von **10** und dessen lang ersehntem Kohlenstoff-Analogon **11**, die jeweils vier Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome im Inneren des Makrocyclus erfordern, als besonders faszinierend gelten können. Es bleibt daher abzuwarten, wann diese oder andere Porphyrin-Analoga tatsächlich synthetisiert werden.

[1] Kurze Übersicht über funktionalisierte, überdachte und dimere Porphyrine: a) F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, Wiley, Chichester, 1993, Kap. 8, S. 375–404; neuere modifizierte und oligomere Porphyrine: b) Y. Ramondenc, R. Schwenninger, T. Phan, K. Gruber, C. Kratky, B. Kräutler, *Angew. Chem.* 1994, 106,

- 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 889; c) M. Veyrat, O. Maury, F. Faverjon, D. E. Over, R. Ramasseul, J.-C. Marchon, I. Turowska-Tyrk, W. R. Scheidt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 220; d) J. P. Collman, V. J. Lee, X. Zhang, J. A. Ibers, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3834; e) A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, K. Nozaki, *ibid.* **1993**, *115*, 4577; f) J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1993**, *115*, 7419; g) S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *ibid.* **1993**, *115*, 7519; h) J. L. Sessler, V. L. Capuano, A. Harriman, *ibid.* **1993**, *115*, 4618; i) A. Helms, D. Heilcr, G. McLendon, *ibid.* **1992**, *114*, 6227; j) S. Anderson, H. L. Anderson, J. J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 907.
- [2] Übersicht über ringerweitere Porphyrine und verwandte Verbindungen: J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177.
- [3] Neuere ringerweitere Porphyrine: a) T. W. Bell, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, A. Firestone, A. D.-I. Kwok, J. Liu, R. T. Ludwig, A. T. Papoulis, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 361; b) D. Dolphin, S. J. Rettig, H. Tang, T. Wijesekera, L. Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9301; c) F. H. Carre, R. J. P. Corriu, G. Bolin, J. J. E. Moreau, C. Vernhet, *Organometallics* **1993**, *12*, 2478; d) T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Länge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1148; e) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. Johnson, *ibid.* **1994**, *106*, Nr. 14 bzw. **1994**, *33*, Nr. 14; siehe auch Lit.[7] und [8c].
- [4] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569.
- [5] Beispiele für Porphyrin-Analoga, die Heteroatome enthalten: a) E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 406; b) E. Vogel, P. Röhrlig, M. Sicken, B. Knipp, A. Hermann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *ibid.* **1989**, *101*, 1683 bzw. **1989**, *28*, 1651; c) E. Vogel, J. Dörr, A. Herrmann, J. Lex, H. Schmickler, P. Walgenbach, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *ibid.* **1993**, *105*, 1667 bzw. **1993**, *32*, 1597.
- [6] Neue porphyrinartige Verbindung, in der ein Pyrrol durch ein Pyridin ersetzt ist: K. Berlin, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 219.
- [7] Neuere ringerweitere Porphyrine, die Heteroatome enthalten: a) M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4414; b) D. C. Miller, M. R. Johnson, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 1485; c) Z. Hu, C. Scordilis-Kelley, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1879; d) G. Märkl, U. Striebl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1387; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *133*; e) G. Märkl, H. Sauer, P. Kreitmeier, T. Burgemeister, F. Kastner, G. Adolin, H. Nöth, K. Polborn, *ibid.* **1994**, *106*, 1211 bzw. **1994**, *33*, 1151.
- [8] a) E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257; b) E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557; c) *ibid.* **1993**, *65*, 143; d) E. Vogel, P. Koch, X.-L. Hou, J. Lex, M. Lausmann, M. Kisters, M. A. Aukaujoo, P. Richard, R. Guillard, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *2*, 1600, zit. Lit.
- [9] P. J. Chmielewski, L. Łatos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiaik, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779.
- [10] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767.
- [11] J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, E. Vogel, N. Jux, L. Neumann, *Abstracts of the 207th American Chemical Society National Meeting (Inorg. Abstract Nr. 295)*, San Diego, CA, USA, March 13–17, **1994**. In diesem Bericht wurde der Name „Porphylen“ für Verbindungen mit der allgemeinen Formel 4 vorgeschlagen. Aufgrund der größeren Aussagekraft wird inzwischen die Bezeichnung „Corryphen“ bevorzugt. Siehe auch: J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, im Druck.
- [12] a) P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625; b) P. Rothemund, A. R. Menotti, *ibid.* **1941**, *63*, 267.
- [13] a) A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145; b) A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [14] Biomimetische Synthese eines porphyrinogenartigen (d. h. nichtaromatischen) α - β' -verknüpften Pentapyrrols: K.-H. Schumacher, B. Franck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1243.
- [15] B. Franck, *Angew. Chem.* **1982**, *92*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 343.
- [16] a) J. L. Sessler, T. D. Mody, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3346; b) J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 977.
- [17] Eine interessante Aufstellung porphycenartiger Porphyrinisomere findet sich in: J. Waluk, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2729.