

Wie die Ladungsverteilung $(\text{Cs}^+)(\text{Pr}^{3+})_9(\text{Nb}^{5+})(\text{Br}^-)_{15}(\text{N}^{3-})_6$ zeigt, bleiben keine Elektronen für Metall-Metall-Bindungen übrig, und $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$ sollte als „nicht reduzierte“ Clusterverbindung oder „einfaches“ Salz betrachtet werden. Trotzdem zeigt die Struktur viele Gemeinsamkeiten mit den bekannten reduzierten Clustern: Die Abstände Pr-Pr in $[\text{Pr}_9\text{NbN}_6]$ (3.92 Å) ähneln jenen in $\text{Pr}_6\text{Br}_{10}\text{Ru}^{[3]}$ (\bar{d} = 3.94 Å) oder in $\text{Pr}_3\text{I}_3\text{Ru}^{[17]}$ (\bar{d} = 3.93 Å) mit isolierten Oktaedern Pr_6Ru bzw. unendlichen Ketten. Die kurzen Nb-Pr-Abstände werden offensichtlich durch einen Matrixeffekt^[18] der Stickstoffatome hervorgerufen und sind deshalb hauptsächlich durch die Bindungslängen Nb-N und Pr-N bestimmt. Dieser Effekt kann zum Beispiel auch bei den verknüpfenden Kanten in den Pr_4 -Tetraederketten von $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Br}_9\text{NO}$ und der isotypen, aber leicht reduzierten Verbindung, $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Cl}_9\text{O}_2$ beobachtet werden. Darüber hinaus erinnert das Verknüpfungsmuster der Bromatome in $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$ sehr an jenes in vielen anderen Seltenerdmetall-Clusterverbindungen^[1, 2].

Die Entdeckung dieser Clusterverbindung könnte deshalb der Beginn einer neuartigen Chemie mit weiteren überraschenden Strukturen sein. Nun kann zum Beispiel die Einführung von anderen Heteroatomen, wie Zirkonium oder Molybdän anstelle von Niob in das Seltenerdmetall-Netzwerk, oder der Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff (ganz oder teilweise) als ein Weg zu neuen (und vielleicht reduzierten) Varianten mit anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften versucht werden.

Experimentelles

Die Darstellung und Sublimation von PrBr_3 sowie die Ausführung der Reaktionen in verschweißten Niobampullen wurden bereits beschrieben^[19, 20]. CsBr (Baker, 99.9%) wurde durch langsames Erhitzen unter Vakuum getrocknet und anschließend sublimiert. NaN_3 (Aldrich, 99.9%) wurde ohne Vorbehandlung als Stickstoffquelle und zur Oxidation der Niobampulle verwendet. Reaktionsgemische der Zusammensetzung $\text{CsNaPr}_3\text{Br}_{10}\text{N}_3$ wurden 28 d bei 750 °C getempert. Die Auswertung der Guinier-Filme zeigte, daß das Produkt aus Kristallen von $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$ (70%), NaBr (10%) und einer bisher unbekannten Phase ($\approx 20\%$) bestand. Nachdem Formel und Struktur der neuen Verbindung mit Einkristallröntgendaten berechnet worden waren, wurde die Zusammensetzung und der Niobgehalt von zwei Kristallen zusätzlich mit Röntgenfluoreszenzanalyse überprüft.

Eingegangen am 24. Mai 1995 [Z 8021]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Halogenide · Niobverbindungen · Nitride · Lanthanoidverbindungen

- [1] J. D. Corbett in *Modern Perspectives in Inorganic Crystal Chemistry* (Hrsg.: E. Parthé), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 27.
- [2] A. Simon, H. J. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 191.
- [3] R. Ilusar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 849.
- [4] M. W. Payne, M. Ebihara, J. D. Corbett, *Angew. Chem.* 1991, 103, 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 856.
- [5] M. W. Payne, P. K. Dorhout, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1467.
- [6] T. Schleid, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987, 554, 118.
- [7] A. Simon, T. Kochler, *J. Less-Common Met.* 1986, 116, 279.
- [8] M. Lulei, S. J. Steinwand, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 2671.
- [9] J. E. Mee, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1965, 4, 88; D. A. Lokken, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 1799; A. Simon, N. Holzer, H. J. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 456, 207.
- [10] H. Mattfeld, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620, 85.
- [11] Einkristallstrukturbestimmung von $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$: Die Gitterkonstanten für die hexagonale Elementarzelle (Raumgruppe $P6_3/m$), $a = 12.070(2)$, $c = 13.801(4)$ Å, wurden durch Auswertung eines Guinier-Pulverdiagramms erhalten ($\lambda = 1.540562$ Å), $V = 1741.2(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.31$ g cm⁻³. 13042 Daten ($\pm h, -k, \pm l$; $2\theta < 65^\circ$) wurden mit Hilfe eines CAD4-Diffraktometers gesammelt (23 °C, MoK_α -Strahlung, $\mu = 307.6$ cm⁻¹, Kristallabmessungen: $0.2 \times 0.1 \times 0.3$ mm, min./max. Transmission: 0.865/1.091). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS)^[12] unter Verwendung des Programmpakets TEXSAN gelöst^[13]. Die anisotrope Verfeinerung konver-

gierte bei $R(F) = 0.029$, $R_w = 0.030$ mit 2020 unabhängigen Reflexen ($I_o > 3\sigma(I_o)$, empirische Absorptionskorrektur mit 4 Ψ -Scans, gefolgt von DIFABS [14]) und 54 freien Parametern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59021 angefordert werden.

- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, 1986.
- [13] TEXSAN, Version 6.0, Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1990.
- [14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1983, 39, 159.
- [15] Alle Graphiken wurden mit dem Programm ATOMS von Shape Software, Kingsport, Tennessee, angefertigt.
- [16] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 1966, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1966, 5, 95; *ibid.* 1970, 82, 7 bzw. 1970, 9, 20.
- [17] M. W. Payne, P. K. Dorhout, S.-J. Kim, T. R. Hughbanks, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1389.
- [18] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* 1981, 37, 335.
- [19] M. W. Payne, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2246.
- [20] J. D. Corbett, *Inorg. Synth.* 1983, 22, 15, 31.

β -Lactam-Nucleosid-Chimäre

Alexander Dömling, Manfred Starnecker
und Ivar Ugi*

Professor Hubert Schmidbauer zum 60. Geburtstag gewidmet

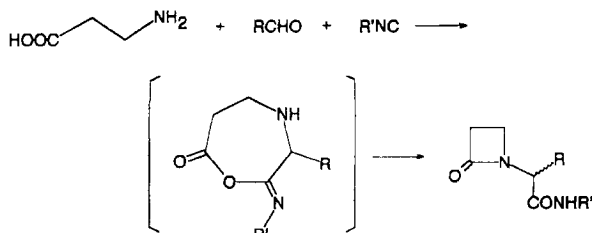
Multikomponentenreaktionen (MCRs) spielen seit den Anfängen der Organischen Chemie eine bedeutende Rolle^[1]. Spätestens seit Beginn der Ära der Kombinatorischen Chemie^[2] haben sie eine Renaissance erlebt. Dazu beigetragen hat auch, daß ihre Anwendbarkeit durch die Einführung neuer MCRs^[3] und neuer Konzepte zur Generierung von MCRs^[1] wesentlich erweitert wurde. Im Vergleich zu herkömmlichen Reaktionen bieten MCRs viele Vorteile. Im Hinblick auf Substanzbibliotheken ist die freie Kombinierbarkeit der Verbindungen eines Komponentensets entscheidend. Sie ermöglicht den raschen Aufbau von großen Substanzbibliotheken – im Falle der Ugi-Reaktion (U-4CR) aus einer Vielzahl kommerziell erhältlicher Verbindungen, die alle Archetypen chemischer Reaktivität repräsentieren: Oxokomponenten, diverse Säuren, Amine und Isocyanide. Zum Design intelligenter Systeme können Bausteine, die mit den entsprechenden funktionellen Gruppen versehen sind, eingesetzt werden.

Nucleosidanaloga gehören zu den wenigen Mitteln gegen Virusinfektionen^[4] und haben daher seit dem Auftreten der Pandemie AIDS wieder an Bedeutung gewonnen. β -Lactame wiederum gehören zu den erfolgreichsten Wirkstoffen zur Behandlung bakterieller Infektionen, indem sie die Zellwandbiosynthese stoppen: Eine Dipeptidase, die die Quervernetzung von Murein bewirkt, wird durch den β -Lactamteil des Antibiotikums acyliert und deaktiviert^[5]. Daneben sind β -Lactame wegen ihrer Inhibitorwirkung auf menschliche Leukozyten-Elastase (HLE) in das Blickfeld der Medizinischen Chemie gerückt^[6]. Immunkonjugate aus monoclonalen Antikörpern und β -Lactamwirkstoffen werden als vielversprechende Cancerostatica diskutiert^[7]. Durch die Kombination der acylierenden Wirkung von β -Lactamantibiotica mit der erkennenden Eigenschaft von Nucleosidbasen kommt man zu einer neuen Klasse von Nucleosidanaloga, die man als Chimäre aus beiden Substanzklassen ansprechen kann^[8].

[*] Prof. I. Ugi, Dr. A. Dömling, Dipl.-Chem. M. Starnecker
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3290

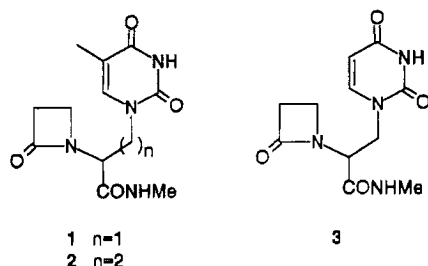
Die Kombination von unterschiedlich wirkenden Substanzgruppen zu neuen Wirkstoffen ist ein Konzept, das unter dem Begriff „Dual Action Drugs“ von mehreren Arbeitsgruppen umgesetzt wurde. So gelangt man durch Kombination von klassischen β -Lactamantibiotica mit Gyrase-Hemmern zu überaus potenten Antibiotica^[9].

Die Reaktion von β -Aminosäuren mit Oxokomponenten und Isocyaniden liefert über einen nicht faßbaren siebengliedrigen Ring unter Ringverengung gespannte viergliedrige β -Lactame (Schema 1). Setzt man als Oxokomponente von Nucleobasen

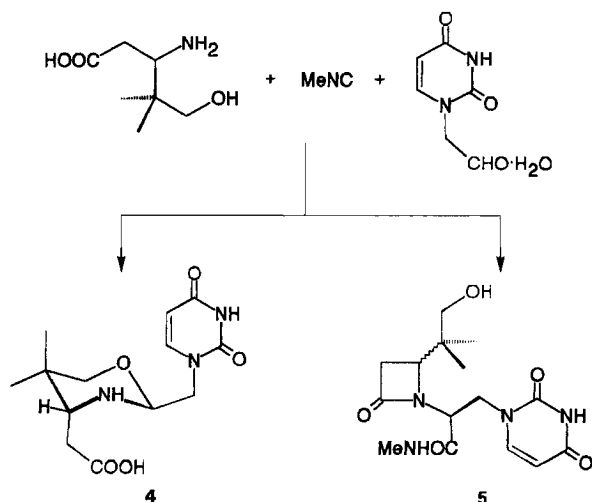


Schema 1. β -Aminosäuren, Oxokomponenten und Isocyanide reagieren zu intermediären, nicht faßbaren Verbindungen mit siebengliedrigem Ring, die zu den gespannten viergliedrigen β -Lactamen kollabieren.

abgeleitete Aldehyde ein, so erhält man die chimären Nucleosidanaloga 1–3 (Tabelle 1) in durchwegs guten Ausbeuten (> 80%). Die entsprechenden Aldehyde sind leicht und in vielen Varianten, ausgehend von den Basen, in zwei Schritten zugäng-



lich^[10]. Wird 3-Amino-4,4-dimethyl-5-hydroxyvaleriansäure^[11] als β -Aminosäure eingesetzt, so wird nur das *O,N*-Acetal 4 (Tabelle 1) gebildet, und das erwartete β -Lactam 5 entsteht nicht (Schema 2). Die relative Konfiguration von 4 konnte



Schema 2. 3-Amino-4,4-dimethyl-5-hydroxyvaleriansäure reagiert mit Methylisocyanid und 1-Uracilacetaldehyd-Hydrat nicht zum erwarteten Chimär 5, sondern zum *N,O*-Acetal 4.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen 1, 2 und 4 [a].

1: $C_{13}H_{16}N_4O_4$, $M = 280.28 \text{ g mol}^{-1}$; farbloses Pulver; Schmp. 224°C (Zers.); R_F ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 4/1 v/v) = 0.69; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 360 MHz): $\delta = 1.72$ (s, 3H), 2.54 (m, 1H), 2.59 (d, 3H, $^3J = 4.5 \text{ Hz}$), 2.60–2.85 (m, 2H), 3.18 (m, 1H), 3.43 (m, 1H), 3.87 (m, 2H), 4.51 (dd, 1H, $^3J = 5.3$, $^3J = 9.2 \text{ Hz}$), 8.26 (q, 1H, $^3J = 4.6 \text{ Hz}$), 11.26 (br.s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 MHz): $\delta = 11.6$, 25.3, 35.8, 37.3, 46.4, 52.5, 108.4, 140.4, 150.7, 163.9, 166.5, 167.0
2: $C_{13}H_{16}N_4O_4$, $M = 294.31 \text{ g mol}^{-1}$; farbloses Pulver; Schmp. 170°C (Zers.); R_F ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 4/1 v/v) = 0.85; $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 360 MHz): $\delta = 1.78$ (s, 3H), 2.19 (m, 2H), 2.61 (d, 3H, $^3J = 10.8 \text{ Hz}$), 2.88 (m, 2H), 3.35 (m, 2H), 3.76 (m, 2H), 4.16 (m, 1H), 7.38 (s, 1H), 8.06 (br.q, 1H, $^3J = 10.8 \text{ Hz}$), das Thymin-NH tauscht offenbar aus und liefert deshalb kein Signal; $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 MHz): $\delta = 11.8$, 25.4, 28.3, 35.8, 37.3, 44.6, 51.9, 108.3, 141.5, 150.7, 164.3, 167.1, 169.1
4: $C_{13}H_{16}N_4O_5$, $M = 297.31 \text{ g mol}^{-1}$; farbloses Pulver; Schmp. 220°C (Zers.); R_F (Essigester/Hexan 1/1 v/v) = 0.46; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 360 MHz): $\delta = 0.66$ (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 1.89 (dd, 1H, $^2J = 14.9$, $^3J = 10.7 \text{ Hz}$), 2.36 (dd, 1H, $^2J = 14.9$, $^3J = 2.6 \text{ Hz}$), 2.91 (dd, 1H, $^2J = 10.4$, $^3J = 2.6 \text{ Hz}$), 3.24 (d, 1H, $^3J = 11.0 \text{ Hz}$), 3.42 (d, 1H, $^3J = 11.0 \text{ Hz}$), 3.69 (d, 2H, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$), 4.14 (t, 1H, $^3J = 5.8 \text{ Hz}$), 5.47 (d, 1H, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$), 7.49 (d, 1H, $^3J = 7.8 \text{ Hz}$), 11.24 (br.s, 1H), zwei acide Protonen liefern kein meßbares Signal; $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 MHz): $\delta = 17.9$, 22.4, 31.6, 35.4, 50.3, 59.4, 77.6, 85.1, 100.2, 146.7, 151.0, 163.7, 173.4

[a] Alle in der Zuschrift beschriebenen Verbindungen wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch (C-H-Korrelation, NOESY, COSY), massenspektrometrisch und anhand ihrer C,H,N-Analysen charakterisiert.

durch NOESY-Messungen bestätigt werden. Alle hier vorgestellten Verbindungen werden derzeit auf Antiviral- und antibakterielle Aktivität untersucht.

Die hier beschriebene Umsetzung eröffnet einen allgemeinen Zugang zu einer neuen Klasse von Nucleosidanaloga, den β -Lactam-Nucleosid-Chimären. Die Edukte, natürliche und nichtnatürlich substituierte Nucleinbasenaldehyde und β -Aminosäuren, sind in wenigen Stufen und in großer Vielfalt aus kommerziell erhältlichen Verbindungen zugänglich^[10, 12]. Wie sich gezeigt hat, sind leicht modifizierte β -Lactam-Nucleosid-Chimäre auch geeignet zum schnellen, effektiven Aufbau von PNA-analogen (PNA = Peptidnucleinsäuren) Oligomeren^[13], über die in Kürze berichtet werden soll.

Experimentelles

1 (1 mmol-Ansatz): Zu einer Suspension von 89 mg β -Alanin und 186 mg 1-Thymylacetaldehyd-Hydrat in 20 mL wasserfreiem Methanol wird bei 0°C 0.1 mL Methylisocyanid gegeben. Es wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einigen Stunden wird die Lösung klar, und nach 48 h beginnt sie sich wieder zu trüben. Nach 72 h wird das Lösungsmittel zur Hälfte abgezogen und der Rest ca. 12 h in den Kühlschrank gegeben. Das ausgefallene Produkt wird filtriert und getrocknet. Es werden 270 mg farbloses Pulver erhalten.

Die Verbindungen 2–4 werden analog hergestellt.

Eingegangen am 27. Dezember 1994,
veränderte Fassung am 27. Juli 1995 [Z 7576]

Stichworte: β -Lactame · Mehrkomponentenreaktionen · Nucleosidanaloga

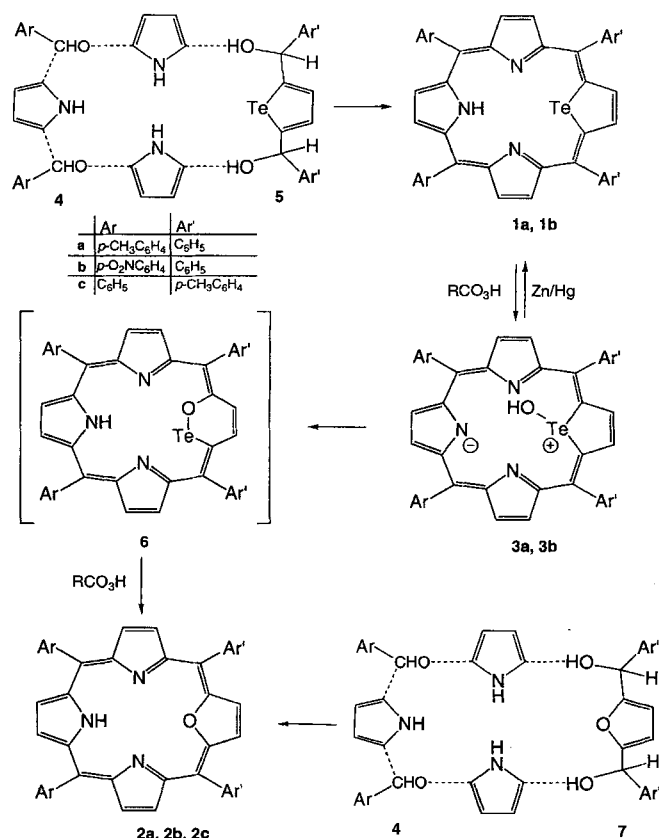
- [1] „Multicomponent Reactions in Organic Chemistry“: I. Ugi, A. Dömling, W. Hörl, *Endavour* **1994**, 18, 115.
- [2] Übersichtsartikel zum Thema Kombinatorische Chemie: „Drug Discovery on the Assembly Line“: J. Alper, *Science* **1994**, 264, 1399; M. A. Gallop, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, E. M. Gordon, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1233, 1385; siehe auch: R. M. J. Liskamp, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 633; P. Eckes, *ibid.* **1994**, 106, 1649 bzw. **1994**, 33, 1573.
- [3] Eine neue Urethansynthese aus Aminosäuren, Oxokomponenten und Isocyaniden ist kürzlich in unserem Arbeitskreis entwickelt worden (W. Hörl, I. Ugi, unveröffentlicht), ebenso eine neue Iminodicarbonsäure-Synthese (A. Demharter, W. Hörl, I. Ugi, unveröffentlicht); Pyrroloderivate via Ugi-Reaktion (U-4CR): R. Bossio, S. Marcaccini, R. Pepino, T. Torroba, *Synthesis* **1993**, 783; Imidazole via U-4CR und Selenocyanat (HSeCN) als dreizehnte Säurekomponente bei der U-4CR: R. Bossio, S. Marcaccini, R. Pepino, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1229; N,N' -Diarylepeptide via U-4CR: R. Bossio, S. Marcaccini,

- P. Paoli, R. Pepino, *Synthesis* **1994**, 672; Erweiterung der Asinger-Kondensation (A-4CR) auf 5,6-Dihydro-2H-oxazine: A. Dömling, I. Ugi, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9495; 4-Hydroxy-methyl-2,5-dihydro-1,3-oxazole via A-4CR: A. Dömling, A. Bayler, I. Ugi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 755; Hydrochloride von Aminosäuren, Di- und Tripeptide als Säurekomponenten in der U-4CR: M. Hatam, D. Tehranfar, J. Martens, *Synthesis* **1994**, 619.
- [4] G. J. Koomen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, *112*, 51.
- [5] J. M. Frere, M. Nguyen-Disteche, J. Coyette, B. Joris in *Chemistry of β -Lactams* (Hrsg.: M. I. Page), Chapman & Hall, Cambridge, **1992**, S. 148.
- [6] Symposia in Print No. 8: *Recent Advances in the Chemistry and Biology of β -Lactams and β -Lactam Antibiotics* (*BioMed. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 2135).
- [7] Übersichtsartikel: L. N. Jungheim, T. A. Shepherd, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1553.
- [8] Nucleosidanaloga mit Azetidineinheit wurden kürzlich beschrieben: F. Hosono, S. Nishiyama, S. Yamamura, T. Izawa, K. Kato, *BioMed. Chem. Lett.* **1994**, *4*, 2083; Chimäre, aufgebaut aus einer β -Lactameinheit und einer Stereoeinheit, werden an anderer Stelle beschrieben: K. Kehagia, A. Dömling, I. Ugi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9519.
- [9] C. H. O'Callaghan, R. B. Sykes, S. E. Stanforth, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1976**, *10*, 254; D. Greenwood, F. O'Grady, *ibid.* **1976**, *10*, 249; A. J. Corraz, S. L. Dax, N. K. Dunlap, N. H. Georgopapadakou, D. D. Keith, D. L. Pruess, P. L. Rossman, R. Then, J. Unowsky, C.-C. Wei, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 1828, zit. Lit.
- [10] A. P. Martinez, W. W. Lee, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 317; M. Yu. Lidak, R. A. Paegle, M. G. Plata, Yu. P. Shvachkin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1971**, 494.
- [11] K. Kehagia, D. Dömling, I. Ugi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 139.
- [12] β -Aminosäuresynthesen: J. G. Rico, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6599; Übersichtsartikel: D. C. Cole, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9517.
- [13] A. Dömling, M. Starnecker, M. Mayer, I. Ugi, unveröffentlichte Ergebnisse.

Änderung der Reaktivität eines Tellurophens durch eine Porphyrinumgebung: Synthese und Oxidation von 21-Telluraporphyrin**

Lechosław Latos-Grażyński*, Ewa Pacholska,
Piotr J. Chmielewski, Marilyn M. Olmstead und
Alan L. Balch*

Zu den in jüngerer Zeit hergestellten Heteroatom-Analoga von Porphyrinen, in denen von den vier Stickstoffatomen der Tetrapyrrol-Einheiten eines oder mehrere durch O, S, Se oder CH ersetzt ist, gehören auch neuartige Makrocyclen mit veränderter Größe des zentralen Ringgerüsts und der Fähigkeit zur Bindung von Metall-Ionen^[1-4]. So koordiniert die Thiopheneinheit von 21-Thiaporphyrin η^1 an eine Vielzahl von Übergangsmetall-Ionen^[2]. Der Einfluß der Heteroatomsubstitution auf die Aromatizität des Makrocyclen wurde ebenfalls untersucht^[3]. Wir beschreiben hier die Synthese der 21-Telluraporphyrine **1** sowie ihre Oxidation zu den 21-Oxaporphyrinen **2**^[5], die über die neuen Te-OH-Verbindungen **3** als isolierbare Intermediate verläuft. Umsetzungen mit den neuen Makrocyclen **1** zeigen die bemerkenswerte Fähigkeit der Porphyrinumgebung, die grundsätzliche Reaktivität der Telluropheneinheit zu verändern.



Schema 1. Zusammenfassung der im Text diskutierten Umsetzungen.

Schema 1 faßt die präparativen Arbeiten zusammen. Die 21-Telluraporphyrine **1a** und **1b** sowie die 21-Oxaporphyrine **2a**, **2b** und **2c** wurden durch Kondensation von Pyrrol, einem substituierten Benzaldehyd (**4a**, **4b** bzw. **4c**) und dem geeigneten α, α' -disubstituierten Tellurophen **5** oder Furan **6** hergestellt. Diese Vorgehensweisen folgen der bereits für die Synthese von 21-Thiaporphyrin und 21-Selenaporphyrin eingesetzten Methode^[1,3]. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man die Makrocyclen **1a** und **2a** in 20 bzw. 15% Ausbeute. **1a** und **2c** wurden röntgenographisch charakterisiert^[6,7] (Abb. 1 und 2). Die Größe des Telluratoms (Te-C1 2.083(9), Te-C4 2.065(9) Å) führt zu einer Verzerrung des zentralen Ringgerüsts von **1a**, so daß der Abstand zwischen N1 und N3 mit 4.65(2) Å im Vergleich zum Stammporphyrin vergrößert ist. Der Abstand Te-N2 beträgt 3.13(1) Å. Überraschenderweise ist dieser Makrocyclen mit dem größeren Heteroatom im zentralen Ringgerüst im Gegensatz zu dem deutlich nichtplanaren 21-Oxoporphyrin **2c** nahezu planar. Eine ähnliche Nichtplanarität tritt auch bei einer kristallinen Modifikation von Tetraphenylporphyrin selbst auf^[8]. Die Bindungslängen C _{β} -C _{β} und C _{α} -C _{β} betragen in **1a** 1.37(2) bzw. 1.42(2) Å, in Tellurophen 1.45(1) bzw. 1.34(1) Å^[9], in **2c** 1.363(4) bzw. 1.403(4) und in Furan 1.425 bzw. 1.322 Å^[10]. Die Vertauschung der Bindungslängen C _{β} -C _{β} und C _{α} -C _{β} bei **1a** und Tellurophen sowie bei **2c** und Furan zeigt, daß die Tellurophen- oder Furaneinheiten in die Delokalisierung des π -Elektronensystems miteinbezogen sind.

Im Gegensatz zu 21-Thiaporphyrinen und 21-Selenaporphyrinen sind 21-Telluraporphyrine luftempfindlich. Rote Lösungen von **1a** werden, wenn sie einige Minuten der Luft ausgesetzt sind, allmählich grün. Wird **1a** mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure behandelt, beschleunigt sich die Farbveränderung, und man erhält zwei Produkte: Wird die Peroxysäure im Überschuß zuge-

[*] Prof. Dr. L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, Dr. P. J. Chmielewski
Institute of Chemistry
University of Wrocław
50383 Wrocław (Polen)
Telefax: Int. +71/222-348
E-mail: llg@chem.uni.wroc.pl
Prof. Dr. A. L. Balch, Dr. M. M. Olmstead
Department of Chemistry
University of California, Davis
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. +916/752-8995
E-mail: albalch@ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom polnischen State Committee for Scientific Research KBN (Grant 2.0732.91.01) und von der US National Science Foundation (Grant INT-9114389) gefördert.