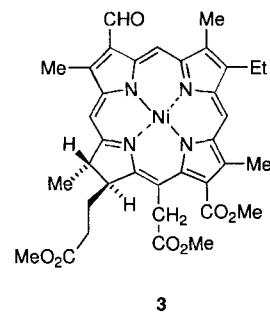
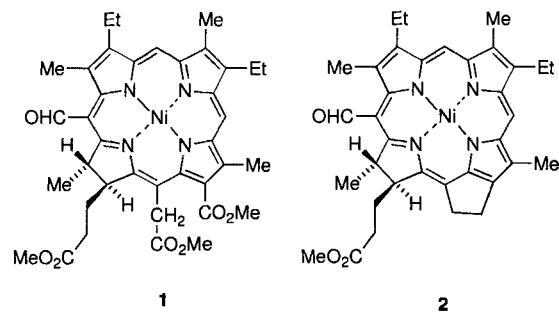


Synthese und Charakterisierung von Bischlorinen – McMurry-Reaktion von Formylchlorinen**

Laurent Jaquinod, Daniel J. Nurco, Craig J. Medforth, Ravindra K. Pandey, Timothy P. Forsyth, Marilyn M. Olmstead und Kevin M. Smith*

Porphyrindimere, die durch starre Bausteine miteinander verbunden sind, sind für das Verständnis der Elektronenübertragung zwischen Chromophoren im Verlauf der ersten Ladungstrennung bei der Photosynthese^[1] sowie als potentielle molekulare elektronische Bauteile, wie leitende Polymere (molekulare Drähte)^[2], photovoltaische Einheiten^[3] und molekulare logische Schaltungen^[4], von Bedeutung. Parallel gestapelte („face-to-face“-) und gewinkelte („Giebel“-) Dimere sind wirksame Katalysatoren für die Vier-Elektronen-Reduktion von Disauerstoff zu Wasser^[5] und für die Oxidation von organischen Verbindungen^[6]. In früheren Arbeiten befaßten wir uns mit der Synthese von Ethylen- und Stilben-verbrückten Dimeren durch Kupplung mit niedervalentem Titan (McMurry-Reaktion)^[7, 8] sowie mit der reduktiven Kupplung von Benzochlorinen mit einer Acroleinseitenkette^[8]. Zwar sind bereits diese und andere Porphyrine wertvolle Modellverbindungen, doch sollte die Synthese von Chlorindimeren ein nützlicher Schritt im Hinblick auf die Herstellung biologisch relevanter Modellverbindungen sein. Hier beschreiben wir die reduktive Kupplung der 20-Formyl- und 3-Formylchlorine 1–3 sowie einige der ungewöhnlichen Strukturen und der spektroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Kupplungsprodukte.

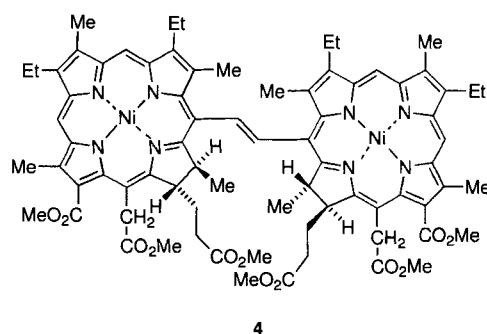


* Prof. Dr. K. M. Smith, Dr. L. Jaquinod, D. J. Nurco, Dr. C. J. Medforth, Dr. R. K. Pandey⁽⁺⁾, T. P. Forsyth, Dr. M. M. Olmstead
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995
E-mail: smith@chem.ucdavis.edu

^[+] Ständige Adresse: Department of Radiation Biology, Roswell Park Cancer Institute, Buffalo, NY 14263 (USA)

^[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant-Nr. CHE-93-05577) und von der Oncologic Foundation of Buffalo gefördert.

Die McMurry-Kupplung von Ni^{II}-20-Formylmesochlorin-e-trimethylester 1 bei Raumtemperatur oder in siedendem 1,2-Dimethoxyethan (DME) führte ausschließlich zum Bischlorin 4 in



52 % Ausbeute^[9], dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt wurde (Abb. 1)^[10]. Zwei kristallographisch unabhängige Ni^{II}-Chlorin-Einheiten sind in 4 kovalent über eine Ethylenbrücke (C=C 1.330(8) Å) verknüpft. Unseres Wissens

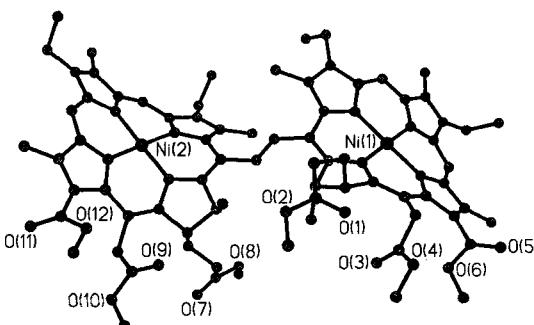
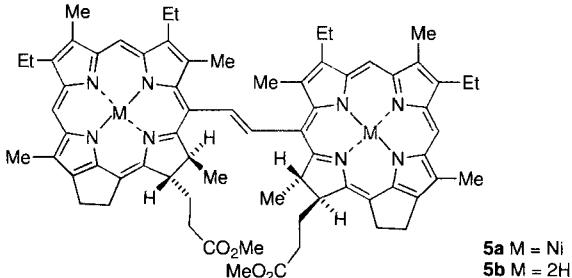


Abb. 1. Struktur des *trans*-Bischlorins 4 im Kristall.

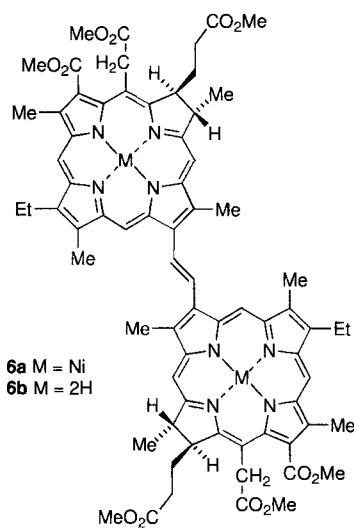
ist 4 das erste Ethylen-verbrückte Bischlorin, dessen Struktur aufgeklärt wurde. Ein Ethan-verbrücktes Bisoctaethylchlorin ist allerdings bekannt^[12]. In 4 sind die Ni-Chlorin-Einheiten an der Ethylenbrücke *trans*-ständig. Die Atome der Porphyrinringe weichen im Mittel 0.35 Å von der mittleren Ebene (Kleinste-Quadrat-Verfahren) ab, der mittlere Ni-N-Abstand beträgt 1.915 Å. Dies entspricht der bekannten Tatsache, daß Ni-Porphyrine bevorzugt nichtplanare Strukturen mit kleinen Ni-N-Abständen aufweisen^[13, 14]. Das ¹H-NMR-Spektrum von 4 bei Raumtemperatur deutet auf eine Pseudo-C₂-Symmetrie hin. Beim Abkühlen auf 174 K in CS₂/CD₂Cl₂ (3/1) verbreitern sich viele Signale zunächst und spalten dann in zwei Signale mit unterschiedlicher Intensität auf. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem tieffeldverschobenen ($\delta = 7.56$) und dem hochfeldverschobenen Signal ($\delta = 6.28$) der Vinylprotonen beträgt 2.1:1 ($\Delta G_{175\text{ K}}^0 = 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Energiebarriere für diesen Prozeß wurde aus der Koaleszenztemperatur für die Vinylprotonen abgeschätzt: $\Delta G_{223\text{ K}}^* = 41.6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Wahrscheinlich beruht dieses dynamische Verhalten von 4 auf einer gehinderten Rotation um die C_{meso}-C_{viny}-Bindungen, wobei im Gleichgewicht eine Struktur, in der sich die reduzierten Ringe auf derselben Seite des Dimers befinden (Abb. 1), und eine Struktur, in der beide Chlorin-Einheiten um 180° um die C_{meso}-C_{viny}-Bindung gedreht sind, vorliegen. Mit anderen dynamischen Prozessen, z. B. mit einer Inversion der nichtplanaren Makrocyclen^[15, 16], kann das dynamische Verhalten von 4 nicht erklärt werden. Anders als bei Bisporphyrinen^[17] findet beim Erhitzen von 4 in sauerstofffreier Essigsäure keine signifikante *cis-trans*-Isomerisierung

sierung statt, was auf sterische Hinderung im *cis*-Dimer zurückgeführt werden kann.

Die McMurry-Kupplung von Ni^{II}-Methyl-20-formyl-13¹-desoxomesoporphyrin **2** führte zum Bisphäophorbid **5a** in 72% Ausbeute. ¹H-NMR-Untersuchungen bei unter-



schiedlichen Temperaturen deuten hier ebenfalls auf einen dynamischen Prozeß hin ($\Delta G_{223\text{ K}}^* = 41.9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Das Intensitätsverhältnis zwischen dem hochfeldverschobenen Vinylprotonensignal ($\delta = 6.57$) und dem tieffeldverschobenen ($\delta = 7.61$) betrug 6:1 zugunsten der Struktur, in der sich die reduzierten Ringe auf unterschiedlichen Seiten des Dimers befinden ($\Delta G_{174\text{ K}}^0 = 2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Kupplung von Ni^{II}-3-Formyl-3-devinylchlorin-e₆-trimethylester^[18] **3** lieferte das



Bischlorin **6a** in 67% Ausbeute, in dem die Makrocyclen über eine Ethylenbrücke zwischen Pyrrolpositionen statt zwischen *meso*-Positionen verknüpft sind. Durch ¹H-NMR-Untersuchungen mit **6a** bei unterschiedlichen Temperaturen wurden hier ebenfalls Verbreiterung und Koaleszenz einiger Signale beim Abkühlen festgestellt, die Art des dynamischen Prozesses konnte für dieses Bischlorin allerdings nicht geklärt werden. Das Chlorin **3** verhält sich in der McMurry-Kupplung

deutlich anders als Ni^{II}-2-Formyl-3,7,8,12,13,17,18-heptaethylporphyrin, aus dem statt eines Ethylen-verbrückten Dimers ein Bisporphyrincarbinol entsteht^[19].

Versuche, die Bischlorine **5a** und **6a** mit konzentrierter H₂SO₄ zu demetallieren, führten zur Zersetzung. Die metallfreien Bischlorine **5b** und **6b** waren aber durch Kupplung der entsprechenden Zink(II)-Komplexe und anschließende Demetallierung des McMurry-Produkts mit Trifluoressigsäure (TFA) zugänglich. Frühere Versuche, Zn^{II}-Porphyrine zu kuppln, hatten zur Zersetzung geführt^[19]. Wir führten die Kupplung bei Raumtemperatur in THF in Gegenwart von 3.5 Äquivalenten Pyridin durch, um zu verhindern, daß die säurelabilen Zn^{II}-Chlorine vor der Kupplung durch bei der Reduktion von TiCl₃ entstehendes HCl demetalliert werden. Die Molekülstruktur der freien Base **5b** (Abb. 2)^[10] zeigt die *trans*-Anordnung der Chlorinringe an der Ethylenbrücke (C=C 1.295(4) Å).

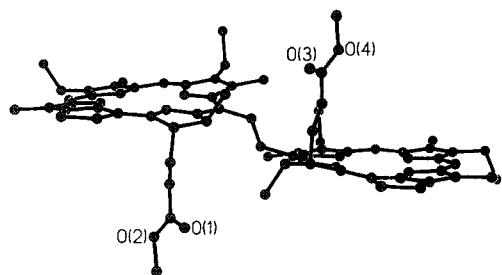
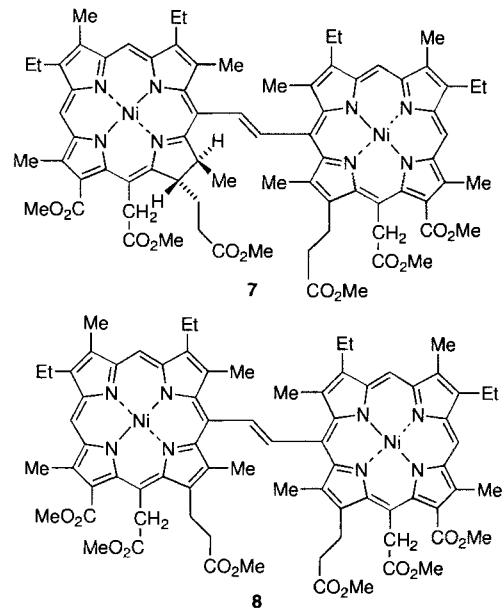


Abb. 2. Struktur des metallfreien *trans*-Bischlorins **5b** im Kristall.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen der Struktur von **5b** und der des Ni^{II}-Komplexes **4** besteht in der vergleichsweise geringeren Abweichung der Atome des Makrocyclus von der mittleren Ringebene bei **5b** von nur 0.13 Å. ¹H-NMR-Untersuchungen mit **5b** bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben auch hier, daß sich einige Signale beim Abkühlen verbreitern, die Art des dynamischen Prozesses ist für diese Verbindung allerdings ebenfalls nicht klar. Die Umsetzung von **5b** und **6b** mit [Ni(acac)₂] (acac = Acetylacetonat) in Chloroform unter Rückfluß führte zu den Nickelkomplexen **5a** und **6a**.

Die an Pyrrol-Positionen verbrückten Bischlorine **6** und die an *meso*-Positionen verbrückten Dimeren **4** und **5**, verhalten sich bei der Oxidation mit Sauerstoff in Toluol/Essigsäure (3/1) unter Rückfluß sehr unterschiedlich: So konnte **6a** unter diesen Bedingungen nicht spezifisch oxidiert werden, während sich das *meso*-verknüpfte Dimer **4** zum Porphyrin-Chlorin **7** (50% Ausbeute) und zum *trans*-Bisporphyrin **8** in (30% Ausbeute) um-



setzte. Der Komplex **5a** reagierte unter den gleichen Bedingungen interessanterweise zum *cis*-Bisporphyrin **9** (80% Ausbeute). Die Molekülstruktur von **9** (Abb. 3)^[10] zeigt zwei nichtplanare Ni^{II}-Porphyrine (mittlere Abweichung der Porphyrinkernatome aus der mittleren Ebene 0.21 Å, mittlerer Ni-Ni-Abstand 1.925 Å), die durch eine Ethylenbrücke (C=C 1.327(16) Å) verbunden sind. ¹H-NMR-Untersuchungen von **9** bei unterschiedlichen Temperaturen ergaben keinen Hinweis auf einen dynamischen Prozeß, wahrscheinlich weil die Rotation um die C_{meso}-C_{viny}-Bindung bei diesem *cis*-Isomer nicht möglich ist.

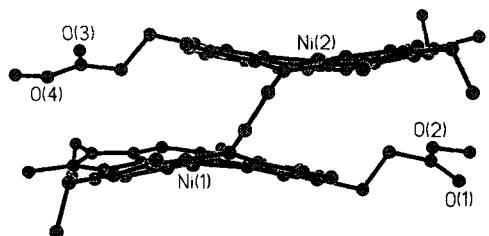
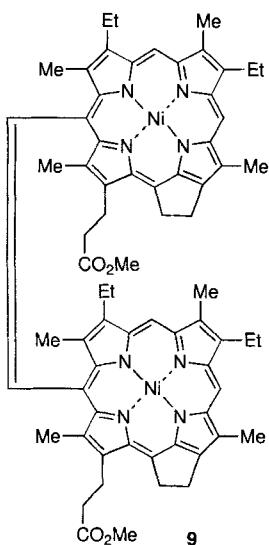


Abb. 3. Struktur des *cis*-Bischlorins 9 im Kristall.



Allerdings waren, in Übereinstimmung mit der Molekülstruktur von 9, die Signale der exocyclischen Ringprotonen stark hochfeldverschoben. Die Bildung von 9 verläuft stereoselektiv im Unterschied zu der von *cis*-1,2-Bis(coproporphyrinyl)ethenoctoatester, der als Gemisch aus zwei Atropisomeren isoliert wurde^[20].

Experimentelles

In einer typischen McMurry-Kupplungsreaktion wurden unter Inertgas [TiCl₃(dme)_{1.5}] (365 mg, 1.26 mmol) und Zink-Kupfer-Paar (335 mg, 4.65 mmol) in einen wasserfreien Kolben gegeben. Anschließend wurde wasserfreies 1,2-Dimethoxyethan (15 mL) hinzugegeben und das Gemisch 2 h in einer Inertgasatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Ni^{II}-Formylchlorin (0.10 mmol) zugegeben und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan/Methanol (10/1) durch Brockmann-Grade-III-Aluminimumoxid filtriert. Die Lösungsmittel wurden entfernt und der Rückstand chromatographisch an Kieselgel gereinigt (Dichlormethan/Aceton, 95/5). Die grüne Hauptfraktion wurde zur Trockene eingeengt und der Rückstand aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. McMurry-Kupplungen von Zn^{II}-Chlorinen wurden analog durchgeführt, wobei allerdings vor der Zugabe des Zn^{II}-Formylchlorins 3.5 Äquiv. Pyridin zugegeben wurden.

UV/Vis-Daten ausgewählter Verbindungen: 4: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 416 (ϵ = 170000), 458 sh (53600), 648 (51000), 732 nm sh (14000). – 5a: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 408 (ϵ = 119000), 454 sh (57000), 622 (40800), 710 nm sh (11000). – 5b: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 416 (ϵ = 192000), 504 (31400), 550 (15800), 594 (16400), 648 nm (57100). – 6a: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 409 (ϵ = 135600), 500 (10000), 556 (7700), 672 nm (63000). – 7: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 420 (ϵ = 54000), 485 (64300), 588 (19900), 681 nm (30500). – 9: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 397 (ϵ = 185000), 548 (16000), 588 nm (13700).

Eingegangen am 27. November 1995 [Z8597]

Stichworte: McMurry-Reaktionen · Niedervalente Verbindungen · Porphyrinoide · Titanverbindungen

- [1] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461.
- [2] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569–1571.
- [3] A. Lamrabe, M. Momenteau, P. Malliard, P. Seta, *J. Mol. Elec.* **1990**, *6*, 145–153.
- [4] E. E. Bonfantini, D. L. Officer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1445–1446.
- [5] J. P. Collman, F. C. Anson, C. E. Barnes, C. S. Bencosme, T. Geiger, E. R. Evitt, R. P. Kreh, K. Meier, R. B. Pettman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2694–2699.
- [6] Y. Naruta, M. Sasayama, K. Maruyama, *Chem. Lett.* **1992**, 1267–1270.
- [7] M. O. Senge, K. R. Gerzhevskie, 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.
- [8] M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4407–4418.
- [9] Alle Verbindungen wurden UV/Vis- und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert und gaben zufriedenstellende Elementaranalysen.

- [10] Kristallstrukturdaten von 4, 5b und 9: Syntex-P2₁-Diffraktometer, $\lambda(\text{CuK}\alpha)$ = 1.54178 Å, 130(2) K, $\theta/2\theta$ -Scan, $2\theta_{\max}$ = 114° (4, 9). Siemens-P4-Diffraktometer mit rotierender Anode, $\lambda(\text{CuK}\alpha)$ = 1.54178 Å, 130(2) K, $\theta/2\theta$ -Scan, $2\theta_{\max}$ = 112° (5b). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren (Siemens SHELLXTLV 5.02) verfeinert (basierend auf F^2 unter Verwendung aller unabhängigen Daten); Zahl der Parameter: 904 (4), 800 (5b), 813 (9). Die NH-Protonen von 5b wurden auf einer Differenzelektronendichthecke lokalisiert; sie befanden sich an den Ringen A und C; alle Wasserstoffatome wurden als reitend einbezogen. Die absolute Konfiguration von 4 und 5b wurde mit der absoluten Konfiguration von Chlorophyll a korreliert, von dem sich diese Verbindungen ableiten. Die Konfiguration von 9 konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Als R-Werte wurden R1 (basierend auf F und beobachteten Daten) und wR2 (basierend auf F^2 und allen Daten) ermittelt. Absorptionskorrekturen wurden mit XABS2 [11] durchgeführt; T_{\min}/T_{\max} -Werte: 0.71/0.85 (4), 0.84/0.94 (5b), 0.87/0.92 (9); m-Werte: 1.72 (4), 0.62 (5b), 1.19 mm⁻¹ (9). – Einkristalle von 4 wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine Lösung von 4 in Chloroform erhalten. Ausgewählt wurde ein blockförmiger, grüner Kristall von 4-0.35H₂O, Kristallabmessungen 0.40 × 0.24 × 0.10 mm³ ($\rho_{\text{ber.}}$ = 1.392 g cm⁻³), triklin, Raumgruppe P1, a = 12.190(2), b = 12.219(3), c = 14.181(3) Å, α = 89.96(2), β = 70.300(14), γ = 60.780(15), V = 1700.7(6) Å³, Z = 1. Von 4612 gemessenen Reflexen (+ h , k , $\pm l$) waren 4607 unabhängig und bei 4550 war $I > 2\sigma$, $R_{\text{int}} = 0.0145$. Die endgültigen R-Faktoren betrugen R1 = 0.0425 und wR2 = 0.1127, max. Restelektronendichte 0.63 e Å⁻³. – Einkristalle von 5b wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine Lösung von 5b in CH₂Cl₂ erhalten. Ausgewählt wurde ein nadelförmiger Kristall von 5b-1.24H₂O, Kristallabmessungen 0.56 × 0.20 × 0.12 mm³ ($\rho_{\text{ber.}}$ = 1.199 g cm⁻³), orthorhomatisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, a = 25.596(2), b = 13.663(2), c = 17.190(2) Å, V = 6011.5(10) Å³, Z = 4. Von 8590 gemessenen Reflexen (+ h , k , $+l$ und $-h$, $-k$, $-l$) waren 4389 unabhängig und bei 4214 war $I > 2\sigma$, $R_{\text{int}} = 0.0294$. Die endgültigen R-Faktoren betragen R1 = 0.0439 und wR2 = 0.1161, max. Restelektronendichte 0.38 e Å⁻³. In den Methoxycarbonylethylgruppen wurde Fehlordnung festgestellt. – Einkristalle von 9 wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine Lösung von 9 in DMSO erhalten. Ausgewählt wurde ein prismatischer Kristall von 9-2CH₃OH, Kristallabmessungen 0.42 × 0.14 × 0.06 mm³ ($\rho_{\text{ber.}}$ = 1.303 g cm⁻³), monoklin, Raumgruppe P2₁, a = 8.789(1), b = 21.406(4), c = 17.295(3) Å, β = 96.530(10), V = 3232.7(9) Å³, Z = 2. Von 4841 gemessenen Reflexen (+ h , k , $\pm l$) waren 4509 unabhängig und bei 3027 war $I > 2\sigma$, $R_{\text{int}} = 0.032$. Die endgültigen R-Faktoren betragen R1 = 0.0743 und wR2 = 0.2097, max. Restelektronendichte 0.64 e Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-19“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [11] S. R. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53–56.
- [12] M. O. Senge, H. Hope, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 11–16.
- [13] C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1312–1337.
- [14] L. D. Sparks, C. J. Medforth, M.-S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581–592.
- [15] K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851–8857.
- [16] C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859–9869.
- [17] G. V. Ponomarev, V. V. Borovkov, K. Sugiura, Y. Sakata, A. M. Shul'ga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2153–2156.
- [18] R. K. Pandey, F.-Y. Shiu, M. Isaac, S. Ramaprasad, T. J. Dougherty, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7815–7818.
- [19] M. O. Senge, M. G. H. Vicente, K. R. Gerzhevskie, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5625–5638.
- [20] G. V. Ponomarev, V. V. Borovkov, A. M. Shul'ga, Y. Sakata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1927–1928.