

Carbaporphyrine**

Kurt Berlin*

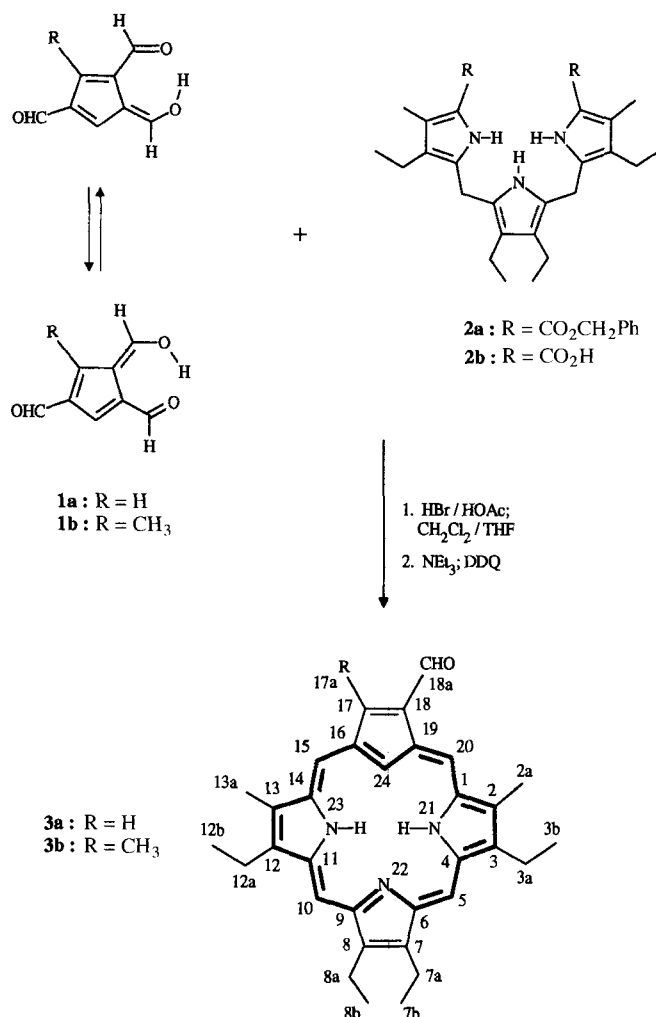
In den letzten Jahren wurden zahlreiche neue Strukturvarianten von Porphyrinen synthetisiert^[1, 2b], die nicht nur als 18 π -Arene, sondern auch für vielfältige Anwendungen in der Medizin^[2], als Katalysatoren und Chromophore^[1, 2b] interessant sind. In den meisten dieser Porphyrinoide, zu denen Porphinisomere^[3, 5], Porphyrinanaloga und expandierte Porphyrine^[1, 2b, 4] zählen, wurde einerseits formal ein Pyrrolring durch eine Einheit ersetzt, die ebenfalls ein Stickstoff- oder ein anderes Heteroatom enthält, andererseits die Anordnung der Pyrroleinheiten und Methinbrücken gegenüber dem Porphyrinsystem geändert. Hingegen sind nur wenige Porphyrinoide bekannt, die weniger als vier innere Heteroatome enthalten und so letztlich eine Brücke schlagen zu den formal verwandten, sich aber bezüglich ihrer Synthese und durch ihre Substanzeigenschaften stark unterscheidenden C-Annulenen^[6].

Vor allem neuartige Porphyrinisomere, darunter eines mit invertiertem Pyrrolring und innerer CH-Einheit^[5], inspirierten, einen Schritt weiter zu gehen und einen Pyrrolring des Porphins durch einen ungesättigten Kohlenstoff-Fünfring zu ersetzen. Da formal in diesen Verbindungen nur ein N-Atom des Porphins durch Kohlenstoff ersetzt wird, werden sie als Carbaporphyrine bezeichnet.

Nachdem es gelang, einen Pyrrolring des Porphyrinsystems durch benzoide Arene zu ersetzen^[7], erschien die Umsetzung eines Tripyrrans wie **2b** (siehe Schema 1) mit einem Cyclopentadien-1,3-dialdehyd konsequent und erfolgversprechend. Die Stammverbindung ist jedoch nicht bekannt, und sie wäre unter den erforderlichen sauren Cyclisierungsbedingungen wahrscheinlich instabil. Auch bei der parallel verfolgten Strategie, 6-(2-Pyrryl)fulvene mit Dipyrrylmethandialdehyden zu Carbaporphyrinen zu cyclisieren^[8], war die mangelnde Stabilität der Fulven-Edukte das entscheidende Problem.

Eine zusätzliche elektronenziehende Gruppe im ungesättigten Fünfringdialdehyd sollte dagegen dessen Stabilität erhöhen und zugleich in den Carbaporphyrinen einen Ausgangspunkt für weitere Verknüpfungen erzeugen. Bereits 1963 wurden von Hafner et al. Vilsmeier-Formylierungen an Cyclopentadien veröffentlicht^[9], die zunächst zu Isomerengemischen von Immoniumsalzen führen. Letztere können sukzessive durch alkalische Hydrolyse in Aldehydgruppen überführt werden, wobei unabhängig von dem ursprünglich vorhandenen Substitutionsmuster immer der durch die Wasserstoffbrücke^[10] stabilisierte Hydroxyfulvendialdehyd **1a** erhalten wird, der auch formal als enolisierter Cyclopentadien-1,3-dialdehyd aufgefaßt werden kann. Die Mesomeriestabilisierung der Verbindungen **1a** und **1b** (Schema 1) trägt sicher dazu bei, daß sie auch unter sauren Reaktionsbedingungen ausreichend haltbar sind.

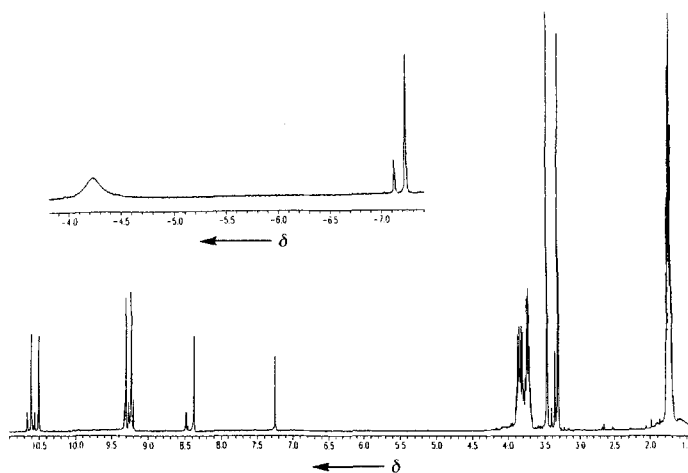
Der Hydroxyfulvendialdehyd **1a** und die analog aus Methylcyclopentadien dargestellte Verbindung **1b** reagieren wie erwartet mit der in situ hergestellten Tripyrrancarbonsäure^[1, 11] **2b** in Dichlormethan/THF mit HBr/Eisessig als Katalysator nach Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) zu den Carbaporphyrinen **3a** bzw. **3b** (Schema 1), die durch Säulenchromatographie an Kieselgel aus der gelbbraunen Frak-



Schema 1.

tion isoliert werden können. Die Identifizierung der Produkte gelingt eindeutig mit zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (HMQC, HMBC) sowie hochaufgelöster Massenspektrometrie^[1, 2].

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 1) wird bei $\delta_{\text{H}} = -4.21$ (**3a**) das Signal der inneren N-H-Protonen beobachtet, während das scharfe Signal der inneren CH-Einheit bei $\delta_{\text{H}} = -7.23$ (**3a**) er-

Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **3a**.

[*] Dr. K. Berlin
Tufts University, Department of Chemistry
62 Talbot Av., Medford, MA 02155 (USA)
Telefax: Int. + 617/627-3443
E-mail: kberlin@emerald.tufts.edu

[**] Herrn Prof. Dr. E. Breitmaier, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Bonn, danke ich für die Anregung und Unterstützung dieses Projektes.

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **1a**, **1b**, **3a** und **3b**.

1a : ^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton): δ = 127.8 (C-1/C-2), 138.3 (C-4), 142.3 (C-3/C-5), 182.5 (C-2a/C-6), 186.9 (C-4a).
1b : Schmp. 131–132 °C; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.72 (s, 3H, 3a-H), 7.79 (s, 1H, 5-H), 8.77, 8.92 (2d, J = 8.7 Hz, 2H, 2a-H/6-H), 9.99 (s, 1H, 4a-H), 16.87 (t, J = 8.7 Hz, 1H, O-H). ^{13}C -NMR (100 MHz, Aceton): δ = 12.3 (C-3a), 125.9 (C-2), 127.1 (C-1), 135.8 (C-4), 141.8 (C-5), 144.7 (C-3), 179.6, 181.1 (C-2a/C-6), 187.4 (C-4a).
3a : Schmp. >250 °C. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = –7.23 (s, 1H, 24-H), –4.21 (s br., 2H, N-H), 1.76 (4t, 12H, 3b/7b/8b/12b-H), 3.31 (s, 3H, 13a-H), 3.50 (s, 3H, 2a-H), 3.75 (2q, 4H, 7a/8a-H), 3.82 (q, 2H, 12a-H), 3.88 (q, 2H, 3a-H), 8.39 (s, 1H, 17-H), 9.11 (s, 1H, 15-H), 9.18, 9.26 (2s, 2H, 5-H/10-H), 10.43 (s, 1H, 20-H), 10.59 (s, 1H, 18a-H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 11.4 (C-13a), 11.7 (C-2a), 17.5, 17.6 (C-3b/C-12b), 18.7 (C-7b/C-8b), 19.6 (C-12a), 19.7 (C-3a), 20.1 (C-7a/C-8a), 94.1, 94.8 (C-5, C-10), 103.9 (C-24), 106.4 (C-15), 108.1 (C-20), 132.1 (C-16), 132.4 (C-19), 134.7, 134.8 (C-13/C-14), 135.3 (C-2), 135.6 (C-1), 136.4 (C-18), 137.4 (C-3/C-12), 138.1, 138.5 (C-4/C-11), 143.3 (C-17), 145.0, 145.3 (C-7/C-8), 155.0, 155.4 (C-6/C-9), 188.8 (C-18a). HR-MS: m/z 477.2777 (ber. 477.2780 für $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 316 (4.12), 366 (4.36), 433 (4.59), 524 (3.77), 564 (3.81), 618 (3.23), 636 (3.25), 704 (3.15).
3b : Schmp. >250 °C. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = –6.82 (s, 1H, 24-H), –3.71 (s br., 2H, N-H), 1.80 (2t, 6H, 3b/12b-H), 1.83 (2t, 6H, 7b/8b-H), 3.47 (s, 3H, 13a-H), 3.50 (s, 3H, 17a-H), 3.57 (s, 3H, 2a-H), 3.87 (2q, 4H, 7a/8a-H), 3.94 (2q, 4H, 3a/12a-H), 9.50 (s, 1H, 10-H), 9.57 (2s, 2H, 5/15-H), 10.71 (s, 1H, 20-H), 10.96 (s, 1H, 18a-H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 11.6 (C-13a), 11.8 (C-2a), 12.3 (C-17a), 17.6 (C-3b/C-12b), 18.7, 18.8 (C-7b, C-8b), 19.7, 19.8 (C-3a/C-12a), 20.2 (C-7a/C-8a), 94.3 (C-10), 95.5 (C-5), 102.2 (C-15), 103.7 (C-24), 108.0 (C-20), 131.5 (C-18), 133.7 (C-16), 133.8 (C-19), 134.7 (C-13), 135.1 (C-14), 135.4 (C-1), 135.5 (C-2), 137.6 (C-3), 137.7 (C-4), 137.8 (C-12), 138.6 (C-11), 145.1 (C-8), 145.5 (C-7), 153.1 (C-17), 154.8, 155.5 (C-6/C-9), 188.2 (C-18a). HRMS: m/z = 491.2936 (ber. 491.2937 für $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 320 (4.22), 371 (4.39), 434 (4.53), 523 (3.91), 564 (3.87), 638 (3.54), 703 (3.39).

scheint. Damit liegt in den Carbaporphyrinen ein Ringstrom ähnlich dem in Porphyrinen vor, so daß kein Zweifel an einer signifikanten 18 π -Aromatizität dieser Verbindungen besteht. Dies bestätigen auch die Tieffeldverschiebungen der Signale der *meso*-Protonen (zwischen δ_{H} = 9.1 und 10.7) und die der Alkylsubstituenten. Die Verschiebungen von δ_{H} = –7.23 und –6.81 der inneren CH-Einheit entsprechen Werten, die Lash für das Oxibenziporphyrin angibt^[13], und die wir an ähnlichen benzo-kondensierten Carbaporphyrinen fanden^[14].

Die UV/Vis-Spektren (Abb. 2) weisen eine charakteristische Soret-Bande^[15] bei 433 nm auf und ähneln auch hinsichtlich der Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich den Alkylporphyrinen. Ein charakteristischer Unterschied zu den Porphyrinen ist jedoch das Fehlen einer roten Fluoreszenz bei 366 nm, so daß die gelbbraunen Zielverbindungen auf der DC-Platte eher unscheinbar wirken.

Während die Carbaporphyrine im ^{13}C -NMR-Spektrum einheitlich erscheinen, sind im ^1H -NMR-Spektrum bei 500 MHz zu jedem Signal zwei kleinere (ca. 13 % und 1 %) mit identischer Multiplizität zu beobachten, die auch in den zweidimensionalen

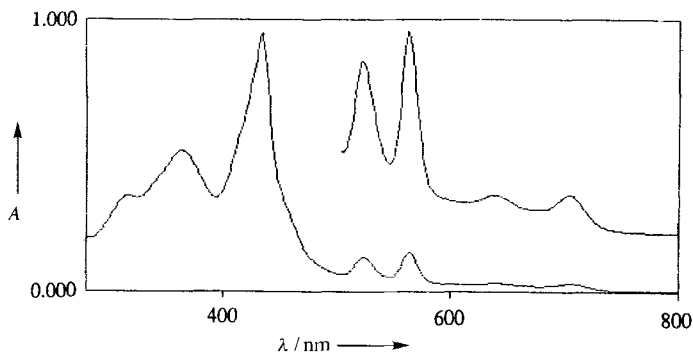


Abb. 2: UV/Vis-Spektrum von **3a**. A = Absorption (willkürliche Einheiten).

Spektren (HMBC, HMQC) mit denselben Kohlenstoffverschiebungen korrelieren und damit die gleiche Strukturinformation ergeben. Dies belegt, daß die Substanz hinsichtlich ihrer Konstitution einheitlich ist. Entweder können in der NMR-Zeitskala die drei denkbaren Tautomere der Verbindung beobachtet werden, oder aber es liegen verschiedene stabile Konformere wegen der drei inneren Protonen vor. Bisher gelang es nicht, in Hochtemperaturmessungen (Deuteronaphthalin) eine Koaleszenz herbeizuführen. ^{15}N -NMR-Experimente (50 MHz, CDCl_3 , mit 5 % ^{15}N markiert) deuten mit δ_{N} = 130.4 und 130.9 (**3a**, gegen NH_3 als Standard) für die N-Atome 21 und 23 auf eine zumindest stark überwiegende Lokalisierung der N-H-Einheit an diesen Stickstoffatomen hin^[16].

Bemühungen, Metallkomplexe (Zn^{2+} , Ni^{2+}) der Carbaporphyrine herzustellen, führten nicht zum Erfolg. Dies ist wahrscheinlich auf eine noch geringere CH-Acidität der Carbaporphyrine gegenüber den Porphinomeren mit invertiertem Pyrrolring und innerem CH zurückzuführen, von denen Chelate mit Kohlenstoff-Metall-Bindung bekannt sind^[5].

Die Carbaporphyrine unterscheiden sich hinsichtlich ihrer sonstigen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften kaum von den Porphyrinen. Sie könnten daher für spezielle Anwendungen von Interesse sein, in denen zwar die Absorptionseigenschaften der Porphyrine gefordert, die Komplexbildung bestimmter Metallionen hingegen unerwünscht ist.

Die Weiterentwicklung des hier aufgezeigten Carbaporphyrin-Synthesekonzeptes sukzessive bis hin zum Tetracarbaporphyrin bleibt eine große Herausforderung zur Verknüpfung von Annulen- und Porphyrinchemie. Ein Dicarbaporphyrin hätte zwei innere CH-Einheiten und insgesamt vier innere Protonen, was zum einen zu einer vollständigen Aufhebung der für Porphyrine charakteristischen Tautomerie führt und zugleich die sterische Spannung weiter erhöht, was die Aromatizität des Moleküls beeinflussen sollte. Bei einem Tetracarbaporphyrin darf man auf die Auswirkungen der zwangsläufig vorhandenen inneren Methylengruppen gespannt sein.

Experimentelles

Die Hydroxyfulvendialdehyde **1a** und **1b** wurden entsprechend der von Hafner et al. veröffentlichten Vorschriften^[9] erhalten.

3a und **3b**: **2a** (635 mg, 1 mmol) wird in wasserfreiem THF (80 mL) gelöst, mit Triethylamin (0.1 mL) versetzt und an Palladiumkohle (200 mg 10 % Pd, oxidische Form, Merck) 3 h bei Normaldruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat zu einer Lösung von **1a** (150 mg, 1 mmol) oder **1b** (164 mg, 1 mmol) in Dichlormethan (750 mL) gegeben. Die orangefarbene Lösung wird durch einen Argonstrom entgast und mit HBr in Eisessig (33proz. 1.5 mL) und Eisessig (0.3 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Ausschluß von Licht 3 h gerührt, mit Triethylamin (2.5 mL) neutralisiert, mit DDQ (250 mg) versetzt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel Cyclohexan: Essigester/3:1) aufgearbeitet. Ausbeute (dunkelgrünbraune, mikrokristalline Substanz): **3a**: 37 mg (77.6 μmol , 7.8 %); **3b**: 32 mg (65.2 μmol , 6.5 %).

Eingegangen am 27. Dezember 1995 [Z 8685]

Stichworte: Annulene · Fulvene · Porphyrinoide

- [1] a) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, Y. Hiseada, V. Lynch, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 56; b) J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177, zit. Lit.; c) T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1148; d) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8306; e) J. L. Sessler, T. D. Mody, D. A. Ford, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 452; f) M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1991**, *103*, 1737 bzw. **1991**, *30*, 1693; g) H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *ibid.* **1990**, *102*, 1437 bzw. **1990**, *29*, 1393; h) S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Hönle, H. Borrmann, H. G. von Schnering, *ibid.* **1990**, *102*, 1439 bzw. **1990**, *29*, 1395; i) M. Bröring, J. Jendry, L. Zander, H. Schmickler, J. Lex, Y.-D. Wu, M. Nendel, J. Chen, D. A. Plattner, K. N. Houk, E. Vogel, *ibid.* **1995**, *107*, 2709 bzw. **1995**, *34*, 2515.

- [2] a) R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 19, zit. Lit.; b) B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1795; c) R. K. Pandey, F.-Y. Shiau, T. J. Dougherty, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1991**, 47, 9571.
- [3] J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1348, zit. Lit.; E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *ibid.* **1986**, 98, 262 bzw. **1986**, 25, 257; J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1994**, 106, 2402 bzw. **1994**, 33, 2308.
- [4] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Nendel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2511.
- [5] a) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779; P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 503; b) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767.
- [6] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 143.
- [7] K. Berlin, E. Breitmaier, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 219; b) K. Berlin, E. Breitmaier, *ibid.* **1994**, 106, 1356 bzw. **1994**, 33, 1246.
- [8] K. Berlin, Dissertation, Universität Bonn, **1994**.
- [9] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 661, 52.
- [10] K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss, G. Schulz, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2066.
- [11] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4394.
- [12] Ich danke M. Gondorf, R. Hartmann, T. Schönemeier und C. Steinbeck für die Durchführung von NMR-Experimenten sowie G. Eckhardt und Mitarbeitern für die Aufnahme der Massenspektren.
- [13] T. D. Lash, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2533.
- [14] K. Berlin, C. Steinbeck, E. Breitmaier, *Synthesis* **1996**, 336.
- [15] J. L. Soret, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1883**, 97, 1207.
- [16] Zu ^{15}N -NMR-Verschiebungen von Porphyrinen: H. J. C. Yeh, M. Sato, I. Morishima, *J. Magn. Res.* **1977**, 26, 365; C. S. Irving, A. Lapidot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 184.

Ein intramolekular donorstabilisierter Silandiyl(silyl)nickel-Komplex: kombinierte Si-Si-Spaltung und Methyl-Wanderung zwischen Siliciumzentren**

Sylvain Nlate, Eberhardt Herdtweck und Roland A. Fischer*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclopentadienyllderivate mit Lewis-Basen in einer Seitengruppe, die sowohl an „harte“ als auch an „weiche“ Zentren hemilabil binden können, lassen eine reiche Koordinationschemie sowie ungewöhnliche Reaktionen am jeweiligen Metallzentrum erwarten. Prominente Liganden sind [2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]cyclopentadienyl und sein am Ring tetramethylsubstituiertes Derivat (Cp^{N} bzw. $\text{Cp}^{*\text{N}}$), von denen intramolekulare Addukte an mehreren Metallzentren bekannt sind^[1]. Überzeugende Beispiele für Reaktionsverläufe, die entscheidend von den Bindungseigenschaften dieser Liganden bestimmt werden, sind jedoch bisher kaum gefunden worden.

[*] Prof. Dr. R. A. Fischer

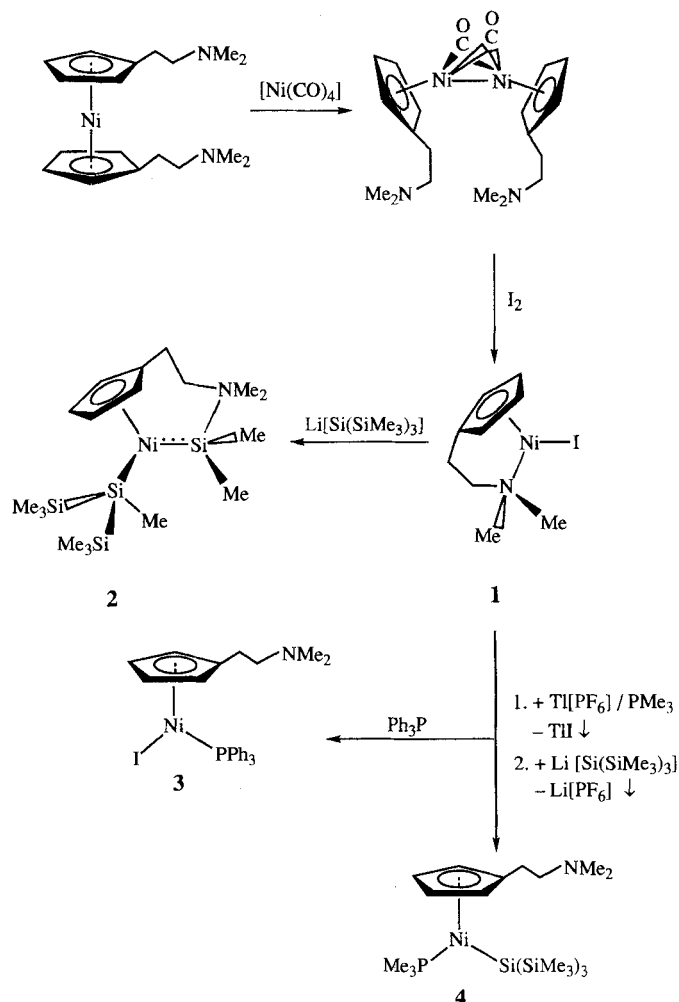
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. +6221/546617

Dr. S. Nlate, Dr. E. Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[**] Die Autoren danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Nach klassischen Verfahren^[2] ist aus $[\text{Cp}_2^{\text{N}}\text{Ni}]$ und Tetracarbonylnickel quantitativ das Nickel-Dimer $[\text{Cp}_2^{\text{N}}(\text{CO})_2\text{Ni}]_2$ zugänglich (auch das Cp^* -Analogon ist bekannt^[1b]), das mit Iod oxidativ gespalten wird und sofort zur Schlüsselverbindung **1** decarbonyliert (Schema 1). Die Qualität der Strukturdaten^[3a]



Schema 1. In dieser Arbeit beschriebene Synthesen.

(Abb. 1) ist durch die dynamische Fehlordnung der Aminothylgruppe beeinträchtigt (große anisotrope Schwingungsparameter für C6 und C7). Lediglich ein weiterer strukturanalytisch charakterisierter Ni-Komplex mit intramolekularer Koordination durch eine Cp-Seitenkette existiert: $[\eta^5:\eta^2\text{-}2,3,4,5\text{-Tetramethyl-1-(4-pentenyl)cyclopentadienyl}](\text{bromo})\text{nickel(II)}$ ^[4].

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ni-I 250.0(1), Ni-N 196.0(5), Ni-C1 212.8(6), Ni-C2 213.0(5), Ni-C3 214.2(7), Ni-C4 211.9(7), Ni-C5 199.7(7), N-C7 152(1), N-C8 146.6(8), N-C9 147.0(8), C5-C6 149(1), C6-C7 138(1); I-Ni-N 103.3(2), C1-C5-C6 125.8(7), C4-C5-C6 125.6(7), C5-C6-C7 112.1(8), N-C7-C6 116.2(8).

