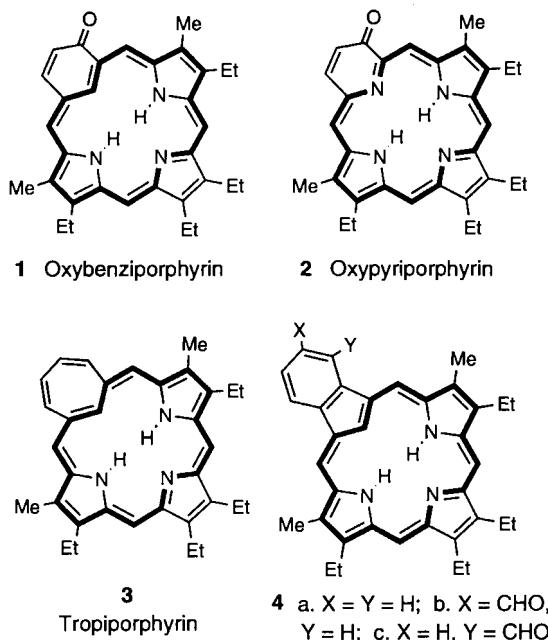


Azuliporphyrin: Grenzfall eines aromatischen, porphyrinoiden Makrocyclus**

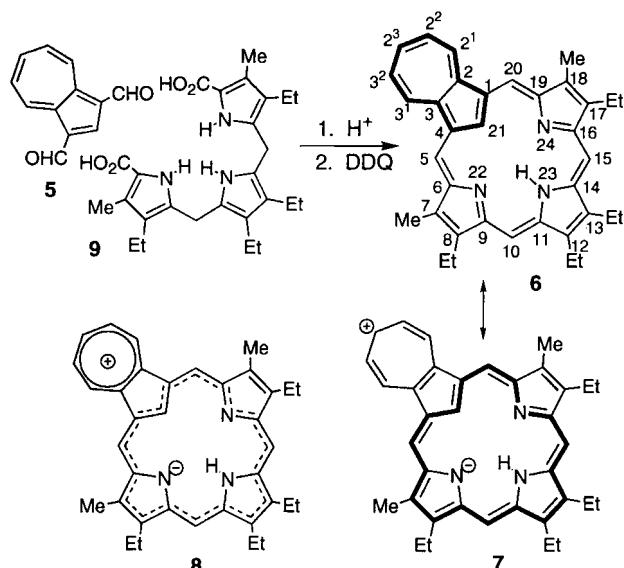
Timothy D. Lash* und Sun T. Chaney

Die Idee, einen oder mehrere Pyrrolringe des Porphyrins durch andere cyclische Baueinheiten zu ersetzen, ist nicht neu,^[2, 3] aber in letzter Zeit intensiver verfolgt worden. So wurden durch den Einbau von Benzol (**1**), Pyridin (**2**), Cycloheptatrien (**3**) oder Inden (**4**) neue aromatische Strukturen erhalten.^[1, 3–5] In den sechsgliedrigen Ringen in Oxybenzi- (**1**) und Oxyppyriporphyrin (**2**) ist die Aromatizität der ursprünglichen



Aren- bzw. Azin-Untereinheit zugunsten der Bildung von [18]Annulen-Porphyrinoid-Hybriden^[3, 4] aufgehoben, ein Vorgang, der durch eine Keto-Enol-Tautomerisierung begünstigt wird. In Tropiporphyrin **3**^[1, 5] könnte eine Tropyliumion-Einheit a priori gegenüber der Aromatizität des porphyrinoiden Makrocyclus favorisiert sein. Dies ist jedoch weder in der freien Base noch im monoprotonierten Ion der Fall.^[1] Ein diatoper Ringstrom zeugt von einem aromatischen Makrocyclus, dennoch ist **3**, möglicherweise wegen der Ringspannung im ungesättigten Siebenring, relativ instabil.^[1, 5]

Wir untersuchen die Möglichkeiten dieses noch wenig erforschten Weges zu überbrückten Annulenen. Die „3 + 1“-Strategie,^[6] bei der porphyrinoiden Verbindungen aus einem Tripyran und einem cyclischen Dialdehyd aufgebaut werden, scheint auf die Synthese vieler weiterer hochkonjugierter Makrocyclen anwendbar zu sein. Besonders verlockend war, auch wegen der Zugänglichkeit des Dialdehyds **5**,^[7] der Einbau von Azulen in eine porphyrinoiden Verbindung (Schema 1). Im Makrocyclus **6**,



Schema 1. Synthese von Azuliporphyrin **6**.

für den wir den Namen „Azuliporphyrin“ vorschlagen, verhindert die Azuleneinheit eine vollständige Konjugation. Es sind jedoch, auch im Hinblick auf die dipolare Natur von Azulen selbst,^[8] Resonanzformeln wie **7** mit Ladungstrennung vorstellbar, in denen der siebengliedrige Ring als Tropyliumion vorliegt und das Molekül wie in **8** als Carbaporphyrinonion beschrieben werden kann. Im Gegensatz zu **3**, wo sich die Aromatizität des Makrocyclus und tropyliumartige Elektronenverteilung gegenseitig ausschließen,^[1] würden sie in **6** einander begünstigen. Während unsere Arbeit noch im Planungsstadium war, erschien ein Bericht zur säurekatalysierten Kondensation von Tripyran **9** mit 1,3-Azulendicarbaldehyd **5**,^[5] bei der als Produkt jedoch nicht der azulenhaltige Makrocyclus **6**, sondern in niedrigen Ausbeuten die Benzocarbaporphyrine **4a–c** isoliert wurden. Offensichtlich war bei der Bildung des Makrocyclus eine Ringverengung eingetreten; eine mechanistische Erklärung für diesen Befund wurde jedoch nicht gegeben. Wir haben nun die säurekatalysierte Kondensation von **5** und **9** unter anderen Bedingungen untersucht und dabei die neuen porphyrinoiden Verbindungen **6** erhalten können.

Das Tripyran **9**^[9] wurde mit Trifluoressigsäure behandelt und nach Zugabe von Dichlormethan unter Stickstoff mit dem Dialdehyd **5** umgesetzt (Schema 1). Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Triethylamin neutralisiert und mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) oxidiert. Nach Aufarbeitung und chromatographischer Trennung an neutralem Aluminiumoxid wurde ein einzelnes makrocyclisches Produkt in 28 % Ausbeute erhalten. Dieses löst sich mit hellgrüner Farbe in Dichlormethan und scheint stabil zu sein.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **6** in Deuterochloroform wies auf einen schwachen makrocyclischen Ringstrom hin. Die Signale der *meso*-Protonen erschienen als zwei Singulets bei $\delta = 8$ und 9, die der inneren Protonen bei hohem Feld nahe $\delta = 1.5$. Diese Daten deuten darauf hin, daß Azuliporphyrin der Grenzfall einer aromatischen, porphyrinoiden Verbindung ist. Der Betrag ladungsgetrennter Grenzformeln wie **7** ist sicher wichtig, bestimmt jedoch nicht die spektroskopischen Eigenschaften des Moleküls. Das UV-Vis-Spektrum von **6** in Dichlormethan, das eine Serie mäßig intensiver Banden zwischen 350 und 480 nm aufwies (Abb. 1, gestrichelte Linie), war mit dieser Behauptung in Einklang, da die sehr starke Soret-Bande, die für Verbindungen, deren aromatischer Charakter dem von Por-

[*] Prof. Dr. T. D. Lash, S. T. Chaney
Department of Chemistry
Illinois State University
Normal, IL 61790-4160 (USA)
Telefax: Int. + 309/438-5538
E-mail: tdlash@rs6000.cmp.ilstu.edu

[**] Conjugated Macrocycles related to the Porphyrins, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society und von der National Science Foundation (Grant Nr. CHE-9500630) gefördert. – 7. Mitteilung: [1].

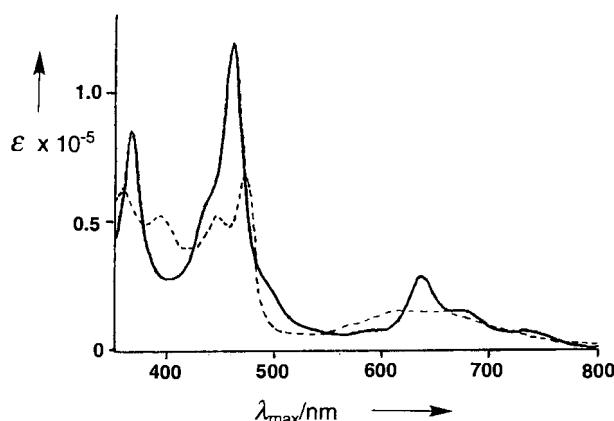
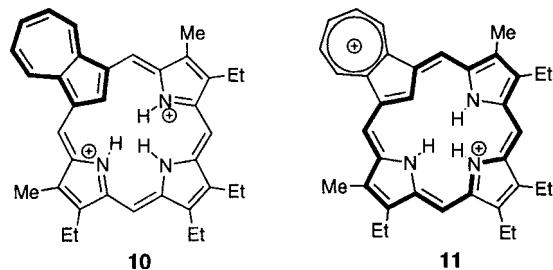


Abb. 1. Das elektronische Absorptionsspektrum von Azuliporphyrin 6: gestrichelte Linie: in 1proz. Triethylamin/CH₂Cl₂; durchgezogene Linie: in 0.5proz. CF₃COOH/CH₂Cl₂ (Dikation).

phyrinen ähnelt, typisch ist, nicht vorhanden war. Auch die FAB-Massenspektren (FAB = Fast Atom Bombardment) sind in Einklang mit der angegebenen Struktur.

Die Zugabe einer Spur Trifluoressigsäure führte zur Entstehung des entsprechenden Dikations **10**, dessen weitaus ausgeprägterer diatoper Charakter aus dem ¹H-NMR-Spektrum abzulesen war. Offensichtlich ist die Porphyrinoid-Tropylium-Struktur in **10** stark begünstigt. Das wird insbesondere an den



um $\Delta\delta \approx 1.4$ zu tiefem Feld verschobenen Signalen der *meso*-Protonen und dem bei hohen Feldstärken absorbierenden Methin-Proton ($\delta = -2.56$) deutlich. Im UV-Vis-Spektrum des Dikations treten zwei starke Soret-Banden bei 364 und 460 nm und mehrere Q-Banden zwischen 580 und 800 nm auf (Abb. 1, durchgezogene Linie). Dieses für Porphyrine charakteristische UV-Vis-Spektrum bestätigt den dominierenden Einfluß der Grenzstruktur **11**. Im Dikation trägt die gesteigerte Aromatisität des porphyrinoiden Rings zur Delokalisierung der positiven Ladung bei. Im Gegensatz dazu ist beim Neutralmolekül wegen der resultierenden Ladungstrennung von einer Destabilisierung dipolarer Grenzstrukturen auszugehen.

Die guten Ausbeuten bei den Synthesen der Porphyrinoide **1–3**^[1, 3, 4] und **6** zeigen, daß das angewendete Verfahren deutliche Vorteile gegenüber anderen Synthesestrategien hat. Ferner wird mit Azuliporphyrin das Konzept der Aromatizität porphyrinoider Verbindungen auf eine noch breitere Basis gestellt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß **6** einzigartige chemische Eigenschaften aufweist; unter den Bedingungen der Synthese der Carbaporphyrine **4a–c** (HBr/Essigsäure in THF/Dichlormethan) lagert Azuliporphyrin jedoch nicht um. Der von Berlin et al.^[5] beobachtete abweichende Reaktionsverlauf muß seinen Ursprung also in einem früheren Stadium der Kondensation haben.

Experimentelles

Azuliporphyrin **6**: 100 mg der Tripyrrandicarbonsäure **9** [9] wurden unter Stickstoff 10 min mit 1 mL Trifluoressigsäure gerührt. Anschließend wurden 19 mL Dichlormethan und sofort danach 40.6 mg 1,3-Azulendialdehyd zugegeben und die Mischung weitere 16 h unter Stickstoff gerührt. Nach Neutralisation durch tropfenweise Zugabe von Triethylamin wurden 51 mg DDQ zugesetzt und die Lösung nochmals 1 h gerührt. Die Mischung wurde dann mit 200 mL Wasser gewaschen und an basischem Al₂O₃ (Aktivität 3) mit 5proz. Methanol-Chloroform chromatographiert. Die tiefschwarze Fraktion wurde gesammelt, das Lösemittel abgedampft und der Feststoff aus Chloroform/Hexan umkristallisiert, 32 mg (28 %) des Porphyrinanalogen wurden in Form dunkelblauer Kristalle erhalten. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **6**: Schmp. > 300 °C; UV/Vis (1% Et₃N/CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 354 (4.78), 396 (4.69), 444 (4.70), 472 (4.81), 622 (4.16), 658 nm (4.16); UV/Vis (0.5% CF₃COOH/CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 364 (4.95), 460 (5.08), 592 (3.85), 638 (4.46), 678 (4.17), 734 (3.82) nm; ¹H-NMR (300 MHz, [D₃]Pyridin): δ = 1.59 (s, 1 H; H21), 1.64 (2 überlappende t, 12 H; 4CH₂CH₃), 3.11 (s, 6 H; 2 Porphyrin-CH₃), 3.51 (2 überlappende q, 8 H; 4CH₂CH₃), 7.8–7.9 (m, 3 H; H²2³3²), 8.64 (s, 2 H; H10,15), 9.55 (s, 2 H; H5,20), 9.73 (d, J = 8.4 Hz, 2 H; H2¹,3¹); ¹H-NMR (300 MHz, CF₃COOH/CDCl₃): δ = -2.56 (s, 1 H; H21), 1.65 (t, 6 H), 1.73 (t, 6 H; 4CH₂CH₃), 3.44 (s, 6 H; 2 Porphyrin-CH₃), 3.77–3.87 (2 überlappende q, 8 H; 4CH₂CH₃), 8.44 (t, 1 H; H²2³), 8.56 (t, 2 H; H²2³3²), 9.42 (s, 2 H; H10,15), 9.95 (d, J = 9.9 Hz, 2 H; H²1,3¹), 10.32 (s, 2 H; H5,20); ¹³C-NMR (CF₃COOH/CDCl₃): δ = 11.52, 16.06, 16.94, 19.60, 95.20, 110.25, 124.95, 128.13, 140.33, 141.97, 142.06, 142.19, 142.39, 144.49, 144.76, 146.18, 147.50, 154.11; HR-MS (FAB): ber. für C₃₆H₃₄N₄ + H: m/z 512.3066; gef. 512.3072; Elementaranalyse für C₃₆H₃₄N₄ + H₂O: ber. C 81.62, H 7.42, N 7.93; gef. C 81.23, H 7.36, N 7.86.

Eingegangen am 9. Oktober 1996 [Z 9640]

Stichworte:

Aromatizität · Porphyrinoide · Azulene · Pyrrole

- [1] T. D. Lash, S. T. Chaney, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8825.
- [2] A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 739–754; E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmidler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 406.
- [3] T. D. Lash, S. T. Chaney, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 944.
- [4] T. D. Lash, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2533.
- [5] K. Berlin, C. Steinbeck, E. Breitmaier, *Synthesis* **1996**, 336.
- [6] T. D. Lash, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1197.
- [7] K. Hafner, C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, 625, 108.
- [8] P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 246–248.
- [9] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4394; T. D. Lash, *J. Porph. Phthal.* **1997**, im Druck.

Carbaporphyrine**

Timothy D. Lash* und Michael J. Hayes

Obwohl der „3+1“-Aufbau zur Synthese porphyrinoider Systeme^[2] bis vor zwei Jahren^[3] nur selten Anwendung fand, wurde diese Methode unlängst zur Synthese neuer aromatischer Verbindungen genutzt, die Elemente von Porphyrinen und überbrückten Annulen in sich vereinen.^[1, 4–8] So konnte gezeigt werden, daß Tripyrrane wie **1** (siehe Schema 1) mit einer Reihe von Dialdehyden kondensiert und zu neuartigen Makrocyclen umgesetzt werden können, von denen viele Delokalisierungsmöglichkeiten für 18 π-Elektronen haben und die im ¹H-NMR-Spektrum starke diamagnetische Ringströme aufweisen. Kürz-

[*] Prof. Dr. T. D. Lash, M. J. Hayes
Department of Chemistry
Illinois State University
Normal, IL 61790-4160 (USA)
Telefax: Int. + 309/438-5538
E-mail: tdlash@rs6000.cmp.ilstu.edu

[**] Conjugated Macrocycles Related to the Porphyrins, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, und von der National Science Foundation (Grant No. CHE-9500630) gefördert. – 8. Mitteilung: [1].