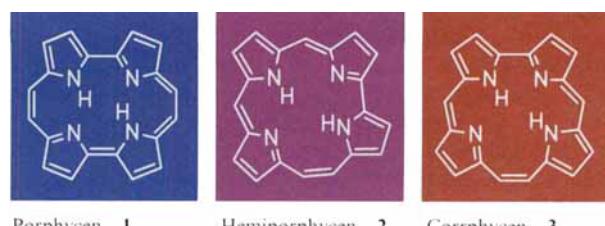


Octaethylhemiporphycen: Synthese, Molekülstruktur und Photophysik **

Emanuel Vogel,* Martin Bröring, Steven J. Weghorn, Peter Scholz, Reiner Deponte, Johann Lex, Hans Schmickler, Kurt Schaffner,* Silvia E. Braslavsky, Martin Müller, Sigrid Pörtting, Christopher J. Fowler und Jonathan L. Sessler*

Professor Heinz A. Staab zum 70. Geburtstag gewidmet

Porphyrin ist eine von der Natur vorgegebene Leitstruktur für die Konzeption und Synthese zahlreicher neuer – als Porphyrin-Strukturvarianten zu betrachtender – makrocyclischer Ringsysteme. Einen der Schwerpunkte bei der Entwicklung dieses aktuellen Kapitels der Porphyrinchemie bilden die sieben denkbaren Porphyrin-Strukturisomere,^[1] die erst mit der Entdeckung des Porphycens **1**,^[2] dem Porphyrin-(2.0.2.0), ins Blickfeld traten.



Porphycen **1** Hemiporphycen **2** Corrphycen **3**

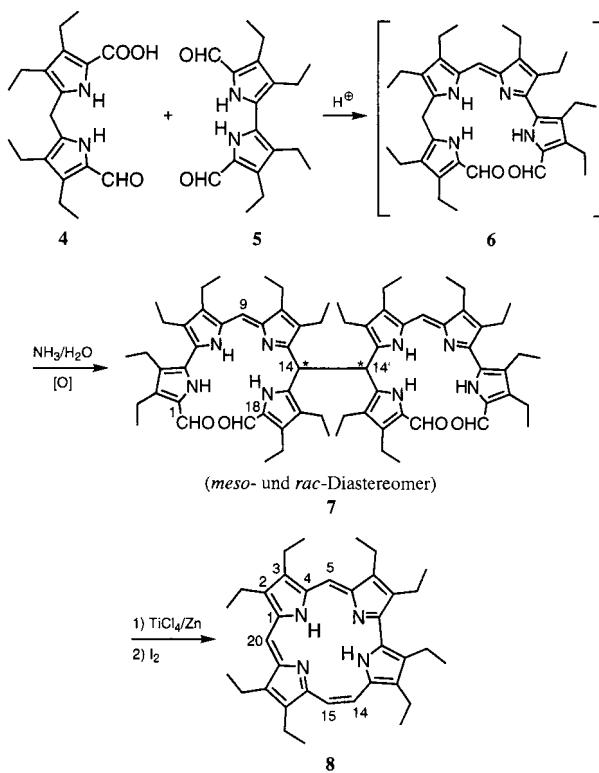
Abb. 1. Die drei thermodynamisch stabilsten Porphyrinisomere (mit N₄-Koordinationsstelle). Die Farben entsprechen im Falle der noch unbekannten Stammverbindungen **2** und **3** denen der Octaethyllderivate (Porphycen **1** und sein Octaethylderivat lassen farblich keinen Unterschied erkennen).

Unter den zu Beginn vorliegender Untersuchungen noch unbekannten Isomeren versprachen Porphyrin-(2.1.1.0) **2** und Porphyrin-(2.1.0.1) **3**, die nach ihren Strukturmerkmalen als Hemiporphycen bzw. Corrphycen bezeichnet werden, am ehesten der Synthese zugänglich zu sein. Zu dieser Einschätzung führten einerseits retrosynthetische Analysen und andererseits die auf PM3-Rechnungen gestützte Voraussage, daß **2** und **3** nur mäßig gespannte, planare Ringgerüste haben sollten (relative Energien von **1**, **2** und **3** bezogen auf Porphyrin: 1.7, 8.6 bzw. 16.0 kcal mol⁻¹).^[3]

Tatsächlich konnten wir kürzlich bereits über die erste Darstellung von Corrphycenen berichten,^[4a] die trotz ihres betont trapezoiden N₄-Kerns Porphyrin im Komplexierungsvermögen kaum nachstehen.^[4b] Inzwischen wurden Corrphycene in zwei weiteren Arbeitskreisen gewonnen,^[5, 6] so daß mit einem zügi-

gen Ausbau der Chemie dieses Porphyrinisomers zu rechnen ist. Unsere Hemiporphycen-Studien, aus Löslichkeits- und Vergleichsgründen auf Octaethylhemiporphycen **8** ausgerichtet, befanden sich schon nahe dem Abschluß, als H. Callot et al.^[7] durch Zufall entdeckten, daß bei der Demetallierung/Metallierung eines substituierten Nickel-Homoporphyrins zwei regiosomere Hemiporphycen-Nickelkomplexe entstanden, von denen einer in den freien Liganden überführt wurde. Wir stellen hier das Octaethylhemiporphycen **8** vor, ein Porphyrinisomer, das sich ebenfalls als ein vorzüglicher Komplexbildner erweist.^[8]

Bei der Synthese von **8** wurde das bereits für die Gewinnung von Octaalkylcorpphyccenen^[4, 5] bewährte Konzept verfolgt, den entscheidenden Schritt zum tetrapyrrolischen Makrocyclus durch eine reduktive Kupplung (McMurry-Reaktion)^[9] des entsprechenden offenkettigen tetrapyrrolischen α,ω -Dialdehyds, im konkreten Fall der Verbindung **6**, zu bewerkstelligen. Eine Möglichkeit, zu dem α,ω -Dialdehyd **6** zu gelangen, bietet die MacDonald-Kondensation des 5,5'-Diformyl-2,2'-bipyrrols **5**^[10] mit 5-Carboxy-5'-formyltetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan **4**. Praktikabel erscheint dieser Weg zu **6** jedoch nur dann, wenn die zur gewünschten Kondensation denkbare Konkurrenzreaktion, die Bildung von Porphyrin aus zwei Molekülen **4**,^[11] unterdrückt werden kann. Dies gelingt bei strikter Einhaltung der angegebenen Reaktionsbedingungen (siehe Arbeitsvorschrift).



Die Umsetzung des Dialdehyds **5** mit der durch Verseifung ihres Ethylesters^[12] gewonnenen Aldehydcarbonsäure **4** in Gegenwart von Perchlorsäure in THF/Methanol führt nach chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel mit Dichlormethan/Ether (4/1) zu einem als grünmetallisch-glänzendem Farblack anfallenden Produkt. In der Annahme, daß dieses zu einem guten Teil den erwarteten (wenn auch nicht identifizierten) tetrapyrrolischen Dialdehyd **6** enthielt, wurde es ohne weitere Reinigung der reduktiven Kupplung mit Titan-tetrachlorid und aktiviertem Zink in THF unterworfen. Ein solches Vorgehen erwies

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Bröring, Dr. S. J. Weghorn, P. Scholz, R. Deponte, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität

Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5102

Prof. Dr. K. Schaffner, Prof. Dr. S. E. Braslavsky, Dr. M. Müller, S. Pörtting
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Postfach 10 13 65, D-45413 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-3952
E-mail: schaffner@mpu-muelheim.mpg.de

Prof. Dr. J. L. Sessler, C. J. Fowler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-7550
E-mail: sessler@mail.utexas.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (J. L. S. und S. J. W.) sowie zum Teil vom BMBF-Verbundforschungsprojekt „Photodynamische Lasertherapie“ (E. V. und K. S.) unterstützt.

sich als zweckmäßig, denn das hierbei entstandene Reaktionsprodukt lieferte bei nachfolgender Oxidation mit Iod oder Eisen(III)-chlorid einen Feststoff, in dem **8** als wesentlicher Bestandteil vorlag. Nach Chromatographie dieses Stoffes an Kieselgel mit Toluol und Kristallisation aus Methanol/Dichlormethan (5/1) isolierte man reines Octaethylhemiporphycen **8** als violette Kuben [Schmp. 219–220 °C (Ausbeute 20%)].^[14] Lösungen von **8** sind magentafarben (siehe **2** in Abb. 1) und zeigen rote Fluoreszenz.

Es lag nahe, die relativ glatte Bildung von **8** im Zuge der reduktiven Kupplung des als Farblack qualifizierten Zwischenprodukts als nachträglichen Beweis für die Präsenz des tetrapyrrolischen Dialdehyds **6** anzusehen. Wie eine nähere massenspektrometrische Analyse des lackartigen Intermediats jedoch überraschenderweise ergab, besteht dieses in der Hauptmenge nicht aus dem vermeintlichen **6**, sondern aus einer Verbindung mit der doppelten Molekülmasse (minus zwei Wasserstoffatome) von **6**. Im Lichte dieses Befunds ließ sich das zunächst nur schwer verständliche ¹H-NMR-Spektrum des Produkts im Sinne des Vorliegens von **7** (> 90%) als Gemisch von *meso*- und *rac*-Form interpretieren, wobei die symmetrische Verknüpfung der beiden Molekühlhälfte an den 14,14'-Positionen aus zweidimensionalen NMR-Experimenten abgeleitet werden konnte.^[15] Eine sichere stereochemische Zuordnung der im Mengenverhältnis 4:1 gebildeten Diastereomere steht noch aus. Das „Dimer“ **7** verdankt seine Entstehung aller Wahrscheinlichkeit nach einer in basischem Medium (NH_3) durch Luftsauerstoff bewirkten oxidativen Kupplung von **6**,^[16] dem bislang hypothetischen Kondensationsprodukt von **4** und **5**. Angesichts der Schwäche der vierfach benzylischen C14–C14'-Bindung in **7** ist verständlich, daß diese Bindung unter den reduzierenden Bedingungen der McMurry-Reaktion Rückspaltung, sei es vor oder nach dem Kupplungsenschritt, erfährt.

Octaethylhemiporphycen **8** wird durch strukturchemische und spektroskopische Untersuchungen sowie aufgrund seines komplexchemischen Verhaltens^[8] als ein dem Porphyrin sehr nahe verwandter tetrapyrrolischer Makrocyclus ausgewiesen. Eine Kristallstrukturanalyse von **8**^[17] (Abb. 2) bestätigt die bereits aus PM3-Rechnungen abgeleitete Planarität des Hemiporphycen-Ringgerüsts (maximaler Abstand der C- und N-Atome von der mittleren Ebene des Gerüsts: $\pm 0.093 \text{ \AA}$) und verdeutlicht durch die in den Pyrrolkernen bestehende Bindungs-

längenrelation $C_{\alpha} - C_{\beta} > C_{\beta} - C_{\mu}$ ^[18] sowie den weitgehenden Ausgleich der C–C-Bindungslängen in der Struktureinheit $C - \text{CH} - \text{CH} - C$, daß man es mit einer porphyrinoiden aromatischen Verbindung zu tun hat. Die mäßig erhöhte relative Energie von **8** (bezogen auf Porphyrin) spiegelt sich wider in Erweiterungen der Bindungswinkel am *meso*-C-Atom 20 (131.9° versus 127.6° im Octaethylporphyrin^[19]) und an den C-Atomen der formalen Doppelbindung (134.3 und 135.5°) sowie in damit einhergehenden Kontraktionen der $\text{N}_2 - \text{C}_9 - \text{C}_{10}$ - und $\text{C}_9 - \text{C}_{10} - \text{N}_3$ -Winkel (114.9 bzw. 117.1° versus 118.5° im Octaethylporphycen^[10]). Während die vier Stickstoffatome der Koordinationsstelle in Porphyrinen, Porphycenen und Corrphyccnen ein Quadrat, Rechteck bzw. Trapez bilden, beschreiben die von **8** ein unregelmäßiges Viereck, in dem die $\text{N} \cdots \text{N}$ -Abstände zwischen 2.627 und 3.129 Å variieren. Die N-gebundenen Protonen lassen sich im Kristall, anders als in Lösung (siehe NMR-Daten), nicht lokalisieren. Vermutlich als Folge partieller Fehlordnungen erscheinen diese Protonen in Analogie zu den Verhältnissen in Porphycen^[21] mit jeweils halber Besetzung auf die vier möglichen Positionen statistisch verteilt.

Das bei Raumtemperatur gemessene ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_2\text{Br}_2$) entspricht hinsichtlich der chemischen Verschiebungen dem des Porphyrins, denn die Signale der Protonen des C_{20} -Perimeters treten bei relativ niedrigem Feld auf (zwei Singulets gleicher Intensität bei $\delta = 10.11$ und 9.76 sowie ein AB-System mit Schwerpunkt bei $\delta = 9.77$), während die der N-gebundenen Protonen ($\delta = -0.76$ bzw. -2.35) bei relativ hohem Feld erscheinen. Wie aus zweidimensionalen NMR-Experimenten hervorgeht, liegt Octaethylhemiporphycen als das durch das Formelbild wiedergegebene NH-Tautomer **8** vor, welches durch Rechnungen (BLYP/3-21G- und BLYP/6-31G**-Methode) als das thermodynamisch stabilste unter den sechs denkbaren Tautomeren – eine weitere *trans*- und vier *cis*-Formen – ausgewiesen wird.^[20] Das zur Resonanz bei tieferem Feld Anlaß gebende N-Proton ist mit großer Sicherheit an N1 lokalisiert, da N1–H \cdots N2 wegen des geringeren NN-Abstands eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung erwarten läßt als N3–H \cdots N4. Die beiden NH-Signale spalten im Tieftemperaturspektrum in je ein Signalpaar auf (Intensitätsverhältnis der Paare 7:1), woraus zu schließen ist, daß **8** bei Raumtemperatur mit einem noch zu identifizierenden NH-Tautomer in geringerer Konzentration in dynamischem Gleichgewicht steht. Sehr wahrscheinlich ist auch bei tiefer Temperatur, bei der das Gleichgewicht eingefroren ist, **8** das vorherrschende Tautomer (eine eindeutige Zuordnung der NH-Signalpaare war aus meßtechnischen Gründen bisher nicht möglich). Beim Gleichgewichtspartner von **8** dürfte es sich um das zweite *trans*-NH-Tautomer **8'** handeln (Abb. 3), denn es ist Rechnungen zufolge nur um 0.7–0.8 kcal mol⁻¹ – gegenüber 3.5–4.5 kcal mol⁻¹ im Falle der zwei stabilsten *cis*-NH-Tautomere – energiereicher als **8**.^[20]

Das UV/VIS-Spektrum von **8** zeigt eine Soret-Bande bei $\lambda(\epsilon) = 405 \text{ nm}$ (153700), die in ihrer Lage (bei leicht reduzierter Extinktion) mit der des Octaethylporphyrins nahezu übereinstimmt, sowie Q-Banden bei 484 (3900), 512 (7600), 552 (25900), 583 (9000) und 632 nm (10800).

Angesichts der Bedeutung von Porphyrinen und Porphycenen in der photodynamischen Therapie (PDT)^[21, 22] war es von

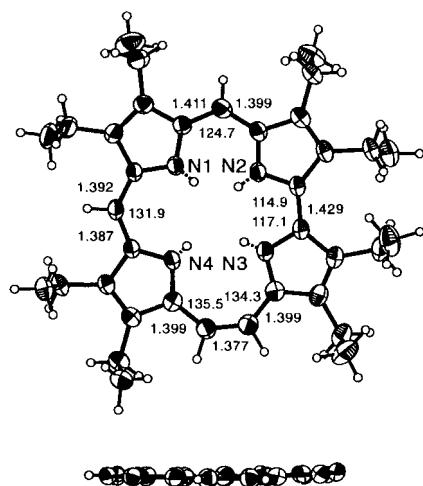


Abb. 2. Struktur von Octaethylhemiporphycen **8** im Kristall (oben: Aufsicht; unten: Seitenansicht ohne Ethylsubstituenten). Schwingungsellipsoide (40% Wahrscheinlichkeit) und ausgewählte Bindungslängen [\AA] sowie -winkel [°] (Standardabweichungen ca. 0.004 \AA bzw. 0.2°); N1 \cdots N2 2.709 \AA , N1 \cdots N4 3.129 \AA , N2 \cdots N3 2.627 \AA , N3 \cdots N4 3.045 \AA .

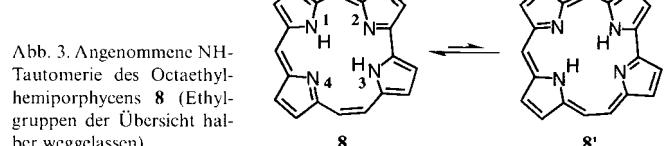


Abb. 3. Angenommene NH-Tautomerie des Octaethylhemiporphycens **8** (Ethylgruppen der Übersicht halbwegslassen).

Interesse, die photophysikalischen Eigenschaften von **8** zu ermitteln und diese denen von Octaethylporphyrin **13**, Octaethylporphycen **14** sowie Octaethylcorrphycen **15** gegenüberzustellen. Da **14** infolge sterischer Wechselwirkung der 3,6- sowie der 13,16-ständigen Ethylgruppen ein gewelltes Ringgerüst aufweist, wurde das planare 2,7,12,17-Tetrapropylporphycen **16** in die Untersuchung mit einbezogen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Photophysikalische Parameter von Octaethylhemiporphycen **8**, Octaethylporphyrin **13**, Octaethylporphycen **14**, Octaethylcorpphyten **15** und 2,7,12,17-Tetrapropylporphycen **16** in Toluol bei Raumtemperatur (zu den Namen der Verbindungen siehe Abb. 1).

Absorp- tion $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Fluores- zenz $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\phi_F[\text{a}]$	$\lambda_{\text{T-S}}/\text{nm} [\text{b}]$	$\phi_T[\text{c}]$	$\phi_A[\text{d}]$	$s_A[\text{e}]$	
8 13[f]	633 619	635 625	0.09 (370) 0.085 (400)	880 790	0.6 0.8	0.58 0.62	0.97 0.78
14	665	684	0.017 (400)	~ [g]	<0.1	0.06	—
15	632	635	0.03 (370)	805	0.9	0.48	0.64
16[h]	637	639	0.38 ± 0.06	980	0.4 ± 0.1	0.36 ± 0.03	0.90

[a] Fluoreszenz-Quantenausbeute; $A_{\max} \approx 0.06$; exp. Fehler $\pm 20\%$ soweit nicht spezifiziert; Referenzlösung: **16** mit gleicher A_{\max} (± 0.002) [23]. [b] Triplettenergie, bestimmt durch stationäre Phosphoreszenz in 1-Iodpropan [24]; $\lambda_{\text{exc}} > 455$ nm. [c] Triplet-(Intersystem Crossing)-Quantenausbeute, bestimmt durch laserinduzierte optoakustische Spektroskopie [24, 27, 28]; $\lambda_{\text{exc}} = 570$ nm; $A = 0.05 - 0.2$; exp. Fehler $\pm 30\%$ soweit nicht spezifiziert; kalorimetrische Referenz: **I₂**; alle Lösungen N₂-gesättigt. Der obere Grenzwert für **14** leitet sich aus dem Befund ab, daß die prompten Wärmeabgaben (α) von **14** und Referenz gleich waren. [d] Quantenausbeute an O₂($^1\Delta_g$), bestimmt durch zeitaufgelöste O₂($^1\Delta_g$)-Phosphoreszenz [24, 27, 29]; $\lambda_{\text{exc}} = 570$ nm; Referenz: **16**; $A = 0.05 - 0.25$; exp. Fehler $\pm 20\%$ soweit nicht spezifiziert; alle Lösungen O₂-gesättigt. [e] Effizienz der O₂($^1\Delta_g$)-Bildung ($S_{\Delta} = \phi_{/\phi_r}$). [f] Referenzdaten siehe Lit. [30]. [g] Nicht meßbar. [h] Referenz für alle Messungen; Daten siehe [23, 24].

Zu den photophysikalischen Indikatoren, die zur Bewertung von Farbstoffen für die PDT relevant sind, zählen in erster Linie die Quantenausbeuten von Fluoreszenz (ϕ_F) und sensibilisierter Bildung von Singulettssauerstoff $O_2(^1\Delta_g)$ durch den tripllettangeregten Farbstoff (ϕ_A).^[21, 22] Man findet, daß die ϕ_F -Werte von **8, 13** und **15** signifikant geringer sind als der betreffende Wert von **16**,^[23, 24] während die Werte von ϕ_T (Quantenausbeute des S → T-Intersystem Crossings, durch das der Tripletanregungszustand des Sensibilisators besetzt wird) einen entgegengesetzten Trend erkennen lassen. Die relativ niedrigen ϕ_F -Werte von **8, 13** und **15** dürften auf die größere konformative Beweglichkeit dieser Verbindungen zurückzuführen sein, die bei **8** und **13** mit Erhöhungen sowohl der strahlunglosen Desaktivierung als auch des S → T-Intersystem Crossings, bei **15** hingegen nur mit einer Steigerung des letztgenannten Prozesses verbunden ist.

Im Falle des nichtplanaren Octaethylporphycens **14** überwiegt die strahlungslose Desaktivierung. Die Triplettbildung ist hier zu gering, um mittels laserinduzierter optoakustischer Spektroskopie als Energiespeicherung detektiert werden zu können, ließ sich jedoch durch zeitaufgelöste Phosphoreszenz von $O_2(^1\Delta_g)$, das in sehr kleiner Ausbeute gebildet wurde, indirekt nachweisen. Angesichts seiner für die Substanzklasse untypischen Eigenschaften wurde **14** nicht weiter als Referenzverbindung benutzt.

Die Effizienz der $O_2(^1\Delta_g)$ -Bildung ($S_\Delta = \phi_\Delta \phi_T$) entspricht für **13** und **15** der Erwartung, denn unter der Voraussetzung, daß die Energierelation der Tripletsensibilisatoren in bezug auf $O_2(^1\Delta_g)$ ausreichend exotherm ist, liegt der S_Δ -Wert für aromatische Systeme, Porphyrinoide eingeschlossen,^[25] im Bereich von 0.7–0.8. Außergewöhnlich hoch sind dagegen die S_Δ -Werte von **8** und **16**.^[22, 26] Unter photophysikalischen Gesichtspunkten sind somit das Hemiporphycen **8** und, wenn auch in geringerem Maße, das Corrphycen **15** potentielle PDT-Sensibilisatoren.

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten der neuen Verbindungen **4**, **7**, **8** und **11**
¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75.5 MHz; IR: CSi.

4: Zers. > 220 °C (aus Ethanol); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 12.00, 11.49, 11.06, 9.46, 3.79, 2.61, 2.57, 2.32, 2.29, 1.09, 1.01, 0.85, 0.83$; $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 176.50, 162.14, 136.40, 135.24, 131.89, 129.23, 127.12, 122.74, 121.98, 116.60, 22.13, 17.68, 17.50, 16.54, 16.54, 16.25, 16.06, 16.06, 15.75$; IR: $\tilde{\nu} = 3268, 2967, 2931, 2871, 1654, 1625, 1576, 1491, 1462, 1445, 1354, 1278, 1261, 1147, 766 \text{ cm}^{-1}$; UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 278$ (19400), 316 nm (21200); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 330(60) [M^+].

Zers. > 130 °C (Diastereomerenmischung, Rohprodukt); 1. Diastereomer (Hauptprodukt): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Al_2O_3) δ = 11.46 (br. s, 2H, H-20,20'), 10.34 (br. s, 2H, H-22,22'), 10.11 (br. s, 2H, H-19,19'), 9.65 (s, 2H, H-1a,1a'), 9.51 (s, 2H, H-18a,18a'), 6.70 (s, 2H, H-9,9'), 4.70 (s, 2H, H-14,14'), 2.79 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 4H, H-2a,2a'), 2.68 (q, 4H, H-7a,7a'), 2.57 (q, 4H, H-17a,17a'), 2.56 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 4H, H-3a,3a'), 2.51 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 4H, H-6a,6a'), 2.35 (q, 4H, H-11a,11a'), 1.96 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 4H, H-12a,12a'), 1.61 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 4H, H-16a,16a'), 1.24 (X₃-Teil eines ABX₃-Systems, 6H, H-2b,2b'), 1.23 (t, 6H, H-7b,7b'), 1.12 (X₃-Teil eines ABX₃-Systems, 6H, H-3b,3b'), 1.11 (X₃-Teil eines ABX₃-Systems, 6H, H-6b,6b') 1.08 (t, 6H, H-17b,17b'), 0.96 (t, 6H, H-11b,11b'), 0.59 (X₃-Teil eines ABX₃-Systems, 6H, H-16b,16b), 0.58 (X₃-Teil eines ABX₃-Systems, 6H, H-12b,12b'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Al_2O_3): δ = 177.54, 177.20, 171.28, 146.78, 146.67, 138.48, 136.65, 136.21, 135.47, 134.86, 129.64, 129.03, 128.78, 128.27, 127.90, 126.71, 126.71, 126.19, 116.75, 43.52, 17.96, 17.88, 17.81, 17.67, 17.49, 17.45, 17.02, 16.92, 16.92, 16.77, 15.71, 15.40, 15.22, 14.82, 14.70; 2. Diastereomer (nur prominente Signale): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Al_2O_3): δ = 10.95 (br. s, 2H, H-20,20'), 10.95 (br. s, 2H, H-22,22'), 10.67 (br. s, 2H, H-19,19'), 9.58 (s, 2H, H-1a,1a'), 9.40 (s, 2H, H-18a,18a'), 6.73 (s, 2H, H-9,9'), 4.67 (s, 2H, H-14,14'), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_2 , Al_2O_3): δ = 177.58, 176.78, 170.02, 117.37, 43.52. - IR: $\tilde{\nu}$ = 3278, 2966, 2932, 2871, 1622, 1439, 1415, 1374, 1298, 1226, 1195, 1060, 1007, 949, 818, 771 cm⁻¹; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 284 (32400), 327 (65800), 507 nm (48200); MS (FAB): *m/z* (%): 1135 (3) [$(\text{M}+1)^+$], 1134 (1) [M^+], 567 (100) [$(\text{M}/2)^+$]; Hochauflösungs-MS (FAB): $\text{C}_{72}\text{N}_{94}\text{Na}_4\text{O}_4$, ber. 1134.7398, gef. 1134.7361.

8: Schmp. 219–220 °C (aus Methanol/Dichlormethan); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.11$ (s, 1H, H-20), 9.80 (A-Teil eines AB-Systems, 1H, H-14), 9.76 (s, 1H, H-5), 9.74 (B-Teil eines AB-Systems, 1H, H-15, $J_{14,15} = 12.5$ Hz), 4.18 (q, 2H, H-11a), 4.05 (q, 2H, H-2a), 4.05 (q, 2H, H-12a), 4.04 (q, 2H, H-8a), 4.02 (q, 2H, H-18a), 3.99 (q, 2H, H-3a), 3.95 (q, 2H, H-17a), 3.93 (q, 2H, H-7a), 1.88 (t, 3H, H-2b), 1.86 (t, 3H, H-3b), 1.86 (t, 3H, H-18b), 1.82 (t, 3H, H-7b), 1.82 (t, 3H, H-17b), 1.81 (t, 3H, H-12b), 1.76 (t, 3H, H-11b), 1.70 (t, 3H, H-8b), –0.76 (br. s, 1H, H-21), –2.35 (br. s, 1H, H-23); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 151.29$, 146.01, 145.10, 144.79, 144.79, 143.44, 142.79, 141.04, 139.80, 139.50, 138.90, 137.42, 136.56, 134.93, 134.89, 131.88, 110.50, 108.30, 100.57, 100.28, 20.93, 20.83, 20.35, 20.28, 19.84, 19.80, 19.54, 19.48, 18.79, 18.54, 18.54, 18.54, 18.54, 18.54, 18.32, 18.22; IR: $\tilde{\nu} = 3195$, 2962, 2930, 2868, 1584, 1554, 1529, 1466, 1450, 1422, 1373, 1320, 1281, 1250, 1225, 1202, 1180, 1116, 1108, 1099, 1056, 1015, 999, 948, 845, 789, 669 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 405 (153700), 484 (3900), 512 (7600), 552 (5900), 583 (9000), 632 nm (10800); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 534 (100) [M^+], 267 (7) [$M^{\bullet+}$]]

11: Schmp. 145–146 °C (aus Ethanol); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.96, 10.19, 9.47, 4.22, 3.93, 2.71, 2.70, 2.46, 2.45, 1.25, 1.23, 1.13, 1.07, 1.06$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 176.52, 161.55, 139.87, 136.74, 133.44, 128.66, 127.77, 124.21, 123.25, 117.50, 59.58, 22.72, 18.40, 17.64, 17.22, 17.17, 16.93, 16.33, 15.89, 15.80, 14.43$; IR: $\nu = 3265, 2968, 2932, 2872, 1684, 1618, 1447, 1356, 1278, 1262, 1223, 1144, 1123, 1095, 1027, 780 \text{ cm}^{-1}$; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 277 (23800), 310 nm (19800) μL (10 eV); m/z (%): 358 (50) [M^+].

Von den Verbindungen **4**–**8** und **11** liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Experimentelles

4: 7.16 g (20 mmol) 5-Ethoxycarbonyl-5'-formyl-3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan **11** werden unter Argon in 125 mL Ethanol suspendiert und nach Versetzen mit einer Lösung von 4.0 g (0.1 mol) Natriumhydroxid in 25 mL Wasser 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur ab und gießt die Reaktionsmischung auf 600 mL Eiswasser. Unter Rühren versetzt man mit 15 mL konz. Salzsäure, röhrt 10 min nach, filtriert das abgeschiedene Produkt ab und trocknet es im Vakuum über festem Kaliumhydroxid. **4** fällt als violettes Pulver (6.47 g, 98 %) von für die weitere Umsetzung hinreichender Reinheit (ca. 95 %) an. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Tetrahydrofuran (1/1) erhält man **4** als farbloses, mikrokristallines Pulver, das sich oberhalb 220 °C ohne zu schmelzen zerstört.

7: Eine Lösung von 3.0 g (10 mmol) **5** in 330 mL Methanol/Tetrahydrofuran (10/1) wird bei 0 °C zunächst mit 3.5 ml 70proz. Perchlorsäure, dann mit einer Lösung von 3.3 g (10 mmol) **4** in 450 mL Tetrahydrofuran/Methanol (2/1) versetzt und anschließend drei Tage bei dieser Temperatur belassen. Durch Zugabe von 18 mL 10proz. Ammoniak-Lösung wird die Reaktion abgebrochen. Man versetzt nunmehr sukzessiv mit 500 mL Ether und 1200 mL Wasser und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird erneut mit 50 mL Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten

organischen Phasen mit Kaliumcarbonat und Entfernen des Solvens suspendiert man den Rückstand in 100 mL kaltem Ether und filtriert von ungelöstem Feststoff (größtenteils **5**) ab. Das Filtrat wird nach Zugabe von 10 g Kieselgel im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und abschließend an Kieselgel (Säule: 20 × 4 cm) mit Dichlormethan/Ether (4/1) chromatographiert, wobei zunächst Octaethylporphyrin (< 1 %) und zwei kleine Fraktionen unbekannter Zusammensetzung eluiert werden. Die an der gelborangen Fluoreszenz erkennbare, **7** als Diastereomerengemisch enthaltende vierte Fraktion wird gesammelt, vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende grünmetallisch glänzende Farblack ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt (2.54 g, 45%; Reinheit > 90%). NMR-spektroskopisch reines **7** erhält man durch erneute Chromatographie, gefolgt von verlustreicher Kristallisation aus wenig Hexan/Ether (10/1) bei –78 °C. Das als rotes, mikrokristallines Pulver mit grünem Glanz vorliegende Produkt (zwei Diastereomere im Verhältnis 4:1) zersetzt sich ohne zu schmelzen oberhalb 130 °C.

8: In 350 mL Tetrahydrofuran legt man 13.1 g (200 mmol) aktiviertes Zink sowie 2.0 g (20 mmol) Kupfer(I)-chlorid vor, versetzt tropfenweise mit 11.0 mL (100 mmol) Titanetrachlorid und erhitzt die resultierende Mischung 1 h unter Rückfluß. Danach läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Zu dem so bereiteten Titan-Reagens wird innerhalb von 10 min eine Lösung von 1.13 g (1 mmol) **7** in 180 mL Tetrahydrofuran zugetropft. Anschließend hydrolysiert man mit 350 mL 10proz. Ammoniak-Lösung und wäscht die organische Phase mit Natriumchlorid-Lösung neutral. Zur Oxidation wird die organische Phase 5 min mit 5 g Iod behandelt. Überschüssiges Oxidationsmittel entfernt man mit Natriumthiosulfat und arbeitet dann konventionell auf. Chromatographie des Rückstands an Kieselgel (Säule: 20 × 4 cm) mit Toluol ergibt nach Abtrennen eines grünen, uneinheitlichen Vorlaufs die **8** enthaltende violette, rotfluoreszierende Hauptfraktion. Kristallisation des Produktes aus Methanol/Dichlormethan (5/1) liefert **8** in violetten Kuben [Schmp. 219–220 °C, Ausb. 214 mg (20%)].

Eingegangen am 21. Januar 1997 [Z 10012]

Stichworte: Chiralität · Hemiporphycen · N-Liganden · Photophysik · Porphyrinoide

- [1] J. Waluk, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2729; J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1348.
 - [2] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557; *ibid.* **1993**, *65*, 143; *ibid.* **1996**, *68*, 1355.
 - [3] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmidkler, 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.
 - [4] a) J. L. Sessler, E. A. Brucker, S. J. Weghorn, M. Kisters, M. Schäfer, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2308; b) E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1461.
 - [5] Über die gleiche Corrphycen-Synthese wie in Lit. [4] berichtete kurz nach Erscheinen unserer Publikation ein französischer Arbeitskreis: M. A. Aukau-loo, R. Guillard, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1205.
 - [6] Eine alternative Corrphycen-Synthese, bei der die Cyclisierung zum Corrphycengerüst durch intramolekulare Ullmann-Kupplung entsprechender α,ω -Diodiotetrapyrrole erfolgt, wurde jüngst beschrieben: H. Falk, Q.-Q. Chen, *Monatsh. Chem.* **1996**, *127*, 69.
 - [7] H. J. Callot, A. Rohrer, T. Tscharner, B. Metz, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 155. Wir danken Herrn Prof. Callot für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor der Publikation.
 - [8] Hemiporphycen liefert mit zahlreichen Metallen stabile Komplexe. Hemiporphycen-Metallkomplexe mit axialem Liganden zeichnen sich durch metallzentrierte Chiralität aus. Versuche, an den kürzlich erhaltenen Komplexen σ -Phenyl-octaethylhemiporphycenacobalt(III) und σ -Methyl-octaethylhemiporphycenatorrhodium(III) eine Enantiomeren trennung vorzunehmen, sind im Gange (Gemeinschaftsprojekt der Arbeitsgruppen von E.V. und J.L.S.).
 - Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1600.
 - [11] J. B. Paine III in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Vol. I, Academic Press, New York, **1978**, S. 226.
 - [12] 5-Ethoxycarbonyl-5'-formyl-3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan **11** wurde durch säurekatalysierte Kondensation von 5-Acetoxyethyl-2-ethoxycarbonyl-3,4-diethylpyrrol **9** [13a] mit 3,4-Diethyl-2-formylpyrrol **10** [13b] präpariert; aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 145–146 °C; Ausb. 79%. Reaktionsbedingungen: *para*-Toluolsulfonsäure, Acetonitril, Rückfluß 3 h (Inertgas).
- 9** + **10** → **11**
- [13] a) H. H. Inhoffen, J. H. Fuhrhop, H. Voigt, H. Brockmann Jr., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *695*, 133; b) A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620.
 - [14] Sollten **8** von geringen Mengen Octaethylporphyrin begleitet sein, so kann dieses durch Überführung in die Zink-Komplexe (10 Äquivalente Zinkacetat in Methanol, 1 h Rückfluß) abgetrennt werden. Chromatographie der Komplexe an Kieselgel mit Hexan/Dichlormethan (5/2) liefert zwei Fraktionen, von denen die erste (rosafarben) den Porphyrin-Komplex und die zweite (blaugrün) Octaethylhemiporphycenazink(II) [violette Nadeln aus Methanol/Dichlormethan (6/1); Schmp. 260–261 °C] enthält. Die Freisetzung von Octaethylhemiporphycen **8** erfolgt durch Demetallierung mit konzentrierter Schwefelsäure (Raumtemperatur, 1 h) und anschließende konventionelle Aufarbeitung.
 - [15] Eine zusätzliche Stütze für die Struktur von **7** ergibt sich aus Analogien seiner NMR-Spektren zu denen des Dibenzylesters **12**, für den eine Röntgenstrukturanalyse (als *rac*-Diastereomer) vorliegt.
- 12**
- [16] Eine alternative Bildungsweise von **7**, die den tetrapyrrolichen α,ω -Dialdehyd **6** umgeht, wäre eine primär eintretende oxidative Kupplung von zwei Molekülen **4** an der jeweiligen *meso*-Position unter Bildung eines Tetrapyrrolethans, gefolgt von dessen Kondensation mit **5** zu **7**. Gegen diesen Reaktionsverlauf spricht unter anderem, daß im ersten Schritt ein dünnenschichtchromatographisch nachweisbares, labiles Produkt – vergleichbar in der Farbe mit **7** – entsteht, aus dem **7** erst bei Versetzung des Mediums mit Ammoniak hervorgeht.
 - [17] Kristallstrukturdatenanalyse von **8**: $C_{36}H_{46}N_4$, $M = 534.77 \text{ g mol}^{-1}$, Kristalle aus Dichlormethan/Acetonitril: Kristallabmessungen $0.40 \times 0.28 \times 0.34 \text{ mm}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.106(2)$, $b = 10.053(3)$, $c = 20.390(6)$ Å, $\alpha = 87.05(2)^{\circ}$, $\beta = 83.97(2)^{\circ}$, $\gamma = 66.36(2)^{\circ}$, $V = 1513.6$ Å 3 , $Z = 2$, $p_{\text{ber}} = 1.173 \text{ g cm}^{-3}$; $F(000) = 580$; $\mu_{\text{Mo}} = 0.69 \text{ cm}^{-1}$; 6555 gemessene Reflexe; 4020 beobachtete Reflexe ($F^2 > 2\sigma_F$); $\theta_{\text{max}} = 26.95^{\circ}$; $R_1 = 0.0618$, $wR_2 = 0.1615$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Raumtemperatur, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ = Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR_2 = [\Sigma w(F^2 - F_c^2)^2 \Sigma w(F_c^2)]^{1/2}$. Benutzte Programme: zur Strukturbestimmung MoLEEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELLXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet im Regionalen Rechenzentrum der Universität zu Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100248“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/236033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
 - [18] C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1984**, S. 4; K. M. Smith, *ibid.*, S. 386.
 - [19] J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148.
 - [20] Die Rechnungen verdanken wir Prof. Y.-D. Wu (Hongkong).
 - [21] R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 19; R. W. Boyle, D. Dolphin, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 469.
 - [22] Die hohe Effizienz der sensibilisierten Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$ ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Eignung von 2,7,12,17-Tetrapropylporphycen **16** und anderen Porphycenen als Sensibilisatoren der „zweiten Generation“: K. Schaffner, E. Vogel, G. Jori in *Biologic Effects of Light* (Hrsg.: E. G. Jung, M. Holick), de Gruyter, Berlin, **1994**, S. 312.
 - [23] P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* **1986**, *44*, 555.
 - [24] S. Nonell, P. F. Aramendia, K. Heihoff, R. M. Negri, S. E. Braslavsky, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5879.
 - [25] Zum Beispiel: G. Rossbroich, N. A. Garcia, S. E. Braslavsky, *J. Photochem.* **1985**, *31*, 37.
 - [26] Das Corrphycen **15** weist photophysikalisch eine noch ungelöste Problematik auf: seine T-T-Absorption klingt in Abwesenheit von Sauerstoff biexponentiell ab [Lebensdauerkomponenten von 200 μs (ca. 30%) und 1 ms (ca. 70%)] und wird dennoch durch Sauerstoff vollständig unter monoexponentieller $O_2(^1\Delta_g)$ -Bildung [$\tau_A = (30 \pm 0.3) \mu\text{s}$] gelöscht.
 - [27] D. O. Martíre, N. Jux, P. F. Aramendia, R. M. Negri, J. Lex, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9969.
 - [28] S. E. Braslavsky, G. E. Heibel, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1381.
 - [29] G. Martínez, S. G. Bertolotti, O. E. Zimmerman, D. O. Martíre, S. E. Braslavsky, N. A. García, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1993**, *17*, 247.
 - [30] R. P. Burgner, A. M. Ponte Gonçalvez, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *46*, 275; B. M. Dzhagarov, G. P. Gurinovich, *Nauka* **1982**, C, 59; O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1779; B. M. Dzhagarov, G. P. Gurinovich, V. E. Novichenkov, K. I. Salokhiddinov, A. M. Shul'ga, V. A. Ganzha, *Khim. Fiz.* **1987**, *6*, 1069; K. Kikuchi, J. Kurabayashi, H. Kokubun, J. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1988**, *45*, 261.