

mit dem unspezifisch reagierenden Porphyrin **1b** erzielten wir ähnlich schlechte Ausbeuten an Epoxid wie bei Abwesenheit des Tensids. Möglicherweise ist dabei die Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und dem Tensid nicht optimal, da sie sich in der Natur der polaren Endgruppen unterscheiden. Auch Löslichkeitsunterschiede der Porphyrine **2b** und **3b** im neutralen bzw. kationischen Tensid könnten eine Rolle spielen. Es sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig, um die beteiligten Wechselwirkungen vollständig zu verstehen. Hier sollte noch die Relevanz des Ergebnisses der Reaktion von 1-Octen hervorgehoben werden, das in Gegenwart von Brij 35 in 48 % Ausbeute epoxidiert wurde. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Resultaten der Reaktionen in Gegenwart einfacher Porphyrine^[15] überein und belegt das hohe Potential unserer Porphyrinsysteme für die Synthese. Die Oxidation von Olefinen wie 1-Octen, Cycloocten oder Cyclohexen mit NaClO verläuft in homogenen Medien in den meisten Fällen nur in Gegenwart polyhalogenierter oder „maßgeschneiderter“ Metalloporphyrine in guten Ausbeuten.

In den Micellen zeichnen sich die Katalysatoren durch eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber NaClO aus. So wurden unter den Epoxidierungsbedingungen selbst nach einer Verlängerung der Reaktionsdauer um zwei Tage weniger als fünf Prozent Zersetzung beobachtet (UV/Vis).^[16]

Die hier beschriebenen Katalysatorsysteme sind wegen ihrer ausgezeichneten Stabilität und hohen Selektivität bezüglich des Substrats und der Epoxidbildung sehr gut dafür geeignet, Enzym-katalysierte Oxidationen nachzuahmen. Zur Zeit entwickeln wir noch widerstandsfähigere Makrocyclen, die zusammen mit stärkeren Oxidationsmitteln und einem breiteren Spektrum an Substraten eingesetzt werden sollen.

Eingegangen am 8. August 1997 [Z10786]

Stichwörter: Alkene • Epoxidierungen • Micellen • Porphyrinoide • Selektivitäten

- [1] a) P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, 2. Aufl., Plenum, New York, 1995; b) R. A. Sheldon, *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidation*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [2] a) J. T. Groves, R. Newmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2900–2909; b) *ibid.* **1987**, *109*, 5045–5047; c) A. P. H. J. Schenning, D. H. W. Hubert, J. H. van Esch, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem. 1994*, *106*, 2587–2588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2468–2470; d) J. van Esch, M. F. M. Roks, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6093–6094; e) E. Tsuchida, M. Kaneko, H. Nishide, M. Hoshino, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2283–2284; f) D. C. Barber, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6842–6844.
- [3] a) P. Bhryappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5708–5711; b) P. J. Dandliker, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, A. Louati, M. Gross, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2906–2909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2725–2728; c) Y. Tomoyose, D.-L. Jiang, R.-H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, E. Yashima, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5236–5238.
- [4] R. Guillard, N. Senglet, Y. H. Liu, D. Sazou, E. Findsen, D. Faure, T. Des Courieres, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1898–1905.
- [5] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1982.
- [6] a) G. Cerichelli, C. Grande, L. Luchetti, G. Mancini, C. A. Bunton, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5167–5171; b) G. Cerichelli, L. Luchetti, G. Mancini, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6209–6210; c) *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3797–3802; d) *ibid.* **1996**, *52*, 2465–2470.

- [7] a) J. M. Buriak, J. A. Osborn, *Organometallics* **1996**, *15*, 3161–3169; b) G. Oehme, E. Paetzold, R. Selke, *J. Mol. Catal.* **1992**, *71*, L1–L5; c) I. Grassert, E. Paetzold, G. Oheme, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6605–6612.
- [8] Zu Beginn unserer Arbeiten erschien ein Bericht über die Synthese ähnlicher amphiphiler Porphyrine. Es wurde jedoch nicht über Anwendungen in katalytischen Oxidationen organischer Verbindungen berichtet: T. Mizutani, A. Tobisawa, H. Ogoshi, *Chem. Lett.* **1996**, 605–606.
- [9] a) I. Tabushi, S.-I. Kugimiya, M. G. Kinnaird, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4192–4199; b) E. Tsukuda, T. Komatsu, E. Hasegawa, H. Nishide, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2713–2718.
- [10] K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [11] Einige Autoren erklären Ergebnisse, die sie für vergleichbare Makrocyclen erhielten, mit einer verlängerten Wechselwirkung beim Einschluß der Porphyrine ins Innere der Micellen. Siehe z.B.: S. Mazumdar, S. Mitra, *Structure and Bonding*, Vol. 81, Springer, Berlin, 1993, S. 115–145. Unserer Ansicht nach könnten bei dem beobachteten Phänomen Effekte wie Aggregatzustand ebenfalls eine Rolle spielen.
- [12] a) M. Gouterman in *The Porphyrins*, Vol. 3 (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, 1987, Kap. 1; b) Das UV/Vis-Spektrum von Porphyrin **1b** wurde wegen der besseren Löslichkeit in Methanol aufgenommen.
- [13] J. H. van Esch, M. C. Feiters, A. M. Peters, R. J. M. Nolte, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5541–5551; A. P. H. J. Schenning, D. H. W. Hubert, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Langmuir* **1996**, *12*, 1572–1577.
- [14] a) M. T. Bianchi, G. Cerichelli, G. Mancini, F. Marinelli, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *45*, 5205–5208; b) G. Cerichelli, C. Grande, L. Luchetti, G. Mancini, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3025–3030.
- [15] a) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411–1456; b) B. De Poorter, B. Meunier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1735–1740; c) S. Quici, S. Banfi, G. Pozzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 597–612; d) K. S. Suslick, B. R. Cook, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 200–202; e) F. Montanari, M. Penso, S. Quici, P. Viganò, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4888–4893; f) S. Banfi, R. Mandelli, F. Montanari, S. Quici, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 409–415.
- [16] Die Katalysatoren waren jedoch in Gegenwart anderer Oxidationsmittel wie H₂O₂ oder KHSO₅ wenig stabil. Oxidationen mit Iodosylbenzol (PhIO) werden gegenwärtig von uns untersucht.

Einfache Funktionalisierung der *meso*-Positionen von Porphyrinen durch nucleophile Substitution mit lithiumorganischen Reagentien**

Werner W. Kalisch und Mathias O. Senge*

Professor Emanuel Vogel zum 70. Geburtstag gewidmet

Es ist allgemein bekannt, daß die reaktivsten Positionen für elektrophile und nucleophile Substitutionen an Porphyrinen die *meso*-Positionen sind.^[1] Während verschiedene S_E-Reaktionen an Porphyrinen beschrieben wurden,^[1, 2] ist bisher nur wenig über S_N-Reaktionen zur Modifizierung von Porphyrinen bekannt geworden. In allen bisherigen Veröffentlichungen

[*] Priv.-Doz. Dr. M. O. Senge, Dipl.-Chem. W. W. Kalisch
Institut für Organische Chemie (WE02)
Fachbereich Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-838-4248
E-mail: mosenge@chemie.fu-berlin.de.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Se543/2-4 und Heisenberg-Stipendium /3-1) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

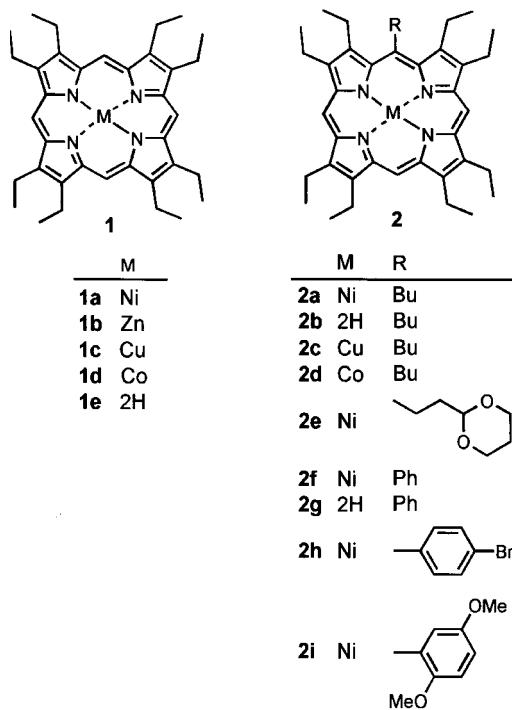
gen wurden aktivierte Porphyrine wie π -Radikalkationen oder Dikationen,^[3] reaktive Metallkomplexe^[4] und Porphyrine mit elektronenziehenden Substituenten verwendet.^[5] Einige dieser Reaktionen sind nur für die Herstellung von 5,5'-disubstituierten Dihydroporphyrinen (Phlorine) geeignet.^[4b, 6] Mit elektrophilen oder nucleophilen Reagentien konnten maximal zwei Substituenten eingeführt werden. Die Einsatzmöglichkeiten derartiger Reaktion sind hinsichtlich der verwendbaren Porphyrine und der einförmigen Substituenten stark beschränkt.^[7] Bis heute ist keine allgemein anwendbare Methode für die direkte *meso*-Substitution nichtaktivierter Porphyrine mit Alkyl- oder Arylsubstituenten oder die Einführung von mehr als zwei Substituenten bekannt.

Bei systematischen Untersuchungen der Verwendbarkeit von metallorganischen Reagentien für C-C-Kupplungen stellten wir fest, daß Octaethylporphyrin ($H_2(oep)$; oep = Dianion von Octaethylporphyrin) leicht durch lithiumorganische Reagentien substituiert wird, was die Synthese vieler verschiedener alkyl- oder aryl-*meso*-substituierter Porphyrine ermöglicht. Die Umsetzung von $[Ni(oep)]$ **1a** mit Butyllithium (3–4 Äquiv.) zwischen -80 und -100°C in THF und die nachfolgende Hydrolyse des Zwischenprodukts (eines Mei-

thium zu **2e** in 70 % Ausbeute. Man ist nicht auf Alkyllithiumreagentien beschränkt, es lassen sich auch Arylgruppen einführen. Setzte man Phenyllithium mit **1a** um, wurde **2f** in 65 % Ausbeute erhalten. Weiterhin ließen sich Arylsubstituenten einführen, deren funktionelle Gruppen chemisch weiter modifiziert werden konnten. Die Verbindung **2h** wurde ausgehend von **1a** mit *p*-Bromphenyllithium in 40 % Ausbeute hergestellt, und die 4-Bromphenylgruppe kann für weitere metallorganische Kupplungen genutzt werden. Die Einführung der 2,5-Dimethoxyphenylgruppe in **2i**, das in 65 % Ausbeute entstand, ist ein Beispiel für die Synthese von Donor-Acceptor-Systemen (durch nachfolgende Bildung des Benzochinons). Die in 5-Stellung substituierten, freien Porphyrinbasen sind durch Demetallierung der Nickel(II)-Komplexe zugänglich. So liefert die Reaktion von **2a** mit konzentrierter Schwefelsäure **2b** in 75 % Ausbeute.

Wir untersuchten dann den Einfluß, den die Metallzentren auf die Reaktivitäten der Porphyringerüste ausüben. Die Umsetzung von **1b** mit Butyllithium unter Standardbedingungen lieferte die freie Base **2b** in 40 % Ausbeute, während **1c** und **1d** mit Ausbeuten von 75 % bzw. 40 % in die Monobutylmetallporphyrine **2c** bzw. **2d** umgewandelt werden konnten. Überraschend ließen sich die freien Porphyrinbasen analog wie die metallhaltigen umsetzen: So reagierte **1e** mit Butyllithium zu **2b** (50 %) und mit Phenyllithium zu **2g** (90 %). Vermutlich verläuft die Reaktion über Dilithiumporphyrine, die von Arnold^[8] beschrieben wurden. Mit Ausnahme der Reaktion von Phenyllithium mit den freien Porphyrinbasen ergaben immer die entsprechenden Nickelkomplexe höhere Umsätze und wurden bei den meisten Reaktionen eingesetzt.

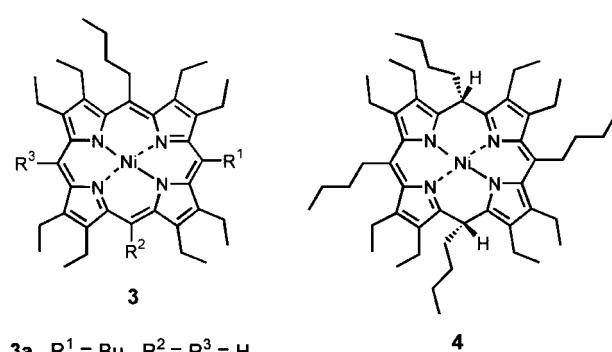
Nicht nur ein *meso*-Substituent kann auf diese Weise eingeführt werden. So reagierte **2a** ($\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 410, 572 \text{ nm}$) mit Butyllithium zum dialkylierten Produkt, wobei ein Regiosomerenengemisch (**3a**, 70 %, $\lambda_{\max} = 427, 595 \text{ nm}$; **3b**, 15 %, $\lambda_{\max} = 423, 595 \text{ nm}$) entstand, das chromatographisch getrennt und erneut mit Butyllithium quantitativ zum 5,10,15-Tributylporphyrin **3c** umgesetzt werden konnte ($\lambda_{\max} = 441,$



senheimer-Komplexes) führten zum entsprechenden 5-Butyl-15-hydroxyphorphidimethen. Dessen Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) lieferte quantitativ das *meso*-Butylporphyrin **2a**. Formal verläuft die Reaktion nach Gleichung (a).



Diese Reaktion kann leicht mit vielen anderen Alkyl- und Arylreagentien durchgeführt werden, einschließlich solcher, die weitere chemische Modifizierungen oder Kupplungen ermöglichen. So reagiert **1a** mit 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)ethylli-



3a, $R^1 = \text{Bu}$, $R^2 = R^3 = \text{H}$
3b, $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{Bu}$
3c, $R^1 = R^2 = \text{Bu}$, $R^3 = \text{H}$
3d, $R^1 = R^2 = R^3 = \text{Bu}$

613 nm). In einer weiteren Reaktionsabfolge konnte **3d** ($\lambda_{\max} = 459, 634 \text{ nm}$) ausgehend von **3c** mit Butyllithium 50 % Ausbeute hergestellt werden, wobei als Nebenprodukt **4** in 40 % Ausbeute entstand ($\lambda_{\max} = 451, 551 \text{ nm}$).

Hochsubstituierte Porphyrine wie **3a–d** sind vor allem für Konformationsuntersuchungen hinsichtlich der Flexibilität von Porphyrinen von großer Bedeutung.^[9] Sterisch anspruchsvolle Dodecaalkylporphyrine wie **3d** sind nicht durch konventionelle Porphyrinsynthesen – säurekatalysierte Kondensation von Pyrrolen und Aldehyden mit anschließender Oxidation – zugänglich, stattdessen bilden sich nichtoxidierbare Porphodimethene mit unbekannter Konfiguration.^[9a] Die Struktur von **3c**, einem der von uns synthetisierten hochsubstituierten Alkylporphyrine, ist in Abbildung 1 ge-

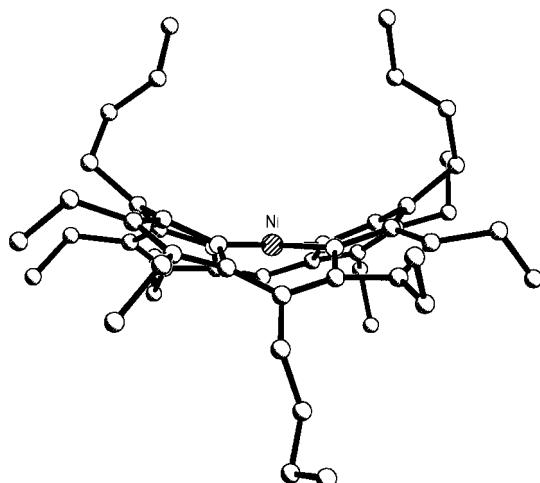
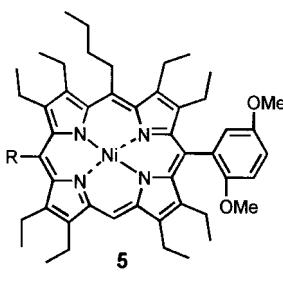


Abb. 1. Seitenansicht der Molekülstruktur von **3c** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å]: Ni-N21 1.882(3), Ni-N22 1.873(3), Ni-N23 1.883(3), Ni-N24 1.880(3); die durchschnittliche Abweichung der 24 Makrocyclusatome von der Ebene der kleinsten Quadrate beträgt 0.45 Å; die durchschnittliche Abweichung der meso-Kohlenstoffatome von der N-N-N-N-Ebene ist 0.93 Å; Auslenkungen der meso-C-Atome [Å]: C5 0.94, C10 1.04, C15 0.94, C20 0.80.

zeigt.^[10] Der Makrocyclus nimmt eine gewellte Konformation ein, und die meso-Positionen befinden sich deutlich ober- und unterhalb der N-N-N-N-Ebene (die durchschnittlichen Auslenkungen der meso-C-Atome betragen 0.93 Å). Trotz der Anwesenheit von nur drei meso-Butylgruppen in **3c** ist das Ringsystem bereits viel stärker verbogen als in (5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrinato)zink(ii)-Pyridin (durchschnittliche Auslenkungen der meso-C-Atome 0.9 Å), dem bislang am stärksten verbogenen Porphyrin mit gewellter Konformation.^[9b] Damit ist für **3d** eine noch größere Verbiegung zu erwarten. Mit der hier vorgestellten Synthesemethode sollten daher viele neue verbogene Porphyrine mit maßgeschneidertem Krümmungsgrad einfach herstellbar sein. Als Beispiel für Porphyrine mit einem gemischten Substitutionsmuster wurde von uns aus **2a** unter Verwendung von 2,5-Dimethoxyphenyllithium als Arylierungsreagens **5a** in 50% Ausbeute hergestellt und **5b** ausgehend von **3a** in 50% Ausbeute.



5a, R=H
5b, R=Bu

Beim Arbeiten mit den sterisch anspruchsvolleren Porphyrinen **3a–d** stellten wir fest, daß braune Nebenprodukte in hohen Ausbeuten entstanden, wenn die Reaktionstemperatur über –80 °C stieg. Diese Produkte wurden als 5,15-Dialkylporphodimethene mit *syn*-axialer Orientierung der meso-Alkylsubstituenten identifiziert. Die Struktur des Nebenproduktes **4**, das bei der Synthese von **3d** entsteht, ist in Abbildung 2 gezeigt.^[10, 11] Diese Porphodimethene konnten

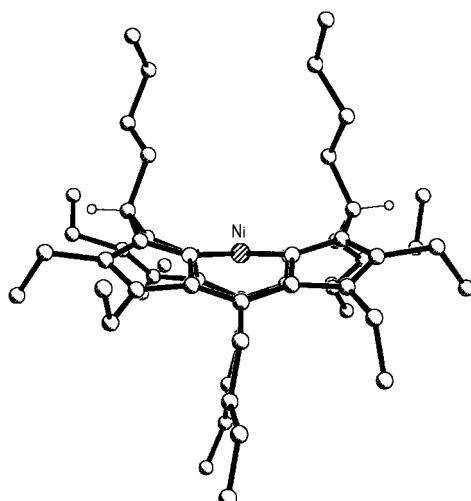
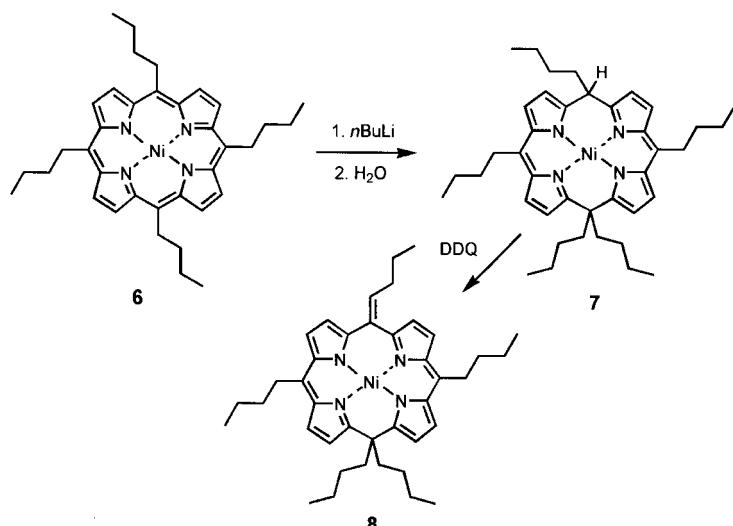


Abb. 2. Seitenansicht der Molekülstruktur von **4** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die meso-Wasserstoffatome gezeigt.

nicht mit DDQ oder Brom zu Porphyrinen oxidiert werden. Die genaue Struktur der Porphodimethenintermediate, die bei unseren Porphyrinsynthesen entstanden, ist noch unbekannt. Wir nehmen an, daß es sich hierbei um eine andere Konfiguration als die *syn*-axiale Struktur von **4** handelt und daß die Konfigurationen der Porphodimethenintermediate, die bei der Synthese sterisch anspruchsvoller Porphyrine gebildet werden, das Oxidationsverhalten bestimmen.

Um die Reaktion detaillierter untersuchen zu können, nutzten wir Tetra-meso-alkylporphyrine wie **6** als Ausgangsverbindungen (Schema 1). Krattinger und Callot^[6] zeigten,



Schema 1. Synthese von **8**.

daß Tetraphenylporphyrin mit Butyllithium unter Bildung eines Phlorins und eines Chlorins reagiert. Die Umsetzung von **6** mit Butyllithium bei -100°C und anschließende Zugabe von Wasser lieferten **7** in 90% Ausbeute ($\lambda_{\max} = 432$, 525 nm). Wegen der Dialkylierung in *meso*-Position kann das Porphodimethen **7** nicht zum Porphyrin umgesetzt werden. Die Umsetzung von **7** mit DDQ lieferte jedoch **8** in 80% Ausbeute ($\lambda_{\max} = 434$, 541 nm); dabei wurden ein *meso*- und ein *ipso*-Kohlenstoffatom oxidiert, und es entstand ein neuartiges Porphodimethen mit einer exocyclischen Doppelbindung. Gegenwärtig untersuchen wir, ob asymmetrische Porphyrine mit unterschiedlichen Substituenten sowie biomimetische Systeme mit dieser Reaktion synthetisiert werden können, und studieren detailliert den Reaktionsmechanismus.

Experimentelles

1a (100 mg, 0.17 mmol) wurde in 60 mL absolutem THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Innerhalb von 10 min tropfte man 0.3 mL (0.6 mmol) einer 2 M Lösung von BuLi in Cyclohexan zu. Nach dem Entfernen des Kühlbades wurde 1 mL Wasser in 5 mL THF tropfenweise zugegeben. Man rührte 10 min, setzte anschließend 10 mL einer 0.06 M DDQ-Lösung zu und rührte weitere 20 min. Danach wurde das Reaktionsgemisch durch neutrales Aluminiumoxid filtriert (Brockmann grade I) und säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann grade III) mit Hexan/Dichlormethan (4/1) gereinigt. Bei der Herstellung der höher alkylierten Porphyrine **3a–d** müssen Temperaturen zwischen -80 und -100°C eingehalten und weniger Lösungsmittel verwendet werden.

UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **2a** und **3a–d**: UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (**2a**) ($\lg \epsilon$) = 410 nm (5.23), 535 (4.02), 572 (4.10); λ_{\max} (**3a**) ($\lg \epsilon$) = 427 nm (5.19), 555 (4.09), 595 (3.99); λ_{\max} (**3b**) ($\lg \epsilon$) = 423 nm (5.20), 552 (4.00), 595 (3.82); λ_{\max} (**3c**) ($\lg \epsilon$) = 441 nm (5.08), 570 (3.91), 613 sh (3.20); λ_{\max} (**3d**) ($\lg \epsilon$) = 459 nm (4.93), 591 (3.92), 634 (3.56). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (**2a**) = 0.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H, Butyl- CH_3), 0.85 (m, 4 H, Butyl- CH_2), 1.68, 1.74, 1.75, 1.85 (jeweils t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.79 (br. s, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 5- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 9.32 (s, 1 H, 15-H), 9.33 (s, 2 H, 10,20-H); δ (**3a**) = 0.60 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, Butyl- CH_3), 0.77 (br. s, 4 H, Butyl- CH_2), 1.05 (m, 4 H, Butyl- CH_2), 1.69, 1.75, 1.85 (jeweils t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.73 (br. s, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 4 H, 5,10- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 9.05 (s, 2 H, 15,20-H); δ (**3b**) = 0.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, Butyl- CH_3), 0.85 (m, 6 H, Butyl- CH_2), 0.93 (m, 4 H, Butyl- CH_2), 1.65, 1.79 (jeweils t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.69 (br. s, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 4 H, 10,20- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 9.05 (s, 2 H, 10,20-H); δ (**3c**) = 0.58 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, Butyl- CH_3), 0.65 (br. s, 2 H, Butyl- CH_2), 0.97 (br. s, 4 H, Butyl- CH_2), 1.04 (br. s, 6 H, Butyl- CH_2), 1.65, 1.75, 1.78, 1.79 (jeweils t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.44–3.52 (m, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.03–4.18 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8.77 (s, 1 H, 20-H); δ (**3d**) = 0.59 (t, $J = 7.5$ Hz, 12 H, Butyl- CH_3), 0.73, 1.06 (jeweils m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.74 (t, $J = 7.5$ Hz, 24 H, Ethyl- CH_3), 3.48, 3.58 (jeweils br. s, 16 H, Ethyl- CH_2), 4.03 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Eingegangen am 27. Oktober 1997 [Z11087]

Stichwörter: Alkylierungen · C-C-Verknüpfungen · Lithium · Nucleophile Substitution · Porphyrinoide

- [1] J.-H. Fuhrhop in *The Porphyrins, Vol. I* (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, S. 131–159.
- [2] a) R. Grigg, A. Sweeney, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1237–1238; b) G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 818–819.
- [3] K. M. Smith, G. H. Barnett, B. Evans, Z. Martynenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5953–5961, zit. Lit.
- [4] a) J.-i. Setsune, T. Yazawa, H. Ogoshi, Z.-i. Yoshida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 1641–1645; b) H. Segawa, R. Azumi, T. Shimidzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7564–7565.

- [5] L. C. Gong, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 406–411; X. Jiang, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 1759–1760.
- [6] B. Krattinger, H. J. Callot, *Chem. Commun.* **1996**, 1341–1342; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7699–7702.
- [7] a) J. W. Buchler, L. W. Puppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 740, 142–163; b) A. Botulinski, J. W. Buchler, K.-L. Lay, H. Stoppa, *ibid.* **1984**, 1259–1269; c) A. Botulinski, J. W. Buchler, N. E. Abbes, W. R. Scheidt, *ibid.* **1987**, 305–309; d) P. N. Dwyer, L. Puppe, J. W. Buchler, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1782–1785.
- [8] J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 976–978.
- [9] a) C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9859–9869; b) M. O. Senge, T. Ema, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 733–734.
- [10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100789“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Die Bildung verschiedener Konfigurationsisomere bei 5,5',15,15'-substituierten Decaalkylporphyrinen wurde von Buchler in seinen eleganten Untersuchungen zur reduktiven Alkylierung von $[\text{Zn}(\text{oep})]$ beschrieben.^[7] Die Kristallstrukturen der von ihm erhaltenen stabilen Porphodimethene wiesen die gleiche *syn*-axiale Orientierung der *meso*-Alkylgruppen auf wie hier für **4** beschrieben. Siehe dazu Lit.^[7b–d] und dort zitierte Literatur.

Topochemische Umwandlung eines H-Brücken-geknüpften Netzes in ein dreidimensionales Gerüst aus kovalenten Bindungen**

John D. Ranford,* Jagadese J. Vittal* und Daqing Wu

Der Entwurf und die Konstruktion supramolekularer, dreidimensionaler Netze hat in den letzten Jahren im Hinblick auf den gezielten Aufbau von Kristallstrukturen zunehmend an Interesse gewonnen.^[1] Beim Kristall-Engineering bedient man sich unterschiedlicher intermolekularer Kräfte, von schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und kovalenten Bindungen^[2, 3] bis zu ionischen Wechselwirkungen.^[4] Die meisten bekannten dreidimensionalen Strukturen entstehen durch Selbstorganisation in Lösung.^[5] Ein interessanter, bisher wenig erforschter Bereich der supramolekularen Chemie ist die reversible Umwandlung von Monomeren in Oligomere durch externe Auslöser, z.B. Protonen, Elektronen oder Photonen. Solche umwandelbaren Materialien könnten wegen ihrer Schaltbarkeit und der Möglichkeit, Gastmoleküle zu maskieren und freizusetzen, von Nutzen sein. Kürzlich wurde eine protonen-

[*] Dr. J. D. Ranford, Dr. J. J. Vittal, D. Wu
Department of Chemistry, National University of Singapore
Lower Kent Ridge Road, Singapore 119260 (Singapur)
Fax: (+65) 779-1691
E-mail: chmjdr@nus.edu.sg
chmjv@nus.edu.sg

[**] Diese Arbeit wurde von der Staatsuniversität Singapur durch Stipendien unterstützt (RP950651 für JDR und RP970618 für JJV).