

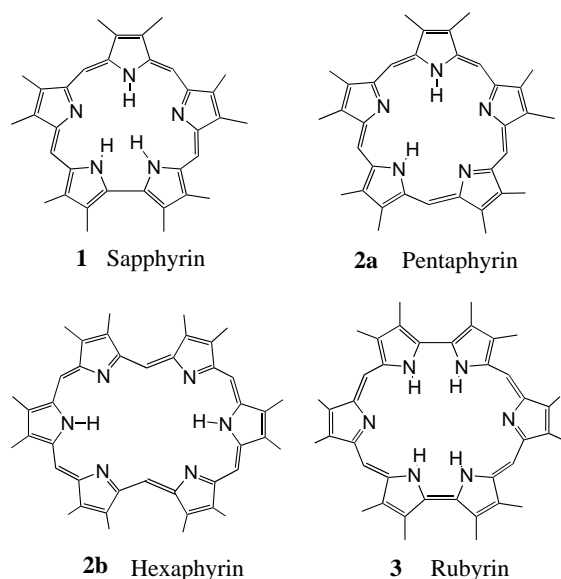
Übergroße Porphyrinoide: von Molekülen mit 8er-Konformation zu nanomolekularen Hohlräumen

Timothy D. Lash*

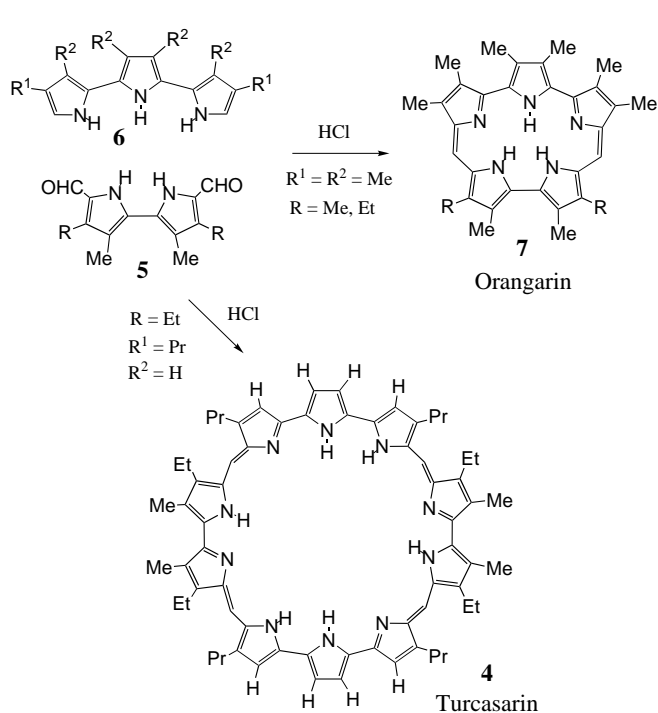
Expandierte Porphyrinoide mit fünf und mehr konjugierten Pyrrolringen kennt man schon seit mehr als 35 Jahren.^[1] Sapphyrin **1** und seine Analoga – Pentapyrrole mit vier Kohlenstoffbrücken – wurden von R. B. Woodward zufällig bei seinen Arbeiten zur Vitamin-B₁₂-Totalsynthese entdeckt.^[1, 2] Diese Makrocyclen wurden dann von Woodward und Johnson weiter untersucht und später noch detaillierter von anderen. In den siebziger, achtziger und frühen neunziger Jahren wurden weitere Penta- und Hexapyrrole beschrieben, darunter Analoga von Pentaphyrin **2a**,^[3] Hexaphyrin **2b**^[4] und Rubyrin **3**.^[5] Anfänglich konzentrierten sich die Unter-

Anionen zu binden. Außerdem ergaben sich aus den einzigartigen Eigenschaften der expandierten Porphyrine potentielle biomedizinische Anwendungen.^[1b, d]

Es mag vielleicht überraschen, dass bis 1994 keine noch größeren Oligopyrrole beschrieben wurden. Erst damals veröffentlichte die Arbeitsgruppe von Sessler die Synthese des Decapyrrolmakrocyclus **4**, den man wegen seiner tief türkisfarbenen Lösung Turcasarin nannte.^[6] Bei der Synthese von **4** wurde ein Bipyrrroldialdehyd **5** mit einem Terpyrrol **6** in Gegenwart einer Säure als Katalysator in einer Art MacDonal-Kondensation^[7, 8] umgesetzt (Schema 1). Dabei ging



suchungen zumeist auf den aromatischen Charakter dieser konjugierten Oligopyrrole und weniger auf die Chemie ihrer Metallierung.^[1a, b] Bei neueren Untersuchungen erkannten vor allem Sessler et al.^[1d, 2c] zahlreiche weitere interessante Eigenschaften dieser Systeme, z.B. die Fähigkeit, selektiv



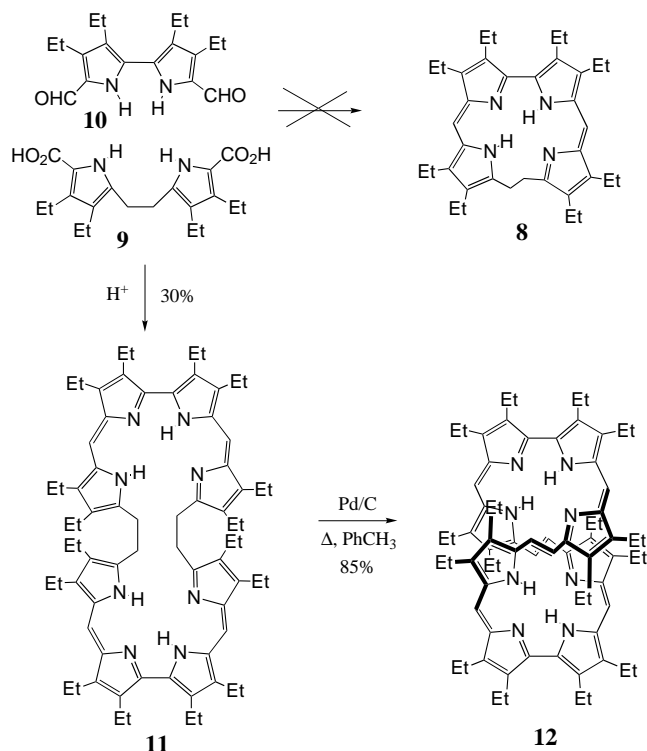
Schema 1. Synthese von Turcasarin **4** nach Sessler et al.

Hexamethylterpyrrol eine „3+2“-Kondensation mit **5** ein, die ausschließlich den Makrocyclus von Orangarin **7**, ein nicht-aromatisches Pentapyrrol, ergab.^[9] Das Dialkylterpyrrol mit R¹=Pr, R²=H hingegen reagierte in einer „3+2+3+2“-Kondensation zum Decapyrrol Turcasarin **4**.^[6] Dies belegt, dass die peripheren Substituenten einen entscheidenden

[*] Prof. Dr. T. D. Lash
Department of Chemistry
Illinois State University
Normal, IL 61790-4160 (USA)
Fax: (+1)309-438-5538
E-mail: tdlash@ilstu.edu

Einfluss in diesen Cyclisierungen ausüben und unter gewissen Umständen die Bildung von Systemen höherer Ordnung erleichtern können. Die NMR-Daten von **4** sprechen für ein vollständig durchkonjugiertes, nichtaromatisches System mit C_2 -Symmetrie, das in einer 8er-Konformation vorliegt. Diese wurde durch die Röntgenstrukturanalyse des Tetrahydrochlorids $[H_4(4)]^{4+}4Cl^-$ für den festen Zustand bestätigt. Am „Kreuzungspunkt“ der Acht beträgt der Abstand der Pyrrolringe 3.268 Å. Dass zwei „Hemipentaphyrin“-Hohlräume vorliegen, ließ vermuten, dass diese Verbindung Dimetallkomplexe bilden könnte. Es gab auch einige Hinweise auf die Bildung eines Bisuranylchelats.^[6] Die 8er-Konformationen sind chiral und wandeln sich auf der NMR-Zeitskala langsam ineinander um, was die Möglichkeit nahelegt, Konformationsisomere dieses Systems zu isolieren.^[6] Bis jetzt wurde hieran wenig gearbeitet. Man konnte aber kürzlich ein Dioxaturcasarin herstellen.^[1d]

Bei ihrer Suche nach Porphyrinisomeren^[10] versuchten Vogel et al. mit Hilfe einer „2+2“-Kondensation nach MacDonald aus einem 1,2-Di(2-pyrrolyl)ethan (**9**) und dem Bipyrrrodialdehyd **10** das Dihydrocorrphycen **8** herzustellen (Schema 2). Doch statt des erwarteten Tetrapyrrols **8** entstand

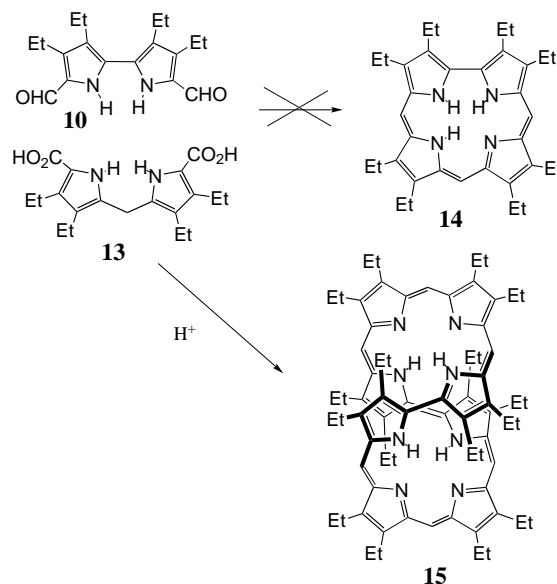


Schema 2. Synthese von [36]Octaphyrin-(2.1.0.1.2.1.0.1) **12** nach Vogel et al.

das Octapyrrolprodukt **11** als Folge einer „2+2+2+2“-Kondensation.^[11] Dessen Dehydrierung mit Pd/C in Toluol unter Rückfluss ergab das vollständig durchkonjugierte, nichtaromatische [36]Octaphyrin **12** (Schema 2) in 85% Ausbeute. Die NMR-Spektren von **11** und **12** zeigen das Vorliegen diastereotoper CH_2 -Gruppen an; die für beide Verbindungen postulierte 8er-Konformation konnte für **12** röntgenographisch bestätigt werden. Die Barriere für eine Racemisierung

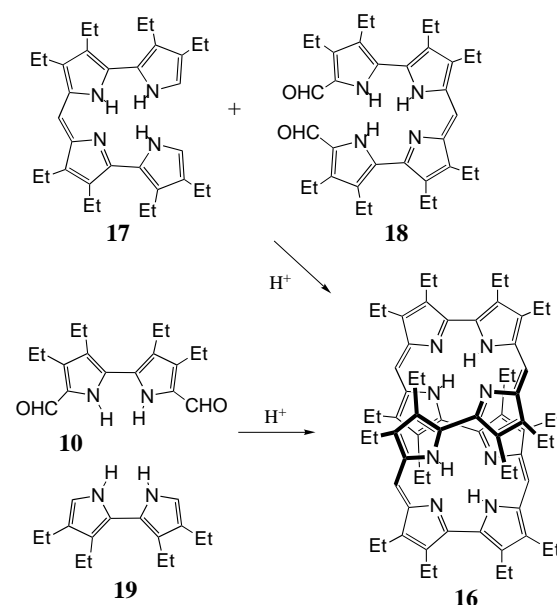
von **12** muss hoch sein, da die Ethylsubstituenten im NMR-Spektrum selbst bei 378 K diastereotop bleiben.

Auch bei der säurekatalysierten Kondensation von **13** mit **10** wurde kein Corrol **14** als „2+2“-Kondensationsprodukt erhalten.^[11] Vielmehr entstand das [34]Octaphyrin **15** als „2+2+2+2“-Produkt (Schema 3). Auch dieses System bevorzugt, aus NMR-Spektren und der Röntgenstrukturanalyse



Schema 3. Synthese von [34]Octaphyrin-(1.1.1.0.1.1.1.0) **15** nach Vogel et al.

zu schließen, eine 8er-Konformation. Ein drittes Octapyrrol, **16**, wurde mit Hilfe einer „4+4“-Kondensation aus dem Tetrapyrrol **17** und dem analogen Dialdehyd **18** in Gegenwart von Trifluoressigsäure synthetisiert^[12], konnte aber später in besserer Ausbeute durch Behandlung des Bipyrrrols **19** mit **10** erhalten werden (Schema 4). Die Röntgenstrukturanalyse



Schema 4. Synthese von [32]Octaphyrin-(1.0.1.0.1.0.1.0) **16** nach Vogel et al.

ergab für das [32]Octaphyrin **16** ebenfalls eine 8er-Konformation; allerdings scheint dieses System weit dynamischer zu sein, und für seine Racemisierung sagt man eine relativ niedrige Barriere voraus.^[12]

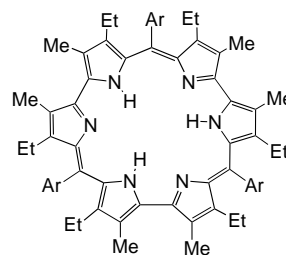
Die Octaphyrine **12**, **15** und **16** bieten ebenso wie das Tetrahydrooctaphyrin **11** potentiell Hohlräume von Porphyringröße zur Komplexierung von Metallionen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, einkernige Metallkomplexe sowie zweikernige mit gleichen und verschiedenen Metallionen zu bilden. Dieses Potential konnte kürzlich zur Synthese aller derartigen Metallchelate mit **16** genutzt werden, und mit **12** hat man homodinucleare Komplexe mit Nickel(II), Palladium(II) und Kupfer(II) hergestellt.^[13, 14] Die Einzelheiten sind hier zwar noch nicht publiziert, doch die elektrochemischen Eigenschaften dieser Metallooctaphyrine wurden untersucht.^[13]

Alle erwähnten Octaphyrine liegen ebenso wie Turcasarin **4** in chiralen 8er-Konformationen vor und sollten daher prinzipiell in ihre Enantiomere trennbar sein, was für **12** und das damit verwandte Tetrahydrooctaphyrin **11** vor kurzem tatsächlich gelang.^[14] Das Octaphyrin **12** ließ sich auf einer chiralen HPLC-Säule leicht auftrennen, und die Enantiomere wurden anhand ihres Circular dichroismus charakterisiert. Bei Raumtemperatur erwiesen sie sich als isomerisierungsstabil, und in *n*-Hexan konnte selbst bei 60 °C nach mehreren Stunden keine Racemisierung festgestellt werden. Bei **11** dagegen gelang zwar die Trennung durch HPLC bei 15 °C, bei Raumtemperatur aber trat Racemisierung ein. Gleichwohl war sogar in diesem Fall die Racemisierungsbarriere > 85 kJ mol⁻¹.^[14] Darüber hinaus konnte man auch noch den Pd-Pd-Komplex von **11** und die Pd-Pd- und Cu-Cu-Chelate von **12** auftrennen. Damit ist der Weg zu möglichen Anwendungen dieser neuartigen chiralen Moleküle als Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese gewiesen.

Die Verknüpfung von vier und mehr Komponenten in einer MacDonald-Kondensation lässt sich möglicherweise auch in der Kondensation anderer Pyrrolbausteine wie der 1,2-Di-(2-pyrrolyl)ethane, der Dipyrrolylketone, der Dipyrrolylsulfide und der 2,2-Di(2-pyrrolyl)propane nutzen.^[15] Wenn die entstehenden Makrocyclen aus Pyrrolbausteinen auch nicht voll durchkonjugiert sein mögen, so ließ sich doch mit diesem Ansatz durch Kreuzkondensation eines Bipyrroldialdehyds mit einem 2,2-Di(2-pyrrolyl)propan ein Dodecapyrrol herstellen.^[15]

Die Rothemund-Reaktion ist die einfachste Methode zur Synthese von Porphyrinen^[16]. Dabei wird ein Pyrrol mit einem Aldehyd unter Bildung des Porphyrinmakrocyclus kondensiert. In den letzten Jahren konnten auf diesem Weg auch

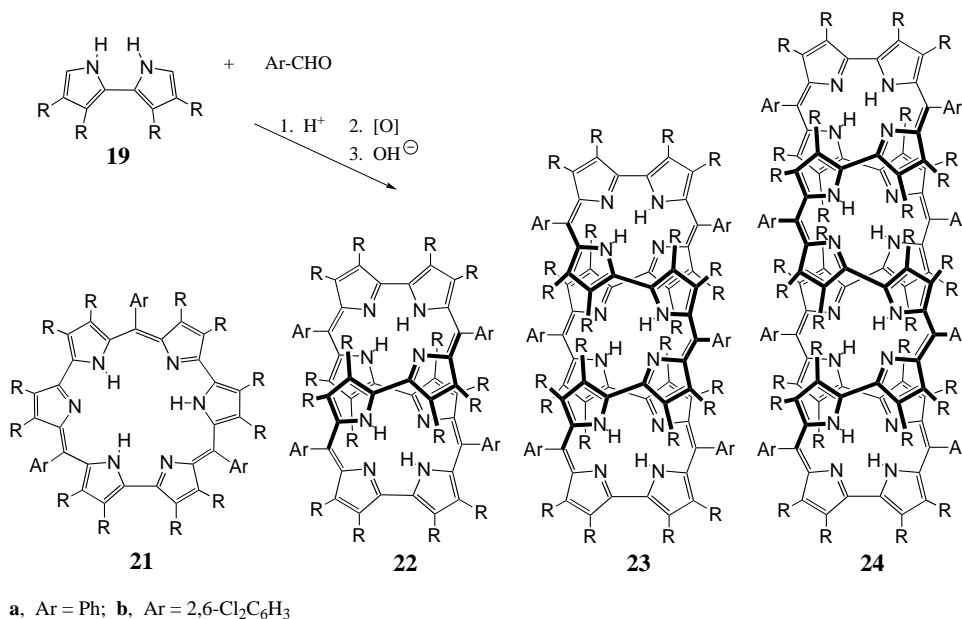
andere Makrocyclen hergestellt werden, wie invertierte Porphyrine,^[17] Corrole,^[18] Sapphyrine^[19] und Hexaphyrine.^[20] Sessler et al. gelang die Synthese der hexapyrrolischen Rosarine **20** aus dem Tetraalkylbipyrrol in einer Art Rothemund-Kondensation in ausgezeichneter Ausbeute.^[21] Wie bei



20, Ar = Ph, *o*-NO₂C₆H₄, *p*-NO₂C₆H₄, *p*-H₃COC₆H₄

den beschriebenen MacDonald-Synthesen konnte man auch hier erwarten, dass die Art der Substituenten von Bipyrrol und Aldehyd die Struktur des entstehenden Makrocyclus beeinflusst. Während die Bildung eines Tetrapyrrols aufgrund sterischer Spannung nicht möglich ist, sollten höhere cyclische Oligomere von der Art der Rosarine einfach zugänglich sein.

In der Tat beschrieben Setsune et al.^[22] 1999 die Synthese von Octa-, Dodeca- und Hexadecacyclopypyrrolen, indem sie sich diese Seite der Rothemund-Reaktion zunutze machten (Schema 5). Die Reaktion des Tetraethylbipyrrols **19** mit Benzaldehyd in Gegenwart von 0.25 Äquiv. Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei Raumtemperatur ergab nach Oxidation mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon) das Rosarin **21a** in 60% Ausbeute und daneben eine purpurfarbene Verbindung, das Octaphyrin **22a**. Dessen Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass die *meso*-Phenylsubstituenten zu einer erheblichen Nichtplanarität des Ringsystems führen. Um diesen Effekt noch zu verstärken, setzte man 2,6-Dichlorbenz-



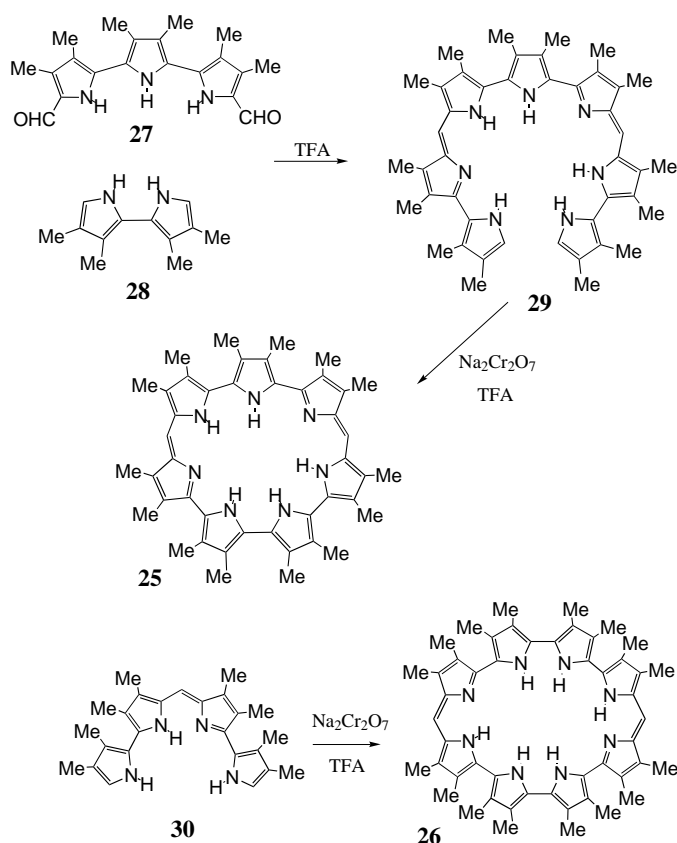
Schema 5. Synthese von Octaphyrinen **22**, Dodecaphyrinen **23** und Hexadecaphyrinen **24** nach Setsune et al. R = Et.

aldehyd ein. Dabei entstand ein zusätzliches, blaues, makrocyclisches Produkt. Die Ausbeute an Rosarin ging sehr stark zurück (17% **21b**), während das Octaphyrin **22b** und das Dodecaphyrin **23b** in 19% bzw. 5% Ausbeute isoliert wurden. Die Reaktion in Gegenwart von Zinkacetat ergab das Dodecaphyrin in 6% Ausbeute und eine weitere blaue Verbindung, die als Hexadecaphyrin **24b** (9%) identifiziert werden konnte.^[22] Diese Verbindungen sind die größten Makrocyclen mit ringförmig angeordneten Pyrroleinheiten, die bis heute beschrieben wurden. Ihre einfache Synthese und die leichte Zugänglichkeit der Bipyrrrolvorstufen machen sie für weitere Untersuchungen gut verfügbar. Die Raumerfüllung der Arylsubstituenten ist eine eindeutige Möglichkeit, das Verhältnis zu beeinflussen, in dem die makrocyclischen Produkte entstehen. Der Einfluss von Zinkacetat auf den Gang der Reaktion ist ebenfalls interessant, wenn auch nicht gerade leicht zu erklären. Die Röntgenstrukturanalyse von **23b** ergab eine chirale Zickzackkonformation, analog den 8er-Konformationen der Octaphyrine.

Dass man mit dieser Chemie Makrocyclen mit 8, 12 oder 16, nicht dagegen mit 10 oder 14 Pyrroleinheiten erhält, deutet möglicherweise darauf hin, dass jeweils 4 Pyrrolringe bevorzugt Gruppen bilden, die dann die Basis für die Makrocyclisierung sind. Die Struktur von **23b** unterscheidet sich von den Strukturen der Octaphyrine, die von Vogel synthetisiert wurden: **23b** ist stärker aus der Ebene herausgedreht, der Abstand zwischen den oberen und unteren Strängen beträgt ungefähr 5 Å, und die Länge des gesamten konjugierten π -Systems ist 9.9 Å.^[22] Molekülmodelle legen für das größere Hexadecaphyrin **24b** einen Durchmesser des zylindrischen Hohlraums von ungefähr 1 nm nahe.^[22] Diese neuen Systeme können möglicherweise als Wirtmoleküle bei Untersuchungen zur molekularen Erkennung und Anionenbindung dienen und Komplexe mit drei oder mehr Übergangsmetallionen bilden.

Die McMurry-Kupplung wurde bisher ausgiebig zur Synthese von Porphyrinanaloga mit CH=CH-Brücken eingesetzt^[10], auf Makrocyclen mit mehr als sechs Pyrroleinheiten wurde sie jedoch nicht angewendet. Für die Synthese anderer konjugierter Makrocyclen mit sechs fünfgliedrigen Heterocyclen, besonders Thiophen, wurde das Verfahren dagegen schon genutzt.^[23–25] Ebenso wurde die Wittig-Reaktion zur Synthese größerer Ringsysteme aus Furan und Thiophen eingesetzt.^[14] Diese Synthesewege, insbesondere der erste, sind mögliche künftige Alternativen auf dem Weg zu neuen übergroßen Porphyrinoiden.

In der letzten Zeit wurden häufig oxidative Kupplungen zur Synthese von porphyrinoiden Systemen wie den Sapphyrinen,^[26] den Corrolen^[27] und den expandierten Corrolen genutzt.^[28] So berichteten Sessler et al. kürzlich^[29] über die Synthese des [28]Heptaphyrins **25** und des [32]Octaphyrins **26** (Schema 6). Frühere Versuche zur Synthese von Makrocyclen mit Quaterpyrrol-Einheiten aus bereits vorgebildeten Quaterpyrrolen waren gescheitert, worauf man den Weg der Kupplung von Bipyrrrolen ausarbeitete. Die säurekatalysierte Kondensation des Terpyrroldialdehyds **7** mit dem Bipyrrrol **28** führte zum offenkettigen Heptapyrrol **29**, und die nachfolgende Cyclisierung mit Natriumdichromat in TFA ergab das Heptaphyrin **25** in einer Gesamtausbeute von 43%. Das



Schema 6. Oxidative Cyclisierung mit Cr^{VI} nach Sessler et al. zur Synthese von [28]Heptaphyrin-(1.0.0.1.0.0.0) **25** und [32]Octaphyrin-(1.0.0.0.1.0.0.0) **26**.

Tetrapyrrol **30** reagierte unter diesen Bedingungen ähnlich zum Octaphyrin **26** (16% Ausb.).^[29] In diesen Verbindungen liegen weit mehr direkte Pyrrol-Pyrrol-Bindungen vor als in den zuvor beschriebenen Porphyrinoiden. Darum kann man sie als „kontrahierte“ expandierte Porphyrine betrachten.^[29] Außerdem ist die Konsequenz dieser Nullbrücken eine große Änderung in der Konformation der Makrocyclen. Beide Verbindungen sind zwar nichtaromatisch, doch das Heptaphyrin **25** ist ziemlich planar und bildet einen offenen Hohlraum. In der doppelt protonierten Form [H₂(**25**)]²⁺ beobachtet man röntgenographisch die Aufnahme des Sulfat-Gegenions, was eine gewisse Aussicht auf die Fähigkeit zur Anionenbindung eröffnet. Die Röntgenstrukturanalyse für das Octaphyrin **26** wurde am Dihydrochlorid [H₂(**26**)]²⁺2Cl[−] ausgeführt. Diese Verbindung weicht sehr stark von der Planarität ab, bildet aber ebenfalls einen großen Hohlraum und kann zwei Chloridionen binden.^[29] Es ist unwahrscheinlich, dass diese offeneren Strukturen Metallkomplexe bilden, wie man sie von den von Vogel synthetisierten Octaphyrinen kennt, doch für Anionenbindungsstudien könnten sie besser geeignet sein. Die oxidative Kupplung mit Cr^{VI} scheint auch für die Synthese expandierter Porphyrinoide gut geeignet zu sein und ergänzt die Synthesen nach MacDonald und Rothmund für verwandte Verbindungen.

Nachdem es nun effiziente Synthesen für diese nichtaromatischen Cyclooligopyrrole gibt, wird sich die Erfor-

schung dieser Verbindungen aller Voraussicht nach auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften konzentrieren. Es bestehen große Hoffnungen auf eine selektive Anionenbindung, auf molekulare Erkennung und auf katalytische Aktivität. Und da man inzwischen auch chirale Octaphyrine und ihre Dimetallchelate auftrennen kann, kann man zusätzlich über Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse und der enantioselektiven Bindung nachdenken.

- [1] a) A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**; b) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, *Expanded, Contracted and Isomeric Porphyrins*, Elsevier, Oxford, **1997**; c) A. Jasat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2267; d) J. L. Sessler, A. Gebauer, S. J. Weghorn in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**.
- [2] a) V. J. Bauer, D. R. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine III, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6429; b) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2111; c) J. L. Sessler, M. J. Cyr, A. K. Burrell, *Synlett* **1991**, 127.
- [3] H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275; A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4690.
- [4] R. Charriere, T. A. Jenny, H. Rexhausen, A. Gossauer, *Heterocycles* **1993**, 36, 1561.
- [5] J. L. Sessler, T. Morishima, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 977.
- [6] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1509.
- [7] G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4384.
- [8] Bei Kondensationen von MacDonald-Typ entstehen die Methinbrücken (*meso*-Kohlenstoffatome) dadurch, dass α -unsubstituierte Pyrrole mit Pyrrolaldehyden reagieren. Dies nannte man ursprünglich „2+2“-Methode,^[7] inzwischen wird auch der verwandte „3+1“-Weg häufig eingeschlagen: T. D. Lash, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1197. Expandierte Porphyrine lassen sich mit größeren Oligopyrrolen als Vorstufen synthetisieren oder indem man jeweils mehr als eine der zu kondensierenden Einheiten miteinander zu einem makrocyclischen Oligopyrrol verknüpft.^[1]
- [9] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, Y. Hiseada, V. Lynch, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 56.
- [10] E. Vogel, *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, 33, 1461.
- [11] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, D. A. Plattner, M. Nendel, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2511.
- [12] 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, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2515.
- [13] J. P. Gisselbrecht, J. Bley-Escrich, M. Gross, L. Zander, M. Michels, E. Vogel, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 469, 170.
- [14] A. Werner, M. Michels, L. Zander, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3650.
- [15] M. Michels, L. Zanders, J. Wytko, *Proceedings of the XXIV International Symposium on Macrocyclic Chemistry* (Barcelona, Spain), July **1999**.
- [16] J. S. Lindsey in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 1 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**.
- [17] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779; H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767; G. R. Geier III, D. M. Haynes, J. S. Lindsey, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1455.
- [18] R. Paolesse, L. Jaquinod, D. J. Nurco, S. Mini, F. Sagone, T. Boschi, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1999**, 1307; Z. Gross, N. Galili, I. Saltsman, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1427.
- [19] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 68.
- [20] M. G. P. M. S. Neves, R. M. Martins, A. Tomé, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva, V. Félix, M. G. B. Drew, J. A. S. Cavaleiro, *Chem. Commun.* **1999**, 385.
- [21] J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8306.
- [22] J.-I. Setsune, Y. Katakami, N. Iizuna, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8957.
- [23] M. R. Johnson, D. C. Miller, K. Bush, J. J. Becker, J. A. Ibers, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4414.
- [24] F. Ellinger, A. Gieren, T. Hübner, J. Lex, A. Merz, R. Neidlein, J. Salbeck, *Monatsh. Chem.* **1993**, 124, 931.
- [25] Z. Hu, J. L. Atwood, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8071.
- [26] R. Paolesse, S. Licoccia, M. Spagnoli, T. Boschi, R. G. Khoury, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5133.
- [27] R. Paolesse in *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**.
- [28] R. Paolesse, R. G. Khoury, F. D. Sala, C. D. Natale, F. Sagone, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2577. Auch bei den von Chandrashekar et al. beschriebenen Synthesen von *meso*-substituierten Sapphyrinen, Rubyrinen und Heterosmaragdyrinen geschieht vermutlich eine oxidative Kupplung: S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekar, A. Vij, R. Roy, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3394; S. J. Narayanan, B. Sridevi, A. Srinivasan, T. K. Chandrashekar, R. Roy, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7389; S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekar, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Org. Lett.* **1999**, 1, 587.
- [29] J. L. Sessler, D. Seidel, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11257.