

Norcorrol: die kleinste Porphyrin-Strukturvariante mit N₄-Kern**

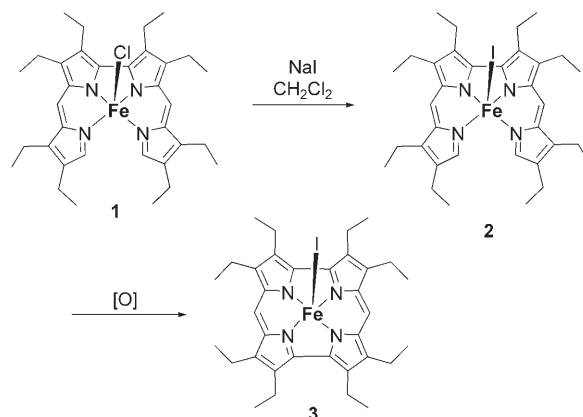
Martin Bröring,* Silke Köhler und Christian Kleeberg

Professor Emanuel Vogel zum 80. Geburtstag gewidmet

Porphyrinvarianten mit vergrößerten (expandierten), verkleinerten (kontrahierten) oder heteroatomsubstituierten Kavitäten bilden seit Jahren schon ein ständig wachsendes und höchst multidisziplinäres Gebiet.^[1] Die Erforschung der Strukturvarianten des biogenen Porphyrinmakrocyclus hat insbesondere bei isomeren und expandierten Systemen funktionelle Makrocyclen in großer Bandbreite hervorgebracht, deren mannigfaltiges Anwendungspotenzial zurzeit viel Aufmerksamkeit erregt.^[2] Porphyrinoide mit verkleinerter Kavität, und hierbei insbesondere die Metallkomplexe solcher Tetrapyrrole, weisen charakteristische sterische und elektronische Besonderheiten auf.^[3] Wegen der mit zunehmender Verengung des N₄-Kern wachsenden Ringspannung sind aus dieser Gruppe naturgemäß weniger Vertreter bekannt geworden, und nur die Corrole^[4] sowie eine kleine Zahl anderer kontrahierter Porphyrinoide^[5,6] wurden detailliert untersucht.

Konzeptuell entsteht in konsequenter Weiterentwicklung durch Wegnahme einer zweiten *meso*-Position das Norcorrol. Trotz einiger Anstrengungen hat sich die Synthese dieser besonders gespannten Porphyrinvariante, von der lange ein antiaromatischer 16 π -Charakter angenommen wurde, bislang nicht realisieren lassen. So führt der Versuch zur Direktsynthese aus einem 2,2'-Bipyrrol und dem entsprechenden 5,5'-Diformylbipyrrol nicht zum Norcorrol, sondern zu dessen dimerem Cyclooctaphyrin^[7] und bei veränderter Substitution auch zu höheren Cyclo[*n*]phyrinen.^[8] Vor kurzem wurde eine DFT-Studie veröffentlicht, in der die elektronische Struktur und die generelle Synthetisierbarkeit des Norcorrols untersucht wurde.^[9] Nach dieser Analyse sollte Norcorrol nicht antiaromatisch, sondern vielmehr polyenischer Natur sein. Tatsächlich errechnet sich, dass die Ringspannung bei Metallchelaten zu einer nichtplanaren, konvexen Konformation führen sollte. Zudem wurde vorausgesagt, dass Norcorrole an einer der beiden verbliebenen *meso*-Positionen reaktiv oder nucleophil angegriffen und damit unter Aufhebung der cyclischen Konjugation stabilisiert werden können. Wir haben nun erste Hinweise auf die Existenz eines solchen metallierten Norcorrols sowie auf die vorausgesagte Reaktivität erhalten und berichten hier über unsere Befunde.

Währung unserer Studien zu Analoga der Eisenbiline konnten wir beobachten, dass der Iodidokomplex eines Eisen-2,2'-bidipyrrens **2**, der sich durch Ligandenaustausch aus dem Chloridoderivat **1** herstellen lässt (Schema 1),^[10] eine



Schema 1. Bildung des Eisennorcorrols **3**.

geringere Luftstabilität aufweist als **1** oder ein entsprechender Bromidokomplex. Tatsächlich zerfällt die Verbindung in Lösung langsam und unselektiv über einen Zeitraum von 24 h zu einer Mischung unauftrennbarer Produkte. Arbeitet man hingegen unter inerten Bedingungen und unter Zusatz von frisch sublimiertem FeCl₃, dann lässt sich diese oxidative Transformation dahingehend steuern, dass das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach 30 min die Gegenwart von nur einer paramagnetischen Hauptkomponente anzeigt (Schema 1 und Spur B in Abbildung 1).

Dieses Spektrum unterscheidet sich merklich von dem des Ausgangsmaterials **2**. Auffällig ist insbesondere die deutlich reduzierte Zahl von Resonanzlinien zwischen $\delta = 95$ und 10 ppm, die eine erhöhte Symmetrie der neuen paramagnetischen Verbindung **3** belegt. Nur vier Signale mit relativen Intensitäten von 2:2:1:4 werden bei tiefem Feld beobachtet, wobei das schwächste Signal zugleich das mit der größten Linienbreite darstellt. Die beim Signal bei $\delta = 32$ ppm bestimmte Intensität von 4 lässt vermuten, dass hier eine Überlagerung der Resonanzen von zwei zufällig isochronen Kernen vorliegt. Zudem wird kein Pendant für das Signal der beiden terminalen Protonen des Ausgangsmaterials **2** bei $\delta = -20$ ppm gefunden, was den Verlust dieser Wasserstoffatome beim Produkt **3** wahrscheinlich macht. Die Region zwischen $\delta = 0$ und 10 ppm beherbergt mehrere kleine und verbreiterte Absorptionen unbekannter Herkunft sowie ein dominierendes Singulett bei $\delta = 2.2$ ppm. Dieses Singulett kann den Protonen der Methylgruppen zugeordnet werden. Die

[*] Prof. Dr. M. Bröring, Dr. S. Köhler, Dr. C. Kleeberg
Fachbereich Chemie, Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5356
E-Mail: Martin.Broering@chemie.uni-marburg.de
Homepage: <http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-broering>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung.

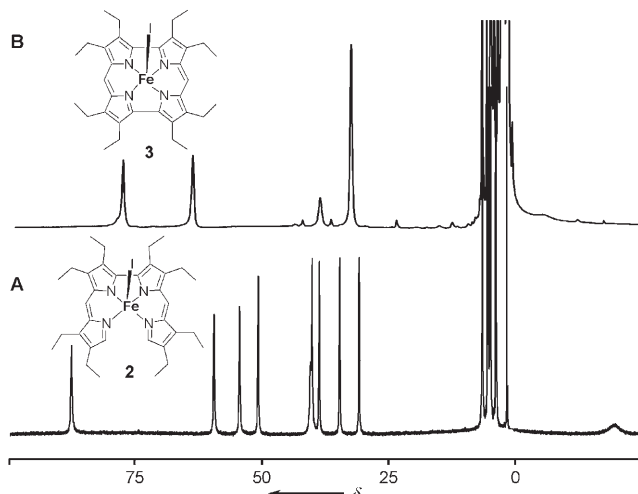
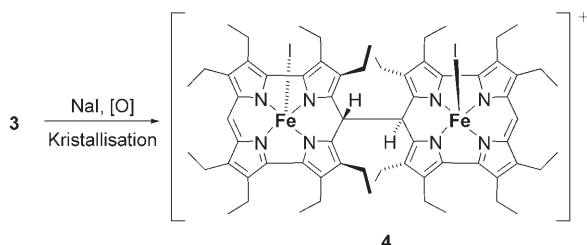


Abbildung 1. ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CD₂Cl₂) von **2** (Spur A) und Norcorrol **3** (Spur B).

MALDI-TOF-Massenspektrometrie der Reaktionsmischung ergab ein intensives Signal bei m/z 689, das durch eine hochauflösende Messung als das $[2-2H]^+$ -Signal identifiziert werden konnte. Da **3** in Lösung schnell zerfällt, verliefen alle Versuche zur weiteren Aufreinigung, Isolierung oder auch zum Erhalt weiterer spektroskopischer Daten erfolglos. Symmetrie und Molekülmasse sprechen dennoch stark für einen Eisenkomplex mit deprotoniertem Norcorrolliganden (H₂nc), dem [(nc)Fe] **3**.

Obwohl die Zersetzung von **3** in Lösung im Allgemeinen unselektiv verläuft und zu einer schwer überschaubaren Zahl unbekannter Abbauprodukte führt, gelang es schließlich in einem Fall, zumindest eines dieser Produkte zu isolieren. Wie in Schema 2 skizziert, konnte durch Kristallisation von **3** aus



Schema 2. Bildung des dimeren Norcorrols **4**.

Dichlormethan/*n*-Hexan unter Zutritt von Luft und in Gegenwart von überschüssigem NaI eine geringe Menge eines einkristallinen Materials **4** erhalten werden, das sich röntgenkristallographisch untersuchen ließ.

Die Molekülstruktur der neuen porphyrinoiden Verbindung **4** ist in Abbildung 2 gezeigt und bestätigt mit den Konnektivitäten des Ligandengerüsts den NMR-spektroskopischen Befund eines Norcorrols. Offensichtlich hat während der Kristallisation eine Dimerisierung von **3** stattgefunden. Die dimere Verbindung **4** besteht aus zwei makrocyclischen Fragmenten ohne cyclische Konjugation, die an einer der *meso*-Methingruppen mit einer C1-C1'-Bindungslänge von

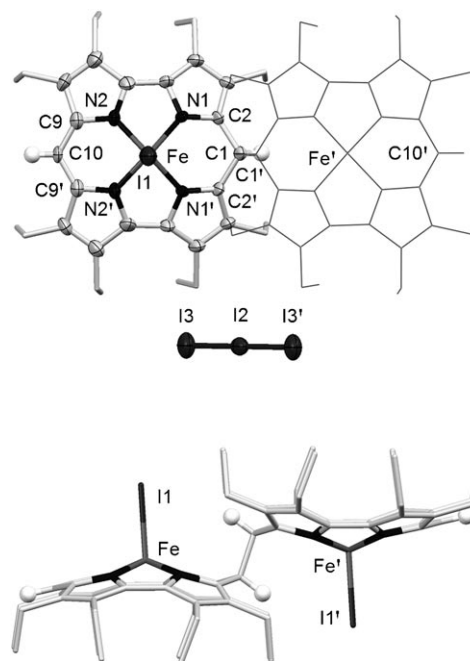


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Oben: Blick entlang der Fe-I1-Achsen, mit Nummerierung und Triiodid-Gegenion. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Unten: Seitenansicht des Monokations. Nur ausgewählte Wasserstoffatome sind dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-N1 1.873(10), Fe-N2 1.843(10), Fe-I1 2.620(3), C1-C1' 1.62(4), C1-C2 1.513(16), C9-C10 1.416(16), I2-I3 2.9097(19); N1-Fe-N1' 90.2(6), N1-Fe-N2 81.3(4), N1-Fe-N2' 147.4(5), N1-Fe-I1 108.0(4), N2-Fe-N2' 89.1(6), N2-Fe-I1 104.6(4), C2-C1-C1' 108.0(13), C2-C1-C2' 114.8(15), C9-C10-C9' 119.4(16).

1.62 Å schwach aneinander gebunden sind. Dieser Abstand ist für eine C-C-Einfachbindung relativ groß, entspricht aber früheren Befunden zu anderen sterisch anspruchsvollen und gespannten organischen Verbindungen wie den Bis(triaryl-methanen).^[11] Die Gegenwart eines Äquivalents Triiodid pro dimerer Norcorrol-Einheit im Kristall weist auf die gemischtvalente Natur des zweikernigen Komplexes **4** hin. Wegen der hohen kristallographischen Symmetrie lassen sich die monomeren Untereinheiten jedoch nicht unterscheiden und werden als überlagerte, gemittelte Struktur erhalten.

Ein zweiter interessanter Aspekt der Molekülstruktur von **4** liegt in der schüsselförmigen Konformation des Makrocyclus, verbunden mit einem starken „Doming“ des Eisenatoms, das 0.521 Å oberhalb der mittleren N₄-Ebene vorgefunden wird. Die beobachteten Fe-N-Abstände sind relativ klein und werden zu 1.843 und 1.873 Å bestimmt. Ein Iodatome fungiert als Axialligand am Eisenzentrum und bindet in einem Abstand von 2.620 Å. Die unterschiedliche Hybridisierung der *meso*-Methinkohlenstoffatome C1 und C10 wird an den C1-C2- und den C9-C10-Bindungslängen von 1.513 bzw. 1.416 Å offenkundig. Auch die Bindungswinkel, die an diesen Positionen vorgefunden werden, folgen dem erwarteten Trend und weisen keinerlei Anzeichen für ein besonders gespanntes System auf. Es erscheint plausibel anzunehmen, dass der größte Teil der intramolekularen Spannungen durch die nichtplanare, schüsselförmige Konformation des Makrocyclus

aufgefangen wird. Diese Ligandenkonformation ist dann wiederum durch die Metallkoordination stabilisiert. Da **4** offensichtlich gemischtvalent ist, sind alle Bindungsinformationen und insbesondere diejenigen bezüglich der Umgebung des Eisenatoms als Mittelwerte anzusehen. Eine Diskussion von Oxidations- und/oder Spinzustand auf der Basis dieser Daten ist daher unsinnig. Die Verbindung **4** zersetzt sich nach Auflösung in den üblichen Solventien schnell. Die interessante Frage nach der elektronischen Struktur dieser Verbindung muss somit an diesem Punkt offenbleiben.

Ein Vergleich der ersten physikalischen Daten, die von den Norcorrolen **3** und **4** erhalten werden konnten, mit der oben angesprochenen DFT-Analyse erlaubt einen tieferen Einblick in ihre Eigenschaften. Für Metallkomplexe eines intakten Norcorrolliganden wie [(nc)FeI] (**3**) wurden porphyrinähnliche Ionisierungsenergien und etwa doppelt so hohe Elektronenaffinitäten vorhergesagt. Das LUMO und auch das LUMO+1 weisen hierbei sehr große Koeffizienten an den *meso*-Methinkohlenstoffatomen auf, während vom HOMO bis zum HOMO–5 praktisch keine Elektronendichte an diesen Positionen vorliegt. Die *meso*-Positionen erscheinen damit besonders anfällig für Reduktionen und für nucleophile Angriffe, so wie dies in der Reaktion **3**→**4** auch beobachtet wird. Weitere Rechnungen zu einem Chlorido-eisenkomplex mit reduziertem Norcorrolliganden, dem Hydronorcorrol, ergaben eine molekulare Struktur, die der monomeren Teilstruktur von **4** sehr stark ähnelt. Insbesondere werden kurze C2–C1–C2'-Bindungen und lange C9–C10–C9'-Bindungen von 1.407 bzw. 1.514 Å sowie kurze Pyrrol–Pyrrol-Bindungen von nur 1.419 Å für dieses System vorhergesagt, was die gefundenen Werte von 1.416, 1.513 und 1.420 Å ausgesprochen gut widerspiegelt. Wie oben diskutiert, beeinflusst die gemischtvalente Natur von **4** hauptsächlich die beobachteten mittleren metrischen Daten des FeN₄I-Koordinationspolyeders. Hierfür werden dementsprechend die stärksten Abweichungen von Theorie und Experiment gefunden, was sich besonders gut anhand der berechneten (gemessenen) Fe–N-Bindungslängen von 1.896 (1.843) und 1.901 (1.873) Å sowie am Doming des Eisenatoms von 0.590 (0.521) Å illustrieren lässt.

Zusammenfassend haben wir erstmals physikalische Daten von Derivaten der lange gesuchten kleinsten Porphyrinvariante Norcorrol beschrieben und damit gezeigt, dass Eisenkomplexe dieses Liganden existieren und zur spontanen Dimerisierung neigen. Mit diesem Fund konnte das Gebiet der theoretisch denkbaren Porphyrinvarianten erweitert werden, und wir möchten den Ball nun zurück in die Theorie spielen, um aus zusätzlichen Rechnungen nützliche Hinweise zu spektroskopischen Erwartungswerten zu erhalten, sowie um die Frage zu beleuchten, mit welchen Mitteln sich solche grenzwertig stabilen Verbindungen für zukünftige Arbeiten besser handhabbar machen lassen.

Experimentelles

Synthese von **3** und **4**: Der Chloridokomplex **1** (18 mg, 0.028 mmol) und NaI (10 mg, 0.066 mmol) werden in wasserfreiem Dichlormethan (20 mL) mit frisch sublimiertem FeCl₃ behandelt und bei Raumtemperatur unter inerten Bedingungen 30 min gerührt. Die Mischung

wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei eine dunkle, grünliche Masse verbleibt, die direkt der ¹H-NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analyse zugeführt wurde.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 77.4 (br. s, 4H), 63.6 (br. s, 4H), 41.8 (br. s, 2H), 32.2 (br. s, 8H), 2.3 ppm (br. s, 24H). HRMS: ber. für C₃₄H₄₂N₄FeI: *m/z* 689.1804, gef.: 689.1807.

Das Material wurde in Dichlormethan aufgenommen, mit *n*-Hexan überschichtet und zur Kristallisation bei –20 °C stehen gelassen. Einkristalle von **4** bildeten sich in kleiner Menge und wurden zur Röntgenstrukturanalyse eingesetzt. CCDC 680549 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 12. März 2008

Online veröffentlicht am 20. Juni 2008

Stichwörter: Bidipyrin · Eisen · Makrocyclen · Norcorrol · Porphyrinoide

- [1] *The Porphyrin Handbook*, Vol. 2 (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**.
- [2] Ausgewählte Beispiele: a) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1572–1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1509–1512; b) 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*, 2705–2709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2511–2514; c) S. Shimizu, W.-S. Cho, J. L. Sessler, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2668–2678; d) R. Misra, T. K. Chandrashekar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 265–279; e) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681–684; f) M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015–8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869–7873; g) J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175; h) H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *Chem. Commun.* **2002**, 1795–1804; i) A. Srinivasan, H. Furuta, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 10–20.
- [3] Aktuelle Übersichtsartikel: a) D. T. Gryko, J. P. Fox, D. P. Goldberg, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 1091–1105; b) S. Nardis, D. Monti, R. Paolesse, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, *2*, 355–372; c) I. Aviv, Z. Gross, *Chem. Commun.* **2007**, 1987–1999.
- [4] Aktuelle Beiträge: a) C. Brückner, R. P. Briñas, J. A. Krause-Bauer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4495–4497; b) E. Steene, A. Dey, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16300–16309; c) G. Golubkov, Z. Gross, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4645–4648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4507–4510; d) I. Luobeznova, L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1724–1732; e) R. Guilard, C. P. Gros, J.-M. Barbe, E. Espinosa, F. Jérôme, A. Tabard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7441–7455; f) L. Simkhovich, Z. Gross, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6136–6138; g) S. Nardis, R. Paolesse, S. Licoccia, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, T. K. Shokhireva, S. Cai, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7030–7046; h) G. Golubkov, Z. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3258–3259; i) N. Y. Edwards, R. A. Eikey, M. I. Loring, M. M. Abu-Omar, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3700–3708; j) R. Zhang, D. N. Harischandra, M. Newcomb, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5713–5720; k) F. A. Walker, S. Licoccia, R. Paolesse, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 810–837; l) D. N. Harischandra, R. Zhang, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13776–13777; m) Z. Gross, H. B. Gray, *Comments Inorg. Chem.* **2006**, *27*, 61–72; n) I. Wasbotten, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*,

- 4910–4913; o) M. Bröring, F. Brégier, E. Cónsul Tejero, C. Hell, M. C. Holthausen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 449–452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 445–448; p) M. Bröring, C. Hell, C. D. Brandt, *Chem. Commun.* **2007**, 1861–1862; q) J. M. Barbe, G. Canard, S. Brandes, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2118–2129.
- [5] a) B. van Oort, E. Tangen, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2442–2445; b) E. Vogel, B. Binsack, Y. Hellwig, C. Erben, A. Heger, J. Lex, Y.-D. Wu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2725–2728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2612–2615.
- [6] W. D. Kerber, D. P. Goldberg, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 838–857.
- [7] 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*, 2709–2711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2515–2517.
- [8] J. Setsune, Y. Katakami, N. Iizuna, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8957–8958.
- [9] A. Ghosh, I. H. Wasbotten, W. Davis, J. C. Swarts, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4479–4485.
- [10] M. Bröring, S. Köhler, S. Link, O. Burghaus, C. Pietzonka, H. Kelm, H.-J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4006–4016.
- [11] a) T. Suzuki, S. Tanaka, H. Kawai, K. Fujiwara, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 171–177; b) T. Suzuki, S. Tanaka, H. Higuchi, H. Kawai, K. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8563–8567; c) T. Suzuki, A. Migita, H. Higuchi, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6837–6840; d) T. Suzuki, R. Yamamoto, H. Higuchi, E. Hirota, M. Ohkita, T. Tsuji, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1937–1942; e) J. Nishida, T. Suzuki, M. Ohkita, T. Tsuji, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3351–3354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3251–3254; f) T. Suzuki, K. Ono, J. Nishida, H. Takahashi, T. Tsuji, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4944–4948; g) T. Suzuki, J. Nishida, T. Tsuji, *Chem. Commun.* **1998**, 2193–2194; h) J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, E. Dreiseidler, R. Goddard, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1821–1831.