

Isoporphyrin-Komplexe

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201604297
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201604297

Metallvermittelte Eintopfsynthese von Isoporphyrin-Komplexen

Peter Schweyen, Martin Hoffmann, Jens Krumsieck, Benedikt Wolfram, Xiulan Xie und Martin Bröring*

Abstract: Es wurden meso-Arylisoporphyrine mit exocyclischem Pyrrolyl- oder Dipyrrinylsubstituenten am sp^3 -Kohlenstoffatom als Zink- und Cadmiumkomplexe bei einer Variante der Alder-Longo-Porphyrinsynthese isoliert. Entscheidend bei der Bildung und Stabilisierung dieser Isoporphyrine im Eintopf-Verfahren ist die Gegenwart von Metallacetaten während des Ringschlusses zum Makrocyclus. Die charakteristischen Q-Banden der neuen Isoporphyrine werden erwartungsgemäß im Nah-Infrarot-Bereich zwischen $\lambda = 750$ und 880 nm gefunden. Alle isolierten Derivate sind stabil an Luft und unter gängigen Laborbedingungen, und erste chemische Transformationen wie BF_3 -Koordination, Transmetallierung oder Ligandenaustausch konnten durchgeführt werden.

Als Isoporphyrine werden nicht-klassische Tautomere des Porphyrins bezeichnet, in denen eines der zentralen N gebundenen Protonen an ein meso-Kohlenstoffatom verschoben ist, einhergehend mit dem Verlust der makrocyclischen Aromatizität (Abbildung 1). Ein solches Tautomer wurde

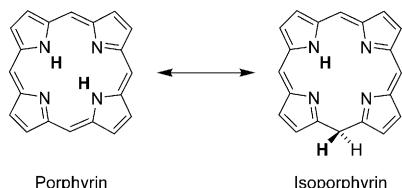


Abbildung 1. Isoporphyrin als tautomere Form des Porphyrins.

erstmals in den 1960er Jahren im Zuge von Arbeiten zum Chlorophyll *a* als dehydriertes Phlorin beschrieben^[1] und wird heute als Intermediat des Häm-Abbaus diskutiert.^[2] Die Bildung von Isoporphyrinen bei der Umsetzung oxiderter Metalloporphyrine mit beispielsweise Methanol oder Wasser ist als Herstellungsverfahren etabliert.^[3] Die so zugänglichen Derivate sind sehr empfindlich und zeigen eine hohe Tendenz zur Zersetzung durch Ringöffnung oder durch Rearomatisierung zum ursprünglichen Porphyrinkomplex. Trotz dieser

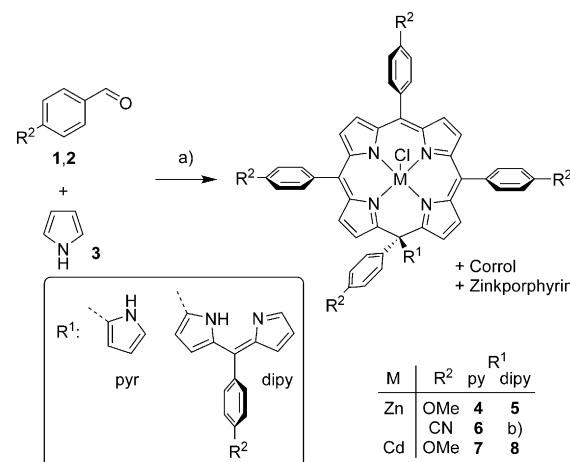
[*] Dr. P. Schweyen, M. Hoffmann, J. Krumsieck, Dr. B. Wolfram, Prof. Dr. M. Bröring

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
TU BraunschweigHagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
E-Mail: m.broring@tu-bs.deDr. X. Xie
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)() Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604297> zu finden.

geringen Robustheit sind mehrere Arbeiten über die erstaunlichen spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen veröffentlicht worden.^[4] In zwei Fällen konnten auch kristallographische Studien durchgeführt und Einblicke in die Molekülstruktur von Isoporphyrinen erhalten werden.^[5]

Die hohe Reaktivität von Isoporphyrinen hat zur Entwicklung einer aufwendigen und vielstufigen Syntheseroute geführt, durch die erstmals stabile Mitglieder dieser interessanten Verbindungsklasse zugänglich wurden. Die Gegenwart einer meso-CMe₂-Brücke hemmt bei diesen Derivaten effektiv sowohl die Aromatisierung als auch die oxidative Ringöffnung der Isoporphyrine.^[6] Ausgehend von dieser Synthesestrategie konnten mittlerweile verschiedene stabile Isoporphyrin-Komplexe isoliert und untersucht werden.^[7] Die außergewöhnlichen optischen Eigenschaften von Isoporphyrinen und im Besonderen die starken Nah-Infrarot(NIR)-Absorptionen zwischen $\lambda = 750$ und 950 nm sind vielversprechend beispielsweise für biomedizinische Anwendungen; so wurden Isoporphyrine als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Therapie eingesetzt.^[8] Das kürzlich beschriebene Potenzial in der Biomedizin als NIR-Farbstoff und als Modellsystem in Abbaustudien des Porphyrins^[9] erfordert eine einfache und unkomplizierte Herstellung von stabilen Derivaten dieses Makrocyclus. Wir haben nun mit der metallvermittelten Eintopfsynthese nach Schema 1 eine Lösung für dieses Problem gefunden.

Unser Ansatz basiert auf dem Verfahren der säurekatalysierten Kondensation von Arylaldehyden mit Pyrrol, gefolgt von einem oxidativen Ringschluss, was seit 1967 als Porphyrinsynthese nach Adler-Longo bekannt ist.^[10] Die



Schema 1. Metallvermittelte Synthese der Metalloisoporphyrine 4–8.

a) 1. HCl/MeOH, M(OAc)₂·2H₂O; 2. *p*-Chloranil, M(OAc)₂·2H₂O, CHCl₃, 60°C; b) nur Spuren.

Produktvielfalt dieser Route ist herausragend.^[11] Durch einfache Variation der Reaktionsbedingungen können anstelle der Porphyrine auch nicht-natürliche Porphyrinoide wie N-invertierte Porphyrine,^[12] Corrole,^[13] Subporphyrine,^[14] expandierte Porphyrine,^[12b,15] Dipyrrromethane^[16] und Phlorine^[17] im Eintopfverfahren erhalten werden.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Herstellung von A₃-Tris(4-methoxyphenyl)corrolen nach der von Gryko und Koszarna optimierten Methode^[18] fanden wir, dass in Gegenwart von Zinkacetat außer den erwarteten Tetrapyrrolen Corrol und Porphyrin auch zwei neue Makrocyclen gebildet werden. Beide neuen Verbindungen konnten chromatographisch isoliert werden. Spektroskopisch erwiesen sich die Verbindungen als Chloridozinkkomplexe des Tetra(4-methoxyphenyl)isoporphyrins, die α -Pyrrolyl- (**4**) bzw. α -Dipyrrinylsubstituenten (**5**) am verbrückenden meso-sp³-Kohlenstoffatom tragen. Analoge Ergebnisse konnten mit dem elektronenarmen 4-Cyanbenzaldehyd und darüber hinaus mit Cadmiumacetat als Templatreaktions erzielt werden. Daraus resultieren die neuen Isoporphyrine **6–8** (Schema 1).

Von Zinkkomplex **4** konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kokristallisierte mit *n*-Pantan und Dichlormethan in Form dicker, schwarzer Nadeln. Die Molekülstruktur sowie ausgewählte Bindungslängen und Abstände sind in Abbildung 2 gezeigt.

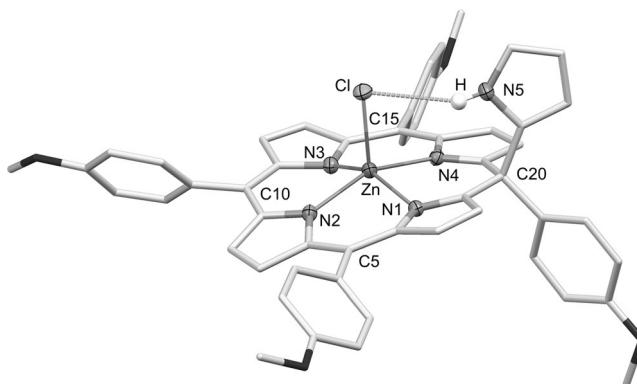


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4**.^[26] Ausgewählte Bindungslängen und Abstände [Å]: Zn-N1 2.129(3), Zn-N2 2.081(3), Zn-N3 2.101(3), Zn-N4 2.125(3), Zn-Cl 2.324(1), C4-C5 1.371(5), C5-C6 1.438(5), C9-C10 1.431(5), C10-C11 1.394(5), C14-C15 1.449(5), C15-C16 1.374(5), C1-C20 1.499(5), C19-C20 1.510(5), C20-C_{Phenyl} 1.545(5), C20-C_{Pyrrolyl} 1.531(5), Cl-H 2.649, Cl---N 3.331. Thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit. Die meisten Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Die unterbrochene π -Konjugation in **4** wird strukturell am meso-sp³-Kohlenstoffatom C20 deutlich. Alle vier C-C-Bindungen sind länger oder gleich 1.499(5) Å und zeigen somit den erwarteten Einfachbindungscharakter. Die ringinneren Bindungswinkel an den meso-Kohlenstoffatomen C5, C10 und C15 liegen zwischen 125.3(3) $^\circ$ und 125.4(3) $^\circ$, während der Winkel am Kohlenstoffatom C20 mit 118.3(3) $^\circ$ gestaucht ist. Diese Werte korrelieren gut mit den Literaturdaten^[5b,7a] und stimmen auch mit den Daten für ein kürzlich beschriebenes Tetraarylderivat überein. Die weiteren C-C-C-Bindungswinkel an C20 liegen zwischen 115.2(3) $^\circ$ und 102.9(3) $^\circ$ und be-

stätigen somit das quartäre, verzerrt tetraedrische Kohlenstoffatom.

Die Konformation des Makrocyclus von **4** ist vorwiegend von einem ausgeprägten Saddling geprägt, das mit der Ruffling-Submode überlagert. Diese Konformation unterscheidet sich von denen in der Literatur, wo die Ruffling-Mode mit leichten Saddling-Anteilen unabhängig von der peripheren Substitution überwiegt. Ursächlich hierfür scheint die Bindungssituation des zentralen Zinkatoms in **4** zu sein. Der große Chloridligand in **4** steigert die Doming-Mode. Die Literaturverbindungen, die einen Methanol- und einen Aqualiganden tragen, zeigen eine Auslenkung des Zinkatoms von 0.31 Å außerhalb der N₄-Ebene, während das Zinkatom in **4** einen größeren Abstand von der Bindungskavität von 0.477 Å aufweist.

Der peripher gebundene Pyrrolylsubstituent ist mit der NH-Einheit in Richtung des Chloridliganden orientiert und bildet eine Wasserstoffbrücke mit einem Cl---H-Abstand von 2.649 Å und mit einem N-H---Cl Winkel von 148.26°. Diese Bindung ist auch in Lösung vorhanden und kann durch die entschirmende Wirkung auf die ¹H-NMR-Signale der pyrrolyschen NH-Einheit von **4**, **6** und **7** bei δ = 10.43, 10.37 bzw. 9.91 ppm detektiert werden. Zum Vergleich zeigen pyrrolysche NH-Protonen von Dipyrromethanen sowie diverser pyrrolylsubstituierter Porphyrinoide Signale zwischen δ = 8.3 und 7.7 ppm,^[16,19] während diese Signale in α -pyrrolylsubstituierten BODIPY-Derivaten mit einer vergleichbaren N-H---F-Bindung Verschiebungen von $\delta \approx 10.6$ ppm aufweisen.^[20] Ebenfalls charakteristisch sind die hochfeldverschobenen Signale der pyrrolyschen β -Protonen zwischen δ = 6.76 und 6.21 ppm und die ¹³C-NMR-Signale für das quartäre, verbrückende Kohlenstoffatom zwischen δ = 56.0 und 54.8 ppm.

Die dipyrinylsubstituierten Derivate **5** und **8** zeigen ein unerwartetes Verhalten in der NMR-Spektroskopie. Während für **5** verbreiterte Signale detektiert werden, zeigt das Derivat **8** scharfe Signale und eine Verdopplung des Signalsatzes in den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren (Abbildung 3). Die Verbreiterung und Signalverdopplung kann entweder von einer Dimerisierung/Assoziation oder von der langsamen Umwandlung zweier Diastereomere, die den axialen Chloridliganden an der gleichen bzw. der gegenüberliegenden Seite zum Dipyrinylsubstituenten tragen, stammen. Mit der Zugabe von [D₅]Pyridin resultierten NMR-Spektren höherer Symmetrie, die für den erwarteten Aufbruch der Aggregate und eine Monomerisierung oder alternativ für einen Ligandenaustausch und eine sechsfache Koordination sprechen. Um dies aufzuklären, wurden DOSY-Spektren von **7** und **8** mit und ohne [D₅]Pyridin gemessen. Die hieraus ermittelten Diffusionskoeffizienten aller Proben liegen bei $0.58\text{--}0.66 \times 10^{-9}$ m²s⁻¹. Dieser Befund ist ein starkes Argument für das Vorliegen von **5** und **8** als Monomer.

Die UV/Vis-Spektren der Isoporphyrine **4–8** erweisen sich als typisch für dieses tetrapyrrolische π -System. Die Absorptionsspektren der Cadmiumderivate **7** und **8** sind in Abbildung 4 dargestellt. Die Hauptabsorption von **7** liegt bei $\lambda = 466$ nm, und die Q-Banden ragen bis in den NIR-Bereich mit Maxima bei $\lambda = 773$ und 852 nm. Die Q-Banden des dipyrinylsubstituierten Derivats **8** sind mit Maxima bei $\lambda = 757$ und 840 nm leicht blauverschoben, und die Soret-Bande ist

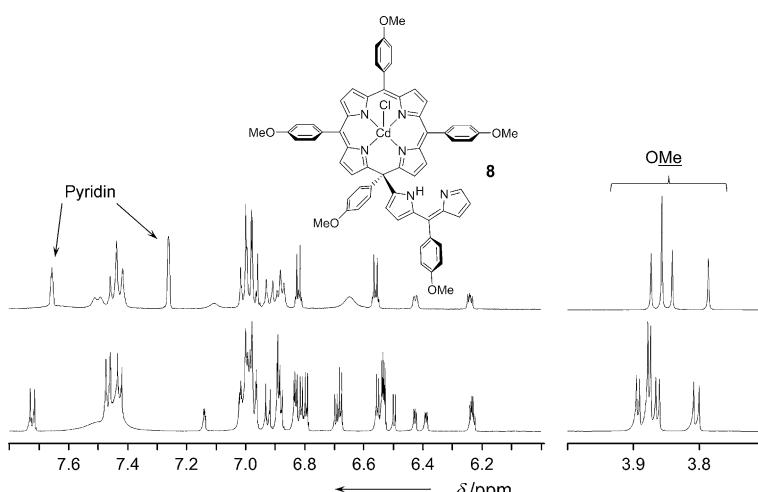


Abbildung 3. ^1H -NMR-Spektren von **8** in CD_2Cl_2 : Mischung der Diastereomere (untere Spur) und des sechsfach koordinierten Kations nach Zugabe von $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ (obere Spur).

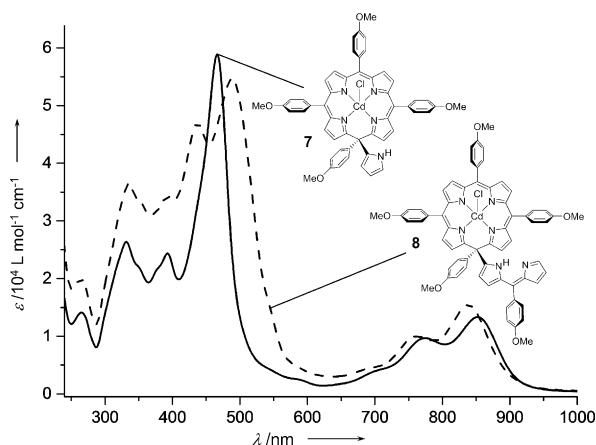


Abbildung 4. UV/Vis-Spektren (CH_2Cl_2) der Cadmiumisoporphyrine **7** (—) und **8** (----).

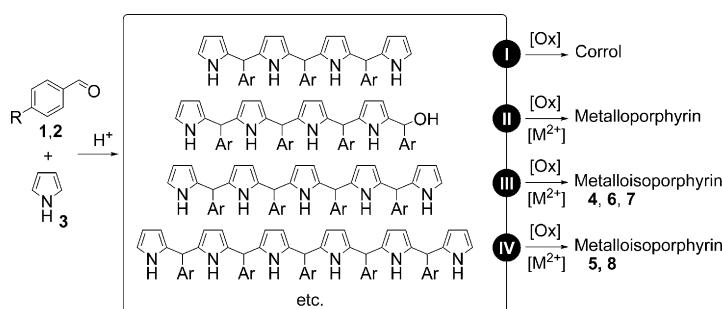
aufgespalten, mit Maxima bei $\lambda = 437$ und 490 nm, vermutlich wegen einer Kopplung mit der Dipyrinngruppe. Die Zinkderivate verhalten sich sehr ähnlich. Ein schwach solvatochromes Verhalten wird hier beobachtet, was auf geringe Charge-Transfer-Beiträge der Absorptionsbanden schließen lässt (siehe Hintergrundinformationen).

Um die Rolle des Templatreagens genauer zu studieren, wurde Zinkacetat bei der Reaktion zu den Derivaten **4** und **5** nur im Kondensationsschritt, im Oxidationsschritt oder in beiden Schritten zugegeben. Interessanterweise ist die Gegenwart von Zinkacetat für die Produktbildung im Oxidationsschritt essenziell, während die Abwesenheit des Templat im Kondensationsschritt die Ausbeute an den Isoporphyrinen **4** und **5** von 9.6% bzw. 5.1% auf 18.2% bzw. 11.6% steigert. Gleichzeitig kann die Ausbeute des Triarylcorrols von 10% für die Reaktion mit Zinkacetat in beiden Schritten auf 26% bei Zinkzugabe in nur einem Schritt gesteigert werden. Die

Ausbeute an Zinkporphyrin beträgt in allen Fällen ca. 12%. Diese Studien zeigen, dass die Bildung von linearen Oligopyrrolen im Kondensationsschritt^[21] von Acetatsalzen gestört wird. Zudem wird evident, dass lineare penta- und hexapyrroli sche Zwischenprodukte nach (Teil-)Dehydrierung Metallchelate bilden, die unter oxidierenden Bedingungen den Ringschluss zu Isoporphyrinen anstatt zu Sapphyrinen und anderen expandierten Makrocyclen fördern (Schema 2). Es sollte erwähnt werden, dass in der Vergangenheit gelegentlich über die Bildung von pyrrolyl- und dipyrinylsubstituierten Porphyrinen,^[19a,22] Chlorinen und Phlorinen^[17,23] aus linearen Penta- und Hexapyrrolen berichtet wurde.

Erste Reaktivitätsstudien an den neuen Iso porphyrinen zeigen mehrere mögliche Transformationen. So lässt sich der axiale Chloridoligand vom Zink- und vom Cadmiumderivat **4** und **8** leicht mittels AgSbF_6 abstrahieren. Die so zugänglichen stabilen und kationischen Metallkomplexe sind wertvolle Ausgangsverbindungen für Ligandaustauschreaktionen. Zudem konnten die Dipyrinylgruppen von **5** und **8** nach einer Standardvorschrift mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und Hüning-Base $(i\text{Pr})_2\text{EtN}$ zu BODIPY-Isoporphyrin-Konjugaten funktionalisiert und in Ausbeuten von 48% bzw. 66% isoliert werden. Diese robusten und im NIR-Bereich absorbierenden BODIPY-Porphyrinoid-Konjugate^[24] sind nach dieser Route in lediglich zwei Stufen aus kommerziellen Ausgangsverbindungen zugänglich.

Der Versuch, **5** durch die Zugabe einer starken Säure zu demetallieren, führte zur Bildung einer metallfreien Verbindung ohne die typischen optischen Absorptionen eines Iso porphyrins. Eine solche Beobachtung ist in der Literatur bereits beschrieben^[7b] und wurde als schnelle Zersetzung des Makrocycles interpretiert. In unserem Fall erwies sich dieser Prozess als reversibel, und nach Umsetzung mit Kupfer(II)-acetat wird wieder ein Isoporphyrin-typisches optisches Spektrum erhalten. Nach chromatographischer Aufarbeitung



Schema 2. Vorgeschlagene Metallionen-vermittelte Templat-synthese von Makrocyclen nach einer Variation der Adler-Longo-Porphyrinsynthese.

kann ein transmetallierter Kupferkomplex aus diesem Ansatz in einer Ausbeute von 92% erhalten werden. Das leicht rhombische X-Band-EPR-Spektrum dieses Komplexes zeigt g-Faktoren von $g_1 = 2.217$, $g_2 = 2.049$ und $g_3 = 2.048$ sowie

Hyperfeinkopplungskonstanten von $A_1(\text{Cu}) = 177 \text{ G}$, $A_2(\text{Cu}) = 15 \text{ G}$ und $A_3(\text{Cu}) = 15 \text{ G}$ (siehe Hintergrundinformationen). Ein Vergleich dieser Werte mit denen anderer porphyrinoider Kupferkomplexe zeichnet die sehr große N₄-Kavität in Isoporphyrinen durch den großen Parameter g_1 und den kleinen Parameter $A_1(\text{Cu})$ nach.^[25] Dieses Transmetallierungsverfahren zeigt neue Facetten für die Koordinationschemie des faszinierenden Isoporphyrinliganden.

Zusammenfassend haben wir eine sehr einfache und schnelle Eintopfsynthese für stabile Isoporphyrin-Komplexe entwickelt. Diese Route ermöglicht die Synthese von bis zu 250 mg eines Isoporphyrins innerhalb eines Tages. Ferner konnten die chemische Funktionalisierung dieser Derivate gezeigt und so die Palette der zugänglichen Derivate deutlich erhöht werden. Wir sind davon überzeugt, dass diese Arbeit den Grundstein für eine breitere Entwicklung dieses einzigartigen Makrocyclus legen wird.

Stichwörter: Farbstoffe/Pigmente · Isoporphyrine · Makrocyclen · Porphyrinoide · Templatssynthese

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10118–10121
Angew. Chem. **2016**, *128*, 10272–10275

- [1] R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1961**, *2*, 383–404.
- [2] a) K. M. Matera, S. Takahashi, H. Fujii, H. Zhou, K. Ishikawa, T. Yoshimura, D. L. Rousseau, T. Yoshida, M. Ikeda-Saito, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 6618–6624; b) J. P. Evans, F. Niemezv, G. Buldain, P. R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.* **2008**, *283*, 19530–19539; c) I. Garcia-Bosch, S. K. Sharma, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16248–16251.
- [3] a) D. Dolphin, R. H. Felton, D. C. Borg, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 743–745; b) J. A. Guzinski, R. H. Felton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 715–716; c) H. J. Shine, A. G. Padiella, S.-M. Wu, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4069–4075; d) A. Gold, W. Ivey, G. E. Toney, R. Sangaiah, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2932–2935; e) E. S. Schmidt, T. C. Bruice, R. S. Brown, C. L. Wilkins, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4799–4800; f) W. A. Lee, T. C. Bruice, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 131–135; g) A. Hinman, B. J. Pavelich, A. E. Kondo, S. Pons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, *234*, 145–162; h) Y. Takeda, S. Takahara, Y. Kobayashi, H. Misawa, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Lett.* **1990**, 2103–2106; i) H. Segawa, R. Azumi, T. Shimidzu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7564–7565; j) Z. Cong, T. Kurahashi, H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4469–4472; k) J. Bhuyan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2694–2699.
- [4] a) K. M. Kadish, R. K. Rhodes, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2961–2966; b) A. Harriman, G. Porter, P. Walters, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1983**, *79*, 1335–1350; c) M.-C. Richoux, P. Neta, P. A. Christensen, A. Harriman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 235–249; d) W. Szulbiński, J. W. Strojek, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *252*, 323–334; e) S. Mosseri, J. C. Mialocq, B. Perly, P. Hambright, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2196–2203; f) R. Guillard, N. Jagerovic, A. Tabard, C. Naillon, K. M. Kadish, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1957–1966; g) S. Gentemann, S. H. Leung, K. M. Smith, J. Fajer, D. Holten, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4330–4334.
- [5] a) G. J. Abhilash, J. Bhuyan, P. Singh, S. Maji, K. Pal, S. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1790–1792; b) J. Bhuyan, S. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10649–10652.
- [6] H. Xie, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1197–1200.
- [7] a) K. M. Barkigia, M. W. Renner, H. Xie, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7894–7895; b) H. Xie, S. H. Leung, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 607–616.
- [8] S. C. Mwakwari, H. Wang, T. J. Jensen, M. Vicente, H. Graça, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *15*, 918–929.
- [9] J. Bhuyan, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15742–15756.
- [10] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [11] A. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1918–1931; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1952–1965.
- [12] a) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767–768; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 68–73.
- [13] a) Z. Gross, N. Galili, I. Saltsman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1427–1429; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1530–1533; b) R. Paollesse, S. Mini, F. Sagone, T. Boschi, L. Jaquinod, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1999**, 1307–1308.
- [14] Y. Inokuma, A. Osuka, *Dalton Trans.* **2008**, 2517–2526.
- [15] a) L. Simkhovich, S. Rosenberg, Z. Gross, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4929–4931; b) J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igashashi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7190–7191; c) S. Shimizu, J.-Y. Shin, H. Furuta, R. Ismael, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 78–82; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 82–86.
- [16] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 799–812.
- [17] J.-W. Ka, C.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4527–4529.
- [18] B. Koszarna, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3707–3717.
- [19] a) I. Saltsman, I. Goldberg, Y. Balasza, Z. Gross, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 239–244; b) M. Bröring, S. Link, M. Cordes, C. D. Brandt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 211–218; c) M. Pawlicki, I. Kańska, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6575–6584.
- [20] M. R. Rao, M. D. Tiwari, J. R. Bellare, M. Ravikanth, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7263–7268.
- [21] J. S. Lindsey in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 1 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 45–118.
- [22] G. B. Maravin, A. Y. Tauber, A. F. Mironov, *Synlett* **1993**, 355–356.
- [23] a) B. Krattinger, H. J. Callot, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1857–1867; b) D. T. Gryko, B. Koszarna, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3314–3318.
- [24] T. K. Khan, M. Bröring, S. Mathur, M. Ravikanth, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2348–2387.
- [25] a) S. P. Greiner, D. L. Rowlands, R. W. Kreilick, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9132–9139; b) M. Bröring, F. Brégier, O. Burghaus, C. Kleeberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1760–1766; c) D. Sakow, B. Böker, K. Brandhorst, O. Burghaus, M. Bröring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4912–4915; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5012–5015; d) M. Hoffmann, B. Cordes, C. Kleeberg, P. Schweyen, B. Wolfram, M. Bröring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3076–3085.
- [26] CCDC 1476842 (**4**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Eingegangen am 3. Mai 2016,
veränderte Fassung am 6. Juni 2016
Online veröffentlicht am 15. Juli 2016