

Funktionalisierte *meso*-Arylporphyrine als Edukte für die Synthese von Oligoporphyrinylen

Dirk Hammel, Christian Kautz, und Klaus Müllen*

Organisch-chemisches Institut der Universität,
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz 1

Eingegangen am 1. Dezember 1989

Key Words: Porphyrin, formylphenyl- / Porphyrin, bis(formylphenyl)-, regioisomers / McMurry reaction

Functionalized *meso*-Arylporphyrins, Precursors for the Synthesis of Oligoporphyrinyls

Lithiation and subsequent formylation of bromo-substituted tetraarylporphyrins **3a–d**, prepared under Adler-Rothmund conditions, afford a mixture of the porphyrinylbenzaldehydes **4a–d** and the corresponding dialdehydes (*cis* and *trans* isomer) **7a/7d** and **8a/8d**, which may be isolated by column chromatography. The readily available porphyrins are suitable

precursors for the synthesis of oligoporphyrinyl systems which is demonstrated for the case of the novel stilbene-linked diporphyrinyl **12**. Alkyl substitution of the nonfunctionalized aryl groups brings about sufficient solubility of the porphyrins in organic solvents.

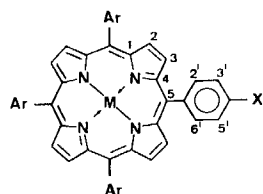
Wie wir kürzlich zeigten, können Porphyrine durch elektrochemische oder chemische Reduktion reversibel in hochgeladene Anionen überführt werden; so ist der Zinkkomplex **1a** des *meso*-Tetraarylporphyrins **2a** in der Lage, sukzessiv sechs Elektronen unter Bildung eines Hexaanions aufzunehmen¹⁾. Es stellt sich die Frage, ob die hohe Redoxaktivität des Porphyrin- π -Systems in höhermolekularen Analoga mit mehreren Porphyrin-Einheiten erhalten bleibt.

Zur Synthese von aus zwei Porphyringerüsten aufgebauten π -Elektronensystemen findet in der Literatur vorwiegend die Methode nach Chang Verwendung, bei der die „Brückengruppe“ über ein Bis(dipyrrylmethan) eingeführt und letzteres mit zwei Äquivalenten α, α' -Diformyl-dipyrrylmethan zu den Diporphyrinylen cyclisiert wird²⁾. Nachteilig bei dieser Reaktionsroute ist die große Zahl der Reaktionsstufen. Auf dem Wege zu einfach zugänglichen und in organischen Solventien löslichen Oligomeren mit Tetraarylporphyrin-Bausteinen beschreiben wir die Monoaldehyde **4a–d** sowie die entsprechenden Dialdehyde **7a, 8a** und **7d, 8d**, welche durch eine Modifikation der klassischen Adler-Rothmund-Cyclisierung³⁾ gewonnen und anschließend leicht umfunktionalisiert werden können.

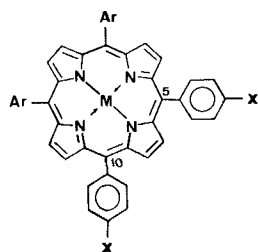
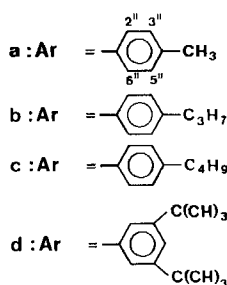
Wenn alkylsubstituierte Benzaldehyde und 4-Brombenzaldehyd (Molverhältnis 3:1) mit Pyrrol in siedender Propionsäure umgesetzt wurden³⁾, entstanden das erwartete Monobromporphyrin **3**, das *meso*-Tetraarylporphyrin **2** sowie in geringen Anteilen auch die Dibromporphyrine **5, 6**. Im Falle von Ar = Tolyll betrug die Rohausbeute der Bromporphyrine 20% (bezogen auf 4-Brombenzaldehyd).

Die Variation der Alkylsubstituenten (4-Propyl, 4-Butyl- und 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd)⁴⁾ führte zu Ausbeuteverlusten, jedoch konnte eine wesentlich verbesserte Löslichkeit der Produkte in organischen Solventien erzielt werden, eine zur Synthese höherer Porphyrinanaloga unabdingbare Voraussetzung. Während bei Ar = Tolyll die gebildeten Porphyrine aus der Propionsäurelösung auskristallisierten, mußte bei den länger-kettigen Analoga das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert werden. Dieser zusätzliche Reinigungsschritt erklärt die geringen Ausbeuten bei **3b–d** im Vergleich zu **3a**.

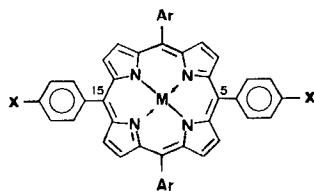
Zwar gelang aufgrund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften eine Separation der Mono- (**3**) und Dibromverbindungen **5, 6** nicht, jedoch konnte dieses Trennproblem



- 1 a**, M = Zn, X = CH₃
2 a, M = 2H, X = CH₃
3 a-d, M = 2H, X = Br
4 a-d, M = 2H, X = CHO
9 a/d, M = Zn, X = CHO



- 5 a/d**, M = 2H, X = Br
7 a/d, M = 2H, X = CHO
10 d, M = Zn, X = CHO



- 6 a/d**, M = 2H, X = Br
8 a/d, M = 2H, X = CHO
11 d, M = Zn, X = CHO

durch den Austausch der Brom- gegen Aldehydfunktionen leicht gelöst werden. Die Änderung der Funktionalität gelang durch Lithiierung des Rohproduktes der Cyclisierung mit Butyllithium (2.5 M Lösung in Hexan) und Formylierung der grünen Reaktionslösung mit Dimethylformamid⁵⁾. Das entstandene Aldehydgemisch wurde über Kieselgel mit Chloroform als Eluens chromatographiert, wobei drei Fraktionen anfielen.

NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge enthält die erste Fraktion das symmetrische Tetraarylporphyrin **2**, die zweite Fraktion den Monoaldehyd **4** als Hauptprodukt und die dritte schließlich in geringen Anteilen die Dialdehyde **7** und **8**. Die Dialdehyde liegen als *cis*- und *trans*-Isomere im Verhältnis von 2:1 vor.

Die Ausbeuten an den Porphyrinyldibenzaldehyden **7** und **8**, welche als Synthesebausteine zur Gewinnung höherer Oligomerer zentrale Bedeutung haben, konnten durch den Einsatz äquimolarer Mengen von alkylsubstituiertem Benzaldehyd und 4-Brombenzaldehyd gesteigert werden. Durch Chromatographie (Kieselgel/Chloroform) des rohen Formylierungsgemisches und Umkristallisation gelang es, die regioisomeren Dialdehyde **7a, d** und **8a, d** [Ar = *p*-Tolyl (**a**), 3,5-Di-*tert*-butylphenyl (**d**)] rein zu erhalten, so daß eine wichtige Voraussetzung zur Gewinnung strukturdefinierter Oligomerer erfüllt ist.

Bedingt durch die unterschiedliche Symmetrie zeigen die Pyrrolprotonen charakteristische Aufspaltungsbilder in den ¹H-NMR-Spektren, so daß der Substitutionstyp des Porphyrins leicht ermittelt werden kann. So liefern die Kerne 2,3,7,8,12,13,17,18-H im Falle des metallierten *trans*-Dialdehydes **11d** nur die Linien eines AB-Systems, während für den *cis*-Dialdehyd **10d** neben der Absorption eines AB-Systems (2,3,12,13-H) zwei Singulettsignale (7,8-H und 17,18-H) beobachtet werden. In den ¹³C-NMR-Spektren⁷⁾ sind die Resonanzlinien der Pyrrolkerne [$\delta(\text{C-1,4,6,9,11,14,16,19}) \approx 150$; $\delta(\text{C-2,3,7,8,12,13,17,18}) \approx 130$] besonders charakteristisch. Während das *cis*-Isomer **10d** jeweils vier magnetisch inäquivalente (1/14, 4/11, 6/9, 16/19) bzw. (2/13, 3/12, 7/8, 17/18)-C-Atome besitzt, werden für das *trans*-Isomer **11d** wegen der höheren Symmetrie lediglich jeweils zwei Signale für die (1/9/11/19, 4/6/14/16) bzw. (2/8/12/18, 3/7/13/17)-C-Zentren gefunden.

Durch die Formylierung (bromphenyl)- und (alkylphenyl)substituierte Porphyrine eröffnet sich somit ein einfacher Zugang zu trennbaren funktionalisierten *meso*-Arylporphyrinen. Ein erstes Beispiel für die Verknüpfung zweier Te-

traarylporphyrin-Einheiten ist die Umsetzung von **9a** in einer McMurry-Reaktion, welche in 32proz. Ausbeute das stilbenüberbrückte „Dimere“ **12a** ergibt¹⁾.

Experimenteller Teil

5-(4'-Bromphenyl)-10,15,20-tri(4''-tolyl)porphyrin (3a): In einem 6-l-Dreihalskolben wurden 21.24 ml (0.18 mol) 4-Methylbenzaldehyd, 11.1 g (0.06 mol) 4-Brombenzaldehyd und 5 l Propionsäure vorgelegt. Zu der siedenden Reaktionslösung wurden 16.6 ml (0.24 mol) Pyrrol getropft, und es wurde für 1 h erhitzt. Das Bromporphyringemisch kristallisierte über Nacht aus, wurde abfiltriert und gut mit H₂O und MeOH gewaschen. Die Kristalle wurden i. Vak. bei 100°C getrocknet; Rohausb. 8.46 g (19.2%, bezogen auf 4-Brombenzaldehyd). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3318 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3120, 2920 (CH₃), 1012 (C—Br). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -2.82$ (m, 2H, NH), 2.69 (s, 9H, CH₃), 7.53 (d, $J = 5.0$ Hz, 6H, 3'',5''-H), 7.87 (m, 2H, 3',5'-H), 8.07 (m, 8H, 2'',6''-H und 2',6'-H), 8.93 (m, 8H, 2,3,7,8,12,13,17,18-H). — MS (EI): m/z (%) = 735.1 [M⁺] (35.5).

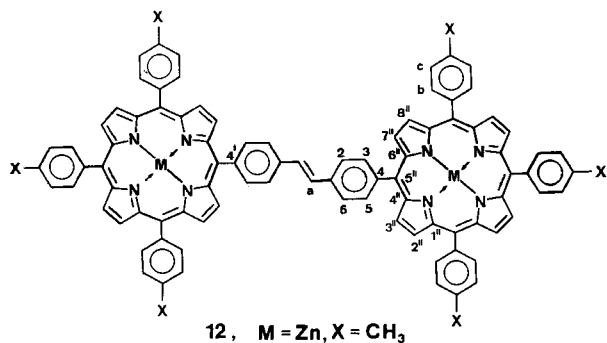
Analog wurden 26.6 g 4-Propyl-, 9.7 g 4-Butyl- und 13.1 g 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd zu den entsprechenden Bromporphyrinen **3b, 3c** und **3d** umgesetzt: Aufgrund der guten Löslichkeit der Produkte mußte das Lösungsmittel abdestilliert werden. Der verbleibende schwarzbraune Rückstand wurde in CHCl₃ aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt, aus CHCl₃/MeOH (1:1) umkristallisiert und i. Vak. bei 110°C getrocknet.

5-(4'-Bromphenyl)-10,15,20-tris(4''-propylphenyl)porphyrin (3b): Rohausb. 3.6 g (15%, bezogen auf 4-Brombenzaldehyd). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3318 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3027, 2956, 2933 (C₃H₇), 1012 (C—Br). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -2.80$ (m, 2H, NH), 1.18 (t, 9H, CH₂CH₂CH₃), 1.95 (m, 6H, CH₂CH₂CH₃), 2.94 (t, 6H, CH₂CH₂CH₃), 7.53 (m, 6H, 3'',5''-H), 7.88 (m, 2H, 3',5'-H), 8.08 (m, 8H, 2'',6''-H und 2',6'-H), 8.86 (m, 8H, 2,3,7,8,12,13,17,18-H).

5-(4'-Bromphenyl)-10,15,20-tris(4''-butylphenyl)porphyrin (3c): Rohausbeute 3.5 g (20%, bezogen auf 4-Brombenzaldehyd). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3318 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3035, 2956, 2933, 2862 (C₄H₉), 1020 (C—Br). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -2.80$ (m, 2H, NH), 1.09 (t, 9H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.59 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.91 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.95 (t, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.54 (m, 6H, 3'',5''-H), 7.88 (m, 2H, 3',5'-H), 8.08 (m, 8H, 2'',6''-H und 2',6'-H), 8.84 (m, 8H, 2,3,7,8,12,13,17,18-H).

5-(4'-Bromphenyl)-10,15,20-tris(3'',5''-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (3d): Rohausb. 2.88 g (14%, bezogen auf 4-Brombenzaldehyd). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3318 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 2980, 2917, 2870 [C(CH₃)₃], 1020 (C—Br). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -2.80$ (m, 2H, NH), 1.51 [s, 54H, C(CH₃)₃], 7.77 (m, 3H, 4''-H), 7.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, 3',5'-H), 8.07 (m, 8H, 2'',6''-H und 2',6'-H), 8.90 (m, 8H, 2,3,7,8,12,13,17,18-H).

5-(4'-Formylphenyl)-10,15,20-tri(4''-tolyl)porphyrin (4a): In einem trockenen Einhalskolben wurden 2.2 g (3.0 mmol) der rohen Verbindung **3a** in 100 ml absol. Diethylether gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf -10°C gekühlt und langsam mit 8.0 ml (20 mmol) *n*-BuLi versetzt. Dabei verfärbte sich die anfangs blaue Lösung grün. Nach 2 h Reaktion bei -10°C wurde die Mischung mit 1.35 ml (18 mmol) DMF versetzt und weitere 30 min gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung in 2.5 M wäßrige HCl gegossen, mit NH₄OH-Lösung neutralisiert und die organische Phase mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wurde mit MgSO₄ getrocknet, eingeeengt, in CHCl₃ aufgenommen und über eine Säule (12 × 40 cm) an Kieselgel mit CHCl₃ chromatographiert. Die 1. Fraktion enthält das *meso*-Tetraarylporphyrin **1a**. Dcr gewünschte Por-



phyrinmonoaldehyd **4a** lag in der 2. Fraktion vor. In der letzten Fraktion befanden sich die isomeren Dialdehyde **7a/8a**.

Die Chloroformfraktionen wurden eingengt, und die zweite Fraktion mit **4a** wurde aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:3) umkristallisiert; $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.53$; Ausb. **4a**: 490 mg⁸⁾. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3320 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3027, 2917 (CH_3), 1709 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = -2.79$ (s, 2H, NH), 2.68 (s, 9H, CH_3), 7.54 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 6H, 3',5''-H), 8.07 (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 6H, 2'',6''-H), 8.26 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, 3',5'-H), 8.38 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H), 8.74 (d, $J = 4.6 \text{ Hz}$, 2H, 2,8-H), 8.85 (s, 4H, 12,13,17,18-H), 8.87 (d, $J = 4.6 \text{ Hz}$, 3,7-H), 10.36 (s, 1H, CHO). – MS (EI): m/z (%) = 685.2 [$\text{M}^+ + 1$] (12.4), 684.2 [M^+] (22.4), 342.2 [M^{2+}] (3).

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}$ (684.3) $\times 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. C 80.23 H 5.29 N 7.79
Gef. C 80.05 H 5.27 N 7.77

Ebenso wurden 2.0 g der Verbindung **3b**, 2.4 g der Verbindung **3c** sowie 1.6 g der Verbindung **3d** lithiiert und in die entsprechenden Porphyrinylbenzaldehyde **4b, c, d** übergeführt.

5-(4'-Formylphenyl)-10,15,20-tris(4''-propylphenyl)porphyrin (4b): Ausb. 721 mg⁸⁾. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3301 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3019, 2956, 2933, 2878 (C_3H_7), 1701 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = -2.79$ (s, 2H, NH), 1.15 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.95 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.92 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.54 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 6H, 3',5''-H), 8.09 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 6H, 2'',6''-H), 8.27 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, 3',5'-H), 8.38 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, 2',6'-H), 8.74 (d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 2H, 2,8-H), 8.86 (s, 4H, 12,13,17,18-H), 8.89 (d, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 2H, 3,7-H), 10.38 (s, 1H, CHO). – MS (EI): m/z (%) = 769.2 [$\text{M}^+ + 1$] (6), 768.3 [M^+] (99), 362.7 [$\text{M}^{2+} - \text{C}_3\text{H}_7$] (47), 348.8 [$\text{M}^{2+} - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$] (100).

10,15,20-Tris(4''-butylphenyl)-5-(4'-formylphenyl)porphyrin (4c): Ausb. 681 mg⁸⁾. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3325 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3058, 2956, 2925, 2847 (C_4H_9), 1702 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = -2.80$ (s, 2H, NH), 1.08 (t, 9H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.45 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.90 (m, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.95 (t, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.55 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6H, 3',5''-H), 8.10 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6H, 2'',6''-H), 8.25 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, 3',5'-H), 8.39 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2',6'-H), 8.74 (d, $J = 5.0 \text{ Hz}$, 2H, 2,8-H), 8.87 (s, 4H, 12,13,17,18-H), 8.89 (d, $J = 5.0 \text{ Hz}$, 2H, 3,7-H), 10.39 (s, 1H, CHO). – MS (EI): m/z (%) = 811.3 [$\text{M}^+ + 1$] (5), 810.3 [M^+] (100), 767.3 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$] (9), 405.2 [M^{2+}] (15).

10,15,20-Tris(3'',5''-di-tert-butylphenyl)-5-(4'-formylphenyl)porphyrin (4d): Ausb. 120 mg⁸⁾; $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.90$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3295 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 2965, 2910, 2871 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1703 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = -2.70$ (s, 2H, NH), 1.51 [s, 54H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7.79 (m, 3H, 4''-H), 8.06 (m, 6H, 2'',6''-H), 8.26 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, 3',5''-H), 8.41 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 2H, 2',6''-H), 8.76 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 2H, 2,8-H), 8.90 (m, 6H, 3,7,12,13,17,18-H), 10.40 (s, 1H, CHO). – MS (FD): m/z (%) = 979 [$\text{M}^+ + 1$] (95), 978 [M^+] (100).

$\text{C}_{69}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}$ (978.6) $\times 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. C 81.66 H 8.09 N 5.52
Gef. C 81.83 H 8.23 N 5.43

Die Formylierung des Bromporphyringemischs **3a** lieferte neben dem Monoaldehyd **4a** die isomeren Dialdehyde **7a** und **8a**. Die Rohausbeute der Dialdehyde **7a** und **8a** betrug 250 mg. Die Dialdehyde wurden nochmals über Kieselgel mit CHCl_3 chromatographiert. Die isomerenreinen Produkte erhielt man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:5); Ausb. **8a** (*trans*): 60 mg⁸⁾; $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.32$; Ausb. **7a** (*cis*): 120 mg⁸⁾; $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.27$.

$\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$ (698.3) $\times 1\text{H}_2\text{O}$ Ber. C 80.45 H 5.03 N 7.82
Gef. C 80.57 H 5.22 N 7.86

Wurde das stöchiometrische Verhältnis alkylsubstituierter Benzaldehyde zu 4-Brombenzaldehyd von 3:1 auf 1:1 geändert, gelang

es, die Ausbeuten der Dialdehyde zu steigern. Analog zu den Monobromporphyrinen wurden 7.07 ml (0.06 mol) 4-Methylbenzaldehyd, 11.1 g (0.06 mol) 4-Brombenzaldehyd und 2 l Propionsäure vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 8.3 ml (0.12 mol) Pyrrol gegeben; Rohausb. 5.3 g⁸⁾.

2.4 g wurden in 100 ml absol. Diethylether gelöst, mit 16 ml (40 mmol) *n*-BuLi und mit 1.7 ml (36 mmol) DMF versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zur Formylierung der Monobromporphyrine **3a**; Ausb. **4a**: 533 mg⁸⁾, **7a**: 160 mg⁸⁾, **8a**: 86 mg⁸⁾.

cis-5,10-Bis(4-formylphenyl)-15,20-di(4''-tolyl)porphyrin (7a): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3310 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3019, 2925, 2839 (CH_3), 1701 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = -2.70$ (s, 2H, NH), 2.70 (s, 6H, CH_3), 7.54 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, 3',5''-H), 8.08 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, 2'',6''-H), 8.23 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H, 3',5'-H), 8.36 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H, 2',6'-H), 8.70 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 2H, 2,13-H), 8.80 (s, 2H, 17,18-H), 8.90 (s, 2H, 7,8-H), 8.91 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 2H, 3,12-H), 10.30 (s, 2H, CHO). – MS (EI): m/z (%) = 698.3 [M^+] (100), 349.1 [M^{2+}] (9).

trans-5,15-Bis(4-formylphenyl)-10,20-di(4''-tolyl)porphyrin (8a): IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3301 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 3027, 2963, 2917, 2838 (CH_3), 1701 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = -2.80$ (s, 2H, NH), 2.70 (s, 6H, CH_3), 7.54 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, 3',5''-H), 8.07 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, 2'',6''-H), 8.26 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H, 3',5'-H), 8.37 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H, 2',6'-H), 8.70 (d, $J = 4.6 \text{ Hz}$, 4H, 2,8,12,18-H), 8.90 (d, $J = 4.6 \text{ Hz}$, 4H, 3,7,13,17-H), 10.40 (s, 2H, CHO). – MS (EI): m/z (%) = 698.3 [M^+] (100), 349.1 [M^{2+}] (9).

Wurde die Stöchiometrie von 3,5-Di-tert-butylbenzaldehyd zu 4-Brombenzaldehyd auf 1:1 verändert, konnte die Ausbeute der Dialdehyde **7d** und **8d** ebenfalls gesteigert werden. 3.5 g dieses Rohgemisches wurden mit 16 ml (40 mmol) *n*-BuLi und 1.7 ml (36 mmol) DMF versetzt; Ausb. **4d**: 220 mg⁸⁾, **7d**: 160 mg⁸⁾, **8d**: 80 mg⁸⁾.

15,20-Bis(3'',5''-di-tert-butylphenyl)-cis-5,10-bis(4'-formylphenyl)porphyrin (7d): Ausb. 160 mg⁸⁾; $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.65$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3325 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 2965, 2918, 2871 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1710 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = -2.70$ (s, 2H, NH), 1.51 [s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 7.79 (m, 2H, 4''-H), 8.05 (d, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, 4H, 2'',6''-H), 8.27 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, 3',5''-H), 8.39 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, 2',6''-H), 8.77 (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 2H, 2,13-H), 8.79 (s, 2H, 17,18-H), 8.90 (m, 4H, 3,7,8,12-H), 10.37 (s, 2H, CHO). – MS (EI): m/z (%) = 896 [$\text{M}^+ + 1$] (37), 895 [M^+] (40), 448 [M^{2+}] (4), 57 [C_4H_9] (100).

10,20-Bis(3'',5''-di-tert-butylphenyl)-trans-5,15-bis(4'-formylphenyl)porphyrin (8d): Ausb. 80 mg⁸⁾; $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.77$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3318 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 2973, 2933, 2863 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1710 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = -2.70$ (s, 2H, NH), 1.51 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.79 (m, 2H, 4''-H), 8.06 (d, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, 4H, 2'',6''-H), 8.26 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H, 3',5''-H), 8.40 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H, 2',6''-H), 8.70 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 4H, 2,8,12,18-H), 8.90 (d, $J = 4.7 \text{ Hz}$, 4H, 3,7,12,17-H), 10.37 (s, 2H, CHO). – MS (EI): m/z (%) = 896 [$\text{M}^+ + 1$] (7), 895 [M^+] (40), 448 [M^{2+}] (4), 57 [C_4H_9] (100).

$\text{C}_{62}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2$ (894.5) $\times 1\text{H}_2\text{O}$ Ber. C 81.59 H 7.02 N 6.14
Gef. C 81.54 H 7.27 N 5.89

Allgemeine Versuchsvorschrift zur Darstellung der Zinkkomplexe⁹⁾

[5-(4'-Formylphenyl)-10,15,20-tri(4''-tolyl)porphyrinato]zink(II) (9a): Es wurden 400 mg (0.58 mmol) **4a** in einer Mischung aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9:1) gelöst, mit 2.18 g (0.01 mol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit MgSO_4 getrocknet und danach eingengt. Der zurückbleibende weinrote Feststoff wurde erneut in CHCl_3 aufgenommen und über eine kurze Kieselgelsäule (3 \times 50 cm) chromatographiert. Der eingengte Feststoff wurde aus einem $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ -Gemisch (1:7) umkristallisiert; Ausb. 425 mg (98%); $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.36$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3035, 2925 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3), 1701 (C=O). –

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.69 (s, 9H, CH₃), 7.35 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H, 3',5'-H), 8.07 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H, 2',6'-H), 8.26 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, 3',5'-H), 8.38 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, 2',6'-H), 8.62 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, 2,8-H), 8.95 (s, 4H, 12,13,17,18-H), 8.97 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, 3,7-H), 10.36 (s, 1H, CHO). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 192.31 (CHO), 150.63, 150.45, 150.36, 149.36 (C-1,4,6,9,11,14,16,19), 149.50 (C-4'), 139.77 (C-1'), 137.21 (C-4'), 135.50 (C-1'), 135.05 (C-2',6'), 134.35 (C-2',6'), 132.43, 132.18, 132.07, 131.12 (C-2,3,7,8,12,13,17,18), 127.84 (C-3',5'), 127.31 (C-3',5'), 121.80, 121.50, 114.80 (C-5,10,15,20), 21.47 (CH₃). — MS (EI) (Zink-Isotopenmuster): *m/z* (%) = 752.2 [M⁺ + 1] (15), 751.2 [M⁺] (25), 749.2 [M⁺] (42), 748.4 [M⁺] (32), 747.2 [M⁺] (61).

C₄₈H₃₄N₄OZn (747.7) × 2H₂O Ber. C 73.54 H 4.85 N 7.15
Gef. C 73.26 H 5.06 N 6.96

Analog wurden 200 mg 10,15,20-Tris(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4'-formylphenyl)porphyrin (**4d**), 80 mg 15,20-Bis(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-*cis*-5,10-bis(4'-formylphenyl)porphyrin (**7d**) und 80 mg 10,20-Bis(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-*trans*-5,15-bis(4'-formylphenyl)porphyrin (**8d**) in die entsprechenden Porphyrinato-Zink-Komplexe übergeführt.

[10,15,20-Tris(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-5-(4'-formylphenyl)porphyrinato]zink(II) (**9d**): Ausb. 166 mg (78%); *R*_f(CHCl₃) = 0.78. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964, 2933, 2870 cm⁻¹ [C(CH₃)₃], 1709 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 [s, 54H, C(CH₃)₃], 7.76 (m, 3H, 4''-H), 8.06 (m, 6H, 2'',6''-H), 8.25 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, 3',5'-H), 8.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, 2',6'-H), 8.86 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, 2,8-H), 9.00 (m, 6H, 3,7,12,13,17,18-H), 10.37 (s, 1H, CHO). — MS (FD) (Zink-Isotopenmuster): *m/z* (%) = 1046.5 [M⁺] (15), 1044.5 [M⁺] (61), 1043.5 [M⁺] (62), 1042.5 [M⁺] (89), 1041.5 [M⁺] (100).

C₆₉H₇₈N₄OZn (1041.9) × 2H₂O Ber. C 76.86 H 7.43 N 5.20
Gef. C 77.01 H 7.65 N 4.99

cis-[15,20-Bis(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-5,10-bis(4'-formylphenyl)porphyrinato]zink(II) (**10d**): Ausb. 75 mg (88%); *R*_f(CHCl₃) = 0.23. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2902, 2871 cm⁻¹ [C(CH₃)₃], 1702 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51 [s, 36H, C(CH₃)₃], 7.78 (m, 2H, 4''-H), 8.06 (d, *J* = 1.8 Hz, 4H, 2'',6''-H), 8.25 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, 3',5'-H), 8.40 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H, 2',6'-H), 8.86 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, 2,13-H), 8.88 (s, 2H, 17,18-H), 9.01 (s, 2H, 7,8-H), 9.02 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H, 3,12-H), 10.34 (s, 2H, CHO). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 192.33 (CHO), 150.87, 150.57, 149.46, 149.33 (C-1,4,6,9,11,14,16,19), 149.61 (C-4'), 148.72 (C-3',5'), 141.54 (C-1'), 135.51 (C-1'), 135.01 (C-2',6'), 133.03, 132.67, 131.63, 131.29 (C-2,3,7,8,12,13,17,18), 129.68 (C-2'',6''), 127.89 (C-3',5'), 123.53, 119.07 (C-5,10,15,20), 121.04 (C-4'), 35.06, 31.75 [C(CH₃)₃]. — MS (FD) (Zink-Isotopenmuster): *m/z* (%) = 962 [M⁺] (12), 961 [M⁺] (36), 960 [M⁺] (81), 956 [M⁺] (100).

C₆₂H₆₀N₄O₂Zn (957.8) × 1H₂O Ber. C 76.28 H 6.36 N 5.74
Gef. C 76.36 H 6.43 N 5.97

trans-[10,20-Bis(3',5'-di-*tert*-butylphenyl)-5,15-bis(4'-formylphenyl)porphyrinato]zink(II) (**11d**): Ausb. 88 mg (92%); *R*_f(CHCl₃) = 0.39. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2973, 2918, 2871 cm⁻¹ [C(CH₃)₃], 1710 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51 [s, 36H, C(CH₃)₃], 7.79 (m, 2H, 4''-H), 8.06 (d, *J* = 1.8 Hz, 4H, 2'',6''-H), 8.26 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, 3',5'-H), 8.40 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, 2',6'-H), 8.87 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, 2,8,12,18-H), 9.01 (d, *J* = 4.6 Hz, 4H, 3,7,13,17-H), 10.37 (s, 2H, CHO). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 192.33 (CHO), 150.77, 149.47 (C-1,4,6,9,11,14,16,19), 149.47 (C-4'), 148.77 (C-3',5'), 141.50 (C-1'), 135.56 (C-1'), 134.99 (C-2',6'), 132.88, 131.43 (C-2,3,7,8,12,13,17,18), 129.77 (C-2'',6''), 127.86 (C-3',5'), 123.19, 119.40 (C-5,10,15,20), 121.05 (C-4'), 35.06, 31.75 [C(CH₃)₃]. — MS

(FD) (Zink-Isotopenmuster): *m/z* (%) = 962 [M⁺] (12), 961 [M⁺] (36), 960 [M⁺] (81), 956 [M⁺] (100).

C₆₂H₆₀N₄O₂Zn (957.8) × 1H₂O Ber. C 76.28 H 6.36 N 5.74
Gef. C 76.36 H 6.43 N 5.97

4,4'-Bis[10,15,20-tri(*p*-tolyl)-5-porphyrinyl]stilben (**12**): Unter Rühren und Eiskühlung wurden unter Argonatmosphäre 5.4 ml (54 mmol) reines Titanatetrachlorid zu 10 ml absol. THF getropft. Zu der gelben Lösung wurde 1.7 g (27.0 mmol) Zinkstaub in kleinen Portionen gegeben. Zu dem McMurry-Reagenz wurde 200 mg (0.27 mmol) **9a** in 40 ml absol. THF unter Eiskühlung getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde eine 10proz. K₂CO₃-Lösung zugegeben, und die anorganischen Salze wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde in CHCl₃ aufgenommen und mit H₂O gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO₄ wurde über Kieselgel mit CHCl₃ chromatographiert und aus CHCl₃/MeOH (1:1) umkristallisiert; Ausb. 118 mg (32%); *R*_f(CHCl₃) = 0.66. — UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 228 nm (lg ε = 5.96), 304 (5.23), 402 sh (5.46), 424 (6.36), 550 (5.23), 591 (4.88). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.71 (s, 18H, CH₃), 7.56 (m, 12H, H_c), 7.76 (s, 2H, H_a), 8.05 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, 2,6-H), 8.10 (m, 12H, H_b), 8.29 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, 3,5-H), 8.96 (s, 8H, 12,13,17,18-H), 9.05 (d, *J* = 4.5 Hz, 4H, 2,8-H), 9.06 (d, *J* = 4.5 Hz, 4H, 3,7-H). — MS (EI) (Zink-Isotopenmuster): *m/z* (%) = 1469.41 [M⁺] (21), 1468.5 [M⁺] (45), 1467.44 [M⁺] (58), 1466.47 [M⁺] (76), 1465.5 [M⁺] (79), 1464.44 [M⁺] (100), 1463.41 [M⁺] (64), 1462.44 [M⁺] (84), 1461.44 [M⁺] (51), 1460.41 [M⁺] (33).

CAS-Registry-Nummern

3a: 119770-80-8 / **3b**: 124856-01-5 / **3c**: 124856-02-6 / **3d**: 124856-03-7 / **4a**: 119770-81-9 / **4b**: 124856-06-0 / **4c**: 124856-07-1 / **4d**: 124856-08-2 / **7a**: 124856-04-8 / **7d**: 124856-09-3 / **8a**: 124856-05-9 / **8d**: 124856-10-6 / **9a**: 119770-78-4 / **9d**: 124856-11-7 / **10d**: 124856-12-8 / **11d**: 124856-13-9 / **12**: 119787-45-0 / 4-Methylbenzaldehyd: 104-87-0 / 4-Brombenzaldehyd: 1122-91-4 / Pyrrol: 109-97-7 / 4-Propylbenzaldehyd: 28785-06-0 / 4-Butylbenzaldehyd: 1200-14-2 / 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd: 17610-00-3 / *meso*-Tetra-phenylporphyrin: 917-23-7

- R. Cosmo, C. Kautz, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *Angew. Chem.* **101** (1989) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 604.
- A. D. Hamilton, J. M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5158. — A. D. Hamilton, G. M. Dobowchik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 293. — J. P. Collman, F. C. Anson, C. E. Barnes, C. S. Bencosme, T. Geiger, F. R. Evitt, R. P. Kreh, K. Meier, R. B. Pettman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2694. — C. K. Chang, H. Y. Liu, I. Abdalmuhdi, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2725. — D. Heiler, G. McLendon, P. Rogalsky, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 604. — J. A. Cowan, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, 2395.
- A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 476.
- M. S. Newman, L. F. Lee, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4468.
- O. Wennerström, H. Ericsson, I. Raston, S. Svensson, W. Pimlott, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 1129.
- A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 2443. — J. W. Buchler in *The Porphyrins* (D. Dolphin, Ed.), Bd. I, *Structure and Synthesis*, Teil A, S. 390, Academic Press, New York, 1978.
- R. J. Abraham, G. E. Hawkes, M. F. Hudson, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1975**, 204.
- Die prozentualen Ausbeuten der Formylierungsprodukte **4a–d**, **7a/d** und **8a/d** können nicht angegeben werden, da es sich bei der jeweiligen Ausgangssubstanz um ein Porphyringemisch handelt.

[390/89]