

Ein symmetrisches Tetrasulfolenoporphyrin als Reaktivbaustein

Vorläufige Mitteilung

von **Bernhard Kräutler***, **Craig S. Sheehan**¹⁾ und **Alexander Rieder**

Institut für Organische Chemie, Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck

A Symmetrical Tetrasulfolenoporphyrin as Reactive Building Block

The efficient preparation of the symmetric tetrasulfolenoporphyrin **1** is reported, which shows good solubility in a variety of solvents. In **1**, four sulfone groups that symmetrically bridge the eight methylene groups in β -position at the pyrrole rings provide four sulfolene (=2,5-dihydrothiophene 1,1-dioxide) units which are prone to cleavage by thermally induced extrusion of sulfur dioxide. The tetrasulfolenoporphyrin, accordingly, is indicated to lend itself to specific and multiple refunctionalization by the replacement of the sulfone groups by other functionalities in SO₂ extrusion/cycloaddition sequences. The predicted reactivity and the potential of a zinc complex of the tetrasulfolenoporphyrin as a reactive porphyrin module (see **5b**) is tested in exploratory experiments. To this end, thermolysis of the tetrasulfolenoporphyrinatozinc **5b** in dichlorobenzene solution (at 140°) and in the presence of [5,6]fullerene-C₆₀-I_h gives the (fullereno-porphyrinato)zinc **6** still having three sulfolene units and a 'diagonal' (difullerenoporphyrinato)zinc **7** that still has two sulfolene units, in 14 and in 43% yield, respectively.

Einleitung. – Porphinoide Naturstoffe, die 'Pigmente des Lebens' [1], bereichern die lebende Natur durch ihre einzigartigen Redox- und Photo-Aktivitäten [2–4] und stehen ihr in einer Vielfalt von grundlegenden Lebensprozessen zur Verfügung. Unter letzteren fasziniert insbesondere die Photosynthese und die Rolle der Chlorophylle [5][6]. Seit geraumer Zeit werden z.B. verschiedene Strategien zum Aufbau von synthetischen, porphyrin-haltigen Systemen entwickelt, um die bei der natürlichen Photosynthese ablaufenden Elementar-Prozesse in einfachen molekularen und supra-molekularen Einheiten zu analysieren und zu kontrollieren [7–9]. Unter den Synthesestrategien für den Aufbau derartig inspirierter 'elektronischer' Einheiten (wie 'Reaktionszentren' [7], 'molekulare Drähte' [10], *etc.*), in welchen die gegenseitige Anordnung der redox- und photoaktiven Einheiten durch entsprechende Strukturierung kontrolliert ist, bedient sich eine besonders erfolgreiche Variante schon vorgeformter ('programmierter' [11]) porphinoide Bausteine, die sich dank ihrer Funktionalitäten speziell für die kontrollierte kovalente [7][12] oder nichtkovalente [9] Verknüpfung von Einzelkomponenten eignen.

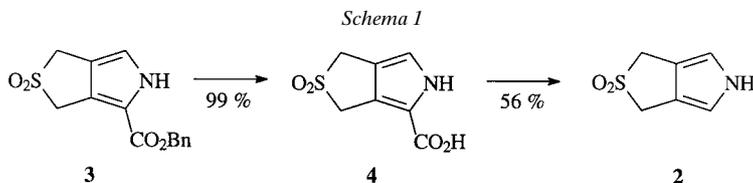
Cycloadditionsreaktionen haben sich beim Aufbau von kovalent strukturierten, molekularen Einheiten mit eingeschränkter Flexibilität besonders bewährt. Der peripheren Funktionalisierung von Porphyrinen durch [4 + 2]-Cycloadditionen (vgl. z.B. [7][13] und dort zit. Lit.) sollte also ein beträchtliches Potential bei der gezielten kovalenten Verknüpfung von porphinoide Bausteinen untereinander und mit anderen

¹⁾ Neue Adresse: *Chiron Technologies Ltd.*, Clayton South, Victoria, Australia.

redox- und photo-aktiven Komponenten zu di- und oligomeren Systemen mit eingestellten elektronischen Eigenschaften zukommen.

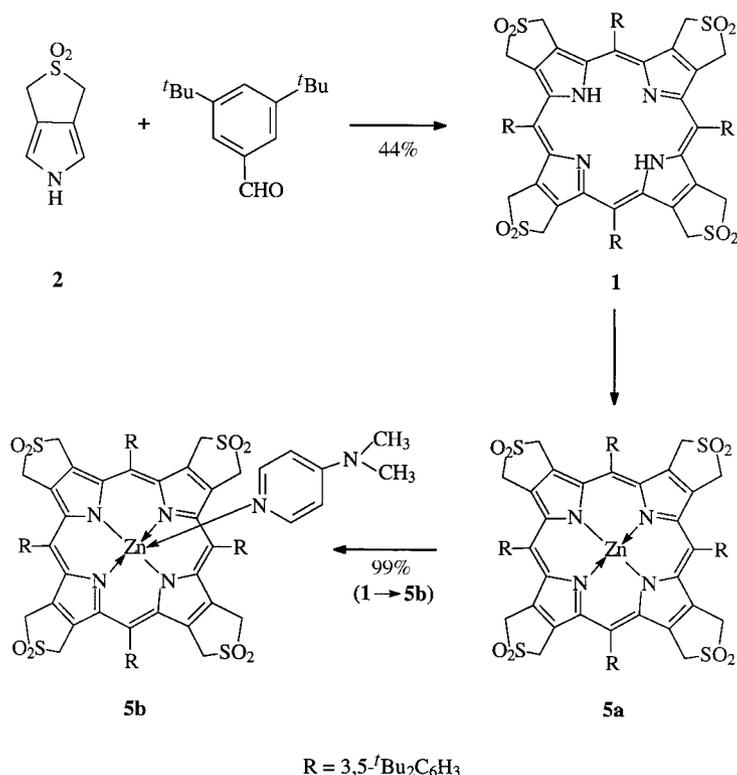
Arbeiten aus den Gruppen von *Montforts* [14], *Cavaleiro* [15] und *Takayama* [16] haben in den letzten Jahren gezeigt, dass sich annellierte Sulfolenopyrrole (Sulfolan = Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) sehr gut als thermolabile Dien-Vorläufer für den Aufbau bi- und oligocyclischer Pyrrole durch *Diels-Alder*-Reaktionen eignen. Derartig refunktionalisierte Pyrrole können zum effizienten Aufbau von symmetrisch funktionalisierten Porphyrinen durch tetramerisierende Kondensation dienen [15]. Eine Synthese von einem (mono-)Sulfoleno-porphyrin und seine kovalente Verknüpfung mit einigen Dienophilen haben vor kurzem *Gunter* und Mitarbeiter veröffentlicht [13]. Wir berichten hier über eine einfache Synthese zu einem symmetrischen Tetrasulfoleno-porphyrin als reaktivem und mehrfach refunktionalisierbaren Porphyrin-Modul, sowie über erste Experimente von dessen kovalenter und regioselektiver Verknüpfung durch [4 + 2]-Cycloadditionen mit einem und mit zwei [5,6]Fullerenen- C_{60} - I_h .

Resultate und Diskussion. – Das Sulfolenopyrrol **2** (3,5-Dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-2,2-dioxid) ist durch Arbeiten von *Ando et al.* [16] wie auch von *Gunter et al.* [13] zugänglich. Auf dem neulich im Laboratorium von *Montforts* [14] entwickelten guten Zugang zu Sulfolenopyrrol- α -carbonsäure-estern basierend, arbeiteten wir einen alternativen Herstellungsweg für **2** aus (*Schema 1*): durch katalytische Hydrierung konnte der Benzylester **3** [13][14] nahezu quantitativ in die Thienopyrrolcarbonsäure **4** übergeführt werden, deren Decarboxylierung in siedender CF_3COOH in etwa 60% Ausbeute das Thienopyrrol-dioxid **2** lieferte.



Unser porphinoïdes Syntheseeziel war das symmetrische 5,10,15,20-Tetrakis[3,5-di-(*tert*-butyl)phenyl]tetrasulfolenoporphyrin **1**. Von diesem wurde erwartet, dass es dank seiner vier Di(*tert*-butyl)phenyl-Substituenten nicht die anderswo ins Spiel geführte [15] schlechte Löslichkeit von einfacheren Oligosulfolenopyrrolen aufweisen würde. Arbeiten von *Crossley* und Mitarbeitern [10] haben erfolgreich die Löslichkeit von Porphyrin-Oligomeren durch Verwendung von 3,5-Di(*tert*-butyl)phenyl-Gruppen als *meso*-Substituenten erhöht. Die tetramerisierende Kondensation von 3,5-Di(*tert*-butyl)benzaldehyd und des Sulfolenopyrrols **2** unter Reaktionsbedingungen ähnlich jenen, die von *Lindsey* entwickelt worden waren [17], lieferte nach Oxidation mit Chloranil das Porphyrin **1** in ca. 44% Ausbeute (*Schema 2*). Das gut in CH_2Cl_2 lösliche, symmetrische, fluoreszierende Porphyrin **1** zeigt UV/VIS-spektroskopische Eigenschaften ähnlich jenen von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin, aber mit einer geringen bathochromen Verschiebung der Banden.

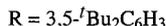
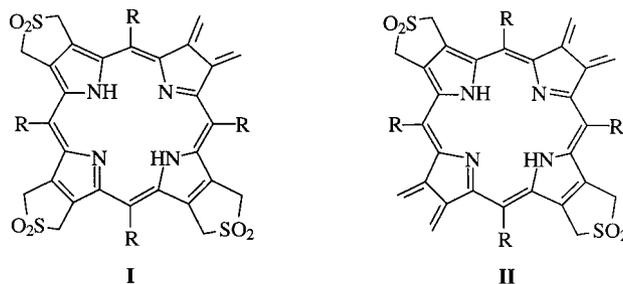
Schema 2



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** in CDCl_3 beobachtet man für seine 102 Protonen fünf Signale (mit relativer Intensität von 4 : 8 : 16 : 72 : 2) der jeweils effektiv symmetrie-äquivalenten H-Atome der *p*- und *o*-Positionen der vier *meso*-ständigen 3,5-disubstituierten Phenyl-Gruppen, der acht β -ständigen Methylen-Gruppen, der acht *t*-Bu-Gruppen und der zwei Pyrrol-N-Atome. Das Signal der letzteren Protonen erscheint mit der typischen Hochfeldverschiebung bei $-3,09$ ppm. Im FAB-Massenspektrum wird ein intensives Signal für das Pseudomolekülion $[\text{M} + \text{H}]^+$ bei m/z 1423,9 (90%) beobachtet, daneben aber ein Basispeak bei m/z 1166,95 entsprechend der Abspaltung von vier SO_2 -Einheiten aus dem Molekülion. Signale geringerer Intensität bei m/z 1359,8, 1305,9 und 1231,8 weisen daneben auf den aufeinanderfolgenden Verlust von ein, zwei und drei SO_2 -Fragmenten unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Messung hin.

In aprotischer Lösung zersetzt sich **1** bei etwa 140° zu noch unbekanntem Produkten aber unter Ausbildung von wenig stabilen Verbindungen mit Absorptionsmaxima im UV/VIS zunächst bei *ca.* 681 nm (Chlorin-Typ [18]) und dann bei *ca.* 769 nm (Bakteriochlorin-Typ [18]). Alle vorliegenden Daten aus exploratorischen Experimenten deuten auf eine hohe Tendenz des Sulfenoporphyrins **1** hin, seine Sulfon-Funktionen durch thermisch induzierte Cycloreversion als SO_2 unter Ausbildung des Strukturtyps von β,β' -Dimethylenporphyrinen (vgl. **I** und **II**) abzuspalten.

Für die weiter unten beschriebenen Thermolyse-Experimente unter kovalentem Einbau von [5,6]Fulleren- C_{60} - I_h wurde zunächst das (*N,N*-Dimethylpyridin-4-amin)-(porphyrinato)zink **5b** eingesetzt. Aus Vergleichsgründen wurde auch der Zink-Komplex **5a** hergestellt, der sich aus dem Porphyrin durch Behandlung mit Zink-acetat



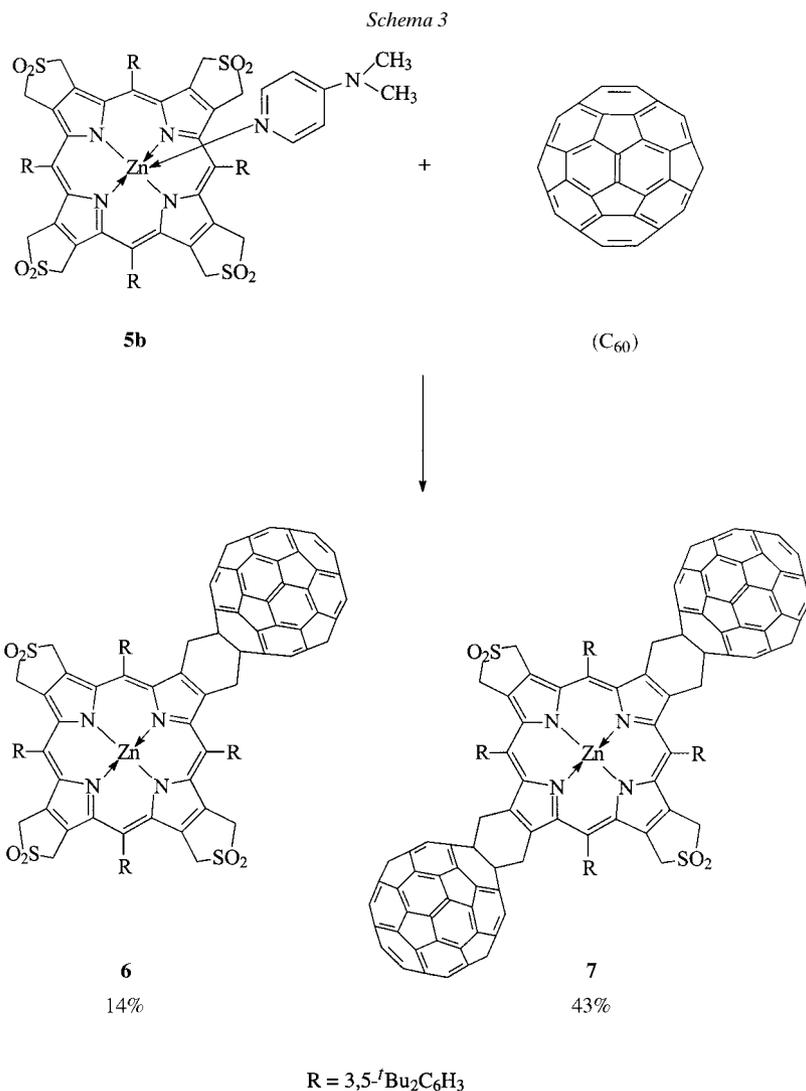
in praktisch quantitativer Ausbeute herstellen liess. Der Zink-Komplex **5b** liess sich ebenfalls in sehr guter Ausbeute durch analoge Behandlung des Porphyrins **1** mit Zinkacetat und Komplexierung mit *N,N*-Dimethylpyridin-4-amin erzeugen. Für beide Zink-Komplexe konnte der Zink-Einbau UV/VIS- und massenspektroskopisch belegt werden. Das Vorliegen des Komplexes **5b** in CHCl_3 liess sich durch ein entsprechendes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen, in welchem die Aromatenprotonen des Pyridin-Liganden charakteristische Hochfeldverschiebungen erfahren.

Die Thermolyse des Zink-Komplexes **5b** in 1,2-Dichlorobenzol wurde bei 140° in Gegenwart eines Überschusses an [5,6]Fulleren- $\text{C}_{60}\text{-}I_h$ in orientierenden Experimenten untersucht (Schema 3). Danach zersetzte sich **5b** unter diesen Bedingungen schon nach etwa 1 h vollständig und lieferte (nach chromatographischer Reinigung) zwei dominante, relativ unpolare, rotbraune Porphyrin-Fractionen. Aus den beiden Fractionen konnten nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan-Fraktion die neuen Verbindungen **6** und **7** in 14 bzw. 43% Ausbeute rein isoliert werden, für welche aufgrund der unten dargelegten Daten die Strukturen des (Fullereno-porphyrinato)-zink **6** und des diagonalen (Difullereno-porphyrinato)zink **7** vorgeschlagen werden.

Für Verbindung **6** ergaben UV/VIS- und MS-Untersuchungen gute Hinweise auf das Vorliegen eines Porphyrinatozink-Fulleren-Konjugates: Neben seinen beiden Banden bei 427 (*Soret*-Bande) und 553 nm (typisch für tetra-*meso*-Aryl-substituierte Porphyrinatozink-Komplexe) trat eine schwache Bande bei 706 nm auf, neben deutlichen, breiten Banden bei 256 und 323 nm, die alle charakteristisch für ein (6,6)-Cycloaddukt von [5,6]Fulleren- $\text{C}_{60}\text{-}I_h$ sind [19]. Das FAB-MS von **6** zeigte das erwartete Pseudomolekülion bei m/z 2141 ($[M + H]^+$), mit Isotopenpeaks bei m/z 2141–2148 (^{13}C , Zn-Isotope). Eine Gruppe schwächerer Signale bei m/z 1949–1953 und der Basispeak bei m/z 1229 wiesen wiederum auf die charakteristisch leichte Abspaltbarkeit (zunächst) der in **6** verbleibenden drei Sulfon-Gruppen und (schliesslich) des Fulleren-Addenden hin.

Die Substitution einer Sulfon-Gruppe durch das Fulleren wirkte sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** primär wegen der dabei auftretenden Reduktion der Molekülsymmetrie durch das Auftreten von neun Signalen aus (vgl. Fig. 1): anstelle eines *s* bei 4,17 ppm im Spektrum des Zn-Komplexes **5a** treten für die acht CH_2 -Gruppen von **6** nun 4 breite *s* auf, wobei eines davon (durch die Fulleren-Entschirmung) nach 4,66 ppm tieffeldverschoben ist. Ähnlich erfahren (im Vergleich mit dem Spektrum von **5a**) ein *t*-Bu-*s* und ein von vier Aromatenprotonen herrührendes *d* (geringere) Tieffeldverschiebungen. Das NMR-Spektrum ist mit einer effektiv C_{2v} -symmetrischen Struktur des Fulleren-Porphyrin-Konjugates **6** kompatibel.

Das UV/VIS-Spektrum von **7** zeigte im Vergleich mit jenem von **6** mit leicht bathochrom verschobenen Banden (*Soret*-Bande bei 434) ein Porphyrinatozink an und war durch stärkere Banden bei 257, 324 und 706 nm mit dem Vorliegen von zwei ([5,6]Fulleren- $\text{C}_{60}\text{-}I_h$)-(6,6)-Addenden kompatibel. Im FAB-MS von **7** traten schwache Signale für das Pseudomolekülion bei m/z 2798 ($[M + H]^+$) auf, mit Isotopensignalen bei m/z 2798–2803 (^{13}C , Zn-Isotope), und bei m/z 2670 ($[M + H - 128]^+$) Signale des durch zweimalige Abspaltung von SO_2 hervorgegangenen (Difullerenoporphyrin)-Fragments. Ähnlich wie im Spektrum von **6** wies eine Gruppe



schwächerer Signale bei m/z 1949–1953 und der Basispeak bei m/z 1229 wiederum auf die relativ leichte Abspaltbarkeit der in **7** verbleibenden zwei Fulleren-Addenden hin.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **7** (vgl. Fig. 2) zeigte nur fünf Signale, die auf einen Satz symmetrie-äquivalenter *t*-Bu-Protonen und je zwei Sätze symmetrie-äquivalenter CH₂- und Aromaten-Protonen zurückzuführen sind. Die damit angezeigte effektive Molekülsymmetrie C_{2h} ist mit einer 'diagonalen' Disubstitution zweier Sulfon-Funktionen durch je ein [5,6]Fulleren-C₆₀-I_h kompatibel (wie in **7**), nicht aber mit einer 'lateralen' Disubstitution an zwei benachbarten Pyrrol-Ringen.

Das Tetrasulfolenoporphyrin **1** erhält durch seine Bereitschaft, SO₂ bei mässigen Temperaturen (thermisch induziert) abzuspalten, die Eigenschaft eines symmetrischen, porphinoïden Reaktivbausteins. Durch seine verkappten peripheren Dien-Einheiten eignet sich **1** für den Aufbau kovalent verknüpfter Porphyrin-Konjugate durch [4 + 2]-

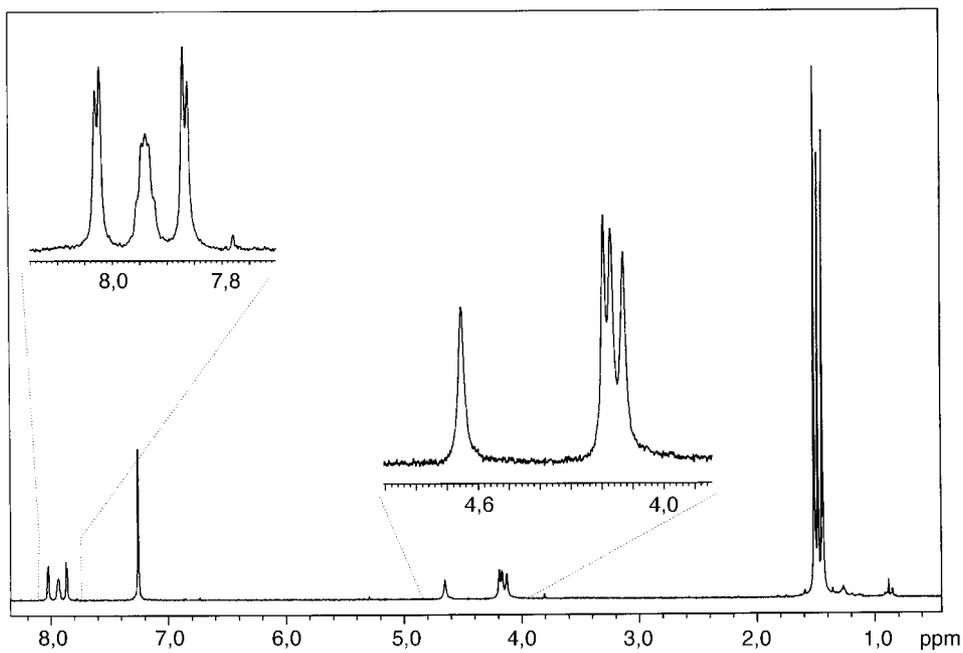


Fig. 1. 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des (Fullereno-porphyrinato)zink-Komplexes 6

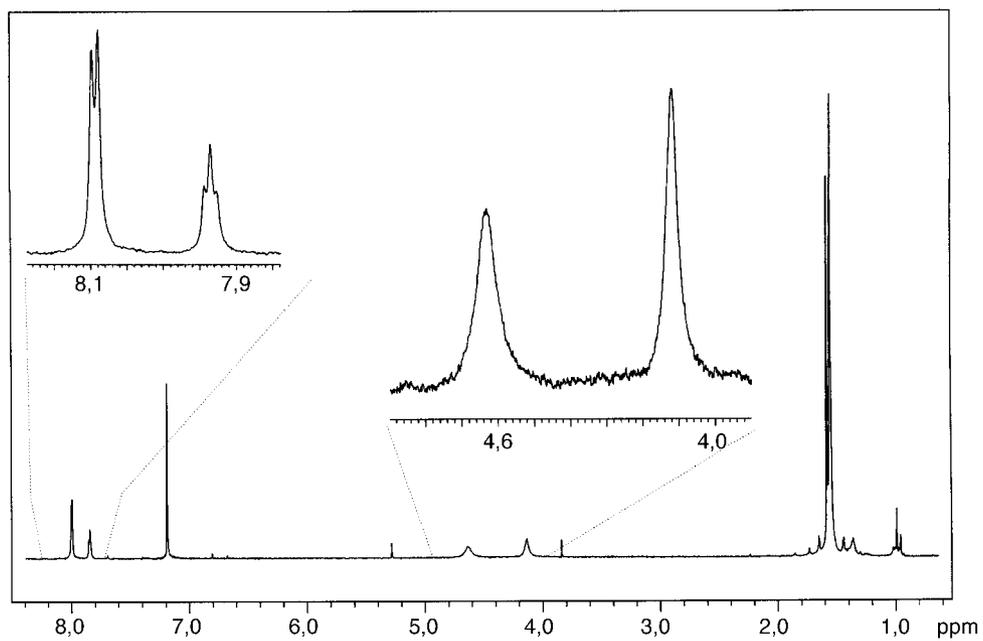


Fig. 2. 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des (Difullereno-porphyrinato)zink-Komplexes 7

Cycloadditionen. Die beobachtete Bildung des ‘diagonalen’ (Difullereno-porphyrinato)zink-Komplexes **7** weist auf eine interessante Regioselektivität bei der Bildung von Bis-addukten hin. Für die Weiterverarbeitung von **7** in (symmetrische und asymmetrische) Tris- und Tetrakis-Addukte versprechen die noch vorhandenen zwei diagonal liegenden Sulfolen-Einheiten ein beträchtliches Potential. Das (Fullereno-porphyrinato)zink **6** und das (Difullereno-porphyrinato)zink **7** stellen derart als neuartige Porphyrin-Module den gezielten Zugang zu kovalent verknüpften, komplexeren und höhermolekularen Porphyrin-Fulleren-Konjugaten in Aussicht. Durch ihre Eigenschaft als reaktive Fullerenoporphyrine eröffnen **6** und **7** damit den Anwendungsmöglichkeiten von Fullerenoporphyrinen [8][20] und ähnlicher porphinoider Fulleren-Konjugate [21] eine neue Gestaltungsdimension.

Wir möchten Dr. W. Mühlecker für die Herstellung der FAB-Massenspektren danken, Dr. R. Schwenninger und Dr. J. Maynollo für exploratorische Experimente, Prof. Dr. F.-P. Montforts und Dr. W. Schmidt, Universität Bremen, für hilfreiche Diskussionen, und dem Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung (FWF) für ein Lise-Meitner-Stipendium (an Dr. C. Sheehan).

Experimenteller Teil

Allgemeines. NaHCO₃, Na₂SO₄, MgSO₄ und Zn(OAc)₂ · 2H₂O, *Fluka purum p.a.*; Chloranil, *Fluka pract.* >97%; Triethyl-orthoacetat, *Fluka purum ca.* 97%; 4-(Dimethylamino)pyridin (= *N,N*-Dimethylpyridin-4-amin; DMAP), *Fluka purum*; 10% Pd/C, *Fluka puriss.*; [5,6]Fulleren-C₆₀-I_n, *Hoechst Lab-Grade*, gereinigt nach [22]; BF₃ · Et₂O-Lsg., *Fluka pract. ca.* 48% BF₃; CC: Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm) von *Merck*; THF, MeOH, CS₂, CH₂Cl₂, CHCl₃, Et₃N, CF₃COOH, Aceton, AcOEt, Toluol und 1,2-Dichlorbenzol, *Fluka puriss. p.a.*; Petrolether und CH₂Cl₂, *Fluka purum p.a.* UV/VIS: *Hitachi U 3000*; λ_{max}(log ε). ¹H-NMR: *Varian Gemini 200* oder *Varian Unity 500*; chemische Verschiebungen δ in ppm unter Verwendung des ¹H-Signals des deuterierten Lösungsmittels als Referenz, δ(CHCl₃) 7,24 und δ((D₆)Aceton) 2,04 ppm. FAB-MS: *Finnigan MAT-95*; positive Ionen; Matrix: 3-Nitrobenzyl-alkohol (NOBA); *m/z* (rel. Intensität).

3,5-Dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrolcarbonsäure-2,2-dioxid (**4**). Eine Suspension von 82 mg 10% Pd/C und 1,16 g (3,98 mmol) 3,5-Dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrolcarbonsäure-benzylester (**3**) [14] in THF wurde mit 120 µl Et₃N versetzt, im Wasserstrahlpumpenvakuum evakuiert und dann bei RT. und bei Normaldruck 45 min mit H₂ behandelt. Das resultierende Gemisch wurde durch *Celite* filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen, mit 200 µl CF₃COOH angesäuert und mit 30 ml Toluol versetzt. Beim Einengen der resultierenden Lsg. im Wasserstrahlpumpenvakuum (bei ca. 40° Badtemp.) kristallisierte **4** aus. Filtration und Trocknen ergaben 790 mg (99%) **4**. Schmp. 201–203°. ¹H-NMR (200 MHz, ((D₆)Aceton): 4,16 (s, 2 H); 4,27 (s, 2 H); 7,09 (s, 1 H); 11,2 (br., ca. 1 H). FAB-MS: 203,2 (21), 202,2 (100, [M + 1]⁺).

3,5-Dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-2,2-dioxid (**2**). In 40 ml CF₃COOH wurden bei RT. 100 mg (0,497 mmol) **4** gelöst und die Lsg. unter N₂ 20 min unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde dann auf ca. 200 g Eis gegossen und (kalt) unter heftigem Rühren mit festem NaHCO₃ neutralisiert. Die wässr. Suspension wurde mit AcOEt (6 × 80 ml) extrahiert, die gesammelte org. Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft und der Rückstand in wenig Aceton gelöst und mittels CC gereinigt (Kieselgel 60 (20 g), 2 × 12 cm, CH₂Cl₂/AcOEt 4:1). Beim Einengen der Lsg. kristallisierten 43,8 mg (56%) weisses **2** aus, welches anhand seiner spektroskopischen Daten [16] identifiziert wurde.

5,10,15,20-Tetrakis[3,5-di(*tert*-butyl)phenyl]-2¹,2³,7¹,7³,12¹,12³,17¹,17³-octahydrotetraphieno[3,4-*b*:3',4'-*g*:3'',4''-1:3''',4'''-*q*]porphin-2,2,8,8,14,14,20,20-octaoxid (**1**). In 70 ml trockenem CH₂Cl₂ wurden 20,2 mg (0,129 mmol) **2** und 28,8 mg (0,132 mmol) 3,5-Di(*tert*-butyl)benzaldehyd [23] unter Ar gelöst und mit 24 µl Triethyl-orthoacetat (0,132 mmol) und 32 µl BF₃ · Et₂O-Lsg. (0,08 mmol) versetzt. Die Mischung wurde unter Ar bei RT. 18 h magnetisch gerührt. Dann wurde Chloranil (80,5 mg, 0,327 mmol) zugegeben und unter Rückfluss 1 1/2 h erhitzt, wobei etwa 50 ml CH₂Cl₂ abdestillierten. Die abgekühlte Mischung wurde dann mit 5% wässr. Na₂SO₄-Lsg. (2 × 50 ml) und mit 100 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und die org. Phase getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. FC (Kieselgel-Säule (Typ 9385), CH₂Cl₂/Petrolether 2:1, dann 4:1) ergab eine intensiv rote, fluoreszierende Fraktion (mit CH₂Cl₂/Petrolether 4:1), die eingedampft wurde. Der dunkelrote pulverige Rückstand (23,0 mg) wurde durch Kristallisation aus CH₂Cl₂/MeOH gereinigt: 20,0 mg

(44%) feinkristallines **1**. UV/VIS (CHCl₃): 653 (3,57), 596 (3,70), 553 (3,65), 519 (4,30), 485 (3,64), 422 (5,59). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): –3,09 (br. s, 2 H); 1,52 (s, 72 H); 4,15 (s, 16 H); 7,83 (*d*, *J* = 1,8, 8 H); 7,97 (*t*, *J* = 1,8, 4 H). FAB-MS (NOBA): 1426,9 (19), 1425,9 (47), 1424,9 (65), 1423,9 (88, [*M* + 1]⁺); 1422,9 (50), 1360,9 (20), 1359,9 (24, [*M* + 1 – 64]⁺); 1306,9 (22), 1305,9 (26, [*M* + 1 – 128]⁺); 1232,9 (15), 1231,9 (17, [*M* + 1 – 192]⁺), 1230,9 (20), 1219,6 (16); 1169,9 (30), 1168,9 (60), 1167,9 (95, [*M* + 1 – 156]⁺), 1166,9 (100, [*M* – 156]⁺), 1165,9 (70); etc.

{5,10,15,20-Tetrakis[3,5-di(tert-butyl)phenyl]-2²,2³,7¹,7³,12¹,12³,17¹,17³-octahydro-tetrathieno[3,4-b:3',4'-g:3'',4''-l:3''',4'''-q]porphyrinato(2-)-zN²¹,zN²²,zN²³,zN²⁴zink (**5a**). Eine Suspension von 3,4 mg Zn(OAc)₂ · 2H₂O (15,5 μmol) und 6,7 mg (4,75 μmol) **1** in 5 ml CHCl₃/MeOH 9:1 wurden unter Ar 5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde dann eingedampft und der Rückstand in ca. 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und über eine kurze Kieselgel-Säule gereinigt (CH₂Cl₂/AcOEt 10:1). Das Filtrat wurde eingedampft und in wenig CH₂Cl₂ gelöst. Nach Zugabe von wenig MeOH fiel **5a** in Form dunkelroter Kristalle an, die i. HV. getrocknet wurden: 7,0 mg (99%) **5a**. UV/VIS (CHCl₃): 592 (3,49), 551 (4,40), 516 (3,54), 426 (5,79). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,50 (s, 72 H); 4,17 (s, 16 H); 7,82 (*d*, *J* = 2, 8 H); 7,95 (*t*, *J* = 2, 4 H). FAB-MS (NOBA): 1490,8 (24), 1489,9 (26), 1488,9 (36), 1487,9 (41), 1486,8 (35), 1485,8 (30), 1484,8 (25, [*M* + 1]⁺); 1425,9 (8), 1424,9 (9), 1423,9 (12), 1422,9 (9), 1421,9 (10), 1420,9 (6, [*M* + 1 – 64]⁺); 1293 (12, [*M* + 1 – 192]⁺); 1234 (40), 1233 (64), 1232 (75), 1231 (100), 1230 (97), 1229 (98, [*M* + 1 – 256]⁺), etc.

(*N,N*-Dimethylpyridin-4-amin-zN¹){5,10,15,20-Tetrakis[3,5-di(tert-butyl)phenyl]-2²,2³,7¹,7³,12¹,12³,17¹,17³-octahydro-tetrathieno[3,4-b:3',4'-g:3'',4''-l:3''',4'''-q]porphyrinato(2-)-zN²¹,zN²²,zN²³,zN²⁴zink (**5b**). Eine Suspension von 14,8 mg Zn(OAc)₂ · 2H₂O (0,0674 mmol) und 10,3 mg (7,23 μmol) **1** in 10 ml CHCl₃/MeOH 9:1 wurde unter Ar 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde dann eingedampft, in etwa 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und mit 0,1M Phosphat-Puffer pH 7 (3 × 5 ml) gewaschen. Die org. Phase wurde durch getrocknete Watte filtriert und eingedampft, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ vollständig gelöst und mit 0,89 mg (7,26 μmol) *N,N*-Dimethylpyridin-4-amin (DMAP) versetzt. Durch Dampfdiffusion von Pentan-Fraktion gelangte das in CH₂Cl₂ gelöste **5b** im Kühlschrank zur Kristallisation: Man erhielt ein dunkelrotes feinkristallines Pulver, welches i. HV. getrocknet wurde: 11,5 mg (99%) **5b**. UV/VIS (CHCl₃): 604 (3,71), 566 (4,23), 434 (5,69). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,49 (s, 72 H); 2,3 (br., ca. 2 H), überlagert von 2,39 (s, ca. 6 H); 4,15 (s, 16 H); (4,95, ca. 2 H); 7,60 (*d*, *J* = 2, 8 H); 7,92 (*t*, *J* = 2, 4 H). FAB-MS (NOBA): 1490,6 (10), 1489,7 (18), 1488,5 (20), 1487,5 (24), 1486,5 (27), 1485,5 (25), 1484,5 (21, [*M* + 1 – DMAP]⁺); 1425,5 (4), 1424,5 (5), 1423,5 (5), 1422,5 (5), 1421,5 (6), 1420,5 (4, [*M* + 1 – DMAP – 64]⁺), 1293 (12, [*M* + 1 – DMAP – 192]⁺), 1233,7 (40), 1232,7 (64), 1231,7 (70), 1230,7 (98), 1229,7 (100), 1228,8 (92, [*M* + 1 – DMAP – 256]⁺), etc.

{5,10,15,20-Tetrakis[3,5-di(tert-butyl)phenyl]-2²,2³,2⁴,7¹,7³,12¹,12³,17¹,17³-decahydro[5,6]fullereno-C₆₀-I_h-[1',9':2²,2³]benzo[b]trithieno[3,4-g:3',4'-l:3''',4'''-q]porphyrinato(2-)-zN²¹,zN²²,zN²³,zN²⁴zink (**6**) und {5,10,15,20-Tetrakis[3,5-di(tert-butyl)phenyl]-2²,2³,2⁴,7¹,7³,12¹,12³,17¹,17³-decahydrodi[5,6]fullereno-C₆₀-I_h-[1',9':2²,2³; 1'',9'':12²,12³]dibenzo[b,l]dithieno[3,4-g:3',4'-q]porphyrinato(2-)-zN²¹,zN²²,zN²³,zN²⁴zink (**7**). In 20 ml säurefreiem 1,2-Dichlorobenzol wurden 10,4 mg (6,46 μmol) **5b** und 185,7 mg (258 μmol) [5,6]Fullereno-C₆₀-I_h gelöst und mit 280 μl 68,8 mm DMAP-Lsg. (19,3 μmol) in 1,2-Dichlorobenzol versetzt. Die Mischung wurde unter Ar 70 min auf 140 ° erhitzt und, nach Entfernung des Lsgm. i. HV. in wenig CS₂ gelöst, über eine Kieselgel-Säule gereinigt (CS₂ (→ überschüssiges Fulleren-C₆₀), dann CH₂Cl₂/CS₂ 2:3 (→ mehrere schwach gefärbte Fraktionen), CH₂Cl₂/CS₂ 1:1 (→ einheitliche rotbraune Fraktion von **7**) und CH₂Cl₂/CS₂ 4:1 (ähnlich gefärbte Fraktion von **6**)). Die nach Eindampfen verbleibenden Rückstände wurden jeweils in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und durch Dampfdiffusion mit Pentan-Fraktion im Kühlschrank während 7 Tagen zur Kristallisation stehen gelassen. Nach Abpipettieren der Mutterlaugen wurden die angefallenen Kristalle mit wenig Pentan-Fraktion gewaschen und i. HV. getrocknet: 2,0 mg (14%) **6** und 7,8 mg (43%) kristallines **7**.

Daten von (Fullereno-porphyrinato)zink (**6**): UV/VIS (CHCl₃): 706 (2,68), 589 (sh, 3,50), 554 (4,42), 516 (3,59), 485 (3,55), 428 (5,69), 323 (4,65), 256 (5,05). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,44 (s, 36 H); 1,51 (s, 36 H); 4,13 (s, 4 H); 4,17 (s, 4 H); 4,19 (s, 4 H); 4,66 (s, 4 H); 7,86 (*d*, *J* = 2, 4 H); 7,94 (*t*, *J* = 2, 4 H); 8,03 (*d*, *J* = 2, 4 H). FAB-MS (NOBA): 2147,4 (5), 2146,4 (5), 2145,4 (9), 2144,4 (7), 2143,4 (11), 2142,4 (10), 2141,4 (8, [*M* + 1]⁺), 1954,7 (5), 1953,7 (5), 1952,7 (4), 1951,7 (4), 1950,7 (4), 1949,7 (5, [*M* + 1 – 192]⁺), 1233,7 (42), 1232,6 (76), 1231,7 (100), 1230,7 (98), 1229,7 (95), 1228,7 (100, [*M* + 1 – 912]⁺); etc.

Daten von (Difullereno-porphyrinato)zink **7**: UV/VIS (CHCl₃): 705 (2,93), 590 (sh, 3,78), 558 (4,45), 522 (3,87), 434 (5,68), 324 (4,89), 257 (5,35). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 1,46 (s, 72 H); 4,12 (s, 8 H); 4,63 (s, 8 H); 7,94 (*t*, *J* = 2, 4 H); 8,09 (*d*, *J* = 2, 8 H). FAB-MS (NOBA): 2803,4 (3), 2802,1 (5), 2801,3 (3), 2800,1 (4), 2799,1 (4), 2798,3 (3, [*M* + 1]⁺), 2673 (4), 2672 (5), 2671 (4), 2670 (4), 2669 (4, [*M* + 1 – 128]⁺), 1951 (6), 1950,6 (10), 1949 (5, [*M* + 1 – 848]⁺), 1233,7 (42), 1232,6 (76), 1231,7 (100), 1231 (100), 1230 (90), 1228,9 (85, [*M* + 1 – 1568]⁺).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. R. Battersby, *Science* **1994**, 264, 1551.
- [2] 'Porphyrins and Metalloporphyrins', Ed. K. M. Smith, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- [3] 'The Porphyrins', Ed. D. Dolphin, Academic Press, New York, 1978.
- [4] B. Kräutler, *Chimia* **1987**, 41, 277.
- [5] R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1989**, 28, 848.
- [6] 'Chlorophylls', Ed. H. Scheer, CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [7] M. R. Wasielewsky, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435; D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 198.
- [8] D. Kuciauskas, P. A. Lidell, S. Lin, T. E. Johnson, S. J. Weghorn, J. S. Lindsey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8604.
- [9] J. L. Sessler, B. Wang, S. L. Springs, C. T. Brown, in 'Comprehensive Supramolecular Chemistry', Eds. J. A. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, Pergamon, New York, 1996, Vol. 4, pp. 311–336.
- [10] M. J. Crossley, P. L. Burn, *Chem. Commun.* **1991**, 1569.
- [11] J.-M. Lehn, 'Supramolecular Chemistry', VCH, Weinheim, 1995.
- [12] C.-T. Chen, in 'Comprehensive Supramolecular Chemistry', Eds. J. A. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, Pergamon, New York, 1996, Vol. 5, pp. 91–140.
- [13] M. J. Gunter, H. Tang, R. N. Warrener, *Chem. Commun.* **1999**, 803.
- [14] Y. Abel, E. Haake, G. Haake, W. Schmidt, D. Struve, A. Walter, F.-P. Montforts, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1978.
- [15] M. G. H. Vicente, A. C. Tomé, A. Walter, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3639.
- [16] K. Ando, M. Kankake, T. Suzuki, H. Takayama, *Tetrahedron* **1995**, 51, 129.
- [17] J. S. Lindsey, I. C. Schreimann, H. C. Hau, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 52, 827.
- [18] H. W. Whitlock, Jr., R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7485.
- [19] Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yeretizian, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 344; B. Kräutler, M. Puchberger, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1626.
- [20] J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1835; P. A. Lidell, J. P. Sumida, A. N. MacPherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1994**, 60, 537; H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1995**, 265; T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7971; M. G. Ranasinghe, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, A. Salek, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4797; P. A. Lidell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1400; E. Dietel, A. Hirsch, J. Zhou, A. Rieker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1357; J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2037; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1934; J.-F. Nierengarten, L. Oswald, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.* **1998**, 1545.
- [21] T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **1995**, 103; K. Dürr, S. Fiedler, T. Linssen, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1375.
- [22] L. Isaacs, A. Wersig, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 1231.
- [23] M. S. Newman, L. F. Lee, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4468.

Eingegangen am 15. November 1999