

Arbeitsvorschriften und Meßwerte · Procedures and Data

meso-Substituierte Porphyrine. 6 [1]

Eine effiziente Synthese des 5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorphenyl)-porphyrins

Heinrich Volz und Sylvia Schneckenburger

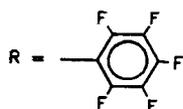
Karlsruhe, Institut für Organische Chemie der Universität

Eingegangen am 7. Oktober 1992

meso-Substituted Porphyrins. 6.

An Efficient Synthesis of 5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorophenyl)-porphyrin

Porphyrine finden bei der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff als Sensibilisatoren und in Form ihrer Eisen(III)- und Mangan(III)-Komplexe als Modelle von Cytochrom P-450 in biomimetischen Alken-Epoxidierungen und Alkan-Hydroxylierungen häufig Anwendung. In diesen Reaktionen wird jedoch auch der Sensibilisator bzw. Katalysator durch die jeweils aktive Spezies in mehr oder weniger starkem Ausmaß oxidativ zerstört. Die oxidative Zerstörung der Porphyrine erfolgt bevorzugt durch Angriff an der meso-Position des Porphyrinringes. Es besteht daher ein großes Interesse an der Herstellung oxidationsstabiler Porphyrine bzw. Porphyrin-Komplexe. Halogensubstituierte Porphyrinderivate, wie zum Beispiel das 5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorphenyl)porphyrin [TPFPPH₂] **1**, sein Eisen(III)-Komplex [TPFPPFeCl] **2** und sein Mangan(III)-Komplex [TPFPPMnCl] **3** zeigen dagegen eine gewisse Resistenz gegenüber oxidativer Zerstörung. Die Ursache dieser Resistenz ist die Verminderung der Elektronendichte in den meso-Positionen des Porphyrinringes aufgrund des Elektronensoges der Pentafluorphenylsubstituenten. Eine ergiebige Synthese von **1** ist daher sehr wünschenswert.



	M
1	H ₂
2	FeCl
3	MnCl

Longo, Finarelli und Kim haben **1** erstmals in einer Ausbeute von 11 % (Rohausbeute) hergestellt [2]. Lindsey und Wagner [3] bzw. van der Made, Hoppenbrouwer, Nolte und Drenth [4] konnten die Ausbeute an **1** auf 25 bzw. 27 % steigern.

Im Rahmen unserer Studien zur Synthese von **1** hat sich gezeigt, daß die Ausbeute stark von der Konzentration des hierbei verwendeten Katalysators Bortrifluorid-Etherat abhängt. Die optimale Ausbeute an **1** wird bei einer Bortrifluorid-Etherat-Konzentration von etwa 5 mMol/l erhalten. Bei größeren oder kleineren Katalysatorkonzentrationen fällt die Ausbeute wieder ab.

Die nachstehend beschriebene Darstellungsmethode erlaubt die Darstellung von **1** in einer Ausbeute von 54 % im Gramm-Maßstab.

Beschreibung der Versuche

Allgemein: Al₂O₃ basisch, Aktivitätsstufe 1, Fluka; Al₂O₃ neutral, Aktivitätsstufe 1, Fluka; Pyrrol, Janssen; 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd, Fluka. – Dichlormethan wird 2 Std. über fein gepulvertem CaH₂ unter Durchleiten von Stickstoff unter Rückfluß gekocht und dann abdestilliert. Chloroform wird vor der Verwendung über Al₂O₃ (basisch, Aktivitätsstufe 1) filtriert. Bortrifluorid-Etherat wird für jeden Ansatz über eine Vigreux-Kolonne frisch destilliert. Pyrrol wird vor dem Einsetzen in die Synthese unter Stickstoffatmosphäre im Vakuum destilliert. Die Synthese wird unter Lichtausschluß und bis zur Oxidation mit DDQ unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorophenyl)-porphyrin (**1**)

Durch eine Lösung von 5,0 g (25,5 mMol) 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd und 1,7 g (25,3 mMol) Pyrrol in 1,5 l Dichlormethan wird unter Rühren 30 Min. Stickstoff durch-

geleitet. Sodann werden 0,9 ml (7,32 mMol) frisch destilliertes Bortrifluorid-Etherat zugesetzt und die Reaktionslösung 20 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 5,7 g (25,1 mmol) DDQ zugesetzt und das Ganze 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in 800 ml Chloroform/n-Hexan (7 : 3) aufgenommen und die Lösung über 500 g Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) chromatographiert (Elutionsmittel: Chloroform/n-Hexan (7 : 3)). Die Porphyrinfraktion wird im Vakuumrotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Das Rohporphyrin wird in 100 ml Dichlormethan aufgelöst und durch langsames Zutropfen von 350 ml Methanol umkristallisiert. Es werden blauviolette Kristalle erhalten, die bei 200 °C und 10 Pa getrocknet werden. Ausbeute 3,3 g – 54,2 %.

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 411 nm (5,49), 505 (4,32), 582 (3,83), 636 (2,95). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = –2,89 (s, 2H, N-H), 8,92 (s, 8H, Pyrrol-H). – IR (KBr): = 3320 cm^{-1} , 1647, 1498, 1435, 1400, 1346, 1245, 1146, 989, 922, 830, 806, 755, 724.

Literatur

- [1] meso-Substituierte Porphyrine. 5: H. Volz, M. Hassler, Z. Naturforsch. **436** (1987) 1043
- [2] F.R. Longo, M.G. Finarelli, J.B. Kim, J. Heterocycl. Chem. **6** (1969) 927
- [3] J.S. Lindsey, R.W. Wagner, J. Org. Chem. **54** (1989) 828
- [4] A.W. van der Made, E.J.H. Hoppenbrouwer, R.J. Nolte, W. Drenth, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **107** (1988) 15

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. H. Volz
Institut für Organische Chemie, Universität Karlsruhe
Richard-Willstätter-Allee
W-7500 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland