

Synthese von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl-substituierten Porphyrinen

Frank Ludley, Eberhard Breitmaier*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Germany

Received 3 February 1994; revised 17 May 1994

Synthesis of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienyl Substituted Porphyrins

(*E*)- and (*Z*)-2-(*p*-Formylstyryl)-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienes (**7a,b**) are prepared by Wittig alkenylation of 4-(1,3-dioxolan-2-yl)benzyltriphenylphosphonium bromide (**4**) and 3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene-2-carbaldehyde (**5**) in tetrahydrofuran to give (*E*)- and (*Z*)-2-[*p*-(1,3-dioxolan-2-yl)styryl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (**6a,b**) in 99% yield (*E/Z*-ratio 64:36) and the aldehydes **7a,b**, after subsequent deprotection. Reaction of the aldehyde **7a** with 3,3'-diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethane (**8**) affords porphyrine **1a** in 60% yield, reactions of aldehydes **7a,b** with pyrrole **9** give porphyrins **2a,b** in 39 and 11% yield, respectively.

Definiert substituierte Porphyrine fanden als Katalysatoren bei Epoxidierungsreaktionen¹, Energietransferprozessen² und in der photodynamischen Tumorthherapie³ Verwendung. Wasserlösliche oder polymerträgergebundene Porphyrin-Metallchelate wurden als Katalysatoren zur Reiserisierung von Tetracyclo[2.2.1.0^{2.6}.0^{3.5}]heptan-Derivaten zu Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienen eingesetzt⁴. Diese Verbindungen werden als Speichersysteme für Sonnenenergie erprobt⁴. Vor diesem Hintergrund stellten wir Porphyrine her, die Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-Einheiten als Substituenten in ihren Meso-Positionen tragen. Sie bieten den Vorteil, daß der Porphyrin-Metallchelate-Komplex direkt mit den photoaktiven Einheiten verknüpft ist.

Das Schema zeigt das Syntheseprinzip zur Darstellung der Porphyrine **1a** und **2a,b**¹¹ anhand der Umsetzung von (*E*)- bzw. (*Z*)-2-(*p*-Formylstyryl)-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**7a** bzw. **7b**) mit 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**8**) bzw. mit Pyrrol (**9**)¹¹.

Die Umsetzung von 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylbromid (**3**)^{5,11} mit Triphenylphosphan in Toluol unter Rückfluß ergibt in 72% Ausbeute das 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyltriphenylphosphoniumbromid (**4**). Reaktion von **4** mit 3-Phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbaldehyd (**5**)⁶ führt nach chromatographischer Trennung zu (*E*)-2-[*p*-(1,3-Dioxolan-2-yl)styryl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**6a**) und (*Z*)-2-[*p*-(1,3-Dioxolan-2-yl)styryl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**6b**) in 99% Gesamtausbeute mit einem *E/Z*-Verhältnis von 64:36. Die Abspaltung der 1,3-Dioxolan-Schutzgruppe erfolgt bei Raumtemperatur in Aceton mit 10 proz. Salzsäurelösung unter Bildung von (*E*)-2-(*p*-Formylstyryl)-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**7a**) und (*Z*)-2-(*p*-Formylstyryl)-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**7b**).

Die Darstellung des Porphyrins **1a** erfolgt nach dem Prinzip der McDonald-Synthese^{7,8}, durch Umsetzung von 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**8**)⁹ mit (*E*)-2-(*p*-Formylstyryl)-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**7a**) und Trichloressigsäure in Acetonitril. Umsetzung mit Pyrrol (**9**) unter Bortrifluorid-Etherat-Katalyse¹⁰ in Chloroform liefert die 5,10,15,20-Meso-tetrakis-Porphyrine **2a,b**.

Die Reaktion von Aldehyd **7b** mit **8** unter den genannten

Bedingungen lieferte nicht das erwartete Porphyrin mit (*Z*)-Konfiguration der Doppelbindungen, sondern ausschließlich Verbindung **1a** mit (*E*)-Konfiguration der Doppelbindung an C-8, als Folge einer photochemischen *Z/E*-Isomerisierung. Ähnliche Ergebnisse findet man bei der Darstellung 5,10,15,20-Meso-tetrakis-substituierter Porphyrine, ausgehend von (*Z*)-3-Aryl-2-formylstyrylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienen¹¹.

Schmelzpunkte sind unkorrigiert. UV-Spektren: Beckmann FU-600 UV-Spektrometer, ¹H NMR (400.133 MHz) und ¹³C NMR (100.66 MHz): Bruker AM-400-MHz-Spektrometer; Massenspektren: MS 30- und MS 50-Spektrometer der Firma A. E. I. Manchester, England; FAB-MS-Spektren: Concept 1H-Spektrometer der Firma Kratos, Manchester, England; Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol; Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn und Mikroanalytisches Labor Pascher, D-53424 Remagen-Bandorf.

Für Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Quintett, Multiplett stehen s, d, t, q, qi, m, bei Mehrfachaufspaltungen in der Reihenfolge abnehmender Kopplungskonstanten; Großbuchstaben für Kopplungen über eine Bindung (¹³C); Kleinbuchstaben für Kopplungen über mehrere Bindungen (¹H/¹³C).

Korrekte Elementaranalysen sind bei den Meso-tetrakis-substituierten Porphyrinen **2a,b** wegen unvollständiger Verbrennung nicht möglich. Auch nach mehrmaliger Untersuchung durch verschiedene Institute zeigte sich diese Beobachtung, die in Einklang steht mit früheren Erfahrungen mit Meso-tetrakis-substituierten Porphyrinen.

4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyltriphenylphosphoniumbromid (**4**):

Eine Lösung von 4-(1,3-Dioxolan-2-yl)benzylbromid (**3**)¹¹; 3.64 g, 14.97 mmol) und PPh₃ (5.25 g, 20.00 mmol) in Toluol (60 mL) wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Toluol und Et₂O gewaschen und getrocknet; Ausbeute: 5.43 g (72%); mp > 250°C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 4.98 (m, 2 H, H-9), 5.04 (m, 2 H, H-10), 6.04 (s, 1 H, H-8), 6.94 (ddd, 2 H, *J* = 5.6, 1.6, 0.9 Hz, H-2), 7.02 (d, 2 H, *J* = 5.6 Hz, H-3), 7.25 (m, 6 H, H_oPhP), 7.28 (m, 6 H, H_mPhP), 7.34 (m, 3 H, H_pPhP).

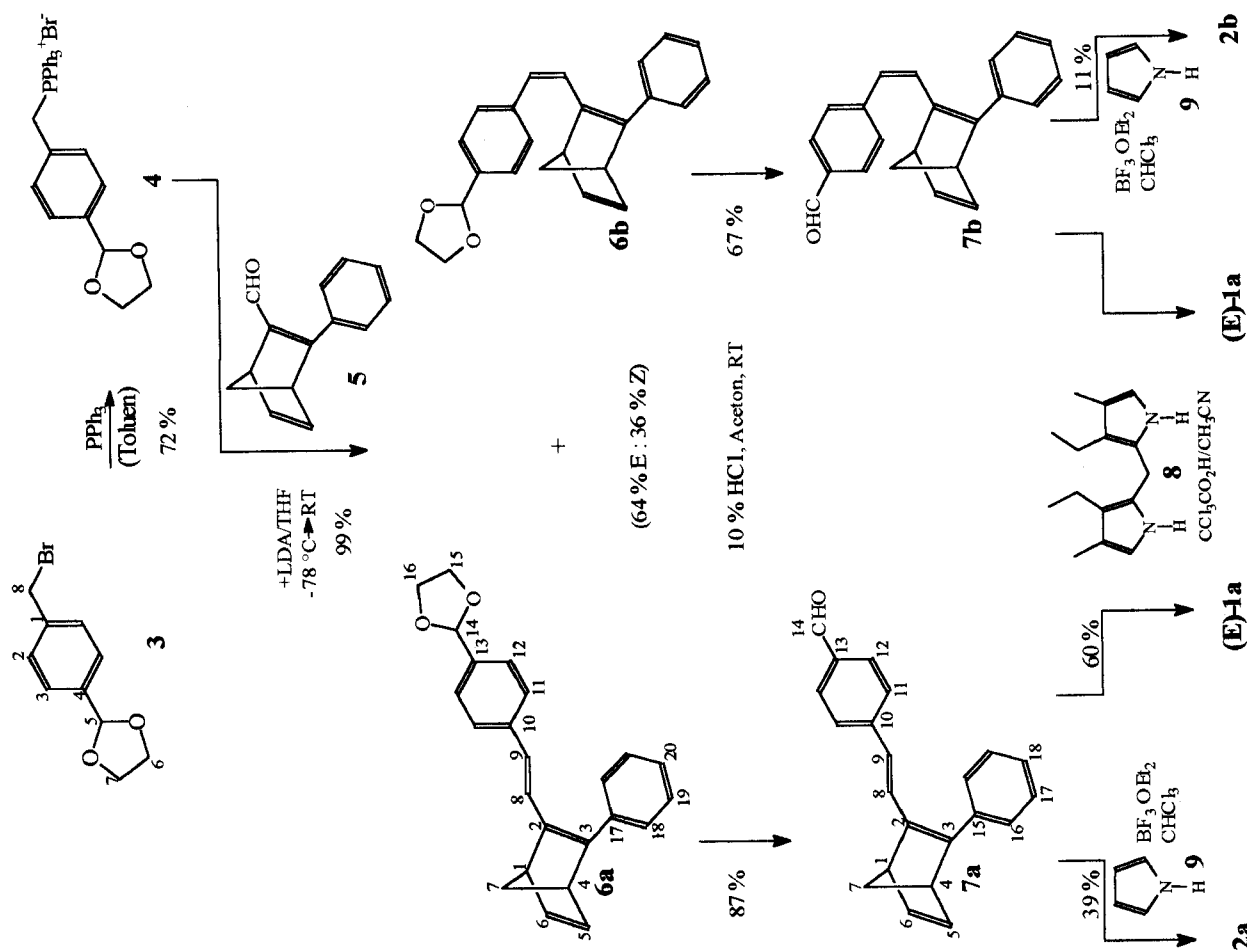
¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 28.0 (Td, *J* = 139.5, 46.5 Hz, C-7), 64.9 (T, *J* = 147.3 Hz, C-9,10), 102.3 (D, *J* = 170.5 Hz, C-8), 117.9 (Dt, *J* = 85.3, 8.0 Hz, C_oPhP), 127.3 (Ddd, *J* = 165.1, 7.8, 3.1 Hz, C-2), 129.0 (d, *J* = 8.5 Hz, C-1), 130.2 (Ddd, *J* = 165.1, 13.2, 6.2 Hz, C_oPhP), 130.9 (Ddt, *J* = 160.4, 5.4, 4.7 Hz, C-3), 134.1 (Ddd, *J* = 165.1, 17.1, 7.0 Hz, C_mPhP), 135.2 (Dtd, *J* = 165.1, 7.8, 3.1 Hz, C_pPhP), 138.3 (ddt, *J* = 8.5, 3.9, 3.8 Hz, C-4).

MS (FAB): C₂₈H₂₆O₂P ber.: 425.167 gef.: *m/z* (%) = 425.10 (65), 307.1 (38), 154.0 (100), 136.0 (91), 107.1 (40).

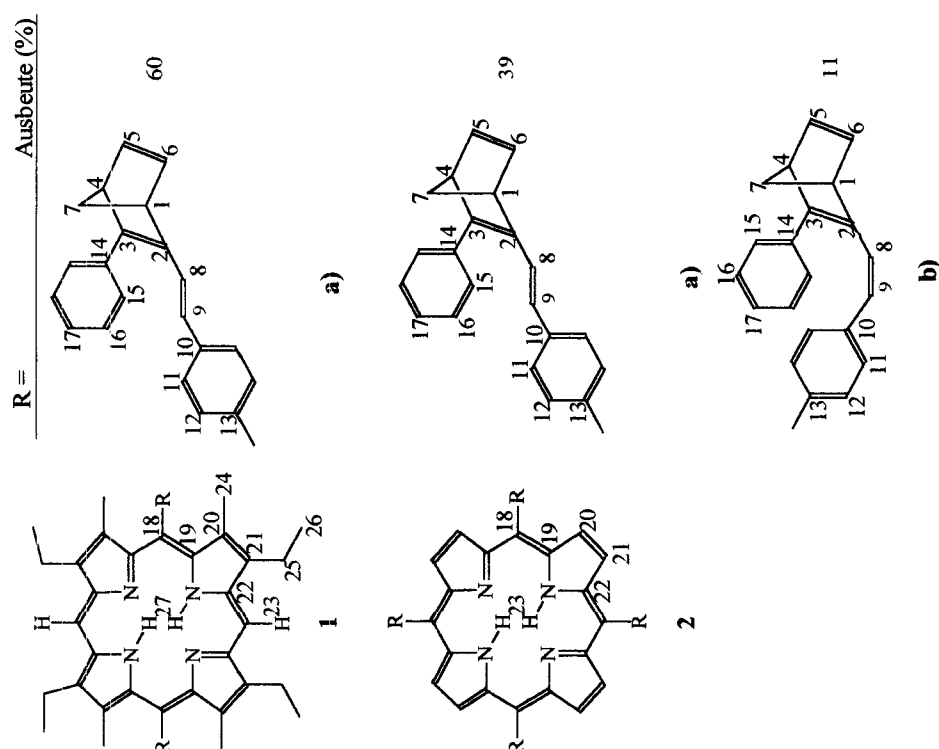
C₂₈H₂₆BrO₂P ber. C 66.54 H 5.19 (504.1) gef. 66.55 5.09

(*E*)-, (*Z*)-2-[*p*-(1,3-Dioxolan-2-yl)styryl]-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**6a,b**):

Zu einer Lösung von Diisopropylamin (1.65 mL, 11.16 mmol) in THF (120 mL) tropfte man bei -78°C n-BuLi (7.2 mL, 11.16 mmol) so zu, daß die Temperatur nicht über -70°C stieg. Man rührte 15 min bei dieser Temperatur und ließ anschließend auf 0°C aufwärmen. Zu dieser Lösung gab man **4** (3.94 g, 7.8 mmol) fest hinzu und rührte die Ylid-Lösung 2 h bei RT. Anschließend tropfte man 3-Phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbaldehyd (**5**)⁶; 1.5 g, 7.64 mmol) gelöst in THF (10 mL), innerhalb von 10 min hinzu, rührte 4 h bei RT und zog die Mischung dann im Vakuum auf



Schema



Kieselgel (30.0 g) auf. Die Reinigung erfolgte chromatographisch [Kieselgel 70 × 2 cm; Lösungsmittel: Petrolether (bp 40–60°C)/Et₂O = 10:1, unter Druck]; Gesamtausbeute: 2.57 g (99%); **6a**: 1.64 g (64%) grünelbes Öl; *R_f* = 0.32; **6b**: 0.93 g (36%) grünelbes Öl; *R_f* = 0.44.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.18 (dt, 1 H, *J* = 5.9, 1.1 Hz, H-7a), 2.26 (dt, 1 H, *J* = 5.9, 1.1 Hz, H-7b), 3.94 (m, 1 H, H-3), 4.05 (m, 2 H, H-16), 4.14 (m, 1 H, H-4), 4.15 (m, 2 H, H-15), 5.85 (s, 1 H, H-14), 6.86 (d, 1 H, *J* = 16.0 Hz, H-9), 6.98 (ddd, 1 H, *J* = 5.2, 2.8, 0.8 Hz, H-6), 7.02 (ddd, 1 H, *J* = 5.2, 2.8, 0.8 Hz, H-5), 7.34 (dt, 1 H, *J* = 7.0, 1.8 Hz, H-20), 7.38 (d, 1 H, *J* = 16.0 Hz, H-8), 7.46 (dd, 2 H, *J* = 7.0, 2.8 Hz, H-18), 7.47 (t, 2 H, *J* = 7.0 Hz, H-19), 7.52 (s, 4 H, H-11,12).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 51.0 (Ddd, *J* = 145.0, 16.8, 6.7 Hz, C-4), 55.6 (Ddd, *J* = 146.6, 16.8, 7.5 Hz, C-1), 65.2 (T, *J* = 152.3 Hz, C-15,16), 68.3 (T, *J* = 130.5 Hz, C-7), 103.5 (D, *J* = 166.8 Hz, C-14), 124.0 (D, *J* = 151.2 Hz, C-20), 126.3 (Dt, *J* = 158.4, 4.2 Hz, C-11), 126.7 (D, *J* = 159.0 Hz, C-19), 126.8 (D, *J* = 159.0 Hz, C-8,18), 128.0 (D, *J* = 154.2 Hz, C-9), 128.4 (Dd, *J* = 161.4, 7.2 Hz, C-12), 136.6 (S, C-13), 137.2 (t, *J* = 8.6 Hz, C-17), 138.8 (S, C-10), 141.5 (Ddd, *J* = 173.6, 13.6, 4.3 Hz, C-6), 142.2 (Ddd, *J* = 173.6, 13.6, 4.3 Hz, C-5), 147.4 (S, C-2), 151.5 (S, C-3). MS: C₂₄H₂₂O₂ ber.: 342.1620 gef.: *m/z* (%) = 342.1620 (M⁺, 27), 203 (98), 73 (100).

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) 231 (2.71), 337 nm (2.34).

6b:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.03 (dt, 1 H, *J* = 5.8, 1.1 Hz, H-7a), 2.23 (dt, 1 H, *J* = 5.8, 1.1 Hz, H-7b), 3.48 (m, 1 H, H-1), 3.96 (m, 1 H, H-4), 4.07 (m, 2 H, H-16), 4.19 (m, 2 H, H-15), 5.88 (s, 1 H, H-14), 6.53 (d, 1 H, *J* = 12.0 Hz, H-8), 6.67 (d, 1 H, *J* = 12.0 Hz, H-9), 6.82 (dd, 1 H, *J* = 5.4, 3.0 Hz, H-6), 6.93 (dd, 1 H, *J* = 5.4, 3.0 Hz, H-5), 7.31 (tt, 1 H, *J* = 7.2, 1.5 Hz, H-20), 7.40 (d, 2 H, *J* = 8.1 Hz, H-11), 7.44 (dd, 2 H, *J* = 7.5, 1.8 Hz, H-19), 7.48 (ddd, 2 H, *J* = 7.5, 1.8, 1.5 Hz, H-18), 7.56 (d, 2 H, *J* = 8.1 Hz, H-12).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 53.7 (Dm, *J* = 149.6 Hz, C-1,4), 65.2 (T, *J* = 149.6 Hz, C-15,16), 69.3 (T, *J* = 135.4 Hz, C-7), 103.6 (D, *J* = 166.7 Hz, C-14), 126.0 (Ddd, *J* = 160.1, 6.6, 2.2 Hz, C-12), 126.4 (D, *J* = 156.2 Hz, C-8), 126.9 (Dt, *J* = 159.0, 7.2 Hz, C-18), 126.9 (Dt, *J* = 161.7, 5.0 Hz, C-20), 128.2 (Dd, *J* = 160.6, 7.2 Hz, C-19), 129.1 (Dt, *J* = 161.2, 5.5 Hz, C-11), 129.2 (Ddd, *J* = 158.4, 8.3, 3.9 Hz, C-9), 136.4 (td, *J* = 7.5, 3.8 Hz, C-13), 136.8 (t, *J* = 7.5 Hz, C-17), 139.3 (dd, *J* = 18.8, 8.1 Hz, C-10), 141.6 (Ddd, *J* = 174.4, 13.8, 4.4 Hz, C-5), 142.3 (Ddd, *J* = 173.8, 13.8, 4.4 Hz, C-6), 146.8 (S, C-2), 152.2 (S, C-3).

MS: C₂₄H₂₂O₂ ber.: 342.1620 gef.: *m/z* (%) = 342.1620 (M⁺, 100), 276 (45), 203 (50), 179 (41), 105 (37).

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 258 (2.92), 333 (3.15), 351 nm (2.84).

(*E*)-2-(*p*-Formylstyryl)-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (7a):

Zu einer Lösung von **6a** (746 mg, 2.18 mmol) in Aceton (120 mL) gab man 10 proz. HCl-Lösung (20 mL) und rührte 15 min bei RT. Anschließend versetzte man mit CH₂Cl₂ (100 mL) und H₂O (50 mL), trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige mehrmals mit CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung, ges. NaCl-Lösung und mit H₂O gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum. Das erhaltene orangegelbe Öl **7a** war NMR-rein und konnte ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden; Ausbeute: 568 mg (87%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.12 (dt, 1 H, *J* = 7.2, 2.4 Hz, H-7a), 2.20 (dt, 1 H, *J* = 7.2, 2.4 Hz, H-7b), 3.90 (m, 1 H, H-1), 4.10 (m, 1 H, H-4), 6.77 (d, 1 H, *J* = 16.0 Hz, H-8), 6.90 (ddd, 1 H, *J* = 5.2, 2.8, 1.0 Hz, H-6), 6.94 (ddd, 1 H, *J* = 5.2, 2.8, 1.0 Hz, H-5), 7.28 (td, 1 H, *J* = 7.7, 1.2 Hz, H-18), 7.32 (ddd, 2 H, *J* = 7.7, 1.4, 1.2 Hz, H-17), 7.34 (dd, 2 H, *J* = 7.7, 1.4 Hz, H-16), 7.38 (d, 1 H, *J* = 16.0 Hz, H-8), 7.52 (ddd, 2 H, *J* = 8.4, 1.8, 1.2 Hz, H-11), 7.80 (ddd, 2 H, *J* = 8.4, 1.8, 1.2 Hz, H-12), 9.95 (s, 1 H, H-14).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 51.0 (D, C-4), 56.0 (D, C-1), 68.5 (T, C-7), 126.7 (D, C-8), 126.9 (D, C-11), 127.0 (D, C-17), 127.1 (D, C-18), 127.4 (D, C-9), 129.7 (D, C-16), 130.3 (D, C-12), 134.9 (S, C-10), 137.0 (S, C-15), 141.7 (D, C-6), 142.3 (D, C-5), 144.2 (S, C-13), 147.3 (S, C-2), 154.5 (S, C-3), 191.7 (D, C-14).

MS: C₂₂H₁₈O ber.: 298.1357 gef.: *m/z* (%) = 298.1366 (M⁺, 100), 232 (47), 204 (33), 203 (43), 105 (13).

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 267 (2.67), 296 (2.65), 370 nm (3.45).

(*Z*)-2-(*p*-Formylstyryl)-3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (7b):

Durchführung: Siehe **7a**; Ausbeute: (67%); oranges Öl.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.00 (dt, 1 H, *J* = 6.5, 1.4 Hz, H-7a), 2.18 (dt, 1 H, *J* = 6.5, 1.4 Hz, H-7b), 3.35 (m, 1 H, H-1), 3.95 (m, 1 H, H-4), 6.57 (d, 1 H, *J* = 12.3 Hz, H-9), 6.62 (d, 1 H, *J* = 12.3 Hz, H-8), 6.77 (dd, 1 H, *J* = 5.3, 3.2 Hz, H-6), 6.88 (dd, 1 H, *J* = 5.3, 3.2 Hz, H-5), 7.28 (tt, 2 H, *J* = 6.3, 2.8 Hz, H-17), 7.39 (d, 2 H, *J* = 6.3 Hz, H-16), 7.39 (s, 1 H, H-18), 7.45 (ddd, 2 H, *J* = 8.1, 1.4, 0.7 Hz, H-11), 7.88 (ddd, 2 H, *J* = 8.1, 1.4, 0.7 Hz, H-12), 10.03 (s, 1 H, H-14).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 54.0 (Ddd, *J* = 147.4, 17.1, 6.6 Hz, C-1,4), 69.5 (T, *J* = 136.5 Hz, C-7), 127.1 (Dt, *J* = 160.5, 4.9 Hz, C-18), 127.4 (Dtd, *J* = 161.3, 6.4, 1.9 Hz, C-17), 128.3 (Ddd, *J* = 158.3, 7.9, 3.4 Hz, C-8), 128.4 (Dd, *J* = 159.8, 6.4 Hz, C-16), 128.8 (D, *J* = 155.6 Hz, C-9), 129.4 (Dd, *J* = 161.3, 6.4, 2.3 Hz, C-12), 129.7 (Ddd, *J* = 161.6, 6.4, 3.8 Hz, C-11), 134.8 (dt, *J* = 23.7, 6.5 Hz, C-13), 136.7 (dd, *J* = 7.5, 4.3 Hz, C-15), 142.0 (Ddd, *J* = 175.2, 11.8, 6.5 Hz, C-6), 142.1 (Ddd, *J* = 174.2, 11.8, 6.5 Hz, C-5), 144.8 (ddd, *J* = 18.3, 6.5, 3.2 Hz, C-10), 146.3 (S, C-2), 153.9 (S, C-3), 191.9 (Dt, *J* = 173.8, 5.0 Hz, C-14).

MS: C₂₂H₁₈O ber.: 298.1357 gef.: *m/z* (%) = 298.1366 (M⁺, 100), 232 (34), 203 (81), 165 (19).

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 258 (2.67), 373 nm (3.47).

5,10,15,20-Meso-tetrakis-*p*-[2-(3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)]-(*E*)-ethen-1-yl]phenyl]porphyrin (2a):

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten 500-mL-Dreihalskolben löste man **7a** (466 mg, 1.56 mmol) in CHCl₃ (156 mL) und spülte die Lösung 10 min mit Argon. Anschließend gab man Pyrrol (9; 107.6 μL, 1.56 mmol) hinzu und rührte 5 min unter Lichtausschluß. Danach versetzte man mit BF₃ · OEt₂-Lösung (60 μL, 1.5 mmol), rührte 1 h bei RT unter Lichtausschluß, gab dann *p*-Chloranil (287 mg, 1.17 mmol) hinzu, rührte eine weitere Stunde bei RT und versetzte anschließend mit NEt₃ (72 μL). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand chromatographisch gereinigt [Kieselgel 70 × 2 cm, Lösungsmittel: Petrolether (bp 40–60°C)/CH₂Cl₂, 1.5:1]. Man erhielt **2a** als bläuliches Pulver; Ausbeute: 213 mg (39%), mp > 250.0°C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = −2.73 (s, 2 H, H-23), 2.19 (d, 4 H, *J* = 6.7 Hz, H-7a), 2.34 (d, 4 H, *J* = 6.7 Hz, H-7b), 3.96 (s, 4 H, H-1), 4.25 (s, 4 H, H-4), 7.01 (dd, 4 H, *J* = 5.5, 2.5 Hz, H-6), 7.03 (dd, 4 H, *J* = 5.5, 2.5 Hz, H-5), 7.08 (d, 4 H, *J* = 16.0 Hz, H-8), 7.29 (tdd, 4 H, *J* = 7.5, 2.5, 2.0 Hz, H-17), 7.44 (ddd, 8 H, *J* = 7.5, 2.5, 1.5 Hz, H-15), 7.46 (tdd, 8 H, *J* = 7.5, 2.5, 2.0 Hz, H-16), 7.58 (d, 4 H, *J* = 16.0 Hz, H-9), 7.80 (ddd, 8 H, *J* = 8.0, 2.0, 1.5 Hz, H-11), 8.15 (ddd, 8 H, *J* = 8.0, 2.0, 1.5 Hz, H-12), 8.88 (s, 8 H, H-20,21).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 54.7 (D, C-4), 55.9 (D, C-1), 69.7 (T, C-7), 120.2 (S, C-18), 124.9 (D, C-8), 127.0 (D, C-15), 127.2 (D, C-17), 128.3 (D, C-9), 128.6 (D, C-16), 129.6 (D, C-11), 134.4 (D, C-12), 135.1 (D, C-20,21), 137.2 (S, C-13), 137.5 (S, C-14), 141.1 (S, C-19,22), 142.0 (S, C-10), 142.1 (D, C-6), 142.6 (D, C-5), 147.8 (S, C-2), 152.3 (S, C-3).

MS: FAB C₁₀₄H₇₈N₄ ber.: 1382.6 gef.: *m/z* (%) 1383.6 (98) [M + H]⁺, 307.1 (22), 232 (14), 154.1 (100).

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 261 (3.64), 309 (3.82), 427 (4.14) (Soret-Bande), 585 (3.92), 644 nm (3.81).

C₁₀₄H₇₈N₄ · H₂O ber. C 89.11 H 5.75 N 3.99
gef.: 83.10 5.94 4.08

5,10,15,20-Meso-tetrakis{p-[2-(3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)-(Z)-ethen-1-yl]phenyl}porphyrin (2b):

Darstellung: Siehe **2a**: Blauviolett, amorphes Pulver; Ausbeute: 11%; mp > 250 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = −2.63 (s, 2 H, H-23), 2.16 (dt, 4 H, J = 6.0, 1.2 Hz, H-7b), 2.38 (dt, 4 H, J = 6.0, 1.2 Hz, H-7a), 3.86 (s, 4 H, H-1), 4.02 (s, 4 H, H-4), 6.68 (d, 4 H, J = 12.0 Hz, H-8), 6.96 (d, 4 H, J = 12.0 Hz, H-9), 6.97 (dd, 4 H, J = 5.4, 2.4 Hz, H-6), 7.04 (dd, 4 H, J = 5.4, 2.4 Hz, H-5), 7.33 (tdd, 4 H, J = 7.8, 1.2, 0.6 Hz, H-17), 7.45 (ddd, 8 H, J = 7.8, 1.8, 1.2 Hz, H-15), 7.48 (tdd, 8 H, J = 7.8, 1.8, 1.2 Hz, H-16), 7.72 (ddd, 8 H, J = 8.0, 1.8, 0.6 Hz, H-11), 8.24 (ddd, 8 H, J = 8.0, 1.8, 0.6 Hz, H-12), 8.98 (s, 8 H, H-20,21).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 51.3 (D, C-4), 54.4 (D, C-1), 68.5 (T, C-7), 120.1 (S, C-18), 124.5 (D, C-8), 127.0 (D, C-15), 127.1 (D, C-17), 127.6 (D, C-9), 128.6 (D, C-16), 129.5 (D, C-11), 134.4 (D, C-12), 135.1 (D, C-20,21), 137.2 (S, C-13), 137.4 (S, C-14), 141.0 (S, C-19,22), 141.8 (D, C-6), 142.1 (S, C-10), 142.5 (D, C-5), 147.2 (S, C-2), 151.9 (S, C-3).

MS (FAB): C₁₀₄H₇₈N₄ ber.: 1382.6 gef.: m/z (%) = 1383.6 (98) [M + H]⁺, 613.2 (17), 460.1 (100), 307.1 (25).

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 267 (3.69), 307 (3.69), 427 (4.22) (Soret-Bande), 518 (3.90), 644 nm (3.96).

C₁₀₄H₇₈N₄ · H₂O ber.: C 89.11 H 5.75 N 3.99 (1401.8) gef.: 81.31 6.13 3.86

5,15-Bis-{p-[2-(3-phenylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)-(E)-ethen-1-yl]phenyl}-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (1a):

Man löste **7a** (284 mg, 0.95 mmol) und 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**8'**; 220 mg, 0.95 mmol) in MeCN (16 mL). Hierzu gab man CCl₃CO₂H (27 mg, 0.17 mmol) und rührte die Mischung 4 h unter Lichtausschluß. Anschließend gab man eine Lösung von p-Chloranil (381 mg, 1.55 mmol) in THF (20 mL) hinzu und rührte weitere 3 h bei RT. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in MeOH aufgeschlämmt und abfiltriert. Man wusch mehrmals mit kaltem MeOH und löste den Filtrerrückstand in CHCl₃. Diese Lösung wurde mehrmals mit verd. NaHCO₃-Lösung und mit H₂O gewaschen. Man trocknete die organische Phase über MgSO₄ und entfernte anschließend das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mit MeOH versetzt. Bereits nach kurzer Zeit wurde das Porphyrin in Form purpurfarbener Kristalle abgeschieden. Man filtrierte ab und wusch mehrmals mit wenig kaltem MeOH. Durch Vereinigung sämtlicher Filtrate und Waschlösungen ließ sich eine weitere nicht unerhebliche Menge an Produkt isolieren; Ausbeute: 288 mg (60%); mp > 250 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = −2.30 (s, 2 H, H-27), 1.77 (t, 12 H, J = 6.6 Hz, H-26), 2.22 (dt, 2 H, J = 6.6, 1.4 Hz, H-7a), 2.30 (dt, 2 H, J = 6.6, 1.4 Hz, H-7b), 2.56 (s, 12 H, H-24), 3.95 (m, 2 H, H-1), 4.04 (q, 8 H, J = 6.6 Hz, H-25), 4.33 (m, 2 H, H-4), 7.04 (dd, 2 H, J = 5.4, 1.3 Hz, H-6), 7.06 (dd, 2 H, J = 5.4, 1.3 Hz, H-5), 7.13 (d, 2 H, J = 16.3 Hz, H-9), 7.32 (tt, 2 H, J = 6.8, 1.8 Hz, H-17), 7.47 (dt, 4 H, J = 6.8, 1.8 Hz, H-15), 7.52 (td, 4 H, J = 6.8, 1.8 Hz, H-16), 7.66 (d, 2 H, J = 16.3 Hz, H-8), 7.83 (ddd, 4 H, J = 8.1, 1.8, 1.1 Hz, H-11), 8.04 (ddd, 4 H, J = 8.1, 1.8, 1.1 Hz, H-12), 10.23 (s, 2 H, H-23).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.7 (Q, J = 126.8 Hz, C-24), 17.7 (Qt, J = 127.1, 5.0 Hz, C-26), 20.2 (Tq, J = 127.1, 5.0 Hz, C-25), 51.2 (Ddd, J = 147.5, 14.0, 6.3 Hz, C-4), 56.0 (Ddd, J = 150.0, 15.0, 6.3 Hz, C-1), 68.5 (T, J = 126.8 Hz, C-7), 96.6 (D, J = 152.1 Hz, C-23), 117.8 (t, J = 3.2 Hz, C-18), 123.9 (D, J = 151.5 Hz, C-8), 125.8 (Dt, J = 159.8, 6.8 Hz, C-11), 127.0 (Dt, J = 159.0, 6.8 Hz, C-15), 127.0 (D, J = 159.0 Hz, C-17), 128.6 (Dt, J = 153.5, 3.8 Hz, C-9), 128.7 (Dd, J = 159.8, 6.8 Hz, C-16), 133.3 (Dd, J = 162.8, 6.8 Hz, C-12), 136.0 (dd, J = 11.6, 5.3 Hz, C-14), 137.5 (q, J = 6.3 Hz, C-19), 137.7 (q, J = 6.3 Hz, C-13), 141.1 (t, J = 2.1 Hz, C-10), 141.4 (t, J = 8.4 Hz, C-22), 141.8 (Ddd, J = 174.3, 13.7, 4.2 Hz, C-5), 142.5 (Ddd, J = 173.3, 13.7, 4.2 Hz, C-6), 144.7 (S, C-20), 145.2 (d, J = 3.2 Hz, C-21), 147.7 (S, C-2), 151.8 (S, C-3).

MS (FAB): C₇₄H₇₀N₄ ber.: 1014.5, gef.: m/z (%) = 1015.5 (98) [M + H]⁺, 808.3 (10), 307.1 (15), 154.0 (100).

UV (CHCl₃): λ_{max} (log ε) = 258 (3.43), 415 (4.85), 419 (4.99) (Soret-Bande), 508 (3.83), 541 (4.09), 574 (4.06), 625 nm (4.16).

C₇₄H₇₀N₄ · 2H₂O ber.: C 84.53 H 6.95 N 5.33 (1051.4) gef.: 84.78 6.76 5.07

F.L. dankt der Hanns-Seidel-Stiftung e.V. München für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums.

- (1) Tavares, M.; Ramassene, R.; Marchon, J.-C.; Bachet, B.; Rivassy, C.; Mornon, J.-P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1321.
- (2) Naruta, Y.; Tani, F.; Ishihara, N.; Maruyama, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6865.
- (3) Chang, C.K.; Abdalmuhdi I. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5388.
- (4) Heiler, D.; McLendon, G.; Rogalskyj, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 604.
- (5) Tabushi, I.; Kugimiya, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6926.
- (6) Sessler, J.L.; Hugdahl, J.; Johnson, M.R. *J. Org. Chem.* **1988**, *51*, 2838.
- (7) Osuka, A.; Maruyama, K. *Chem. Lett.* **1987**, 825.
- (8) Effenberger, F.; Schlosser, H.; Bäuerle, P.; Maier, S.; Port, H.; Wolf, H.C. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274; *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281.
- (9) Effenberger, F.; Kesmarsky, T. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2103.
- (10) Gunter, M.J.; Johnson, M.R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 995.
- (11) Gunter, M.J.; Johnston, M.R.; Skelton, B.W.; White, A.H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 1009.
- (12) Lee, S.-J.H.; Jagerovic, N.; Smith, K.M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2369.
- (13) Drief, K.; Krausz, P.; Verneuil, B. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1027.
- (14) DiMaggio, S.G.; Lin, V.S.-Y.; Therien, M.J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983.
- (15) Lavalley, D.K.; Xu, Z.; Pina, R. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6000.
- (16) Meunier, I.; Pandey, R.K.; Senge, M.O.; Dougherty, T.J.; Smith, K.M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 961.
- (17) Palka, A.; Czuchajowski, L. *Chem. Lett.* **1994**, 547.
- (18) Maruyama, K.; Tamiaki, H.; Kawabata, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 543.
- (19) Maruyama, K.; Tamiaki, H. *Chem. Lett.* **1986**, 819.
- (20) Maruyama, K.; Tamiaki, H. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 602.
- (21) Hickey, D.M.B.; McKenzie, A.B.; Moody, C.J.; Rees, C.W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 924.
- (22) Hartmann, G.D.; Philips, B.F.; Halczenko, W. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2425.
- (23) Chernovianov, V.A.; Dubinsov, A.D.; Minkin, V.I.; Bren, V.A.; Lybarskaya, A.E. *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 443.
- (24) Arsenaull, G.P.; Bullock, E.; McDonald, R.N. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384.
- (25) Osuka, A.; Ida, K.; Nagata, T.; Maruyama, K.; Yamazaki, I.; Tanai, N.; Nishimura, Y. *Chem. Lett.* **1989**, 2183.
- (26) Bullock, E. *J. Chem. Soc.* **1958**, 1430.
- (27) Rusch, R.; Gast, A.; Breitmaier, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1157.
- (28) Lindsey, J.S.; Schreimann, J.C.; Hsu, H.C.; Kearney, P.C.; Marguerettaz, A.M. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- (29) Lindsey, J.S.; Wagner, R.W. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 828.
- (30) Ludley, F. *Ph. D. Dissertation*, Univ. Bonn 1993. Die Dissertation enthält die Synthese weiterer Vertreter verschieden substituierter Titelverbindungen, sowie die Dokumentation aller ¹H und ¹³C NMR-Daten.
- (31) Soret, J.L. *C. R. Acad. Sci.* **1883**, *97*, 1207.