

2. NICHTPLANARE PORPHYRINE

2.1. Strukturchemie

Aufgrund des ausgedehnten aromatischen Systems der Porphyrine würde man für deren Makrozyklen planare Konformationen erwarten. Jedoch ließen bereits die ersten Röntgenstrukturuntersuchungen von HOARD¹ Zweifel an der Planarität der Porphyrine

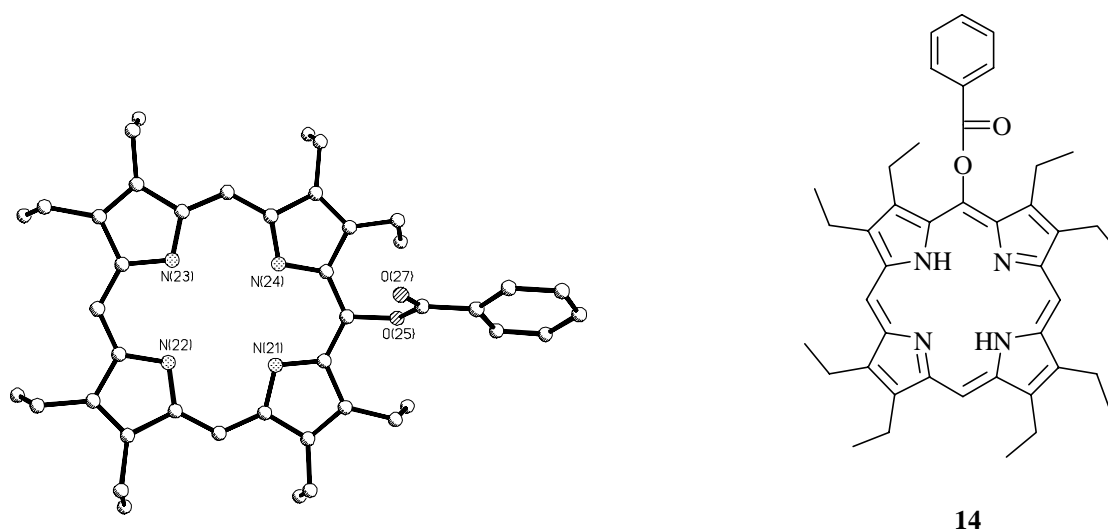


Abb. 2.1 Aufsicht der Molekülstruktur von 5-Benzoyloxy-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrin **14** im Kristall.²

aufkommen. Wie durch zahlreiche Untersuchungen in den letzten Jahren verifiziert, besitzt der Makrozyklus in Porphyrinen und anderen Tetrapyrrolen eine hohe Flexibilität. Den ersten Beweis für die Existenz substituenteninduzierter Makrozyklusdeformationen lieferte die Kristallstrukturbestimmung eines *meso*-monosubstituiertem 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrins, und zwar die des 5-Benzoyloxy-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrins **14**,^{2,3} das als erstes „hochsubstituiertes Porphyrin“⁴ bezeichnet wurde (Abb. 2.1). Die sterische Spannung zwischen dem *meso*-Substituenten und den dazu benachbarten β -Ethylgruppen führt zu einer Verzerrung des Makrozyklus.

Entsprechend einer von SCHEIDT und LEE vorgenommenen Klassifizierung sind fast alle auftretenden Deformationszustände auf vier unterschiedliche Strukturtypen reduzierbar.⁵ Abb. 2.2 zeigt die idealisierten sogenannten *sad*, *ruf*, *dom* und *wav* Konformationen. Die Auslenkungen der Atome sind in Bezug auf die Ringebene mit (+) = über der Ebene und (-) = unter der Ebene gekennzeichnet. In erster Näherung begrenzen sich bei sterisch überladenen Porphyrinen die Möglichkeiten sogar auf zwei Verzerrungstypen, und zwar auf die *sad* und

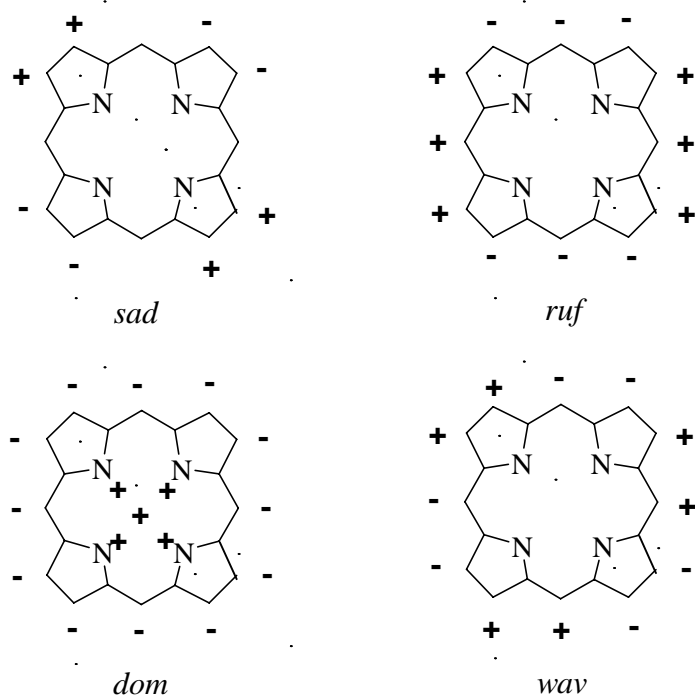


Abb. 2.2 Idealisierte Konformationstypen der Tetrapyrrole.

ruf Vorzugskonformationen. In der *sad* Struktur sind die β -Positionen am stärksten ausgelenkt und die Pyrrolringe zeigen abwechselnd nach oben und unten. Die *ruf* Struktur ist, durch eine alternierende Verdrehung der Pyrrole aus ihrer Ebene heraus, charakterisiert. Metalloporphyrine mit einem Axialliganden besitzen häufig die *dom* Vorzugskonformation, insbesondere die fünffachkoordinierten Komplexe. Kennzeichnend für diese ist eine erhebliche Auslenkung des Zentralatoms aus der N_4 -Ebene. Sehr selten wird die *wav* Struktur ausgebildet, in der das äußere Ringsystem alternierend nach oben und unten ausgelenkt ist. Sie besitzt im Vergleich zu den zuvor genannten Konformationen den geringsten Energieinhalt.⁶

2.1.1 Ansätze zur Manipulation der Konformation des Porphyringrundgerüsts

Zur Untersuchung des Einflusses der Konformation auf das physikochemische Verhalten der Porphyrine sind in den letzten Jahren viele Modellstudien an symmetrischen nichtplanaren Porphyrinen durchgeführt worden. Es sind, wie in Abb. 2.3 zu sehen, mehrere Methoden bekannt, mittels derer die Makrozyklen der Tetrapyrrole erfolgreich deformiert werden können.^{7,8}

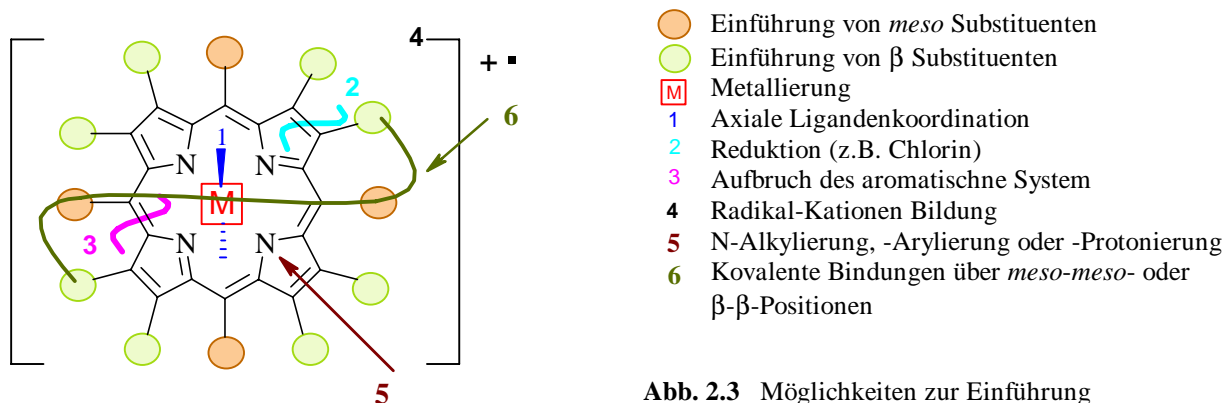


Abb. 2.3 Möglichkeiten zur Einführung sterischer Spannung in den Makrozyklus des Porphyrins.

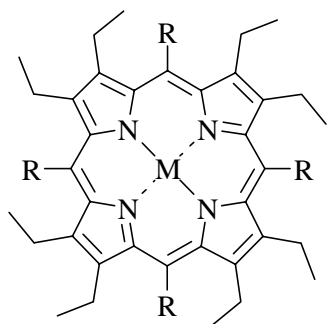
Bei gleichzeitiger Substitution der ● *meso*- und ● β -Position ist der Raum in der Makrozyklusperipherie für eine planare Anordnung nicht mehr ausreichend.^{2-4,9-13} Auch die Überladung der Porphyrinperipherie mit wenigen, dafür aber sterisch anspruchsvollen Gruppen führt infolge der sterischen Abstoßung der großen Substituenten meist zu nichtplanaren Makrozyklen.^{14,15} Auf die für diese Arbeit interessanten Verzerrungstypen mit *sad* und *ruf* Deformation wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

- Die Einführung von [M] Metallen mit unterschiedlichen Ionenradien liefert Porphyrine mit veränderter Kernkonformation. Kleine Zentralatome wie Ni(II)^{5,6} führen zu *ruf* Verzerrung. In Porphyrinen mit sehr großen Metallatomen (Pt,¹⁶ Pb,¹⁷ In¹⁸ oder Tl¹⁹) liegen *dom* Vorzugskonformationen vor.
- **1** Axiale Liganden am Metallzentrum beeinflussen zusätzlich die räumlichen Parameter im Makrozyklus des Porphyrins.
- **3** Unterbrechungen des aromatischen Ringes führen zu Veränderungen der Konformation.
- Durch **2** Reduktion des Tetrapyrrols zu einem Chlorin oder Bakteriochlorin wird, einhergehend mit zunehmenden reduzierten Charakter, die Flexibilität der Konformation erhöht. Bei Betrachtung des Chlorins kann davon ausgegangen werden, dass durch die Reduktion in 2,3-Position zwei zusätzliche Wasserstoffatome die sterische Spannung und Flexibilität des Ringsystems erhöhen. Meistens findet man in Chlorinen im Vergleich zu den entsprechenden Porphyrinen stärker deformierte Makrozyklen.²⁰
- Porphyrine werden durch **5** Protonierung, Alkylierung oder Arylierung der wasserstofffreien Pyrrolstickstoffatome noch stärker deformiert. Im Unterschied zur peripheren Substitution wird hierbei die sterische Spannung überwiegend im Kernbereich erzeugt.^{10,21-24}

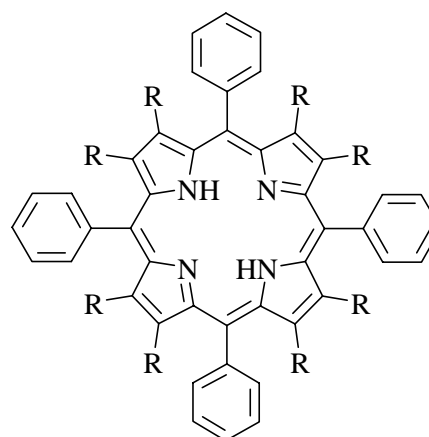
- Indem kovalente Bindungen **6** zwischen *meso-meso* oder β - β -Positionen eingeführt werden, nehmen die Porphyrine eine nichtplanare Konformation ein. Zahlreiche Kristallstrukturen wurden in den letzten zwanzig Jahren von sog. *strapped* Porphyrinen (phantasievolle Bezeichnungen: „caps“, „handles“, „picnic basket“ oder „basket handle“) untersucht.²⁵⁻²⁸

Im Rahmen dieser Arbeit spielt insbesondere die Manipulation des Porphyrinmakrozyklus durch die Einführung peripherer Substituenten eine Rolle. Deshalb sollen im Folgenden einige ausgewählte Beispiele für sterisch überladene Porphyrine vorgestellt werden.

2.1.2 Sterisch anspruchsvolle, symmetrisch substituierte Porphyrine



	R	M
15	Ph	2H
16	NO ₂	2H
17	ⁿ Bu	Ni(II)
18	H	2H



19 R = Ph
20 R = Halogen (z.B. Br)
21 R = H

In den letzten Jahren wurden vor allem in den Arbeitsgruppen von SMITH, SENGE, FAJER und SHELNUTT umfangreiche Studien zu sterisch überladenen Porphyrinen durchgeführt, wobei in diesen Untersuchungen die verwendeten Porphyrine meist 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinderivate **15-17** oder 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinderivate **19** und **20** sind. Die in diesem Abschnitt beschriebenen sterisch überladenen Porphyrine werden zum Teil als Vergleichsverbindungen im Kapitel 4.2 hinzugezogen. Die meisten dieser hochsubstituierten Porphyrine sind S_4 -symmetrisch und dodekasubstituiert, was zum großen Teil in der guten synthetischen Zugänglichkeit dieser Porphyrine begründet liegt. Bestehen

die zusätzlichen Substituenten an den *meso*- oder β -Positionen aus Aryl- oder Alkylgruppen, werden die Porphyrine durch Kondensationsreaktionen aus den entsprechenden Aldehyden und in 3,4-Position disubstituierten Pyrrolen direkt dargestellt. Sind die zusätzlichen Substituenten dagegen Heteroatome werden diese meist durch elektrophile Substitutionsreaktion in das bereits synthetisierte 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18** oder 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin **21** eingeführt.^{29,30}

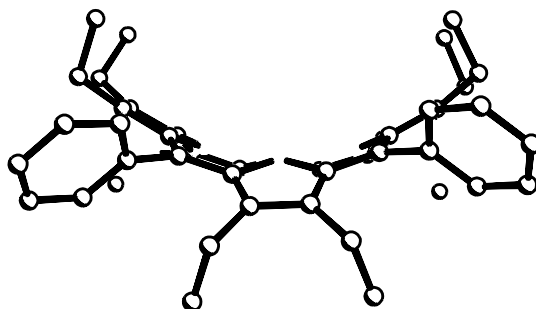


Abb. 2.4 Seitenansicht der Molekülstruktur von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin **15** im Kristall.¹³²

Hochgradig nichtplanare *sad* Konformationen weisen beispielsweise 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin **15**,^{13,20,31} 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-Dodekaphenylporphyrin **19**,³²⁻³⁵ 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktahalogeno-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine **20**³⁶⁻⁴⁵ und 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10,15,20-tetranitroporphyrin **16** auf.⁴⁶⁻⁵⁰ Als Beispiel für ein *meso*-tetraaryl- und β -oktaalkylsubstituiertes Porphyrin bietet sich hinsichtlich unserer Untersuchungen an, die Struktur von **15** zu beschreiben,⁵¹ das durch Einstufensynthese aus 3,4-Diethylpyrrol und

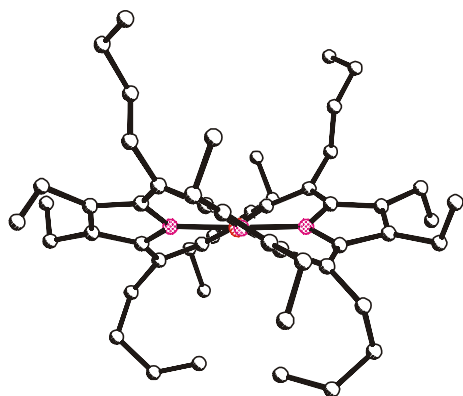


Abb. 2.5 Seitenansicht der Molekülstruktur von (5,10,15,20-Tetra-*n*-butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **17** im Kristall.¹³³

Benzaldehyd synthetisiert wird.¹³ Verbindung **15** kristallisiert in *sad* typischer Vorzugskonformation (siehe Abb. 2.4). Die sterische Wechselwirkungen zwischen den verdrillten Phenyl- und den benachbarten Ethylgruppen führt hier zu einer stark deformierten Konformation. Um den Kontakt zwischen den β - und *meso*-Substituenten zu minimieren, werden die $C_b-C_a-C_m$ Winkel vergrößert und die $N-C_a-C_m$ und $M-N-C_a$ Winkel verringert. Typisch für eine *sad*

Deformation ist die in **15** vorgefundene erhebliche Auslenkung der C_β-Positionen um bis zu 1.2 Å.

Von einigen dodekaarylsubstituierten Porphyrinen wurden Kristallstrukturen bestimmt, die in *ruf* oder *wav* typischer Verzerrung vorliegen.^{32,52} (5,10,15,20-Tetra-*n*-butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **17** weist eine *ruf* typische Vorzugskonformation auf (siehe Abb. 2.5), welche durch eine starke Auslenkung der C_m-Atome und durch eine Verdrillung der Pyrrole um die N₄-Ebene gekennzeichnet ist.⁵² *Ruf* typisch verzerrt Tetrapyrrole sind von außerordentlichem Interesse, da die meisten natürlich vorkommenden Tetrapyrrole diese Deformationsart aufweisen.⁵³

Neben diesen *meso*- und β-alkylsubstituierten Porphyrinen konnte auch bei rein *meso*-tetraalkylsubstituierten Makrozyklen eine hohe Deformation in *ruf* Vorzugskonformation beobachtet werden. Ein Beispiel ist (5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrinato)zink(II) **22**, welches sterisch anspruchsvolle ^tBu-Reste in *meso*-Position besitzt (siehe Abb. 2.6).^{14,15,54}

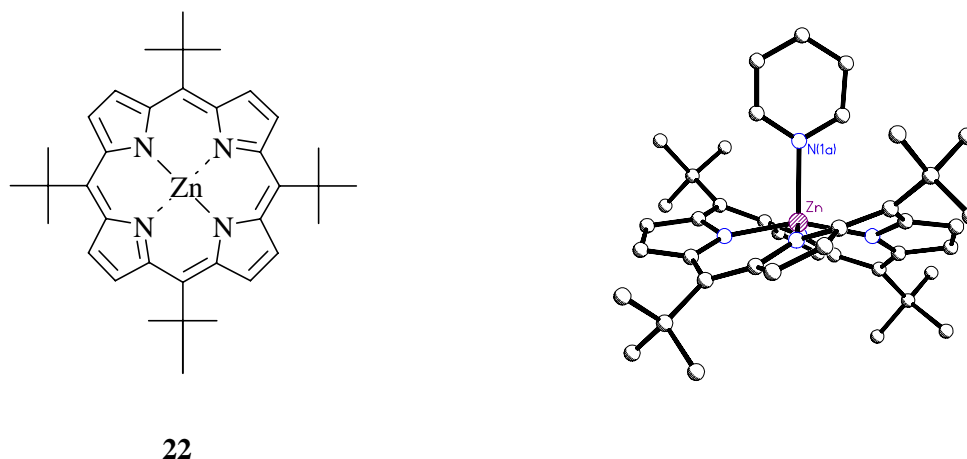
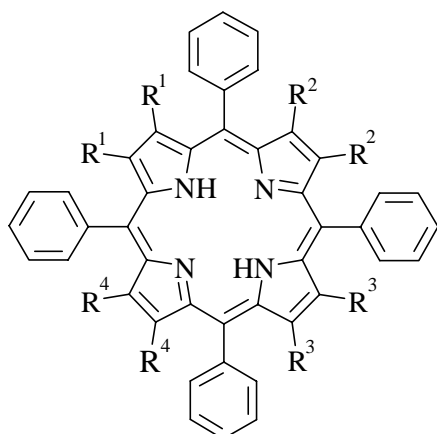


Abb. 2.6 Seitenansicht der Molekülstruktur von (5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrinato)zink(II) **22** im Kristall.⁵⁴

Nur eine Serie von verwandten Porphyrinverbindungen mit ansteigendem Grad der Deformation kann detaillierte Ergebnisse über den Zusammenhang zwischen Konformation und daraus resultierende geänderten physikochemischen Eigenschaften liefern. Serien von Porphyrinen mit wachsendem Grad an peripherer Substitution sind von einigen Arbeitsgruppen untersucht worden;^{45,53,55,56} so stellten SENGE und KALISCH in einer Studie über 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrine mit zunehmenden Grad an peripherer Ethyl-Substitution in β-Position eine solche Reihe vor.⁵⁷ Die zunehmende sterische Spannung von



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
21	H	H	H	H
23	Ethyl	H	H	H
24	Ethyl	H	Ethyl	H
25	Ethyl	Ethyl	H	H
26	Ethyl	Ethyl	Ethyl	H
15	Ethyl	Ethyl	Ethyl	Ethyl

Verbindung **21** zu **23**, **24**, **25**, **26** und **15** durch die sukzessive Einführung von Ethylgruppen führt zu einer anwachsenden Verzerrung des Makrozyklus (siehe Abb. 2.7).

Mit Ausnahme des polymorphen Porphyrins **21**^{58,59} kristallisieren alle Verbindungen

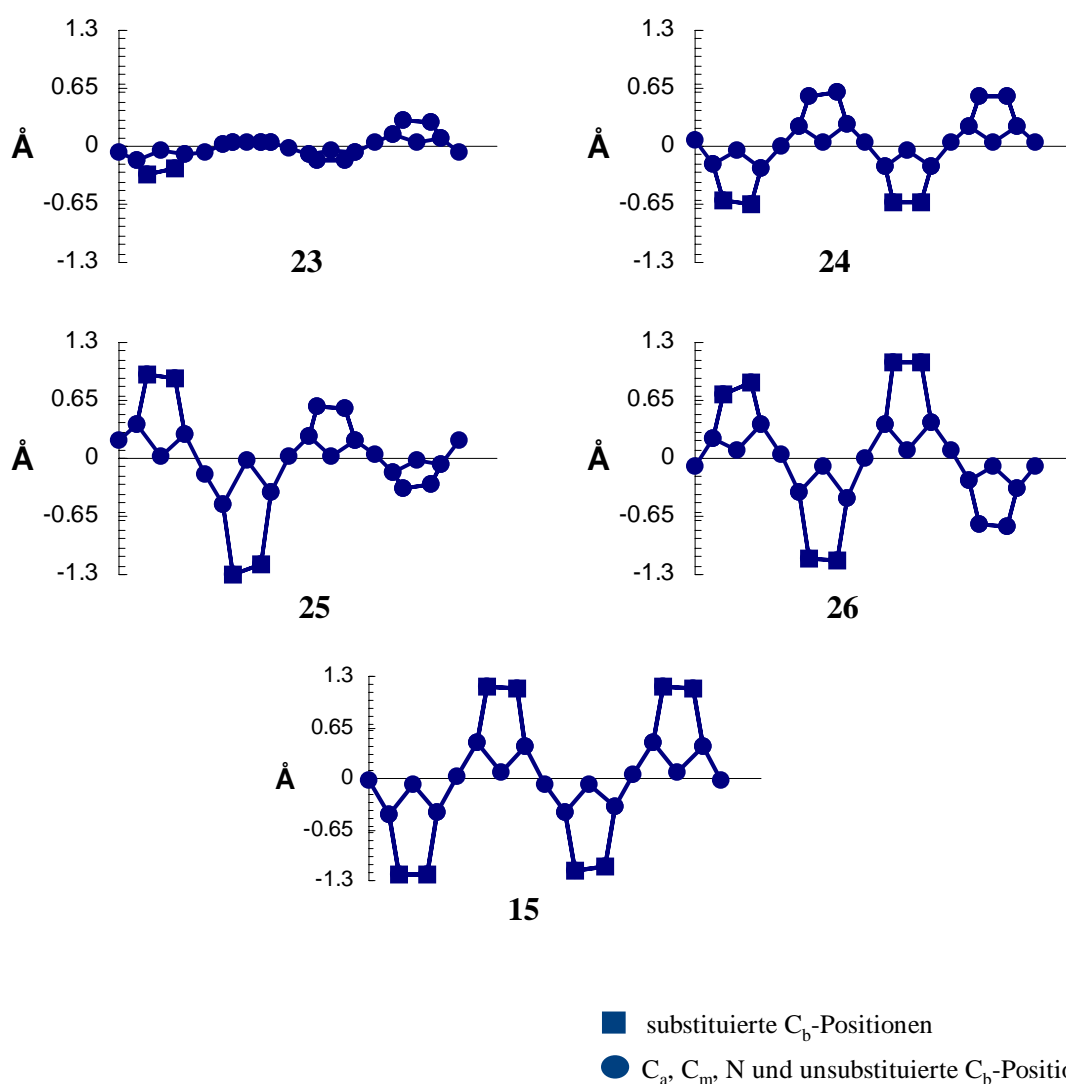


Abb. 2.7 Lineardarstellung der Makrozyklengerüste von **23**, **24**, **25**, **26** und **15**. Die Auslenkungen nach oben und unten sind relativ zur mittleren Ebene der vier Stickstoffatome angegeben.¹³⁹

vorzugsweise in *sad* typischen Vorzugskonformationen. Charakteristisch für die *sad* Deformationen ist, dass die Pyrrolringe, wie bei **23** – **26**, **15** deutlich zu sehen, aus der mittleren Ebene gekippt sind. In diesen Verbindungen sind die C_b-Auslenkungen am ausgeprägtesten, während die Auslenkungen der C_a- und C_m Atome vergleichsweise gering ausfallen. Der Einfluß der sterischen Spannung auf die resultierende Konformation zeigt sich insbesondere bei dem Vergleich der isomeren Verbindungen **24** und **25**. Aufgrund des sterisch anspruchsvolleren Substitutionsmuster in der 2,3,7,8-tetraethylsubstituierten Verbindung **25** gegenüber dem 2,3,12,13-substituiertem Porphyrin **24** weist **25** einen weitaus stärkeren Deformationsgrad auf.

2.1.3 Sterisch anspruchsvolle, unsymmetrisch substituierte Porphyrine

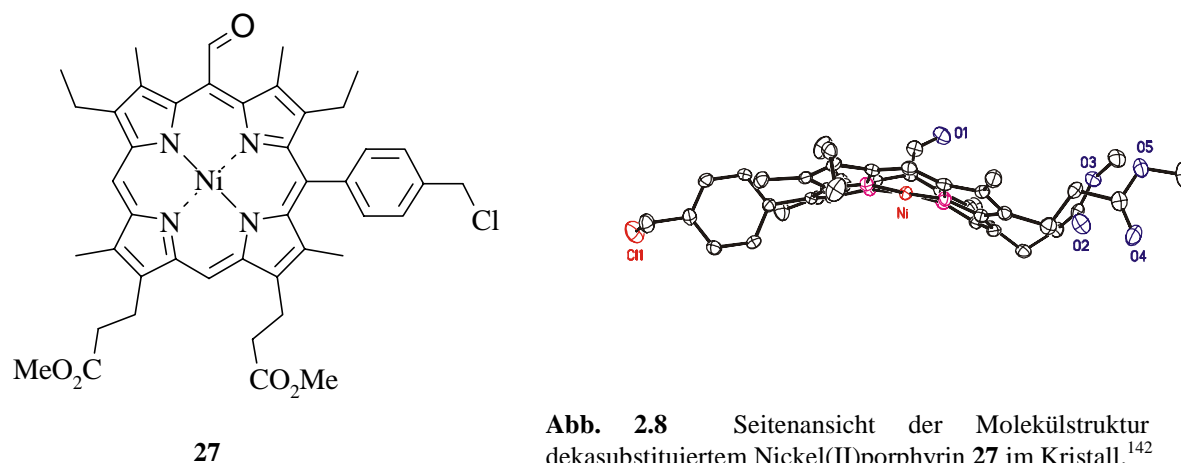
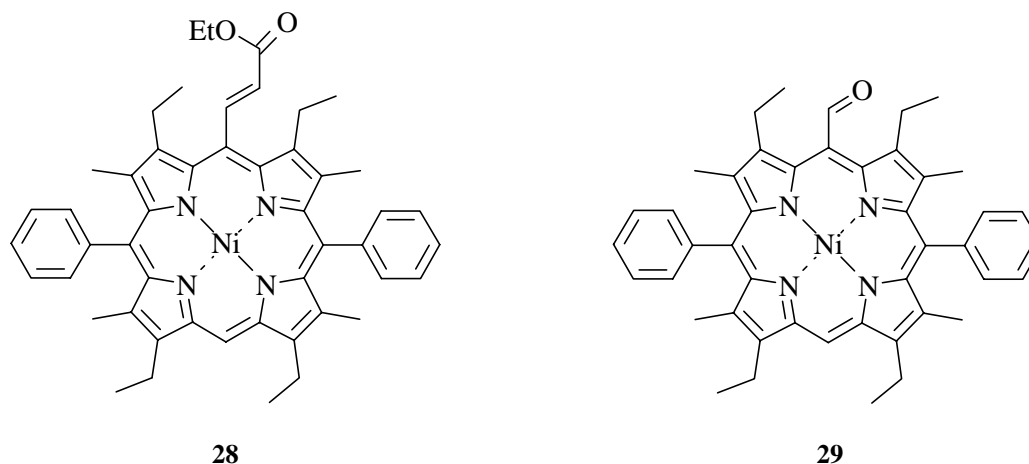


Abb. 2.8 Seitenansicht der Molekülstruktur des dekasubstituierten Nickel(II)porphyrin **27** im Kristall.¹⁴²

Allen im Folgendem betrachteten unsymmetrischen Porphyrinen ist gemeinsam, dass sie in den β -Position Alkylsubstituenten aufweisen und in der *meso*-Position unterschiedliche Substituententypen, so z.B. Aryl- und Alkylgruppen, besitzen. Ausgehend von den Untersuchungen an symmetrisch *meso*-substituierten Porphyrinen wird vermutet, dass verschiedene *meso*-Substituenten den Makrozyklus lokal aufgrund ihrer stereoelektronischen Eigenschaften unterschiedlich beeinflussen. Eine umfangreiche Vergleichsstudie über unsymmetrisch substituierte Tetrapyrrole wurde bislang nicht durchgeführt, es sind jedoch einige Kristallstrukturen bekannt. Auf der Basis dieser unzureichenden Daten ist es bisher nicht möglich, eine allgemeingültige Korrelation zwischen Substitutionstyp und resultierendem Verzerrungsmuster in unsymmetrischen Porphyrinen zu formulieren.⁶⁰

Bisher wurden nur wenige Röntgenkristallstrukturen von dekasubstituierten, unsymmetrischen Porphyrinen bestimmt.⁶⁰ Ein typisches Beispiel ist die Verbindung {5-Formyl-10-(4-chloromethylphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaalkylporphyrinato}nickel(II) **27**.

Die *meso*-Aryl- und *meso*-Alkylsubstituenten bewirken insgesamt eine *ruf* Vorzugskonformation, der Anteile anderer Verzerrungstypen beigemischt sind. Entsprechend dem unsymmetrischen Substitutionsmuster liegt in **27**, wie in Abb. 2.8 ersichtlich, ein unsymmetrischer Deformationstyp vor. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturuntersuchungen an anderen unsymmetrischen, dekasubstituierten Verbindungen weisen die unsubstituierten Porphyrinquadranten geringere Auslenkungen der Makrozyklusatome auf als die der substituierten Einheiten.



Die beiden Nickel(II)komplexe {5-(1-Ethoxypropenal)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethyl-10,20-diphenylporphyrinato}nickel(II) **28** und (2,8,12,18-Tetraethyl-5-formyl-3,7,13,17-tetramethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **29**⁶⁰ besitzen zwei Arylsubstituenten und einen Alkylsubstituenten. Das unsymmetrisch substituierte Porphyrin **28** kristallisiert in einer Mischkonformation von *sad*- und *ruf*- Deformationen aus (siehe Abb. 2.9). Die große Auslenkung der C_m-Positionen und die starken Auslenkungen der C_b-Atome

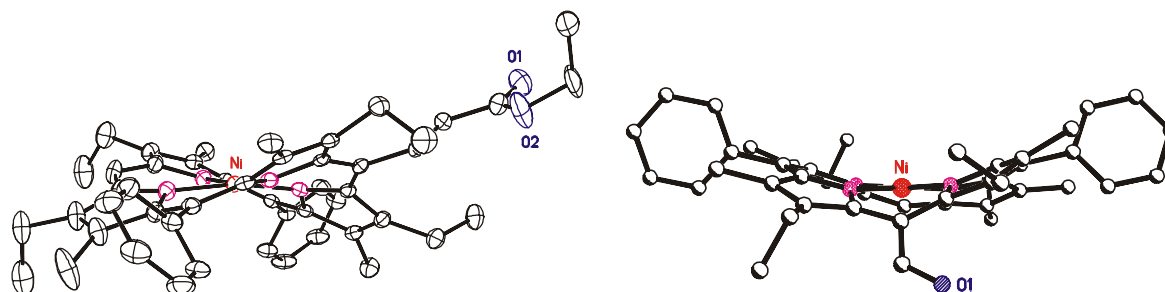


Abb. 2.9 Seitenansicht auf die Molekülstrukturen der Nickel(II)porphyrine **28** und **29** im Kristall.

zeigen, dass das Molekül stark deformiert ist. Im Porphyrin **29** ist nur die Acrylatgruppe durch eine Formylgruppe ausgetauscht, und das Ausmaß der Deformation nimmt ab. Die Anteile an *sad*-Deformation sind in der formylsubstituierten Verbindung **29** geringer, und

man findet im Kristall eine *ruf*-typische Vorzugskonformation. Die Auslenkungen der C_b-Atome in den substituierten Einheiten sind annähernd so groß wie in dodekasubstituierten Porphyrinen, während die Auslenkungen der C_b-Atome in der unsubstituierten Einheit weitaus niedriger liegen. Das Ausmaß der Deformationsunterschiede zwischen den unsubstituierten und substituierten Einheiten in den vorher beschriebenen 5,10-dekasubstituierten Porphyrinen war größer.

Die aus diesen Untersuchungen und vergleichenden Studien an symmetrischen Porphyrinen abzuleitenden Merkmale der Deformation des Makrozyklus in unsymmetrischen Porphyrinen lassen bisher folgende Schlüsse zu:

- *meso*-Alkylgruppen bewirken eine lokale *ruf*-Deformation, während *meso*-Arylgruppen eine *sad* typische Verzerrung auslösen.
- *meso*-Substituenten im Porphyrin beeinflussen die Konformation lokal je nach ihrer spezifischen Natur.
- in substituierten *meso*-Porphyrinquadranten tritt eine stärkere Verzerrung auf als in den unsubstituierten Regionen.
- *meso*-Alkylgruppen induzieren eine stärkere Deformation als *meso*-Arylgruppen und beeinflussen somit die Gesamtkonformation maßgeblich.

Diese Annahmen müssen jedoch durch eine detaillierte Studie an einer Serie von Porphyrinen überprüft und gegebenenfalls erweitert werden.

2.2 Synthese hochsubstituierter Porphyrine

Grundsätzlich bieten sich für die Synthese hochsubstituierter Porphyrine folgende Strategien an: A) Kondensationsreaktion aus Aldehyden mit 3,4-disubstituierten Pyrrolen; B) Multischrittsynthesen ausgehend von Dipyrromethanen, Tripyrromethanen und linearen Tetrapyrrolen; C) Einführung von Substituenten (meist Halogenen) in die freien *meso*-Positionen. Die Synthese symmetrischer, hochsubstituierter Porphyrine erfolgt meist durch die Kondensation von 3,4-dialkyl- oder 3,4-diarylsubstituiertem Pyrrol mit Arylaldehyden (Weg I, in Abb. 2.10).^{10,55,61-63} Die einfache Kondensationsreaktion von Pyrrolen mit Aldehyden unter Säurekatalyse ist für die Synthese unsymmetrisch *meso*-substituierter Porphyrine nur bedingt geeignet. Beispielsweise führt die Kondensationsreaktion eines substituierten Pyrrols mit zwei unterschiedlichen Aldehyden zu sechs möglichen Produkten, die nur durch eine äußerst aufwendige chromatographische Aufreinigung zu trennen sind.

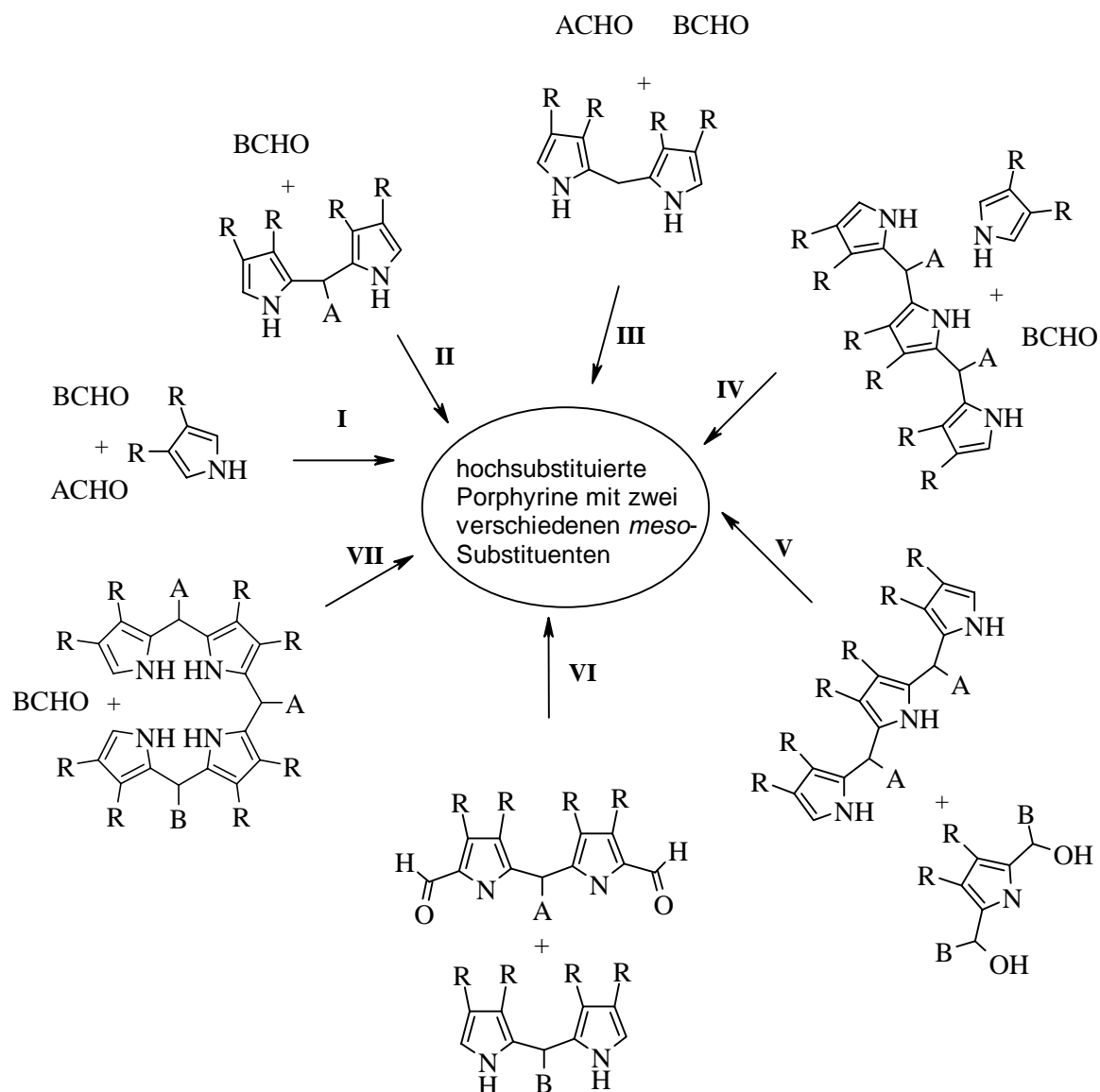
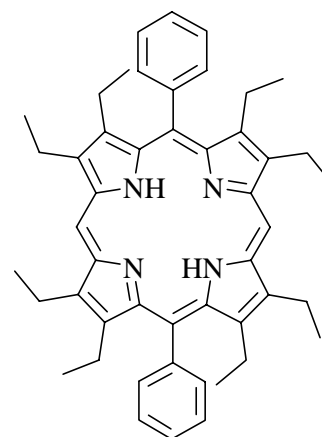


Abb. 2.10 Schematische Darstellung möglicher Kondensationsreaktionen zur Synthese hochsubstituierter Porphyrine mit zwei unterschiedlichen *meso*-Substituenten.

Reaktionsweg B ist chromatographisch weniger aufwendig, beinhaltet dafür aber die präparativen Nachteile einer Multischritttotalsynthese. Auf diesem Wege wurden nur wenige hochsubstituierte Porphyrine dargestellt.⁶⁴ Durch Weg II können symmetrische A_2B_2 -⁶⁵ oder 5,15-dekasubstituierte A_2 -Systeme⁶⁶⁻⁷¹ synthetisiert werden. Die dafür benötigten Bausteine sind aufwendig zu synthetisieren. Bei dieser MacDonald (2+2)-Kondensationsreaktion zu hochsubstituierten Porphyrinen können aufgrund der höheren Stabilität des Intermediates nur benzyliche Aldehyde eingesetzt werden, d.h. es sind durch Weg II keine an der 5,15-Position alkylierten Porphyrine des A_2 -Typs synthetisierbar. Durch Weg III können 5,15-dekasubstituierte Porphyrine A_2 -, AB - und B_2 -Systeme synthetisiert werden.^{51,72} Bei diesen

Kondensationsreaktionen,⁷³ wie auch bei allen anderen, erhält man durch den *scrambling*-Effekt Nebenprodukte in Abhängigkeit von den eingesetzten Di- oder Tripyrromethanen.⁷⁴⁻⁷⁷ Durch die Reaktionswege V-VII wurden zum großen Teil nur β -oktasubstituierte Porphyrine dargestellt.⁷⁸⁻⁸⁰ In Abb. 2.10 wird ein Überblick über mögliche synthetische Strategien zu hochsubstituierten Porphyrinen gegeben, die aber alle ihre Nachteile aufweisen. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die einzelnen Bausteine nur durch aufwendige Multischrittsynthesen oder durch arbeitsreiche Auftrennungen zugänglich sind. Deshalb stellt die nachträgliche Einführung von Substituenten in gut zugängliche β -oktasubstituierte Porphyrine, wie z.B. 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin **18**, eine bequeme Alternative dar. Die Synthese von **18** wird in 11 Stufen erreicht, wobei die einzelnen Schritte der Synthese in mehreren Arbeitsgruppen optimiert worden sind.³⁰

Porphyrine können an der *meso*-Position leicht und in hohen Ausbeuten mit Lithiumorganen reagieren. Aufgrund der geschilderten Nachteile in den Reaktionswegen I-VII eröffnet die LiR-Methode eine praktikable Möglichkeit *meso*-Substituenten sukzessiv in diesen oder andere Makrozyklen einzuführen.^{81,82} Bei der Verwendung von Oktaethylporphyrin **18** gelangt man nach vier Stufen zu einem dodekasubstituierten Porphyrin.^{82,83} Auch die Einführung von unterschiedlichen Substituenten ist unproblematisch, so ist die Synthese von dekasubstituierten Porphyrinen des 5,10-AB-Typs erstmals möglich.⁸³ Ausgehend von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-diphenylporphyrin **30** sollte es möglich sein in nur zwei Stufen zu einem dodekasubstituierten Porphyrin zu gelangen.

**30**

2.2.1 Reaktivität der Porphyrine gegenüber nukleophilen Reagenzien

Charakteristisch für das Reaktionsverhalten von Porphyrinen sind elektrophile Substitutionsreaktionen, die durch den Elektronenreichtum des aromatischen Systems begünstigt werden. Der elektrophile Angriff kann direkt an den *meso*- oder β -Positionen erfolgen.⁷³ Gegenüber Elektrophilen besitzt die *meso*-Position jedoch eine größere Reaktivität als die β -Position. So verlaufen z.B. VILSMEIER-Formylierung,⁸⁴⁻⁸⁷ Nitrierungen,^{88,89} Halogenierungen,⁸⁹⁻⁹⁶ Sulfonierungen⁹⁷ und Acylierungen⁹⁸⁻¹⁰⁰ problemlos am Porphyringrundgerüst. Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die *meso*-Positionen die

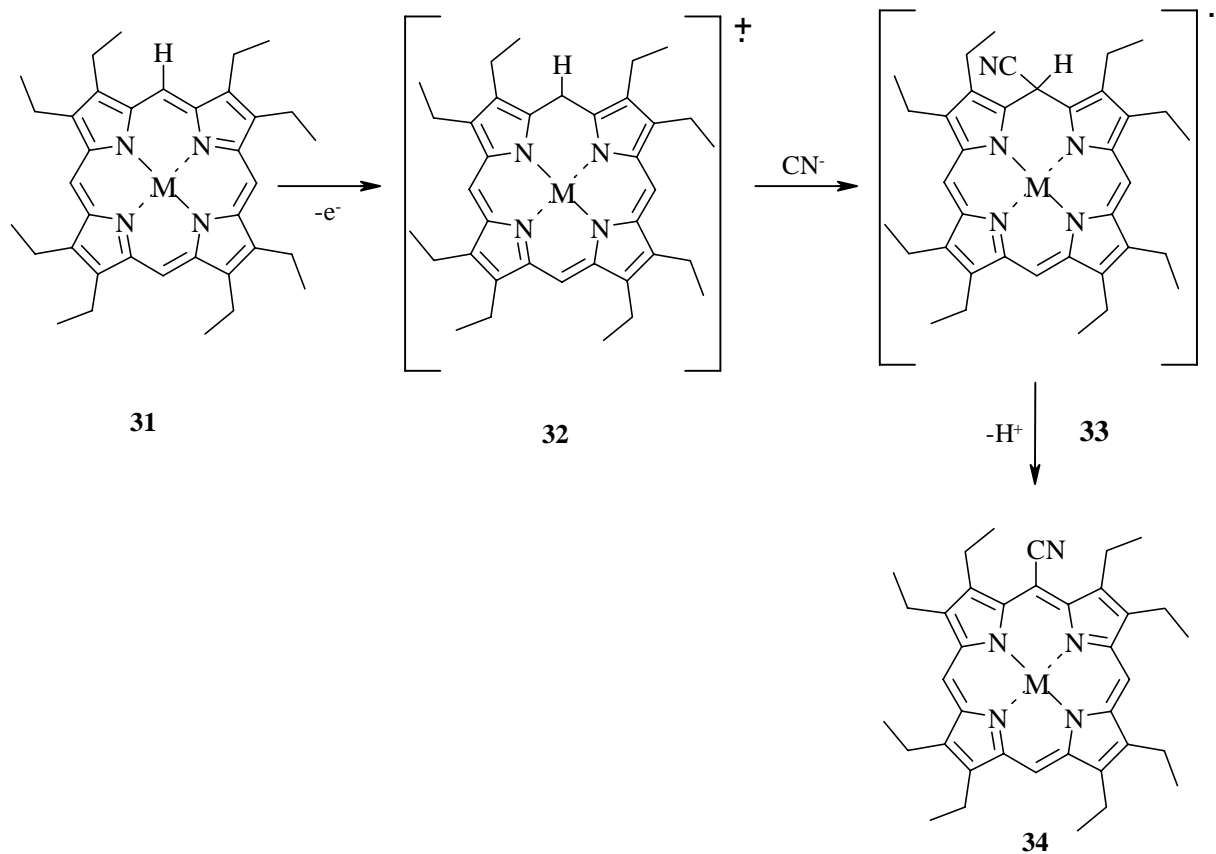
höchste Reaktivität gegenüber nukleophilen, elektrophilen und radikalischen Additionsreaktionen zeigt.^{101,102} Durch theoretische Berechnungen mit verschiedenen Verfahren wurden die Koeffizienten der Atomorbitale der peripheren Kohlenstoffe im HOMO und LUMO des Porphyrinsystems berechnet. Diese Berechnungen sagen ebenfalls voraus, dass die Reaktivität der Methin-Brücken in Porphyrinen am größten ist.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Nukleophile Additionsreaktionen, die aufgrund der Möglichkeit der Einführung organischer Carbanion von besonderer Bedeutung sind, können insbesondere an der *meso*-Position erfolgen, dafür sind aber meist bestimmte Reaktionsbedingungen notwendig (siehe unten). Als Intermediate treten bei diesen Reaktionen Phlorine und Porphodimethene auf. In den letzten Jahren wurde durch die AG Senge gezeigt, dass Porphyrine leichter als erwartet an der *meso*-Position mit Lithiumorganylen reagieren, was zeigt, dass für diese Reaktion keine besonderen Bedingungen notwendig sind. Sie verläuft direkt, darüber hinaus noch in exzellenten Ausbeuten und regioselektiv. Bisher in der Literatur veröffentlichte nukleophile Reaktionen beruhten darauf, dass der aromatische Makrozyklus aktiviert vorliegt, der nukleophile Angriff an Mono- oder Dikationradikale erfolgt oder durch die Addition eine vorhandene sterische Spannung im Porphyrin verringert wird. Die verschiedenen Möglichkeiten sind nachstehend aufgelistet.

- **Verringerung der sterischen Spannung im aromatischen System.**¹¹

Die reversible Addition von Nukleophilen, wie beispielsweise von Thioessigsäure, an *meso*-substituierten Porphyrinen wurde von WOODWARD beschrieben.¹⁰⁶

- **Abstraktion eines Elektrons vom Porphyrin führt unter Bildung stabiler π -Kationen**

Metalloporphyrine wie **31** bilden durch Umsetzung mit Oxidationsmitteln wie Jod, Thallium(III)nitrat oder N-Chlorobenzotriazol (CBT) und durch anodische, elektrochemische Oxidation π -Kationenradikale **32**. Diese π -Kationenradikale^{107,108} sind in Methanol ausreichend stabil, um mit verschiedenen Nukleophilen wie beispielsweise Cyanid-, Nitrit-, Thiocyanat- und Acetationen^{46,62,109-120} an *meso*- oder β -Position zu reagieren. Wie in Schema 2.1 zu sehen, bildet sich die Verbindung **31** durch Reaktion mit Nukleophilen wie Cyanidionen das *meso*-substituierte Porphyrin **34**.



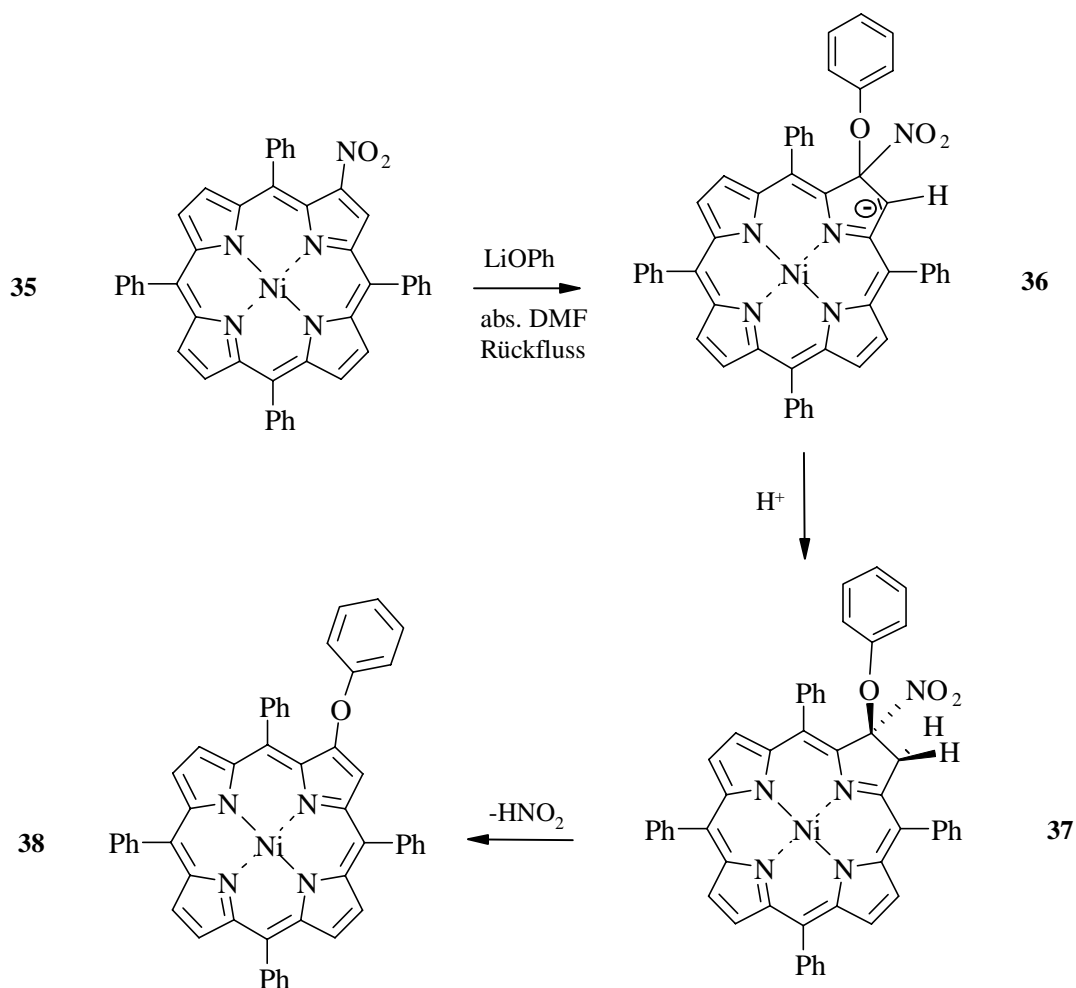
Schema 2.1 Nukleophile Reaktion an einem π -Kationenradikal.

- **Abstraktion zweier Elektronen des Porphyrins führt unter Bildung stabiler π -Dikationen**

Bei Verwendung starker Oxidationsmittel wird ein weiteres Elektron vom π -Kationenradikal abstrahiert. Es entsteht ein π -Dikation, welches an der *meso*-Position mit zahlreichen Nukleophilen, wie beispielsweise der Methoxylatgruppe, zum stabilen Isoporphyrin reagiert oder als Intermediat unter Abgabe eines Protons das substituierte Porphyrin ergibt.¹²¹

- **Erleichterung des nukleophilen Angriffes durch elektronenziehende Substituenten am Porphyrin**

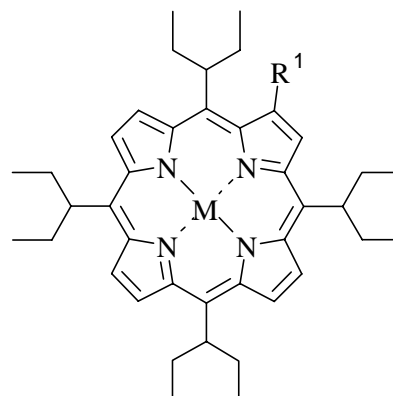
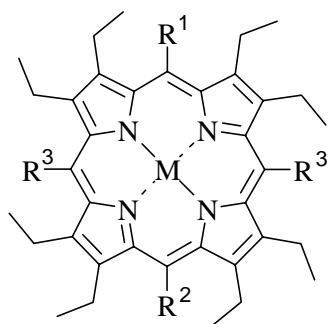
Wenig untersucht war bis vor einigen Jahren die Reaktivität der Porphyrine mit metallorganischen Reagenzien. Aufgrund der geringen Nukleophilie der GRIGNARD Reagenzien können diese im Großen und Ganzen nicht direkt mit Porphyrinen reagieren, sondern benötigen zur Reaktion ein aktiviertes Porphyrinsystem. Bekannt sind in diesem Zusammenhang Umsetzungen mit formyl- oder nitrosubstituierten Porphyrinen.¹²² Liegt ein *meso*-tetrasubstituiertes Porphyrin mit einer elektronenziehenden funktionellen Gruppe in β -Position vor, so zeigt zum Einen das β -C Atom in benachbarter Stellung zur funktionellen



Schema 2.2 Phenoxylierung von (2-Nitro-5,10,15,10-tetraphenylporphyrinato)nickel(II) **35**.

Gruppe (z.B. Nitro) eine erhöhte Reaktivität gegenüber nukleophilen Reagenzien und zum anderen sind *ipso*-Substitutionen an dem Kohlenstoffatom, welches die elektronenziehende Gruppe trägt, möglich. An der zur funktionellen Gruppe benachbarten β -Position findet eine der MICHAEL-Addition verwandte Reaktion mit Nukleophilen, wie beispielsweise Oxyanionen, Hydridionen, Acylamidionen, GRIGNARD- und Organolithiumreagenzien, statt.^{112,122-125}

Im Gegensatz dazu ist für Nukleophile wie Thiolat- und Phenoxylationen die *ipso*-Substitution charakteristisch.¹²⁶ Die Reaktion ist einer S_NAr Reaktion ähnlich. In Schema 2.2 ist die Reaktion des durch eine Nitrogruppe aktivierten Porphyrins **35** mit einem Phenoxylation dargestellt. Nach dem Angriff des Phenoxylation bildet sich ein anionisches Intermediat **36**, welches zum Chlorin **37** protoniert wird und anschließend das Produkt **38** unter Eliminierung Salpetriger Säure bildet.



	R ¹	R ²	R ³	M
16	NO ₂	NO ₂	NO ₂	2H
39	CHO	H	H	Ni(II)
40	CHOHCH ₃	H	H	Ni(II)
41	CHCH ₂	H	H	Ni(II)
42	CHO	H	H	Zn(II)
43	CHO	H	H	2H
44	CH ₂ CH ₃	CHO	H	Zn(II)
45	CH ₂ CH ₃	CHO	H	2H
46	NO ₂	H	H	Zn(II)
47	OCH ₃	NO ₂	H	2H
48	Ph	Ph	Ph	Ag(II)

	R ¹	M
49	CHO	Ni(II)
50	Bnz	Ni(II)

GRIGNARD-Reagenzien reagieren leicht mit formylierten Porphyrinen.^{7,127} Die Reaktion von (5-Formyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **39** ergibt mit Methylmagnesiumiodid {2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-(1-hydroxyethyl)-porphyrinato}nickel(II) **40**, von welchem dann die 5-vinylsubstituierte Verbindung **41** erhalten werden konnte. Die Bildung dieses Produktes entspricht den Erwartungen, doch ist der im folgenden beschriebene direkte Angriff des GRIGNARD-Reagenzes in der der 5-Formylgruppe gegenüberliegenden 15-Position überraschend. Bei den Umsetzungen des Zink(II)komplexes **42** oder der freien Base **43** mit Ethylmagnesiumiodid wurden als Produkte das (2,3,5,7,8,12,13,17,18-Nonaethyl-15-formylporphyrinato)zink(II) **44** oder die entsprechende freie Base **45** erhalten.¹²⁷ Eine plausible Erklärung für den Angriff in 15-Position des Ringsystems ist, dass die Formylgruppe das aromatische System für einen nukleophilen Angriff aktiviert. Nach dem Angriff des Nukleophils bildet sich hier ein anionisches, phlorinartiges Intermediat, welches nach anschließender Protonierung und Oxidation die mono-*meso*-alkylierten Produkte **44**, bzw. **45** liefert. Mit lithiumorganischen Reagenzien reagieren formylierte Porphyrine an der Formylgruppe in guten Ausbeuten. So reagierte {5,10,15,20-Tetrakis-(1-ethylpropyl)-2-formylporphyrinato}nickel(II) **49** mit Phenyllithium, katalytischen Mengen von Säure und in

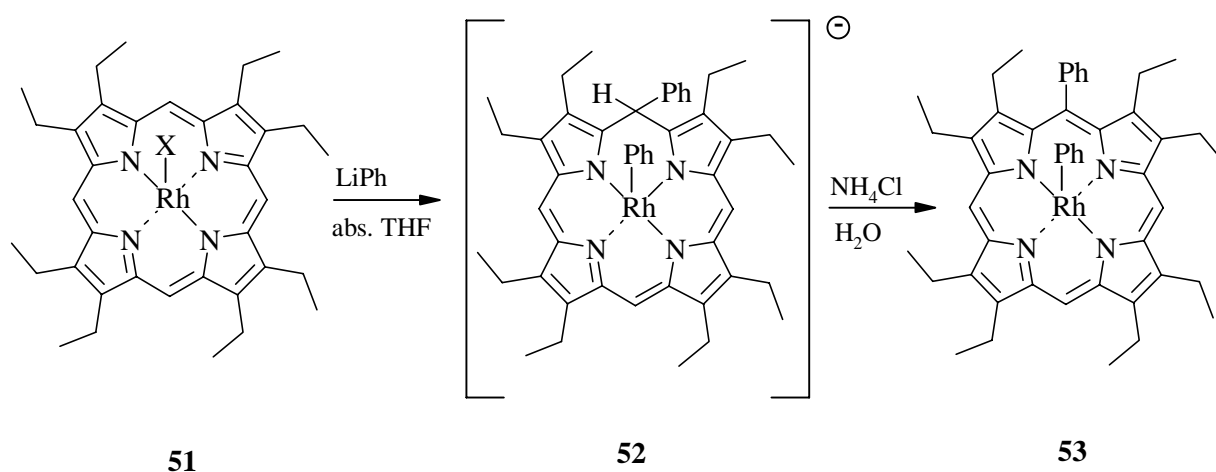
Gegenwart von Luft wie erwartet zum {5,10,15,20-Tetrakis-(1-ethylpropyl)-2-benzylporphyrinato}nickel(II) **50**.¹²⁸

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-nitroporphyrinato)zink(II) **46** reagiert mit Methoxidionen zu dem entsprechenden 5-Methoxy-15-nitroprodukt **47**, dessen Bildung über ein anionisches Phlorin- und ein Porphodimethenintermediat verläuft, welches dann zum Porphyrin oxidiert wird.⁴⁶ Durch einen nukleophilen Angriff von Bromid- oder Chloridionen können eine oder mehrere Nitrogruppen des 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10,15,20-tetranitroporphyrins **16** ersetzt werden.⁴⁶

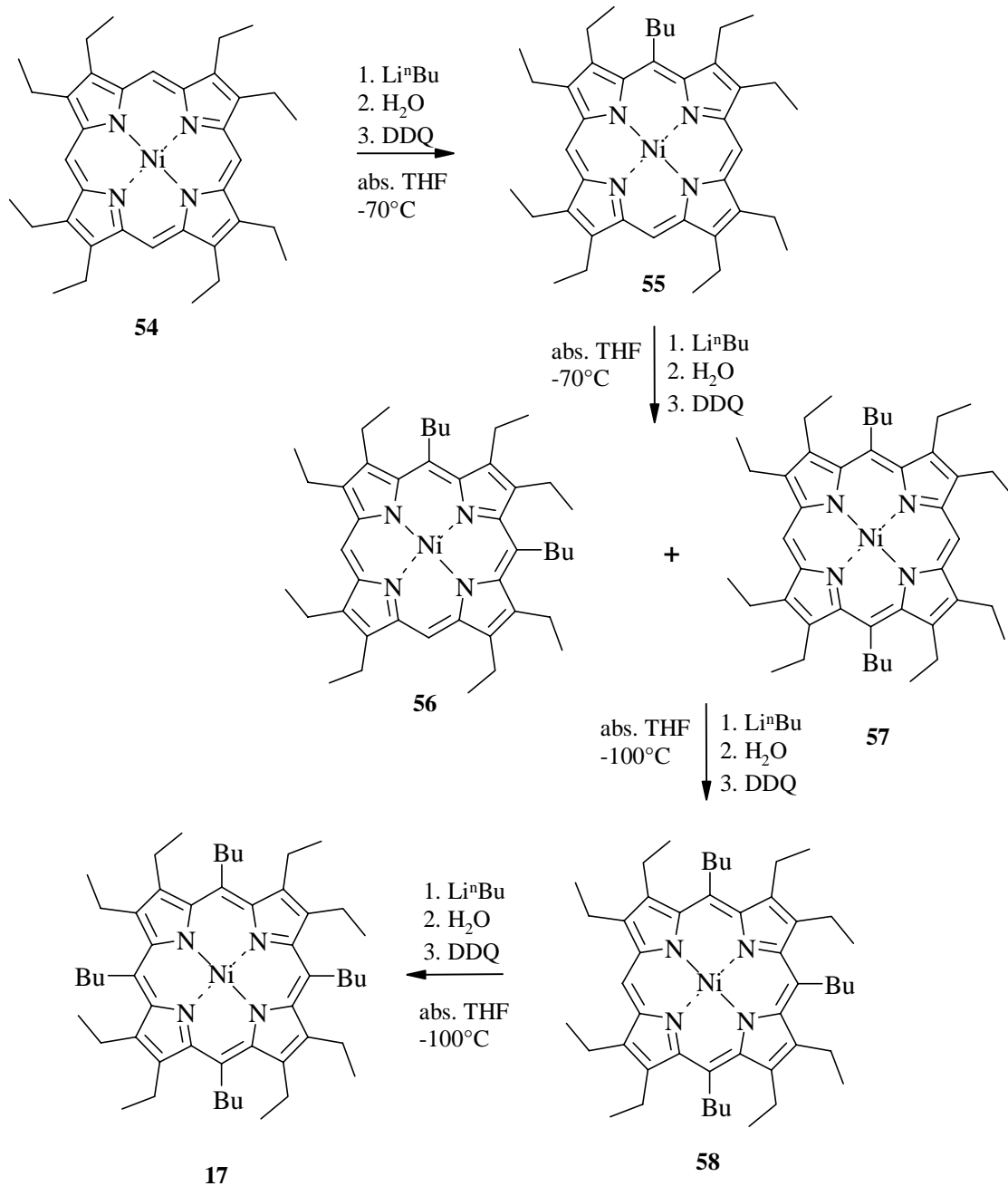
In (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)gold(III) **47** wurde die Reaktion mit Hydroxidionen beobachtet, die zur Bildung von *meso*-Hydroxyphlorinen führte, und das einzige Beispiel für eine direkte Addition einer Hydroxylgruppe an der *meso*-Position eines Porphyrins.

2.2.2 Direkte Umsetzung der Porphyrine mit lithiumorganischen Reagenzien

SETSUNE beschrieb erstmals, dass Porphyrine mit lithiumorganischen Reagenzien reagieren. Die Umsetzung von (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinato)rhodium(III) **51** mit LiPh resultierte in der Verbindung **53** (siehe Schema 2.3).¹²⁹ Der nukleophile Angriff erfolgte hier an der *meso*-Position sowie am Zentralmetallion und verlief über ein phlorinartiges, anionisches Intermediat **52**, welches anschließend zum entsprechenden Porphyrin **53** oxidiert wurde. Des Weiteren war damals bekannt, dass Eisen(III)- oder Kobalt(II)porphyrine nur an den chelatisierten Zentralmetallen unter Ausbildung von σ -Bindungen reagieren. Als



Schema 2.3 Umsetzung des Rhodium(III)komplexes **51** mit Lithiumorganylen.

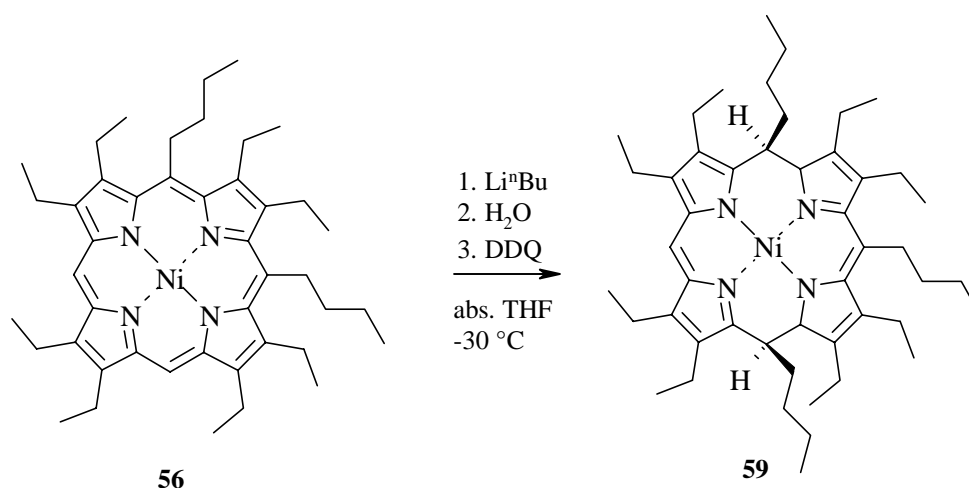


Schema 2.4 Umsetzung von Porphyrinen mit Lithiumorganyle zu *meso*-substituierten Verbindungen.

Produkte entstanden alkyl, aryl- oder acylsubstituierte Metallkomplexe des entsprechenden Porphyrins.^{66,130,131} Grundsätzlich nahm man bis vor ca. 4 Jahren an, dass lithiumorganische Verbindungen nicht direkt mit nichtaktivierten Porphyrinen an der Peripherie reagieren. Im Jahr 1998 beschrieben SENGE und KALISCH, dass eine *meso*-Substitution durch die Umsetzung von (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinato)nickel(II) **54** mit lithiumorganischen Reagenzien in guten bis quantitativen Ausbeuten erfolgte. Wie in Schema 2.4 ersichtlich, konnten auf diesem Wege mono- **55**, di- **56** und **57**, tri- **58** und tetrasubstituierte 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrine **17** synthetisiert werden. Damit war erstmals der

Zugang zu dodekaalkylsubstituierten Porphyrinen wie (5,10,15,20-Tetra-*n*-butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **17** leicht möglich.

Ähnlich dem Nickel(II)komplex, lieferte die Umsetzung der freien Base unter analogen Reaktionsbedingungen gute Ausbeuten der Substitutionsprodukte. Bei der Verwendung anderer Metallionen wie Zink(II), Kupfer(II), Kobalt(II), Eisen(II) wurden geringere Ausbeuten beobachtet.



Schema 2.5 Porphodimethenbildung als Nebenreaktion bei S_nAr-Reaktionen an Porphyrinen.

Bei den Umsetzungen der Nickel(II)komplexe di- und trisubstituierter Porphyrine, **56**, **57** und **58** mit LiⁿBu wurde die Bildung von Porphodimethenen als Nebenprodukte beobachtet.^{81,82} Unter den Standardbedingungen (-100 °C) lagen die Ausbeuten dieser Nebenprodukte bei ca. 50 %. Wurde die Temperatur auf -30 °C erhöht, so reagierte (5,10-Dibutyl-

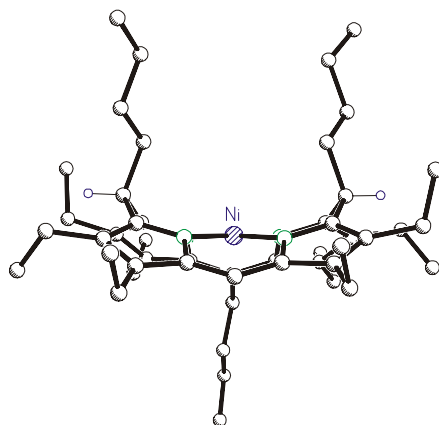
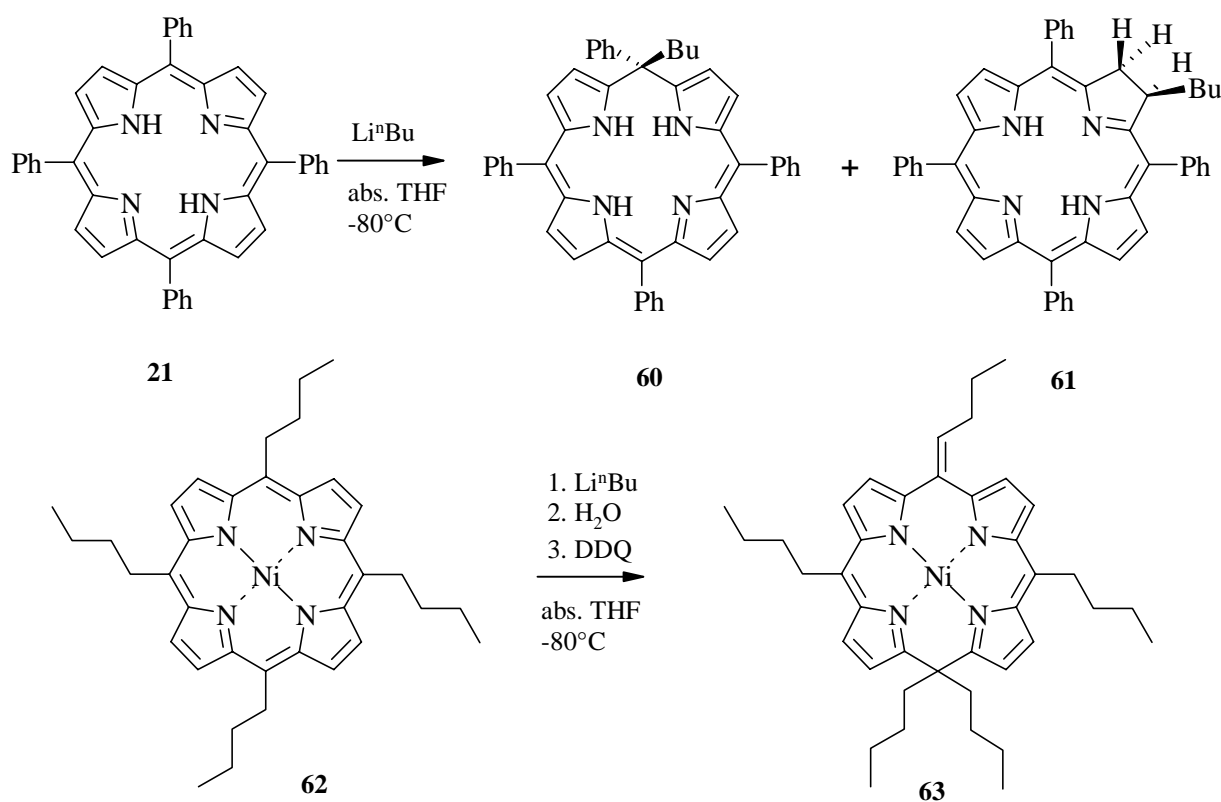


Abb. 2.11 Seitenansicht auf die Molekülstruktur von (5,10,15-Tributyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-5,15-dihydroporphyrinato)nickel(II) **59** im Kristall.

2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **56** mit Li^nBu quantitativ zum (5,10,15-Tributyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-5,15-dihydroporphyrinato)nickel(II) **59**. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt und ist in Abb. 2.11 abgebildet. Im Porphodimethen **59** weisen die beiden Butylgruppen eine *syn*-diachiale Orientierung auf. Die Form des Makrozyklus wurde von BUCHLER bildlich treffend als ein "Dach" bezeichnet, in der hier die Butylgruppen die beiden "Schornsteine" auf dem "Dach" bilden.¹³²⁻¹³⁴

Weiterhin wurden durch Umsetzungen mit lithiumorganischen Reagenzien verschiedene *meso*-funktionalisierte, oktaethylsubstituierte Porphyrine dargestellt. (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrinato)nickel(II) **18** reagierte z.B. mit 2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethylolithium, 4-Phenoxybutyllithium, *p*-Bromphenyllithium oder 2,5-Dimethoxyphenyllithium zu den mono-*meso*-funktionalisierten Produkten in Ausbeuten zwischen 40 und 70 %.^{81,135} Je nach Variation der Reaktionsbedingungen lieferte die Reaktion von Porphyrinen mit LiR Zugang zu funktionalisierten Porphyrinen,^{136,137} Phlorinen **60**,¹³⁸ Chlorinen **61**,¹³⁸ 5,15-Dihydroporphyrinen¹³⁹ **63** und Bisporphyrinen (siehe Schema 2.6).¹³⁵



Schema 2.6 Reaktion von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin und **21** (5,10,15,20-Tetra-*n*-butylporphyrinato)nickel(II) **62** mit Li^nBu .

2.3 Literaturverzeichnis zum Kapitel 2.

- 1) Hoard, J. L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 18-31.
- 2) Neidle, S.; Hursthouse, M. B. *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 2509-2514.
- 3) Hursthouse, M. B.; Neidle, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 449-450.
- 4) Fuhrhop, J.-H.; Witte, L.; Sheldrick, W. S. *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1537-1559.
- 5) Scheidt, W. R.; Lee, Y.-J. in *Struct. Bonding*; Berlin, **1987**; Vol. 64, 2-63.
- 6) Shelnutz, J. A.; Medforth, C. J.; Berber, M. D.; Barkigia, K. M.; Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4077-4087.
- 7) Arnold, D. P.; Johnson, A. W.; Mahendran, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 366-370.
- 8) Senge, M. O. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1992**, *16*, 3-36.
- 9) Fuhrhop, J.-H.; Subramanian, J. *Phil. Trans. R. London Ber.* **1976**, *273*, 335-352.
- 10) Dolphin, D. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 275-283.
- 11) Witte, L.; Fuhrhop, J.-H. *Angew. Chem.* **1975**, *14*, 387-389. Witte, L.; Fuhrhop, J.-H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 361-363.
- 12) Sheldrick, W. S. *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 3967-3970.
- 13) Evans, B.; Smith, K. M.; Fuhrhop, J.-H. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *5*, 443-446.
- 14) Ema, T.; Senge, M. O.; Nelson, N. Y.; Ogoshi, H.; Smith, K. M. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1951-1953. Ema, T.; Senge, M. O.; Nelson, N. Y.; Ogoshi, H.; Smith, K. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1879-1883.
- 15) Senge, M. O.; Bischoff, I.; Nelson, N. Y.; Smith, K. M. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 99-116.
- 16) Hazell, A. *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 751-783.
- 17) Barkigia, K. M.; Fajer, J.; Adler, A. D.; Williams, G. J. B. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2057-2061.
- 18) Ball, R. G.; Lee, K. M.; Marshall, A. G.; Trotter, J. *Inorg. Chem.* **1980**, *30*, 16-21.
- 19) Henrick, K.; Matthews, R. W.; Tasker, P. A. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3293-3298.
- 20) Barkigia, K. M.; Chantranupong, L.; Smith, K. M.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566-7567.
- 21) Senge, M. O.; Kalisch, W. W.; Runge, S. *Liebigs Ann.* **1997**, 1345-1352.
- 22) Lavalley, D. K. in *The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*; VCH: Weinheim, **1987**.
- 23) Stone, A.; Fleischer, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2735-2748.

-
- 24) Cetinkaya, E.; Johnson, A. W.; Lappert, M. F.; McLaughlin, G. M.; Muir, K. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans. II* **1974**, 1236-1243.
- 25) Traylor, T. G.; Koga, N.; Deardurff, L. A.; Swepston, P. N.; Ibers, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5132-5143.
- 26) Cruse, W. B.; Kennard, O.; Sheldrick, G. M.; Hamilton, A. D.; Hartley, S. G.; Battersby, A. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 700-701.
- 27) Wijesekera, T. P.; Paine, J. B.; Dolphin, D.; Einstein, F. W. B.; Jones, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6747-6749.
- 28) Einstein, F. W. B.; Jones, T. *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 696-700.
- 29) Wijesekera, T. P.; Dolphin, D. in *Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations*; (Ed: Dekker, M.) New York, **1994**, 193.
- 30) Sessler, J. L.; Mozaffari, A.; Johnson, M. R. *Org. Synth.* **1992**, *70*, 68-78.
- 31) Barkigia, K. M.; Berber, M. D.; Fajer, J.; Medsforth, C. J.; Renner, M. W.; Smith, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851-8857.
- 32) Medforth, C. J.; Senge, M. O.; Smith, K. M.; Sparks, L. D.; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859-9869.
- 33) Tsuchiya, S. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 608-610.
- 34) Tsuchiya, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 716-717.
- 35) Takeda, J.; Ohya, T.; Sato, M. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 384-390.
- 36) Bhyrappa, P.; Krishnan, V. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 239-245.
- 37) Marsh, R. E.; Schaefer, W. P.; Hodge, J. A.; Hughes, M. E.; Gray, H. B. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1339-1342.
- 38) Schaefer, W. P.; Hodge, J. A.; Hughes, M. E.; Gray, H. B.; Lyons, J. E.; Ellis, P. E.; Wagner, R. W. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1342-1345.
- 39) Takeuchi, T.; Gray, H. B.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9730-9732.
- 40) Hodge, J. A.; Hill, M. G.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 809-812.
- 41) Birnbaum, E. R.; Schaefer, W. P.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1751-1755.
- 42) Birnbaum, E. R.; Hodge, J. A.; Grinstaff, M. W.; Schaefer, W. P.; Henling, L.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3625-3632.
- 43) Bhyrappa, P.; Krishnan, V.; Nethaji, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1901-1906.
- 44) Ochsenbein, P.; Mandon, D.; Fischer, J.; Weiss, R.; Austin, R.; Jayaraj, K.; Gold, A.; Turner, J.; Bill, E.; Müther, M.; Trautwein, A. X. *Angew. Chem.* **1993**, *32*, 1504-1505.

- Ochsenbein, P.; Mandon, D.; Fischer, J.; Weiss, R.; Austin, R.; Jayaraj, K.; Gold, A.; Turner, J.; Bill, E.; Müther, M.; Trautwein, A. X. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1437-1438.
- 45) Ochsenbein, P.; Ayougou, K.; Mandon, D.; Fischer, J.; Weiss, R.; Austin, R. N.; Jayaraj, K.; Gold, A.; Turner, J.; Fajer, J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 355-357. Ochsenbein, P.; Akoyougou, K.; Mandon, D.; Fischer, J.; Weiss, R.; Austin, R. N.; Jayaraj, K.; Gold, A.; Turner, J.; Fajer, J. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 348-350
- 46) Gong, L.-C.; Dolphin, D. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 406-411.
- 47) Zhu, N.-J.; Li, Y.; Wu, G.-Z.; Liang, X.-G. *Acta Chim. Sin.* **1992**, *50*, 249-253.
- 48) Senge, M. O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3539-3549.
- 49) Senge, M. O.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 923-924.
- 50) Hobbs, J. D.; Majumder, S. A.; Luo, L.; Sickel-Smith, G. A.; Quirke, J. M. E.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3261-3270.
- 51) Regev, A.; Galili, T.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Barkigia, K. M.; Fajer, J.; Levanon, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2550-2526.
- 52) Senge, M. O.; Renner, M. W.; Kalisch, W. W.; Fajer, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 381-385.
- 53) Hobbs, J. D.; Shelnut, J. A. *J. Protein Chem.* **1995**, *14*, 19-25.
- 54) Senge, M. O.; Ema, T.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 733-734.
- 55) Medforth, C. J.; Berber, M. D.; Smith, K. M.; Shelnut, J. A. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3719-3722.
- 56) Takeda, J.; Sato, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 3565-3568.
- 57) Senge, M. O.; Kalisch, W. W. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6103-6116.
- 58) Cullen, D. L.; Meyer, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2095-2102.
- 59) Brennan, T. D.; Scheidt, W. R.; Shelnut, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3919-3924.
- 60) Senge, M. O.; Medforth, C. J.; Forsyth, T. P.; Lee, D. A.; Olmstead, M. M.; Jentzen, W.; Pandey, R. K.; Shelnut, J. A.; Smith, K. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1149-1163.
- 61) Harris, R. L. N.; Johnson, A. W.; Kay, I. T. *J. Chem. Soc.* **1966**, 22-29.
- 62) Evans, B.; Smith, K. M. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3079-3082.
- 63) Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. P.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M. I. C. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
- 64) Banfi, S.; Manfredi, A.; Pozzi, G.; Quici, S.; Trebicks, A. *Gaz. Chim. Ital.* **1996**, *126*, 179-185.
- 65) Furusho, Y.; Kimura, T.; Mizuno, Y.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5267-5268.

-
- 66) Ogoshi, H.; Sugimoto, H.; Yoshida, Z.-I.; Kobayashi, H.; Sakai, H.; Maeda, Y. *Chem. Lett.* **1978**, *30*, 29-34.
- 67) Gunter, M. J.; Mander, L. N. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4792-4795.
- 68) Kobuke, Y.; Miyaj, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3563-3569.
- 69) Young, R.; Chang, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 898-909.
- 70) Wagenknecht, H.-A.; Woggon, W.-D. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 404-407. Wagenknecht, H.-A.; Woggon, W.-D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 390-392.
- 71) Osuka, A.; Nagata, T.; Kobayashi, F.; Maruyama, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 1657-1659.
- 72) Piffat, C.; Melamed, D.; Spiro, T. G. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7441-7450.
- 73) Shanmugathasan, S.; Edwards, C.; Boyle, R. W. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1025-1046.
- 74) Lecas-Nawrocks, A.; Boitrel, B.; Rose, E. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 481-484.
- 75) Littler, B. J.; Ciringh, Y.; Lindsey, J. S. *J. Phys. Chem.* **1999**, *64*, 2864-2872.
- 76) Lee, C.-H.; Park, J.-Y.; Kim, H.-J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 97-100.
- 77) Geier, G. R.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **2001**, 701-711.
- 78) Jackson, A. H.; Kenner, G. W.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc.* **1968**, 294-302.
- 79) Sessler, J. L.; Genge, J. W.; Urbach, A.; Sanson, P. *Synlett* **1996**, 187-188.
- 80) Smith, K. M.; Eivazi, F. *J. Org. Chem.* **1979**, 2591-2593.
- 81) Kalisch, W. W.; Senge, M. O. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156-1159. Kalisch, W. W.; Senge, M. O. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1107-1109.
- 82) Senge, M. O.; Kalisch, W. W.; Bischoff, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2721-2738.
- 83) Senge, M. O.; Bischoff, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1735-1751.
- 84) Inhoffen, H. H.; Fuhrhop, J.-H.; Voigt, H.; Brockmann, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *695*, 133-143.
- 85) Johnson, A. W.; Oldfield, D. *J. Chem. Soc.* **1966**, 794-798.
- 86) Vicente, M. G. H.; Smith, K. M. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4407-4418.
- 87) Osuka, A.; Ikawa, Y.; Maruyama, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3322-3330.
- 88) Drach, J. E.; Longo, F. R. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3282-3284.
- 89) Ali, H.; van Lier, E. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5015-5018.
- 90) Samuels, E.; Shuttleworth, R.; Stevens, T. S. *J. Chem. Soc.* **1968**, 145-147.
- 91) Schlözer, R.; Fuhrhop, J. H. *Angew. Chemie.* **1975**, *87*, 388-389. Schlözer, R.; Fuhrhop, J. H. *Angew. Chemie. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 363-364.
- 92) Fischer, H.; Röse, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2460-2466.
- 93) Bonnett, R.; Gale, I. A. D.; Stephenson, G. F. *J. Chem. Soc.* **1966**, 1600-1604.

- 94) Callot, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 50, 4987-4990.
- 95) DiMagno, S. G.; Lin, V. S.-Y.; Therien, M. J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5983-5593.
- 96) Blake, I. M.; Anderson, H. L.; Beljonne, D.; Breadas, J.-L.; Clegg, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10764-10765.
- 97) Brückner, C.; Dolphin, D. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3295-3298.
- 98) Brockmann, H.; Bliesener, K.-M.; Inhoffen, H. H. *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 148-161.
- 99) Omote, M.; Ando, A.; Koyama, M.; Takagi, T.; Kumadaki, I. *Heterocycles* **1994**, 39, 381-384.
- 100) Jeandon, C.; Bauder, C.; Callot, H. J. *Energy & Fuels* **1990**, 4, 665-667.
- 101) Knop, J. V.; Fuhrhop, J.-H. *Z. Naturforsch.* **1970**, 25b, 729-734.
- 102) Fuhrhop, J.-H. *Angew. Chem.* **1974**, 86, 363-377. Fuhrhop, J.-H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 321-343.
- 103) Jones, D. H.; Hinman, A. S.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2092-2095.
- 104) Kozlowski, P. M.; Zgierski, M. Z.; Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 247, 379-385.
- 105) Almlöf, J.; Fischer, T. H.; Gassmann, P. G.; Ghosh, A.; Häser, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10964-10970.
- 106) Woodward, R. B. *Ind. Chim. Belge* **1962**, 11, 1293-1308.
- 107) Dolphin, D.; Muljiani, Z.; Rousseau, K.; Borg, D. C.; Fajer, J.; Felton, R. H. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, 206, 177-200.
- 108) Dolphin, D.; Felton, R. H. *Acc. Chem. Res.* **1974**, 7, 26-32.
- 109) Zojaji, M. *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 495-503.
- 110) Evans, B.; Smith, K. M.; Cavaleiro, J. A. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 768-773.
- 111) Arnold, D. P.; Bott, R. C.; Eldridge, H.; Elms, F. M.; Smith, G.; Zojaji, M. *Aust. J. Chem.* **1997**, 50, 495-503.
- 112) Catalano, M. M.; Crossley, M. J.; Harding, M. M.; King, L. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1537-1538.
- 113) Smith, K. M.; Barnett, G. H.; Evans, B.; Martyenko, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5953-5961.
- 114) Ito, S.; Murashima, T.; Uno, H.; Ono, N. *Chem. Commun.* **1998**, 1661-1664.
- 115) Barnett, G. H.; Smith, K. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 772-773.
- 116) Johnson, E. C.; Dolphin, D. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2197-2200.

-
- 117) Fanning, J. C.; Mandel, F. S.; Gray, T. L.; Datta-Gupta, N. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1251-1255.
- 118) Fanning, J. C.; Gray, T. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 23-24.
- 119) Shine, H. J.; Padilla, A. G.; Wu, S.-M. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4069-4075.
- 120) Callot, H. J.; Louati, A.; Gross, M. *Tetrahedron* **1980**, 3281-3284.
- 121) Dolphin, D.; Felton, R. H.; Borg, D. C.; Fajer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 743-745.
- 122) Shea, K. M.; Jaquinod, L.; Smith, K. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7013-7021.
- 123) Crossley, M. J.; King, L. G. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1597-1600.
- 124) Jaquinod, L.; Gros, C.; Khoury, R. G.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2581-2582.
- 125) Gros, C. P.; Jaquinod, L.; Khoury, R. G.; Olmstead, M. M.; Smith, K. M. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 201-212.
- 126) Crossley, M. J.; King, L. K.; Simpson, J. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3087-3096.
- 127) Jiang, X.; Nurco, D. J.; Smith, K. M. *Chem. Commun.* **1996**, 1759-1760.
- 128) Runge, S.; Senge, M. O. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10375-10390.
- 129) Setsune, J. L.; Yazawa, T.; Ogoshi, H.; Yoshida, Z.-I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1641-1645.
- 130) Clarke, D. A.; Dolphin, D.; Grigg, R.; Johnson, A. W.; Pinnock, H. A. *J. Chem. Soc.* **1968**, 881-885.
- 131) Cocolios, P.; Lagrange, G.; Guillard, R. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 65-79.
- 132) Buchler, J. W.; Puppe, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *740*, 142-163.
- 133) Buchler, J. W.; Puppe, L. *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1046-1062.
- 134) Botulinsky, A.; Buchler, J. W.; Lay, K.-L.; Stoppa, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *7*, 1259-1269.
- 135) Senge, M. O.; Feng, X. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3615-3621.
- 136) Feng, X.; Senge, M. O. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 587-590.
- 137) Feng, X.; Senge, M. O. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **2001**, 1030-1038.
- 138) Krattinger, B.; Callot, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7699-7702.
- 139) Bischoff, I.; Feng, X.; Senge, M. O. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5573-5583.