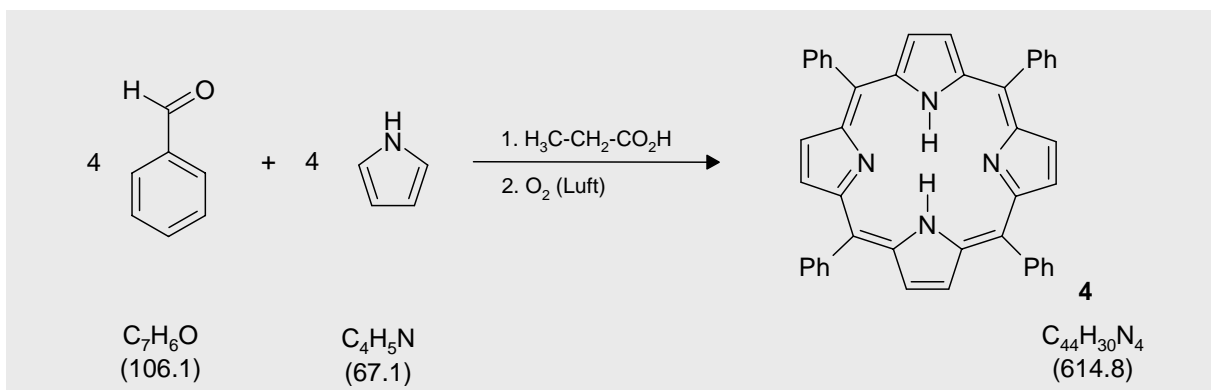


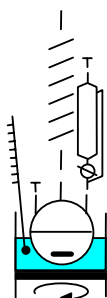
7.3.4 Säurekatalysierte Umsetzung von Pyrrol mit Benzaldehyd zu Tetrahydro-*meso*-tetraphenylporphyrin, Oxidation zu *meso*-Tetraphenylporphyrin (4)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

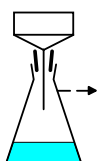
Benzaldehyd	Sdp. 179 °C, $d = 1.05 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 1.3 hPa. Langsame Autoxidation zu Benzoesäure, frisch destillieren!
Pyrrol	Sdp. 130–131 °C, $d = 0.97 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 9 hPa. Giftig . Frisch destillieren!
Propionsäure	Sdp. 141 °C, $d = 0.99 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 5 hPa. Verursacht Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Essigsäureethylester	Sdp. 77 °C, $d = 0.90 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79 \text{ g/ml}$, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 150 ml Propionsäure zum Sieden erhitzt. Anschließend tropft man rasch 43.0 mmol (2.88 g, 2.80 ml) Pyrrol, gefolgt von 35.9 mmol (3.81 g, 4.0 ml) Benzaldehyd zu und erhitzt noch 30 min zum Sieden.

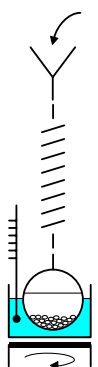


Isolierung und Reinigung

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene, tiefrote Rohprodukt auf einem Büchnertrichter abgesaugt, mit 20 ml Ethanol und hierauf mit 50 ml heißem Wasser gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Das Rohprodukt wird im Exsikkator über KOH bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeiten:

- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)



Das Rohprodukt wird in etwa 70 ml siedendem Essigsäureethylester gelöst, dann werden 40 ml Ethanol langsam über den Rückflusskühler zugegeben. Nach dem Abkühlen, zuletzt im Eisbad, wird auf einem kleinen Büchnertrichter abgesaugt, mit wenig Ethanol nachgewaschen (Mutterlauge $\rightarrow \mathbf{E}_2$) und im Vakuumexsikkator über

Silicagel getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt der violetten, reinen Verbindung. Ausbeute an **4**: 18–22%, Schmp. > 250 °C.

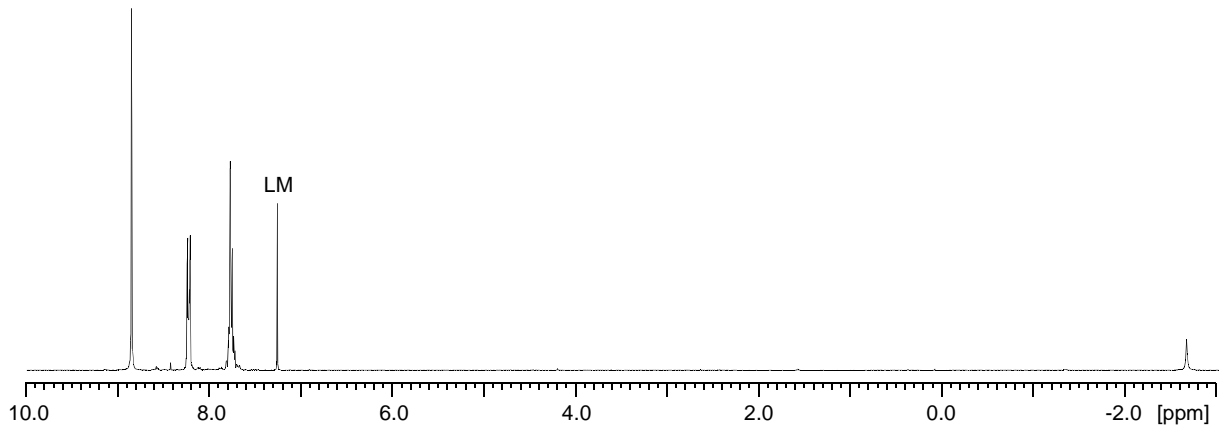
Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Filtrat: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).

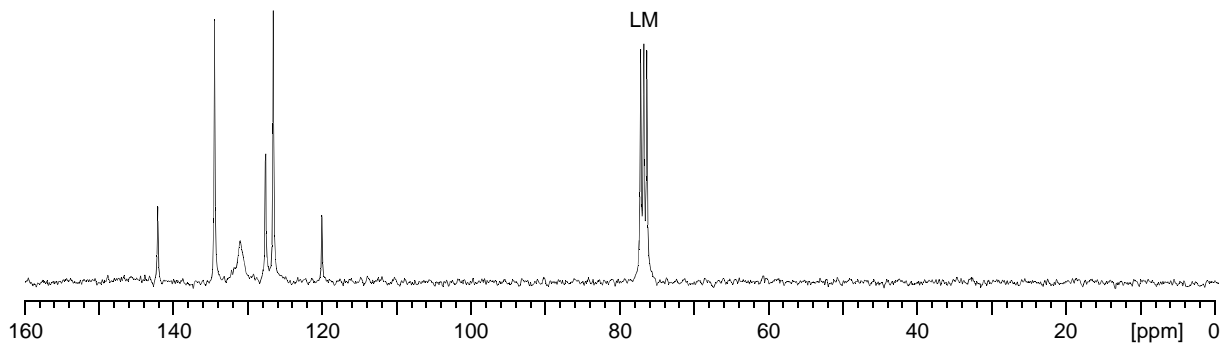
E₂: Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

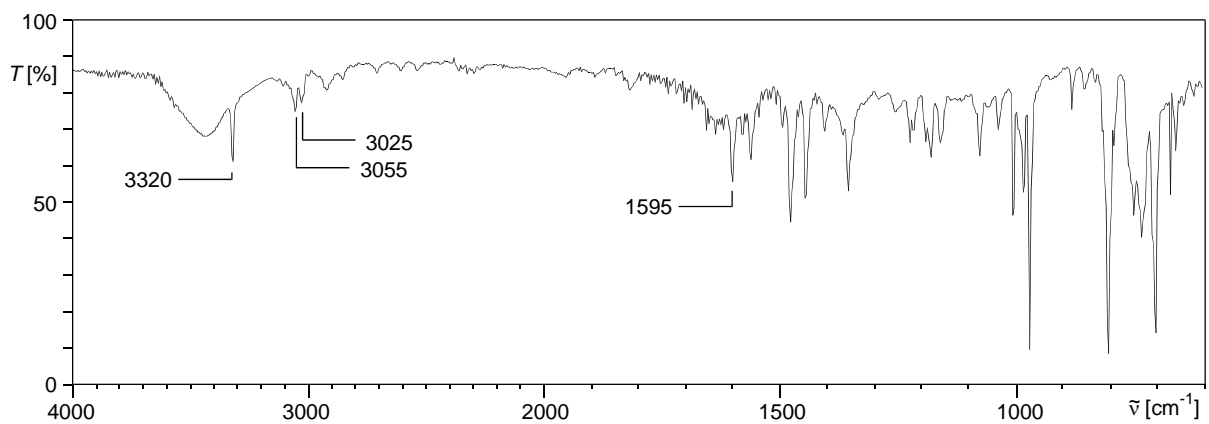
¹H-NMR-Spektrum von **4** (300 MHz, CDCl₃): δ = -2.77 (2 H), 7.69–7.81 (12 H), 8.16–8.26 (8 H), 8.85 (8 H).



¹³C-NMR Spektrum von **4** (300 MHz, CDCl₃): δ = 120.20 (C), 126.74 (CH), 127.76 (CH), 131.16 (CH), 134.62 (CH), 142.22 (C), 145.6 (C, sehr breit).

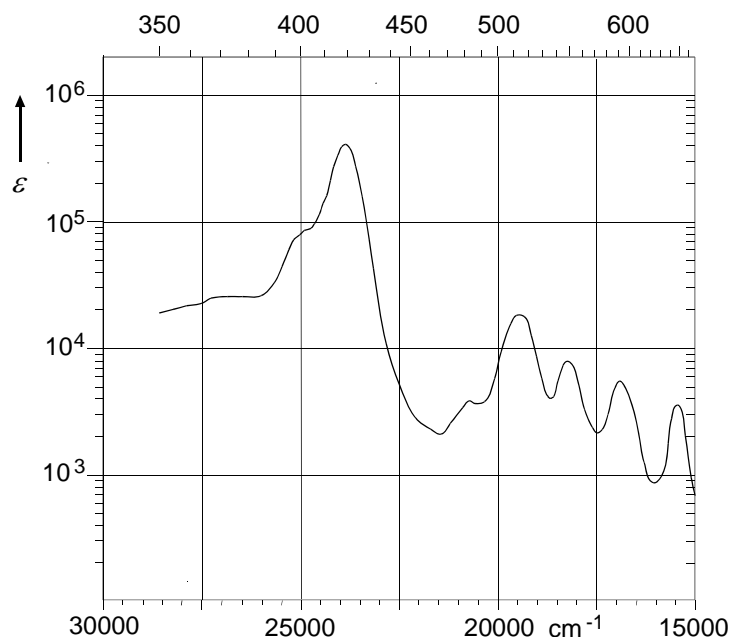


IR-Spektrum von **4** (KBr):

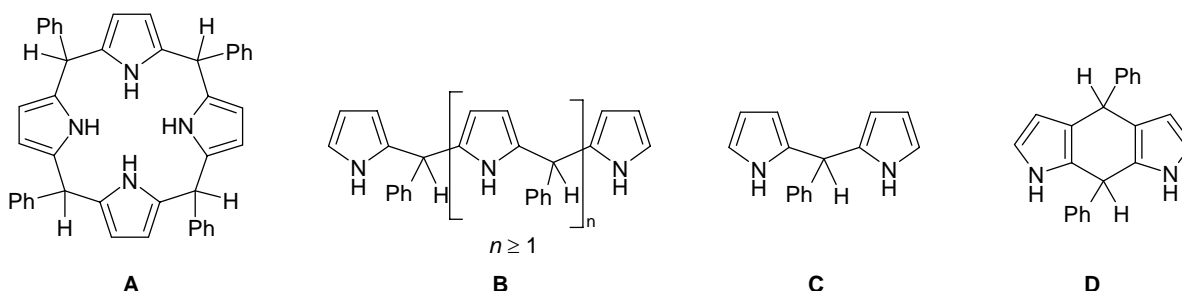


UV-Spektrum von 4 (Toluol):

$\lambda_{\max} (\epsilon) = 418 \text{ nm} (413200), 514 (19060),$
 $549 (8080), 594 (5380), 648 (3870).$



- * Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Die breiten Signale der Pyrrol-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum (bei Raumtemperatur) von **4** sind auf das Vorliegen von 3 Tautomeren zurückzuführen (Die Koaleszenztemperatur liegt in der Nähe der Raumtemperatur).^[1] Formulieren Sie die Tautomeren!

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen? In welchem Zusammenhang stehen **A–C** mit dem Porphyrin **4** und **C** mit **D**?
- * Kennzeichnen Sie in **4** den Konjugationspfad des cyclisch konjugierten, aromatischen 18π -Systems (Hückel-Regel!).
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die hier beschriebene Eintopfsynthese liefert das *meso*-Tetraphenylporphyrin in mäßigen, aber gut reproduzierbaren Ausbeuten in guter Reinheit.^[2] Lindsay et al. beschreiben eine zweistufige Synthese, in der Pyrrol mit verschiedenen Aldehyden in Gegenwart von Triethylorthoacetat unter Inertgasatmosphäre zu den entsprechenden Porphyrinogenen umgesetzt werden. Die Oxidation mit *p*-Chloranil oder DDQ liefert die Porphyrine in bis zu 50% Gesamtausbeute.^[3]

[1] R.J. Abraham, G.E. Hawkes, M.F. Hudson, K.M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1975**, 204–211.

[2] A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.

[3] J.S. Lindsay, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827–836.