

Synthese von Porphyrinen mit (E)-(Z)-isomerisierbaren Substituenten

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr.rer.nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Dieter Franke

aus

Bad Honnef

Bonn 2004

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Referent: Prof. Dr. Eberhard Breitmaier

2. Referent: Prof. Dr. Andreas Gansäuer

Tag der Promotion: 4. März 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2001 bis Januar 2004 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Breitmaier am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

Herrn Prof. Dr. E. Breitmaier danke ich sehr herzlich für die Übertragung des interessanten Themas, sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit und für zahlreiche wertvolle Anregungen.

In Gedenken an Dipl. Ing. Anton Weissenberger

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeiner Teil	1
1.1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.2	Photochemische Grundlagen	6
1.3	Methoden zur Synthese von Porphyrinen	14
2	Spezieller Teil	19
2.1	Darstellung tetrasubstituierter Porphyrine in <i>meso</i> -Position	19
2.2	Darstellung 5,15-disubstituierter Porphyrine	24
2.3	Darstellung <i>meso</i> -monosubstituierter Porphyrine	32
2.4	Bestrahlungsergebnisse	48
3	Präparativer und spektroskopischer Teil	51
3.1	Apparatives	51
3.2	Arbeitsvorschriften	53
3.2.1	Darstellung von Stilbenderivaten	53
3.2.2	Darstellung des Tripyrrans	77
3.2.3	Darstellung des Dipyrromethans	89
3.2.4	Darstellung der 5-Acylpyrrol-2-carbaldehyde	93
3.2.5	Darstellung der Norbonadiencarboxycarbonsäure	109
3.2.6	Darstellung von Tetrakis-(aminophenyl)porphyrinen	110
3.2.7	Darstellung von Bis-(aminophenyl)porphyrinen	115
3.2.8	Darstellung 5,15-disubstituierter Porphyrine	124
3.2.9	Darstellung mono- <i>meso</i> -substituierter Porphyrine	127
4	Zusammenfassung und Ausblicke	132
5	Übersichten der wichtigsten Reaktionen	135
6	Anhang	140
	Literaturverzeichnis	152
	Danksagung	156
	Eidesstattliche Erklärung	157
	Lebenslauf	158

1 Allgemeiner Teil

1.1 Einleitung und Zielsetzung

1.1.1 Einleitung

Die treibende Kraft der modernen Gesellschaft ist die Energie. Sie ist in Form von elektrischem Strom und zunehmend als Fernwärme verfügbar, aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken und wird mittlerweile als selbstverständlich wahrgenommen, fast wie die Luft zum Atmen.

Seit dem Beginn der Industrialisierung (Dampfmaschine) wird Kohle zur Energieerzeugung verwendet. Seit den Anfängen des Automobils (Otto- und Diesel Motor) kamen Erdöl und Erdgas als Energieträger hinzu. Trotz aller Optimierung der Motoren- und Kraftwerkstechnik führen diese Methoden der Energieerzeugung zu nachhaltigen Problemen.

Eines dieser Probleme ist die begrenzte Verfügbarkeit der sogenannten fossilen Brennstoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas). Zwar werden durch modernere Verfahren immer neue Lagerstätten gefunden und ausgenutzt, aber auch diese sind irgendwann erschöpft. Nach verschiedenen Studien werden von den Energieressourcen Erdöl noch ca. 40, Erdgas noch ca. 60 und Kohle noch ca. 170 Jahre^[1,2,3] reichen. Diese Zahlen beziehen sich auf gleichbleibenden Energiebedarf und gleichbleibende Nutzung. Dabei werden ab 2020 erste Engpässe in der Versorgung mit Erdöl auftreten, da die dann noch vorhandenen Lagerstätten nicht mehr im gleichen Maße wie heute genutzt werden können.

Ein anderes Problem bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe ist der Kohlendioxid ausstoß. Das Kohlendioxid wird nach heutiger Sachlage zu den Treibhausgasen gezählt, welche die Temperatur des globalen Klimas erhöhen.

Aus diesen Gründen bemüht man sich stetig die Weiterentwicklung der Nutzung von Wasserstoff als Energieträger von den fossilen Brennstoffen und ihren Förderländern unabhängig zu werden. Zusätzlich wendet man sich verstärkt natürlichen Energiequellen zu und versucht, diese in Form von Erdwärme, Wasserkraft, Wind- und Solarenergie nutzbar zu machen^[4,5,6].

Die Erdölkrise 1974 verstärkte der Trend zu alternativen Energiequellen, führte aber zunächst eher zu einer intensiveren Nutzung der Atomkraft als Mittel gegen den immer steigenden Energiebedarf und den Kohlendioxidausstoß^[7].

Die Kernenergie ist zwar eine Energieform, die keinen Kohlendioxidausstoß zur Folge hat; aber die entstandenen Abfallprodukte sind wegen ihrer Radioaktivität problematisch. Außerdem wissen wir durch den Supergau im Jahre 1986 im AKW-Tschernobyl, dass die Kernkraft nicht genügend beherrschbar ist und menschliches Versagen bei der Nutzung dieser Technologie ganze Landstriche für viele zehntausend Jahre unbewohnbar machen kann.

Folglich werden wieder Windkraft- und Solaranlagen weiterentwickelt und deren Wirkungsquerschnitt optimiert. Das Land Nordrhein-Westfalen förderte die Entwicklung mit dem Programm „100000 Dächer“, und das EU-Parlament rief den EU-Solarpakt ins Leben. Die Bundesrepublik Deutschland fördert Strom aus alternativen Energien seit 2000 mit dem Erneuerbaren-Energien-Gesetz (EEG), welches das Stromeinspeisungsgesetz zur Liberalisierung des Strommarktes von 1991 neu reguliert und Mindestpreise für die Stromvergütung festlegt^[8].

Bei der Weiterentwicklung der Nutzung erneuerbarer Energiequellen zur Stromerzeugung stößt man leicht an lokale Grenzen. So haben Windkraftanlagen nicht nur den Nachteil, dass sie eine bestimmte Windstärke benötigen, die nicht immer und überall vorhanden ist, sondern sie verursachen auch viel Lärm. In Gegenden mit dichter Besiedelung kommt der Ausbau solcher Anlagen schnell ins Stocken.

Die Nutzung des Sonnenlichtes scheint der einzige Weg zu sein, den Energiebedarf der Menschheit in den nächsten Jahrtausenden zu sichern, falls die Entwicklung eines Kernfusionsreaktors keine Fortschritte macht.

Leider ist den heutigen Systemen, die das Sonnenlicht zur Energiegewinnung umwandeln, wie Solarturm-, Parabolrinnenkraftwerk, Sonnenöfen oder Photovoltaikanlagen, eines gemein: sie brauchen die pure Sommersonne um optimal zu funktionieren^[9].

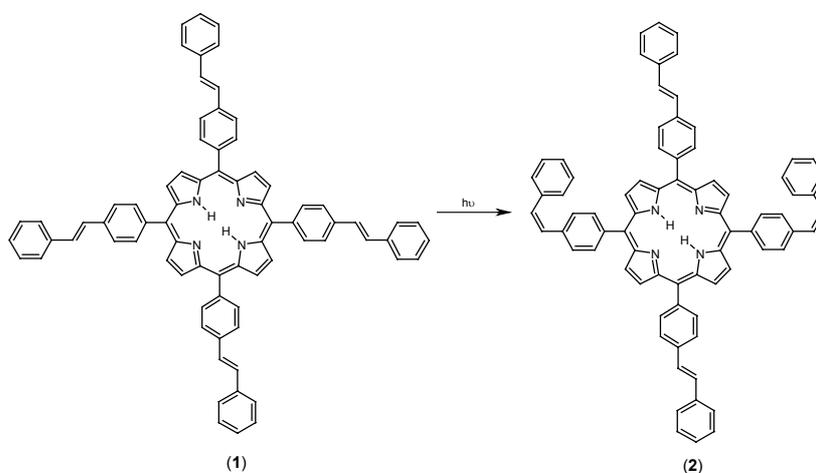
Es muss bei der Entwicklung der Solarkollektoren also darum gehen, geeignete Sensoren zu finden, die empfindlich genug sind, auch das schwache, durch Wolken

verdeckte Wintersonnenlicht zur Produktion von Energie zu nutzen, um den gewohnten Lebensstandard zu gewährleisten.

Eine Möglichkeit ist die Entwicklung molekularer Energiespeicher, welche die durch lichtinduzierte Knüpfung von Bindungen, Konfigurations- oder Konstitutionsänderungen nutzen, um zeitverzögert Energie (z. B. Wärme oder Licht) freizusetzen.

1.1.2 Molekulare Energiespeicher

Im Arbeitskreis Breitmaier (Universität zu Bonn) wurde 1990 ein erster Weg zu solchen Molekülen beschritten^[10]. Man kombinierte einen Baustein (Stilbeneinheit), welcher fähig ist, Lichtenergie durch *cis-trans*-Isomerisierung aufzunehmen, mit einem Porphyringrundgerüst, welches die Aufgabe der Regeneration erfüllen und zusätzlich die Empfindlichkeit der Lichtadsorption herabsetzen sollte. Heraus kam ein Tetrastilbenylporphyrin (**1**), welches sogar 1999 als „organic electroluminescent device“ patentiert wurde^[11].



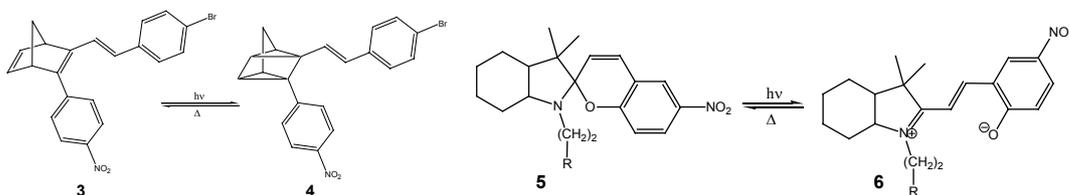
Formelschemata des Tetrastilbenporphyrins (**1**) vor und nach Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe

Die schlechte Löslichkeit dieses Tetrastilbenylporphyrins in neutralen Lösungsmitteln stellt allerdings einen erheblichen Nachteil dar.

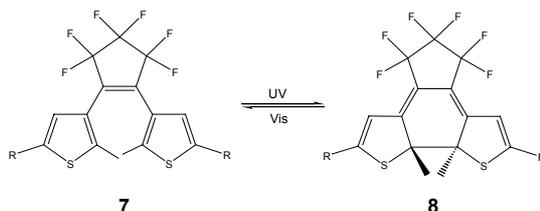
Was zunächst zur Gewinnung vorteilhaft schien (Ausbeute von 22%), ist für die Untersuchung und Nutzung als Energiespeicher ein gravierender Makel.

Ein ähnlicher Weg ist die Verknüpfung eines Bausteins, der bei Sonnenlicht valenzisomerisiert, mit einem π -Elektronensystem, das die Sensibilisierung zu längeren Wellenlängen ermöglicht. Hierzu wurden Untersuchungen an Norbornadienderivaten wie **3** und Spiropyranen wie **5** durchgeführt^[12-15]. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, durch geeignete ausgedehnte π -Chromophore eine Bathochromverschiebung zu bewirken. So benötigt die Reaktion von 2,5-Norbornadien zu Quadricyclan eine Lichtenergie mit der Wellenlänge von 180-200 nm, die von (*E*)-2-(*p*-Bromstyryl)-3-(*p*-nitrophenyl)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (**3**) nur noch ein $\lambda_{\max} = 410$ nm.

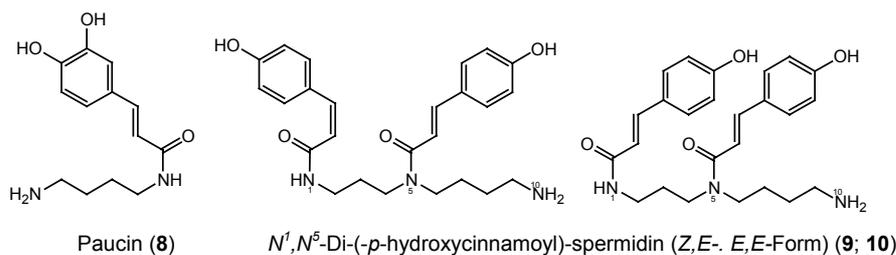
Um den gespannten Ringen die aufgenommene Energie wieder abzutrotzen, bedarf es eines Co(II)-porphyrin-Komplexes als Katalysator^[16].



Andere Arbeitsgruppen versuchen durch Valenzisomerisierungen einer Dithienyletheneinheit **7**, welche unterschiedlich an Porphyrineinheiten gebunden sind, durch Licht schaltbare Moleküle herzustellen^[17].



In der Natur schützt der photoisomerisierende Cinnamoyl-Rest des Paucins (**8**) aus *Pentaclethra* (Leguminosae) oder des *N*¹,*N*⁵-Di-(*p*-hydroxycinnamoyl)-spermidins (**10**) aus dem Haselstrauch *Corylus avellana* (Corylaceae) durch Energieaufnahme infolge der *cis-trans*-Isomerisierung das genetische Material vor UV-Licht^[18].



1.1.3 Zielsetzung

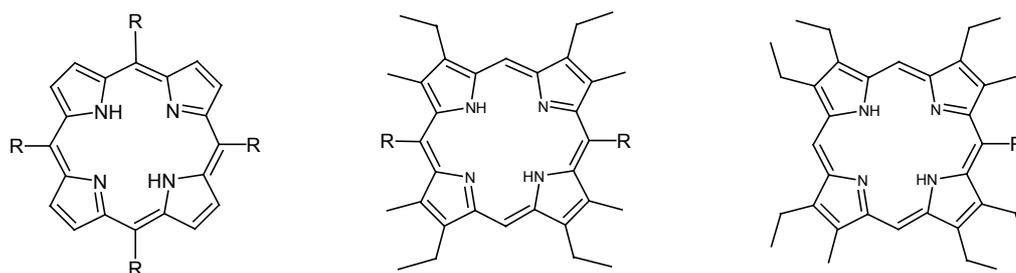
Wie soll ein Molekül geschaffen sein, welches Lichtenergie kurzzeitig speichert und zeitverzögert in Wärmeenergie umwandelt?

Auf der einen Seite ein Porphyrinring, der die Anregungsenergie des Systems absenken und gegebenenfalls die Regeneration bewerkstelligen soll. Auf der anderen Seite diverse Molekülfamilien, die Lichtenergie adsorbieren können, in dem sie Konstitutions- Konfigurations- oder Valenzisomere bilden.

Die Molekülgruppen sollen wie in der Natur über eine Amid-Bindung und direkt miteinander verbunden werden (Porphyringerüst und Adsorbermoleküle).

Untersucht werden soll, wie sich die Anzahl der photosensiblen Substituenten auf das System auswirkt.

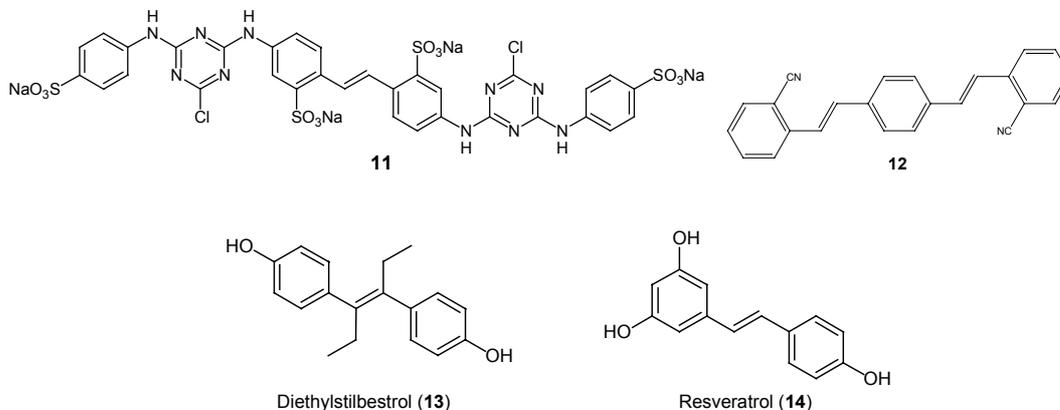
In den Porphyrinen werden die *meso*-Positionen jeweils mit vier, zwei oder einem Substituenten besetzt.



Formelschemata der gewünschten Zielmoleküle

Die Substituenten ihrerseits sollen mal mit Elektronendonator-, mal mit Elektronenakzeptorgruppen versehen werden, um durch Veränderungen der Elektronendichte in der Stilbendoppelbindung die Reaktivität zur Konstitutionsisomerie zu erleichtern.

Ein Hauptaugenmerk liegt in *p*-disubstituierten Stilbenen, die als optische Aufheller (**11**, **12**) im Waschpulver^[19,20], oder als Ersatzhormone^[21] (**13**, **14**) eingesetzt werden.



Sie werden direkt mit dem Porphyringerüst in den *meso*-Positionen verbunden^[22] oder über eine Amid-Bindung, welche in Tetra- bzw. Biaminophenylporphyrinen zur Verfügung stehen^[23-24].

Zur Knüpfung der Amid-Bindung werden Methoden der Peptidkupplung genutzt^[25]. *meso*-Monosubstituierte Porphyrine werden analog der [3+1] Synthese hergestellt (s.S.12 ff).

1.2 Photochemische Grundlagen

1.2.1 Singulett- und Triplett-Zustände

Moleküle können Energie in drei verschiedenen Formen aufnehmen, je nach Intensität der anregenden Strahlung. Erst wird die Rotation angeregt, dann die Schwingung im Molekül, und wenn das Lichtquant genügend Energie mitbringt, kann auch ein Valenzelektron in ein energetisch höher liegendes Orbital überführt werden. Die benötigte Energie beträgt 1 bis 10 eV und liegt somit im Wellenlängenbereich zwischen 1250 nm und 125 nm. Die Elektronenanregung wird im wesentlichen im Spektralbereich des sichtbaren Lichts (380 nm, violett bis 770

nm, rot) und im Ultravioletten erfolgen. Bei höheren Energien wird das Elektron aus dem Molekülorbital herausgeschlagen.

Wenn bei der Energieübertragung vom Lichtquant auf das Elektron die Spinpaarung erhalten bleibt, so nennt man diesen Zustand: „angeregten Singulett-Zustand.“ Da ein Lichtquant Energie nur gequantelt überträgt, gibt es S_0 (Grundzustand) bis S_n ($n = 1,2,3,4\dots$) angeregte Singulett Zustände. Die angeregten Elektronen haben nun mehrere Möglichkeiten, wieder in den stabileren, da energieärmeren S_0 -Grundzustand, überzugehen.

Die einfachste Art ist der strahlungslose Übergang; hierbei wird die zugeführte Anregungsenergie als Schwingungsenergie an die Umgebung abgegeben.

Eine weitere Möglichkeit ist der Übergang in einen Triplett-Zustand (T_n), in welchem zwei ungepaarte Elektronen vorliegen (Spin-Inversion). Energetisch liegen Triplett-Zustände tiefer als die entsprechenden Singulett-Zustände. Die spinverbotenen Übergänge zwischen einem Singulett- und einem Triplett-Zustand, bezeichnet man als Intersystem-Crossing (ISC).

Die Lebensdauer der höheren angeregten Zustände, sowie der Sekundärprozesse nach der Anregung, beträgt in der Regel 10^{-11} Sekunden. Der S_1 - und der T_1 -Zustand zeichnen sich durch eine weitaus höhere Lebensdauer von 10^{-8} bis 10^{-6} Sekunden aus. Damit bilden sie die Plattform für intermolekulare chemische Reaktionen.

1.2.2 Fluoreszenz, Phosphoreszenz

Abb.1 gibt einen Überblick der Prozesse während und nach einer elektronischen Anregung. Der Übergang vom S_1 - zum S_0 -Zustand kann erfolgreich durch folgende Prozesse ablaufen: (a) Fluoreszenz, (2) Intersystem-Crossing (ISC) mit anschließender (b) Phosphoreszenz, (4) strahlungsloser Zerfall und chemische Reaktion.

Unter Fluoreszenz versteht man die Emission von Licht, die nur solange auftritt, wie die fluoreszierenden Moleküle durch Lichtabsorption angeregt werden. Das

angeregte Molekül kann durch die Wechselwirkung mit den umgebenden Molekülen Schwingungsenergie verlieren. Somit ist das spontan emittierte Licht energieärmer als das adsorbierte, das heißt, dass die Wellenlänge des emittierten Lichts zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

Wird bei der Fluoreszenz direkt das ν_0S_0 -Schwingungsniveau vom ν_0S_1 ausgehend erreicht, wird beim strahlungslosen Zerfall eines der höher liegenden S_0 -Niveaus erreicht. Durch kaskadenartigen Abbau der Energie durch Wechselwirkungen mit der Umgebung wird dann allmählich der ν_0S_0 -Grundzustand erreicht.

Bei der Phosphoreszenz wird das Licht zeitverzögert nach der Anregung emittiert. Die Verzögerung kommt durch das Intersystem-Crossing und die längere Lebensdauer der Triplett-Zustände zustande und kann mehrere Stunden betragen. Wie bei der Fluoreszenz ist auch bei der Phosphoreszenz das emittierte Licht zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Der langlebige T_1 -Zustand ist auch ein Ausgangspunkt für chemische Reaktionen.

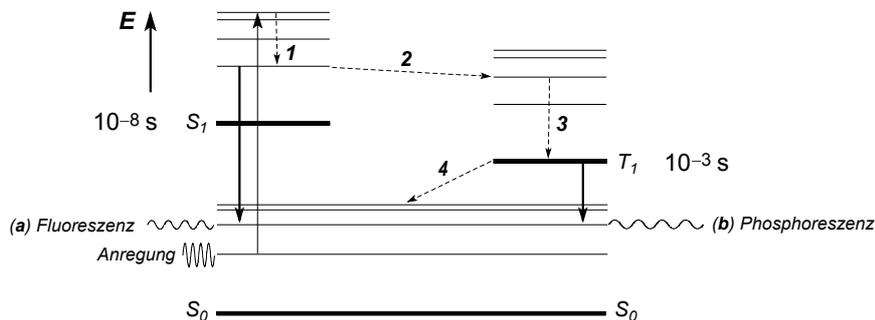


Abb. 1: vereinfachtes Jablonski-Diagramm

1.2.3 Elektronenübergänge

Abb. 2 zeigt die Elektronenübergänge, die zur Absorption von Anregungsenergie möglich sind. Bei einem $(\pi\pi^*)$ -Übergang erfolgt nach der elektronischen Anregung

die Besetzung des antibindenden π^* -Orbitals. Es findet hierbei keine Spinumkehr statt, da direkte Übergänge zwischen zwei Orbitalen nur unter Spinerhaltung erlaubt sind.

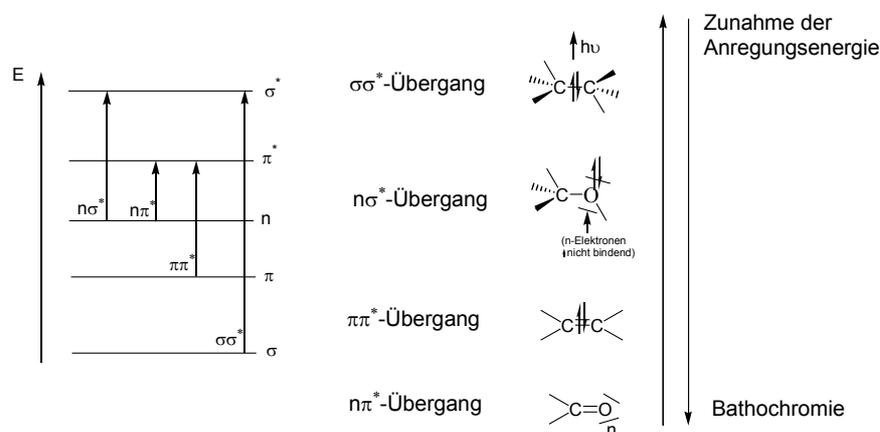


Abb.2. Elektronenübergänge in organischen Molekülen

Erhöht man die Anzahl bindender und antibindender Orbitale, indem man das π -Elektronensystem einer Verbindung durch konjugierte Doppelbindungen erweitert, kann man die Energiedifferenz im ($\pi\pi^*$)-Übergang erniedrigen und somit erleichtern (Abb. 3). Die Absorption wird durch die Vergrößerung des π -Elektronen Systems, zum Beispiel durch einen Porphyrin-Ring, bathochrom verschoben.

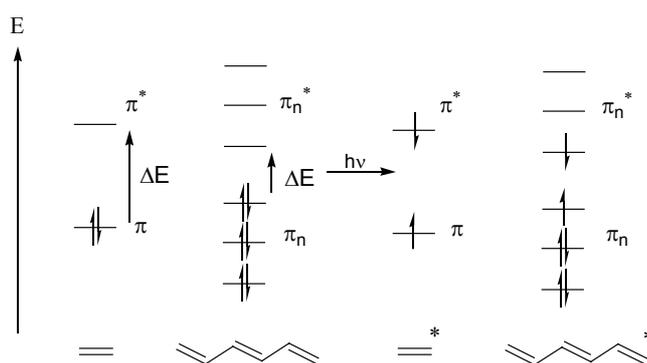


Abb.3: Vergleich des ($\pi\pi^*$)-Übergangs bei Ethen und Hexadien

Der ($n\pi^*$)-Übergang kommt gehäuft in Molekülen vor, die über freie, nicht bindende Elektronenpaare (z.B. an Heteroatomen) verfügen und benötigt eine geringere

Energie als der $(\pi\pi^*)$ -Übergang. Aus diesem Grund bezeichnet man den $(n\pi^*)$ -Übergang als S_0S_1 -Übergang und den $(\pi\pi^*)$ -Übergang als S_0S_2 -Übergang (Abb. 4).

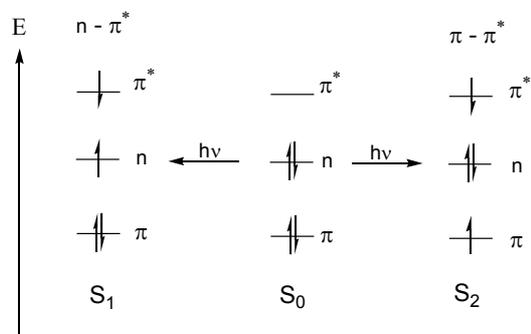
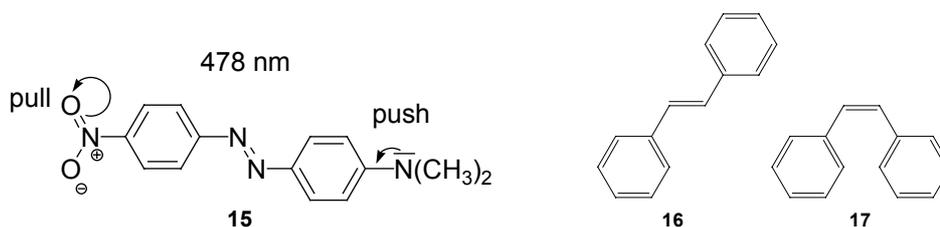


Abb. 4: Schematische Darstellung des $(n\pi^*)$ -Übergangs und $(\pi\pi^*)$ -Übergangs

Der $(\sigma\sigma^*)$ -Übergang und der $(n\sigma^*)$ -Übergang spielen eher eine untergeordnete Rolle, da die Energiedifferenzen so hoch sind, dass man sie durch UV-Bestrahlung nicht anregen kann.

Moleküle, bei denen ein $(n\pi^*)$ - und $(\pi\pi^*)$ -Übergang möglich ist, heißen Chromophore. Die Stilbenisomere sind ein Beispiel für Hypsochrome (blauverschoben). Das *trans*-Stilben (**16**) hat seinen λ_{\max} -Wert bei 295 nm, das *cis*-Isomer (**17**) bei 280 nm. Auxochrome (**15**) besitzen Elektronendonator- und Akzeptorgruppen, die durch die Wechselwirkung mit den Chromophoren (Push-Pull-System) den λ_{\max} -Wert erniedrigen.



1.2.4 Energietransfer und Sensibilisierung

Intermolekulare Übertragung der Anregungsenergie

Triplet-Energie wird intermolekular durch Kollisionen triplett-angeregter Moleküle mit Reaktanden im Singulett-Grundzustand übertragen.

Sensibilisatoren, die über langlebige, energiearme Triplet-Zustände verfügen, können ihre Anregungsenergie durch Kollision auf andere Moleküle übertragen.

Sensibilisatoren absorbieren bereits Licht im UV-Vis-Bereich und werden dabei in den angeregten Singulett-Zustand 1S überführt (Abb. 5).

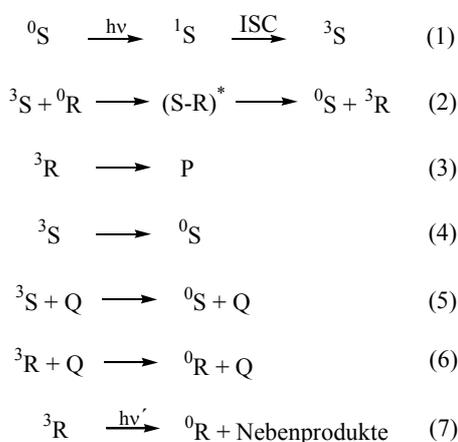


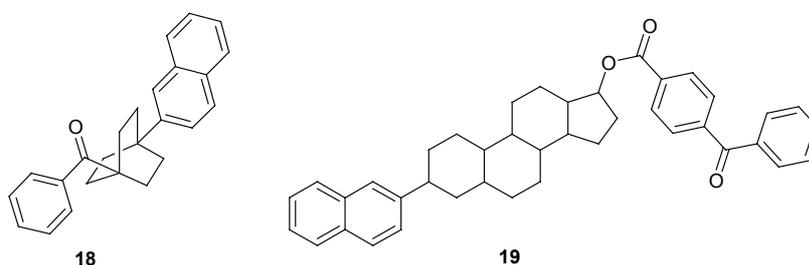
Abb. 5: Reaktionen während der Triplet-Sensibilisierung

Durch Intersystem-Crossing (ISC) geht dieser Zustand in den angeregten Triplet-Zustand 3S über. Durch Zusammenstöße mit einem Reagenzmolekül 0R wird ein Sensibilisator-Reaktand-Komplex (Exciplex) gebildet. Wegen der Kurzlebigkeit zerfällt er in einem Triplet-Zustand des Reaktanden und der Sensibilisator fällt in den 0S -Grundzustand zurück. Somit wird durch den Zusammenstoß die Anregungsenergie vom Sensibilisator auf das Substrat übertragen. Auf diese Weise lässt sich Anregungsenergie auf Moleküle übertragen, die selber bei dieser bestimmten Wellenlänge keine Absorption zeigen. Der Triplet-Zustand 3R reagiert unter Bildung des Produkts P ab. Reaktionen mit Sensibilisatoren verlaufen leider nicht problemlos und es gibt eine Reihe von Nebenreaktionen, die den Umsatz schmälern können:

- Reaktionen des 3S -Zustandes mit Quenchern in der Lösung, z.B. Verunreinigungen oder entstandenes Produkt.
- Reaktionen des 3R -Zustandes mit Quenchern, wodurch der Grundzustand des Reaktanden erreicht wird.
- 3R -Zustand wird nicht zur Produktbildung genutzt; er fällt unter Lichtemission (Lumineszenz) wieder in den Grundzustand zurück.

Intramolekulare Energieübertragung der Anregungsenergie:

Bei einigen Molekülen ist der intramolekulare Energietransfer bekannt^[31,32]. So kann bei einer gezielten Anregung der Carbonyl-Funktion in den Verbindungen **18** und **19** bei 350 nm eine Phosphoreszenz der Naphthylfunktion bei 460 nm^[31] beobachtet werden. Ein intermolekularer Transfer kann durch geeignete Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden. Folglich wird die Triplett-Anregungsenergie von der Carbonylfunktion als Donor auf den Naphthylrest als Akzeptor übertragen.



Formelschemata von Verbindungen mit intramolekularem Triplett-Triplett-Energietransfer

Triplett-Sensibilisatoren

Bei Triplett-Sensibilisatoren wird die Anregungsenergie von einem Molekül auf einen Singulett-Grundzustand eines anderen Moleküls übertragen.

Der Einsatz von Triplett-Sensibilisatoren wächst an Bedeutung, wenn bei Molekülen der Energieunterschied zwischen S_1 - und T_1 -Niveau sehr gross und somit die ISC-Wahrscheinlichkeit sehr gering ist.

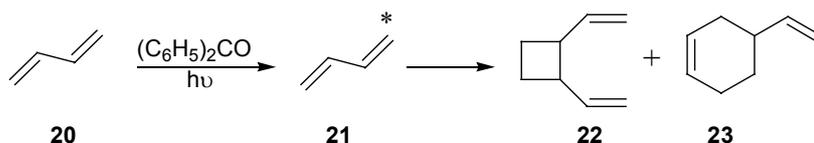
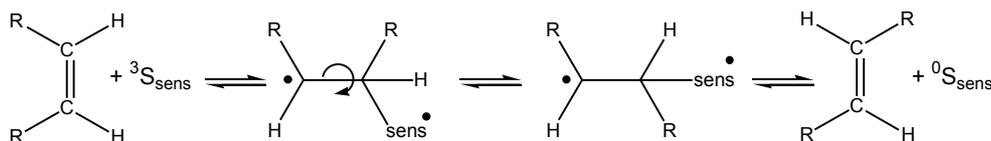


Abb.6: Sensibilisierte Bestrahlung von 1,3-Butadien

Ein Beispiel hierfür ist die Bestrahlung von 1,3-Butadien mit Benzophenon als Sensibilisator. Der S_1 - T_1 -Energieabstand im 1,3-Butadien beträgt 64 kcal/mol. Somit wird ein Intersystem-Crossing sehr unwahrscheinlich. Für Benzophenon beträgt der Energieabstand 5 kcal/mol und macht somit die Reaktion zu den Dimeren möglich, welche durch bloße Bestrahlung nicht erhalten werden können (Abb.6)^[33].

Cis-Trans-Isomerisierung:

Durch Intersystem-Crossing bildet sich aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand des Sensibilisators $S_{1\text{sens}}$ der erste angeregte Triplett-Zustand $T_{1\text{sens}}$. Dieser bindet an das *Z*-konfigurierte Olefin unter Bildung des Diradikals. Die Drehung um die C-C-Bindungsachse erfolgt schneller, als der Zerfall dieses Diradikals. Nach Rotation um die C-C-Einfachbindung bildet sich das *E*-konfigurierte Isomer. Der Sensibilisator (Methylbenzophenon) geht in den Singulett-Grundzustand zurück.

Abb.7: Triplett-sensibilisierte *Z-E*-Isomerisierung bei Olefinen

1.3 Methoden zur Synthese von Porphyrinen

In Abb. 8 sind die gängigsten oxidativen Cyclisierungen formuliert, die zur Darstellung substituierter Porphyrine herangezogen werden können.

Bei der „**[2+2]-Methode**“ werden die Porphyrine aus Dipyrrylmethan-Einheiten zusammengesetzt. Hierbei können symmetrische und unsymmetrische Porphyrine gezielt hergestellt werden.

Nach der **Mac Donald-Route** (Abb. 9) wird ein Dipyrrylmethandialdehyd mit einem Dipyrrylmethan, welches in α -Position eine Carbonsäuregruppe trägt oder unsubstituiert ist, säurekatalysiert umgesetzt. Das entstandene Porphodimethen wird dann durch Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (DDQ) oder Tetrachlor-*p*-benzochinon (Chloranil) in das Porphyrin überführt^[37].

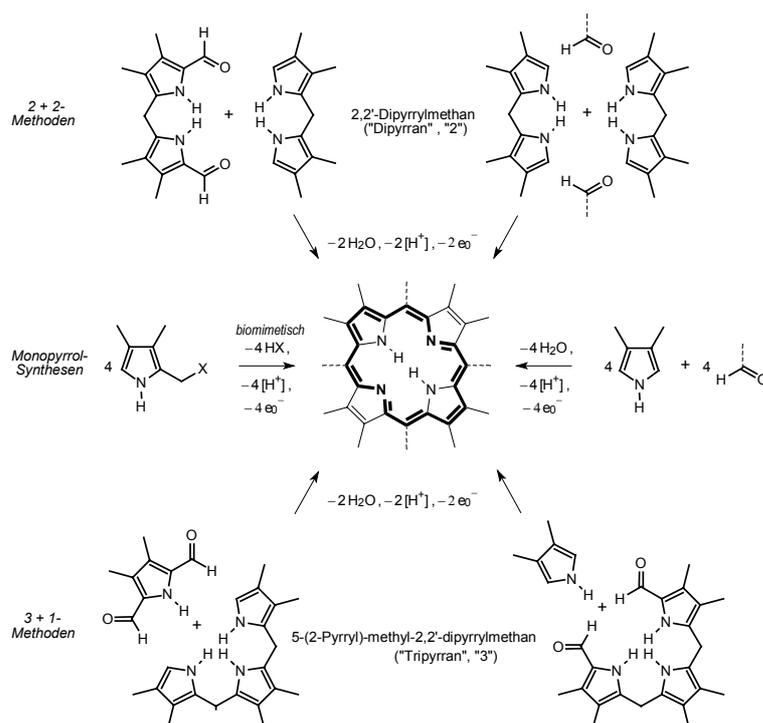


Abb. 8: Porphyrin-Synthesen

Um die Ausbeuten zu erhöhen, wurden im Laufe der Zeit die Reaktionsbedingungen verändert. Mac Donald arbeitete in Essigsäure mit Iodwasserstoff als Katalysator. Höhere Ausbeuten erzielt man in Methanol unter Zusatz von *p*-Toluen-

sulfonsäure^[38,39], in Acetonitril mit Trichloressigsäure^[40,41] oder in Dichlormethan unter Zusatz von Bortrifluorid-Etherat (Lindsey-Bedingungen)^[22,42].

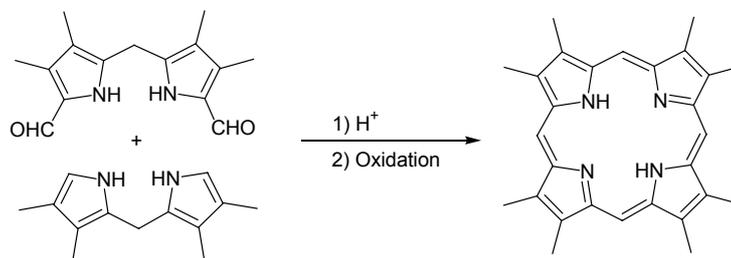


Abb.9: Mac Donald-Route

Nach der **Young und Chang-Route** (Abb. 10) werden zwei 2,2'-Dipyrrylmethane äquimolar mit Aldehyden unter Säurekatalyse umgesetzt. Hierbei entsteht ein Porphyrinogen, das anschließend zum Porphyrin oxidiert werden kann. So können 5,15-di-*meso*-substituierte und überbrückte Porphyrine synthetisiert werden.

Nach **Kenner**^[43] lassen sich α,α' -Dipyrrylmethandicarbonsäure-Derivate *in situ* mit Orthoameisensäuretrimethylester decarboxylieren und zu Porphyrinogenen cyclisieren.

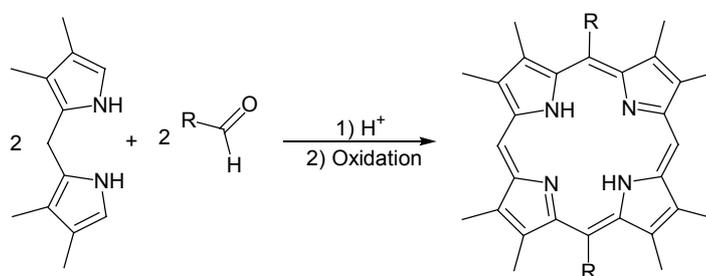
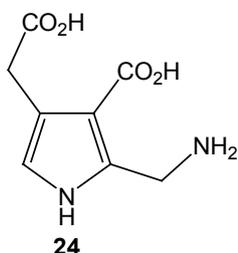


Abb. 10: Young-Chang-Route

In der **Natur** werden Porphyrine aus monopyrrolischen Bausteinen zusammengesetzt. Edukte der **Mono-Pyrrol-Synthesen** sind Hydroxymethyl- bzw. Aminomethylpyrrole [(Abb.9) X = OH, NH₂, N(CH₃)₂] als Vorstufen von (elektrophilen) Carbenium-Ionen. Zum Beispiel ist Porphobilinogen (**24**) der monopyrrolische Baustein bei der Darstellung des Uroporphyringens III, das unter anderem eine Vorstufe des Häm^[44] dargestellt.

Die ersten Porphyrine wurden 1935 auf diesem Wege von Fischer und Gleim^[45] aus Pyrrol-2-carbaldehyd in Ameisensäure synthetisiert, wenig später auch von Rothmund^[46], der aber Pyrrol und Formaldehyd als Edukte einsetzte.



Formelschema des Porphobilinogens

Der Mechanismus der Porphyrinsynthese aus Aldehyd und Pyrrol (**25**)^[47] verläuft über ein Carbenium-Ion, das nach einem säurekatalysierten, elektrophilen Angriff des Aldehyds an einen Pyrrolring und anschließender Abspaltung der protonierten Hydroxy-Gruppe entsteht. Dieses Carbenium-Ion greift elektrophil das während der Reaktion gebildete Hydroxymethylpyrrol an und bildet das Dipyrrylmethan. Diese Reaktionsfolge läuft so noch zwei weitere Male ab, und man erhält schließlich das Bilancarbenium-Ion, welches unter Deprotonierung zum Porphyrinogen cyclisiert. Das Porphyrinogen geht durch Oxidation in das Phlorin über, das entweder zum Chlorin (Dihydroporphyrin) oder zum Porphyrin weiteroxidiert wird (Abb. 11).

Im Stadium des protonierten Tetramers wird aber nicht der Ringschluß bevorzugt, sondern die Bildung des Oligomers. Eine zu hohe Säurekonzentration oder Reaktionstemperatur kann zusätzlich die Bildung von Dipyrrylmethenen begünstigen, was die Ausbeuten an Porphyrinen erniedrigt. Generell ist bei Umsetzungen mit Pyrrolen die durch den Stickstoff verursachte negative Partialladung in den α -Positionen des Pyrrols zu berücksichtigen, so daß zur Kondensation nur Elektrophile (oft Aldehyde) eingesetzt werden können. Ein Vorteil dieses Reaktionsweges ist trotz der generell geringen Ausbeute (selten mehr als 5-22%) die leichte Verfügbarkeit der Edukte.

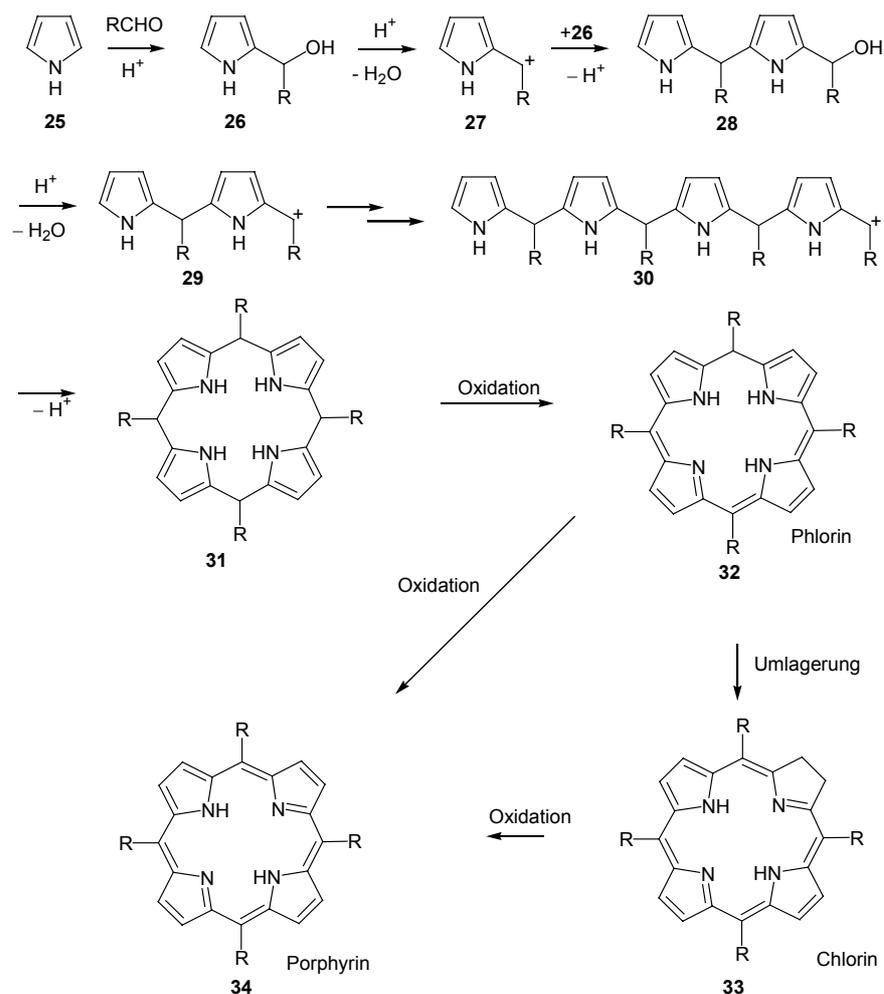


Abb. 11: Reaktionsverlauf in der [4 + 4]-Cyclisierung

Desweiteren gibt es noch zwei „[3+1]-Methoden“ (Tripyrran-Routen) zur Porphyrinsynthese. Ausgangssubstanz bei diesen Methoden ist das 5-(2-Pyrryl)-methyl-2,2'-dipyrrylmethan (Tripyrran). Das Tripyrran besteht aus drei zumeist β,β' -disubstituierten Pyrrolringen, die über zwei Methylenbrücken zu einem offenkettigen Molekül verknüpft sind. In der einen Variante wird ein α,α' -unsubstituiertes Tripyrran mit einem α,α' -Diformylpyrrol unter Säurekatalyse zum Porphyrinogen cyclisiert und anschließend zum Porphyrin oxidiert (Abb. 12a). Diese Variante wurde erstmals von Woodward 1983 erwähnt. Er synthetisierte das Tripyrran aus Acetoxymethylpyrrol mit einem in 5-Position unsubstituierten Dipyrrylmethan^[50]. Ein besseren Weg zur Tripyrransynthese unter Umgehung der aufwendigen

Dipyrromethansynthese beschreibt Sessler. Er lässt zwei Acetoxymethylpyrrole mit einem 2,5-unsubstituierten Pyrrol zum Tripyrran reagieren^[51].

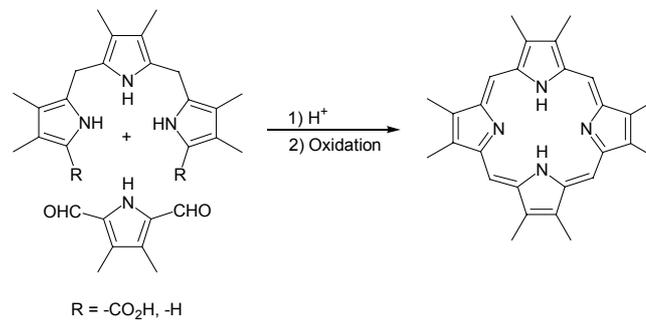


Abb. 12a: Tripyrran-Route: α, α' -Diformylpyrrol + (*in situ*) α, α' -unsubstituiertes Tripyrran

Bei einer anderen Variante wird das Tripyrran als diformyliertes Edukt eingesetzt, das mit einem α, α' -unsubstituierten Pyrrol, ebenfalls unter Säurekatalyse, zunächst zum Porphyrinogen cyclisiert und dann zum Porphyrin oxidiert wird (Abb. 12b)^[52].

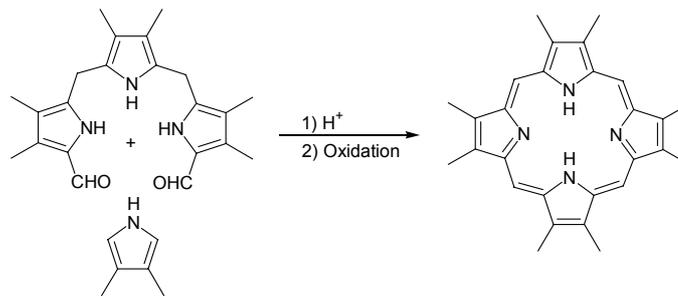


Abb. 12b: Tripyrran-Route: 2,5-unsubstituiertes Pyrrol + α, α' -formyliertes Tripyrran

Porphyrine können auch durch Cyclisierung offenkettiger Tetrapyrrole dargestellt werden (*Biladien-Route*). Nach Johnson und Kay^[53] wird erst das 1,19-Dideoxybiladien-ac durch Kondensation von einem Äquivalent 5,5'-Diformyldipyrromethan^[54] mit zwei Äquivalenten des 2,5-unsubstituierten Pyrrols synthetisiert und dann mit Formaldehyd zum Porphyrin cyclisiert.

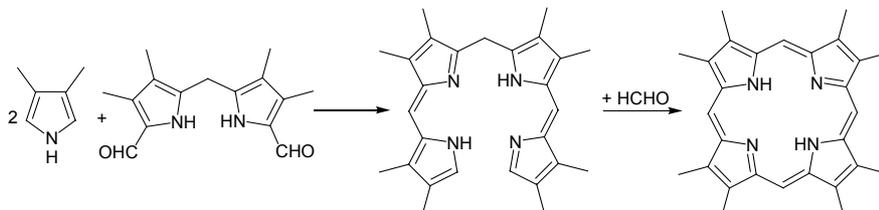


Abb. 13: Porphyrinkondensation nach Johnson und Kay

2 Spezieller Teil

2.1 Darstellung tetrasubstituierter Porphyrine in meso-Position

Syntheseziel

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Versuchen zur Synthese molekularer Energiespeicher.

Die Arbeiten von Lange H.^[10] und Thiem H.^[55] dienen als Grundlage zur Synthese von tetra-*meso*-substituierten Porphyrinen und als Referenz für die Bestrahlungsexperimente. So werden das *meso*-Tetra-*[p-trans-stilbenoyl]*porphyrin (**1**) und das *meso*-Tetra-*[o-aminophenyl]*porphyrin (**37**) nachsynthetisiert und für die gewünschten Eigenschaften, wie bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und erhöhte UV-Strahlungssensibilität, verändert. Das Porphyrin **37** wird mit verschiedenen Carbonsäurechloriden, welche unter UV-Einstrahlung *cis-trans*-isomerisieren können, acyliert. Die somit eingeführte Amid-Bindung soll zeigen, ob naturähnlichere Systeme, die an das Paucin oder *N*¹,*N*⁵-Di-(-*p*-hydroxycinnamoyl)-spermidin^[18] angelehnt sind, leichter Energie absorbieren und speichern können, wenn ein Porphyrin die Peptid-Brücke zwischen dem Speicherbaustein und dem Sensibilisator ersetzt.

2.1.1 Synthese von meso-tetrasubstituierten Porphyrinen^[10,22]

Das *meso*-Tetra-*[p-trans-stilbenoyl]*porphyrin (Abb. 14a) wird, angeregt durch die Synthese nach Lindsey J. S. et al.^[22], unter milden Reaktionsbedingungen in einer verdünnten Dichlormethanolösung hergestellt. Zunächst wird *p*-Formyl-*trans*-stilben (**38**) mit frisch destilliertem Pyrrol (**25**) unter Zusatz der Lewis-Säure Bortrifluorid-Diethyletherat zum Porphyrinogen cyclokondensiert, welches anschliessend durch *p*-Chloranil zum Porphyrin **1** oxidiert wird.

In Analogie zu dem von Collman et al.^[23] synthetisierten „Picket Fence Häm“ erfolgt die Synthese des *meso*-Tetra-*[o*-aminophenyl]porphyrins (**37**) durch Kondensation von 2-Nitrobenzaldehyd (**35**) und Pyrrol (**25**) in Eisessig (Abb. 14b) und nachfolgender Reduktion der atropisomeren 2-Nitrophenylporphyrine (**36**) mit Zinn(II)chlorid-Dihydrat in konzentrierter salzsaurer Lösung. Aufgrund der unterschiedlichen Dipolmomente der vier verschiedenen Atropisomeren ist eine chromatographische Trennung möglich. Das für weitere Untersuchungen benötigte Tetra- α -Isomer, bei dem alle Substituenten *cis*-ständig sind, entsteht nur zu 12,5%, ist aber leicht von den übrigen Atropisomeren ($\alpha\alpha\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$, $\alpha\beta\alpha\beta$) abzutrennen, da es den kleinsten R_F -Wert (0.04 in Aceton/Diethylether 1:1) besitzt. Nach Lindsey J. S.^[22] lassen sich die drei anderen Isomeren fast vollständig in das Tetra- α -Isomer überführen, indem man sie in einer Suspension von Kieselgel in Toluol acht Stunden lang unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Das gewünschte Tetra- α -Isomer wird vom Kieselgel mit Aceton/Diethylether im Verhältnis 1:1 eluiert.

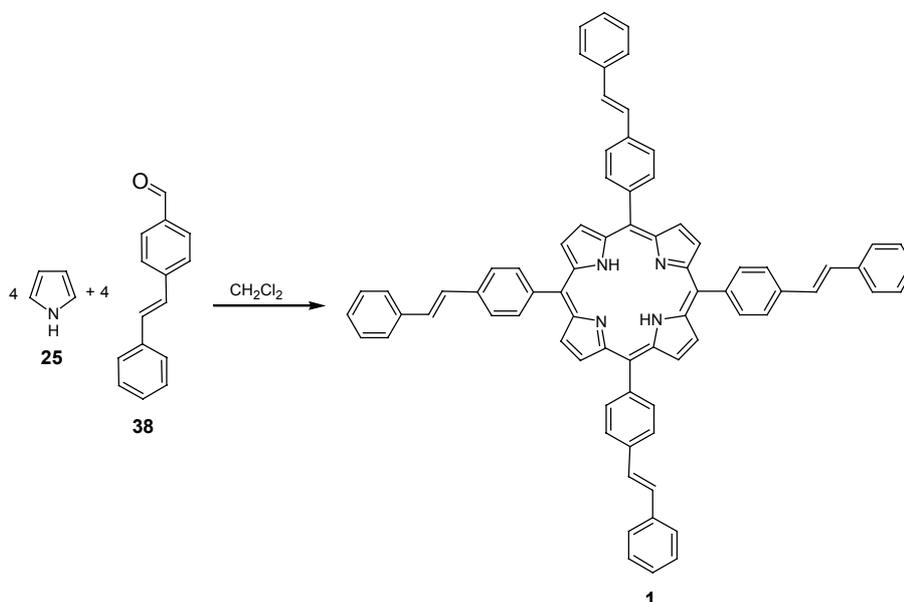
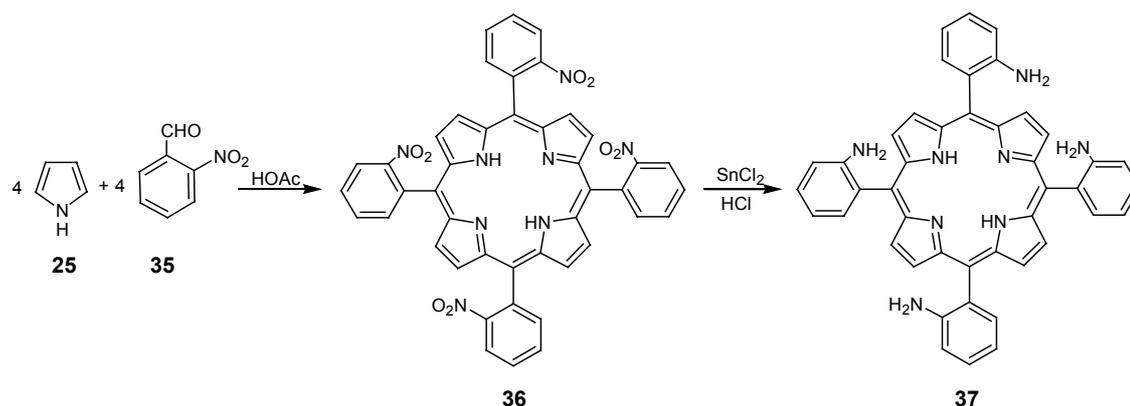


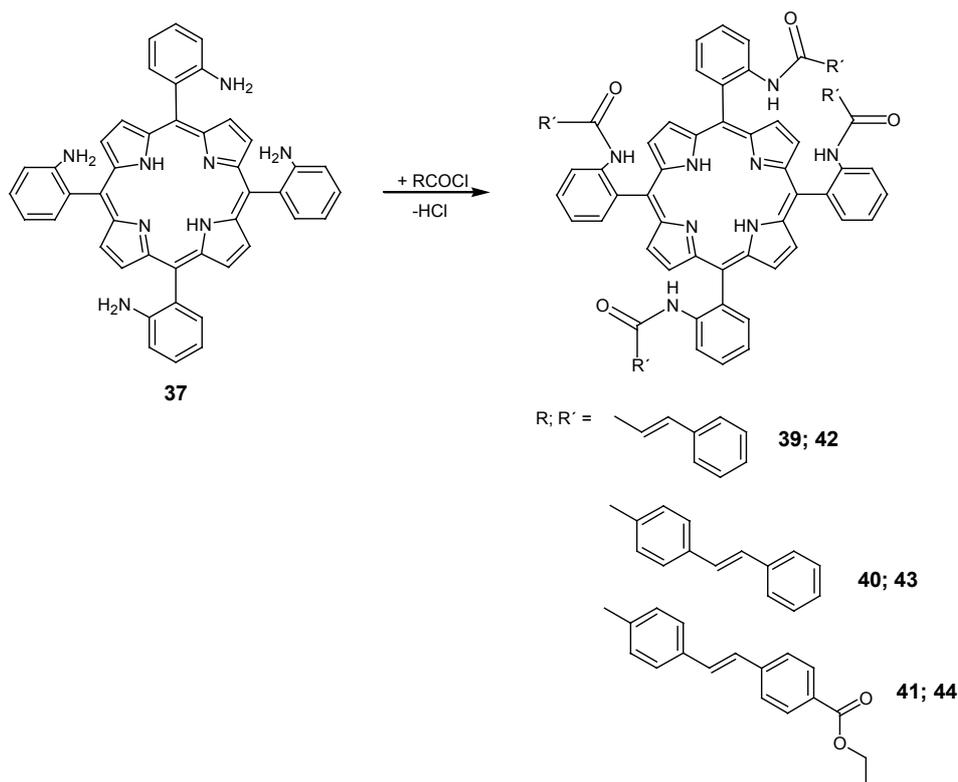
Abb. 14a: Synthese von *meso*-Tetra-*[p*-*trans*-stilbenyl]porphyrin (**1**)

Abb.14b: Synthese von *meso*-Tetra-[*o*-aminophenyl]porphyrin (37)

2.1.2 Synthese der *meso*-Tetrakis[*o*-(substituierter)aminophenyl]porphyrine

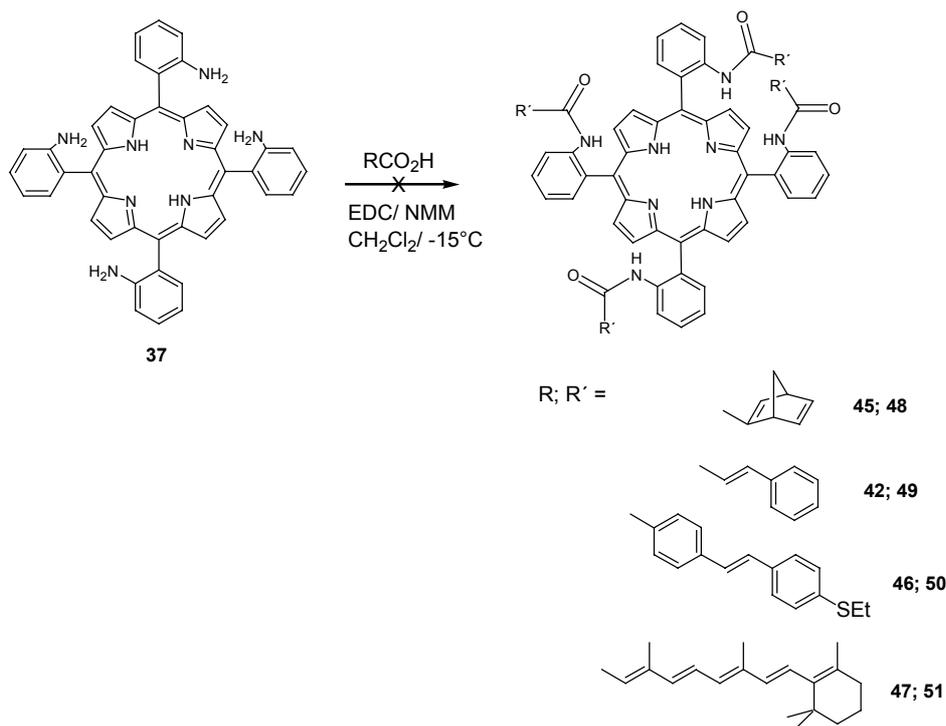
Meso-Tetrakis-[*p*-*trans*-stilbenoyl]porphyrin (1) ^[10] soll mit *meso*-Tetrakis[*o*-(4-*trans*-stilbenoyl)aminophenyl]porphyrin (43) im Hinblick auf die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, Sensibilität gegenüber UV-Licht und mögliche Regeneration ohne Metallioneinschluß verglichen werden. Diese physikalischen Eigenschaften sollen auch mit Porphyrinen, die diverse andere Substituenten tragen, welche bei Lichteinstrahlung *cis-trans*-isomerisieren können, wie „Cinnamoyl-, *trans*-Stilbenoylethylester-, *trans*-*N,N*-Dialkylaminostilbenoyl-Reste“, im Zuge der Bestrahlungsversuche untersucht werden.

Cinnamoyl-, 4-*trans*-Stilbenoylethylester- und *trans*-Stilbenoylsubstituierte Porphyrine können durch eine Acylierung der Aminofunktion der *meso*-Tetrakis-[*o*-aminophenyl]porphyrine mit den entsprechenden Säurechloriden in Dichlormethan unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase dargestellt werden. Man erhält dabei nicht nur die vierfach substituierte Form, sondern auch die einfach, zweifach und dreifach substituierte, welche dank unterschiedlicher Dipolmomente chromatographisch zu trennen sind. Die Polaritäten steigen mit der Erhöhung der Substitution, so dass das gewünschte tetraacylierte Porphyrin als letztes eluiert wird.



Acylierungsreaktion mit (*E*)-Zimt-, (*E*)-Stilben-, (*E*)-4'-Ethoxycarbonylstilbensäurechlorid (**39**; **40**; **41**)

Es werden auch Versuche unternommen, Carbonsäuren über eine Aktivester-Zwischenstufe nach bewährten Methoden der Peptidkupplung einer Acylierung zu unterziehen^[25,56-60]. Hierzu wird **37** in Dichlormethan gelöst und bei -15 °C mit *N*-Ethyl-*N'*-[3-(dimethylamino)propyl]carbodiimid Hydrochlorid (EDC), *N*-Methylmorpholin (NMM) und verschiedenen Carbonsäuren (s. u.) versetzt. Im Anschluss wird jeweils erst 90 min bei 0 °C gerührt, dann 2h bei Raumtemperatur und zum Schluß noch 2 h unter Rückfluß erhitzt, da anders als vorhergesagt, sich bei der Reaktionskontrolle durch Dünnschichtchromatographie zeigt, dass nur die Edukte vorhanden sind. EDC hat gegenüber Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) den Vorteil, dass es wasserlöslich ist und sich somit leichter aus dem Reaktionsgemisch entfernen lässt. Das DCC schleppt sich, wenn es zum Einsatz kommt, immer in Spuren zur Zielverbindung und stört deren Analytik. Es wird aber auch eingesetzt, da erstens die Anfangstemperatur der Reaktion mit 0 °C leicht höher liegt als beim EDC (-15 °C), und zweitens keine Hilfsbase eingebracht werden muss.

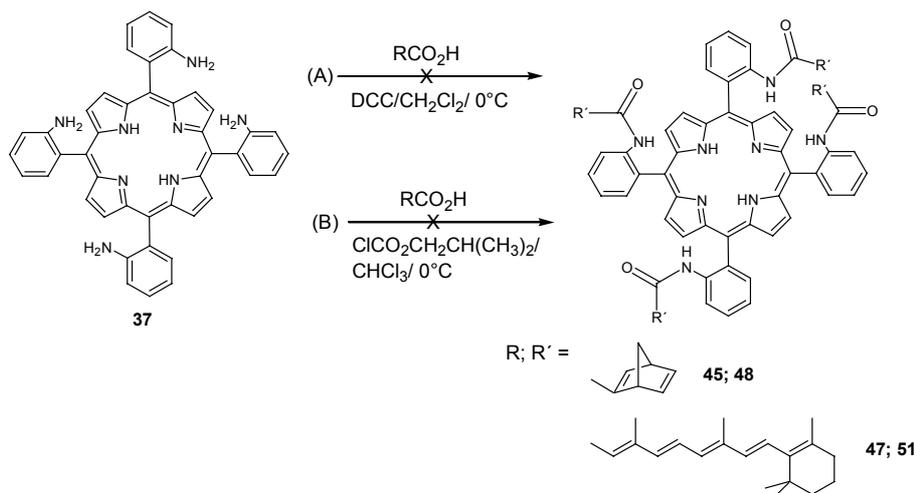


Acylierungsversuch mittels EDC

Die *all-trans*-Vitamin-A-Säure (**47**) und Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure (**45**) sollen über den Reaktionsschritt mit DCC das Tetrakis(*o*-aminophenyl)porphyrin **37** acylieren (s.S.21 [A]). Nach 24 h sind jedoch nur die Edukte nachweisbar.

Ein weiterer Syntheseversuch wird mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Chlorameisensäureisobutylester unternommen (s.u. [B]). **47** und **45** werden jeweils mit Chlorameisensäureisobutylester und Triethylamin bei 0 °C in Chloroform vorgelegt; nach einer halben Stunde wird eine Lösung des Porphyrins **37** in Chloroform zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Zimmertemperatur gebracht und 24 h gerührt. Nach dieser Zeit sind nach DC-Kontrolle nur die Edukte vorhanden. Offensichtlich sperrt sich das Porphyrin sterisch gegen einen Aktivesterangriff.

Weitere Versuche werden mit dem *trans*-Di-(*o*-aminophenyl)porphyrin in die Wege geleitet, da hier die räumliche Nähe der Substituenten geringer ist und eher Erfolg verspricht, als beim *cis*-Di-(*o*-aminophenyl)porphyrin oder den anderen Atropisomeren des *meso*-Tetra- α -tetrakis-(*o*-aminophenyl)porphyrins.



Acylierungsversuch mittels DCC (A) und Chlorameisensäureisobutylester (B)

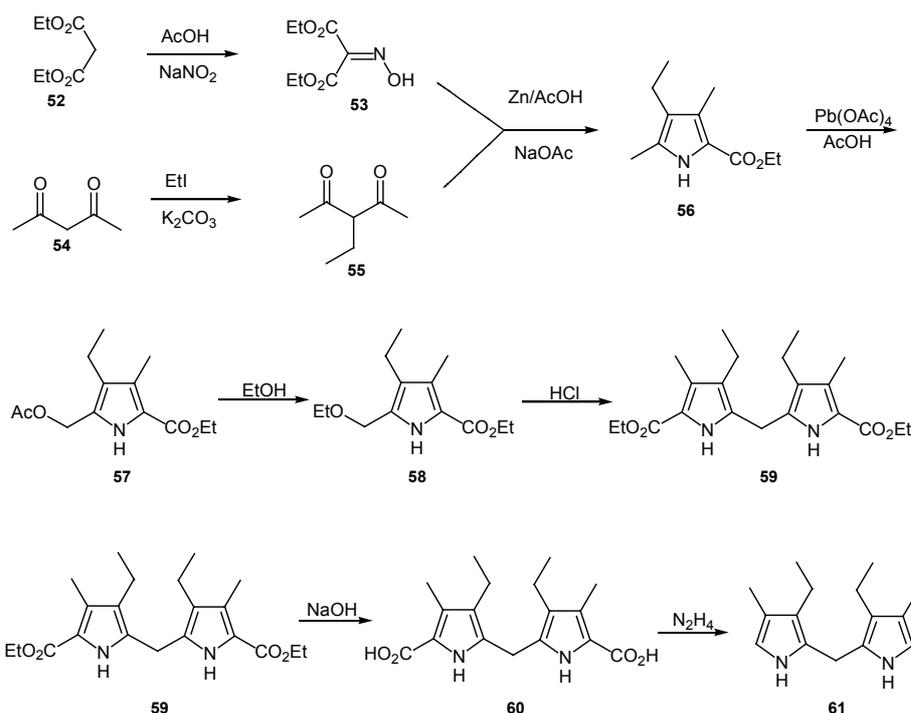
2.2 Darstellung 5,15-disubstituierter Porphyrine

Syntheseziel

Eine weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Synthese 5,15-disubstituierter Porphyrine. Sie werden nach der Young-Chang-Route aus zwei Äquivalenten Dipyrrylmethan, in diesem Falle 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**61**) und 2 Äquivalenten diverser Aldehyde dargestellt. Zum Einen wird der *o*-Nitrobenzaldehyd (**35**) verwendet, welcher nach Cyclokondensation mit **61** und Oxidation mit DDQ zum Porphyrin **74** führt, welcher durch Zinn(II)chlorid Dihydrat zu **75** reduziert wird. **75** wiederum wird durch verschiedene Stilbenoylchloride in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase acyliert. Zum Anderen werden Stilbenylcarbaldehyde eingesetzt, um direkt porphyrinverknüpfte Stilbeneinheiten mit den Carbonylaminophenyl-verbrückten Einheiten vergleichen zu können (Löslichkeit, Sensibilität, Regeneration, etc.).

2.2.1 Darstellung des Dipyrrylmethans^[71]

Das Schlüsseledukt der Dipyrrylmethansynthese, welches auch zur Tripyransynthese genutzt wird (siehe 2.3.3), ist 2-Ethoxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol (**56**). Seine Synthese erfolgt nach einer von Kleinspehn^[61] variierten und vielfach erprobten Methode der Knorr'schen Pyrrolsynthese^[62,72].



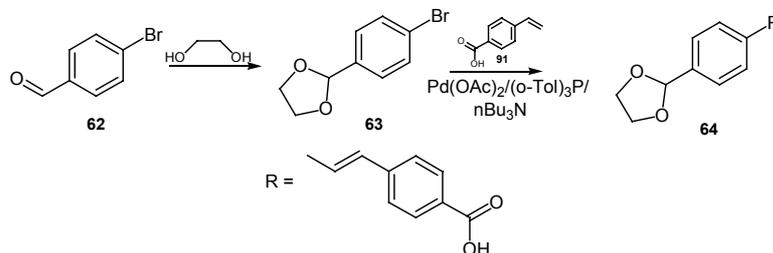
Darstellung des 2-Ethoxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrols (**56**) und des 3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyldipyrrylmethans (**61**)

Dazu wird zunächst Oximinomalonsäurediethylester (**53**)^[63] aus Malonsäurediethylester (**52**) mit Natriumnitrit in Essigsäure hergestellt (s.o.). Dieser wird dann durch Zinkpulver in Eisessig *in situ* zum 2-Amino-1,3-dicarbonsäureester reduziert und mit 3-Ethyl-2,4-pentandion (**55**)^[64], das durch Alkylierung von Acetylacton (**54**) mit Ethyliodid in Gegenwart von Kaliumcarbonat hergestellt wird, zum Heteroaromaten 2-Ethoxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol (**56**)^[61] cyclisiert. Anschließend wird die α -ständige Methyl-Gruppe des Pyrrols **57** mittels Bleitetraacetat in Eisessig selektiv acetoxyliert^[65]. Im nächsten Schritt wird durch mehrstündiges Erhitzen in Ethanol der Austausch der Acetoxy-Funktion durch eine Ethoxy-Gruppe erreicht^[65]. Der so erhaltene 5-Ethoxymethyl-4-ethyl-3-methyl-

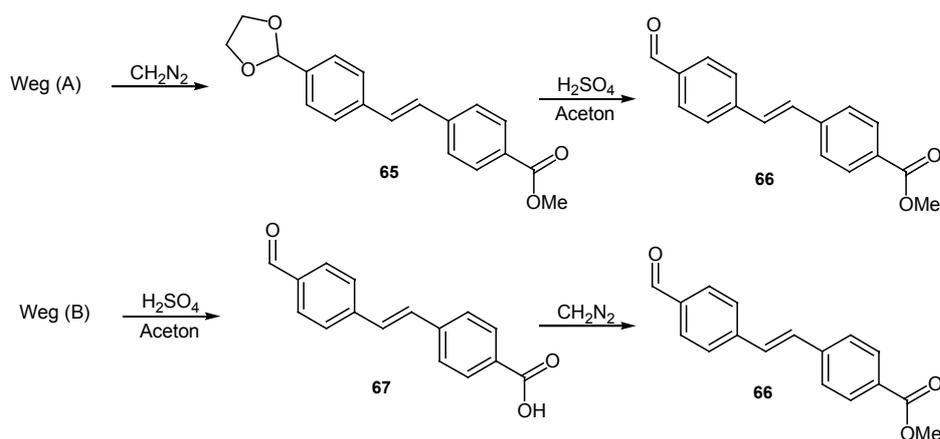
pyrrol-2-carbonsäureethylester (**58**) wird in heißer ethanolischer Salzsäure zum 2,2'-Dipyrrylmethancarbonsäureester (**59**) gekuppelt. Nach Verseifung in wäßrig-ethanolischer Natronlauge erhält man das Dipyrrylmethan-5,5'-dicarboxylat, das nach Zusatz von Essigsäure in Form von Dipyrrylmethan-5,5'-dicarbonsäure (**60**) ausfällt^[54]. Im letzten Schritt wird die Carbonsäure **60** wieder in Natronlauge aufgenommen und durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat decarboxyliert^[71,74]

2.2.2 Synthese von 4'-substituierten Stilbencarbaldehyden

trans-4'-Formylstilben-4-carbonsäure (**67**) wird zuerst auf direktem Weg nach Heck^[75] (siehe 2.3.1.2) aus 4-Brombenzaldehyd und 4-Vinylbenzoesäure unter Zuhilfenahme eines Pd-Katalysators synthetisiert. Das Nachvollziehen der Reaktion im größeren Maßstab schlägt fehl, da die Aldehyd-Funktion zur Carbonsäure oxidiert wird. Die Synthesepaltung wird auf die Schutzgruppen umgestellt. Das Dioxolan bietet sich als Schutzgruppe für die Aldehyd-Funktion an. Sie ist einfach einzuführen und durch milde Reaktionsbedingungen leicht wieder abzuspalten. Um die *trans*-4'-Formylstilben-4-carbonsäure (**66**) herstellen zu können, wird *p*-Brombenzaldehyd (**62**) zunächst mit Ethylenglycol und katalytischen Mengen *p*-Toluensulfonsäure in 2-(4-Bromphenyl)-[1,3]-dioxolan (**63**) übergeführt^[77-79]. Das Dioxolan wird nun mit 4-Vinylbenzoesäure (**91**) in einer Heck-Reaktion zum Stilben umgesetzt. Zur Darstellung der *trans*-4'-Formylstilben-4-carbonsäure (**66**) wird die Schutzgruppe durch 0.2 molare Schwefelsäure entfernt^[58].



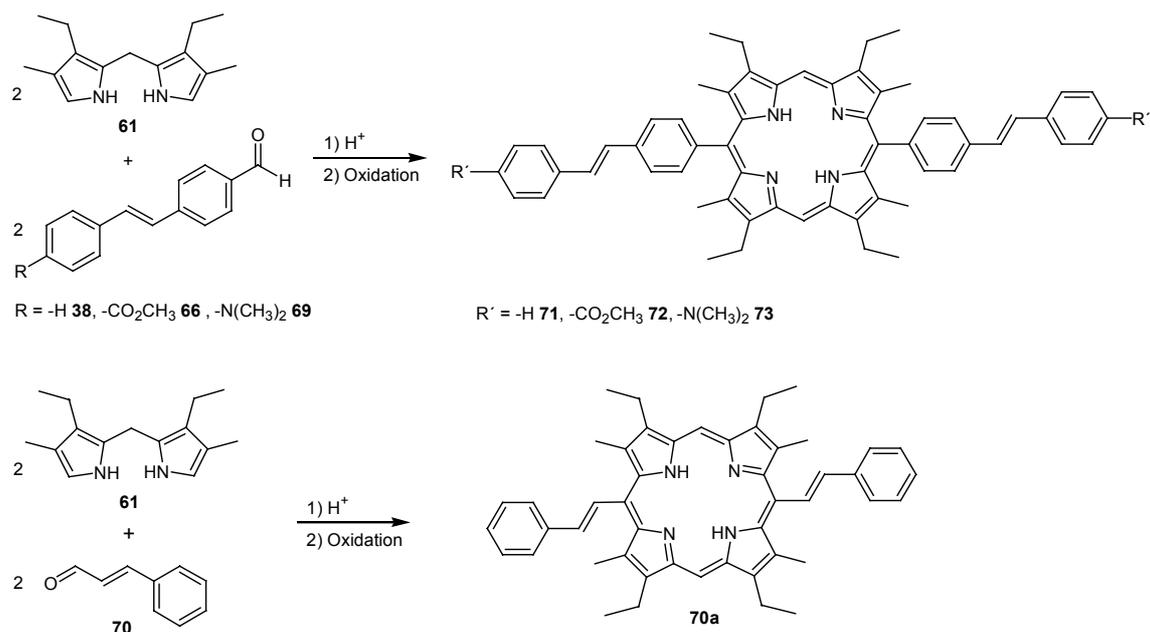
Darstellung der *trans*-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-stilben-4-carbonsäure

Darstellung des *trans*-4'-Formylstilben-4-carbonsäuremethylesters

Die Carbonsäure-Funktion wird zum Schluß noch verestert, um ihre Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln zu erhöhen. Hierzu wird sie mit Diazomethan in den Methylester übergeführt. Das Diazomethan ist in geringer Konzentration in etherischer Lösung gut handhabbar. Es wird aus der Zerfallsreaktion von *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluensulfonamid in alkalischer Ethanollösung dargestellt^[80,81]. Das Diazomethan methyliert ausschließlich die Carboxyfunktion. Dieses wird überprüft, indem auch die 4'-geschützte Stilbencarbonsäure verestert und anschliessend entschützt wird. Dieser vermeintlich sicherere Weg hat leider erhebliche Ausbeuteverluste zur Folge, so dass die Reproduktion über Weg (B) führte.

2.2.3 Synthese 5,15-disubstituierter Porphyrine

Die 5,15-Diaryl-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrine werden nach Young-Chang^[24] synthetisiert. Zur Darstellung derjenigen Porphyrine, die direkt mit den Speicherbausteinen verknüpft sind, werden *trans*-4'-(*N,N*-Dimethylamino)-stilben-4-benzaldehyd (**69**, siehe 2.3.1.3.), *trans*-4'-Formylstilben-4-carbonsäuremethylester (**66**, siehe 2.2.2) und *trans*-4-Stilbenaldehyd (**38**, käuflich) erfolgreich mit 4,4'-Diethyl-3,3'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**61**) umgesetzt.

Darstellung der 5,15-disubstituierten Porphyrine **71**, **72**, **73**, **70a**

Die cyclisierenden elektrophilen Substitutionen werden in Methanol bei Raumtemperatur unter Argon durchgeführt. Zwei Äquivalente der Aldehyde (**38**, **66**, **69**) werden mit zwei Äquivalenten an Dipyrromethan (**61**) und *p*-Toluensulfonsäure als Katalysator umgesetzt. Das Porphyrinogen fällt über Nacht bei einer Lagertemperatur von 4 °C als bräunlicher Feststoff aus. Wegen seiner Instabilität wird es rasch abgesaugt, in Dichlormethan aufgenommen und mit DDQ zum Porphyrin oxidiert. Die Porphyrine werden im nächsten Schritt in eine filterbare Korngröße überführt, indem das Volumen an Dichlormethan durch Vakuumdestillation auf die Hälfte reduziert und durch eine Mischung von Triethylamin/Methanol (1:4) ersetzt wird. Anschließend wird die Lösung 24 h bei 4 °C gelagert, das ausgefallene Porphyrin (**71**, **72**, **73**) abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

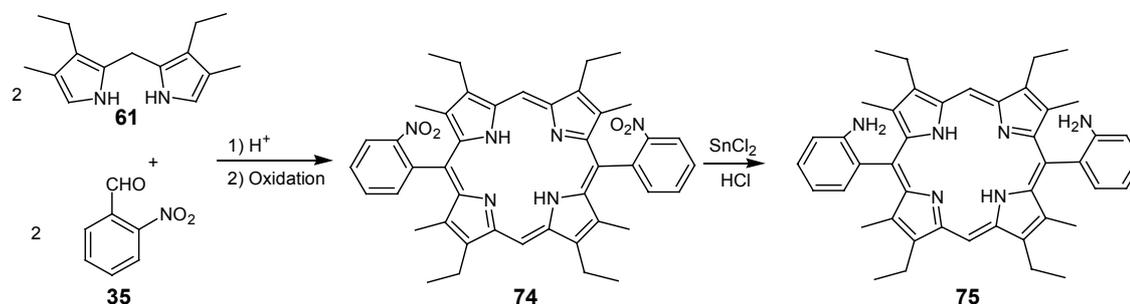
Auf diese Weise läßt sich das 5,15-Dicinnamyl-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin aus *trans*-Zimtaldehyd (**70**, käuflich) und 4,4'-Diethyl-3,3'-dimethyl-2,2'-dipyrromethan (**61**) nur in Spuren in das entsprechende Porphyrin überführen (zwei Spots auf dem Dünnschichtchromatogramm, welche bei

Bestrahlung mit 366 nm rot fluoreszieren, für das bei allen Cyclisierungen auftretende Tetraethyltetramethylporphyrin, und für das erwünschte Produkt).

Auch das *meso*-Di-(*o*-aminophenyl)porphyrin (**75**) wird nach Young und Chang^[24] synthetisiert. Dazu wird 2-Nitrobenzaldehyd (**35**) mit 4,4'-Diethyl-3,3'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**61**) in Methanol unter Zuhilfenahme katalytischer Mengen *p*-Toluensulfonsäure zum Porphyrinogen kondensiert und statt mit *p*-Chloranil mit DDQ nach Gunter^[48] zum *meso*-Di-(*o*-nitrophenyl)porphyrin (**74**) oxidiert. Dann wird der *meso*-Tetra- α -tetrakis-(*o*-aminophenyl)porphyrin-Synthese folgend **75** durch Reduktion von **74** mit Zinn(II)chlorid Dihydrat in Salzsäure gewonnen. Man erhält zwei Atropisomere, die chromatographisch getrennt werden. Das *trans*-Isomer ist in Dichlormethan auf Aluminiumoxid (neutral-standard) wesentlich unpolarer als das *cis*-Isomer und läßt sich auf diesem Wege gut abtrennen.

Für die Acylierungsversuche wird nur das *trans*-Isomer verwendet, da sterische Effekte schon am *meso*-Tetra- α -tetrakis-(*o*-aminophenyl)porphyrin (**37**) untersucht worden sind.

Die *trans*-Form soll die Ausbildung der Amidbindung erleichtern.

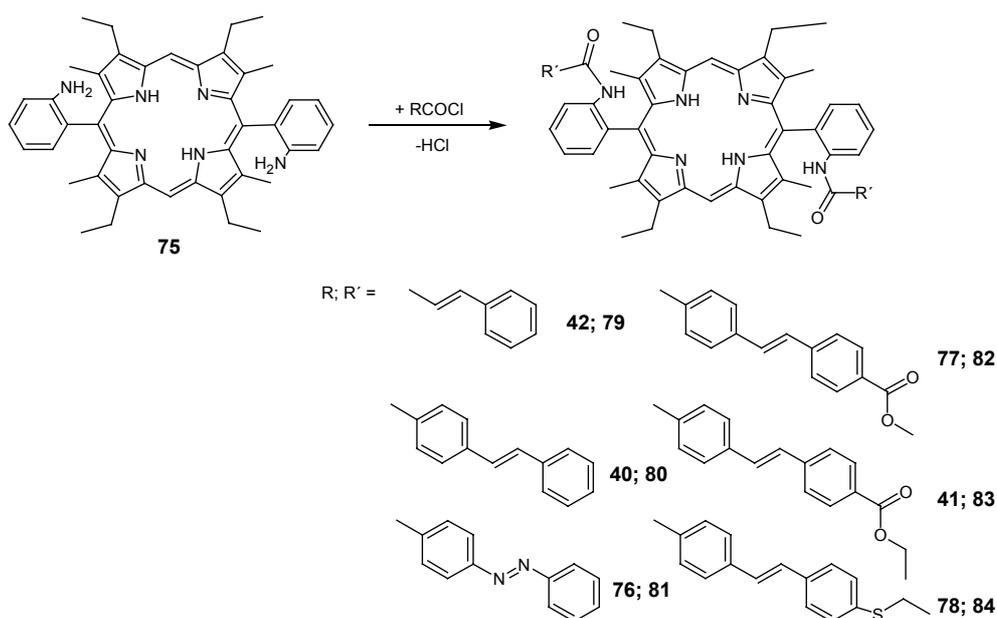


Synthese des *meso*-(*o*-Diaminophenyl)porphyrins (**75**)

Am besten verlaufen die Acylierungen mit dem entsprechenden Carbonsäurechlorid gelöst in absolutem Dichlormethan und dem gleichen Volumen an absolutem Triethylamin als Hilfsbase (s.S.27). Die Aufreinigung von **84** ist dabei so schwierig, dass nur 2 mg Substanz übrig bleibt, die für die komplette Analytik nicht ausreicht. Änderungen in der Benutzung der Hilfsbase, wie Pyridin^[117], DBU oder DMAP oder des Lösungsmittels, wie THF^[82], ergeben keine Verbesserung der Ausbeute.

Versuche zur Acylierung der *trans*-4'-*N,N*-Dimethylaminostilben-4-carbonsäure (**85**), Vitamin-A-säure (**47**, käuflich) und *trans*-Zimtsäure (**42**, käuflich) durch

Umformung in einen Aktivester schlagen fehl. Hierfür wird zunächst auch die Amidkupplung nach Mikeska^[57] versucht. Da im Gegensatz zu dem *meso*-Tetra- α -tetrakis-(*o*-aminophenyl)porphyrinen im *trans*-Di-(*o*-aminophenyl)porphyrin die sterische Hinderung keine so große Rolle mehr spielen sollte, scheinen die Chancen für eine Reaktion wieder günstiger. Es wird erneut versucht, die *trans*-Zimtsäure (**42**) durch eine Peptidkupplung an das Porphyrin zu binden.



Acylierungen des *meso*-(*o*-Diaminophenyl)porphyrins (**75**) mit diversen Carbonsäurechloriden

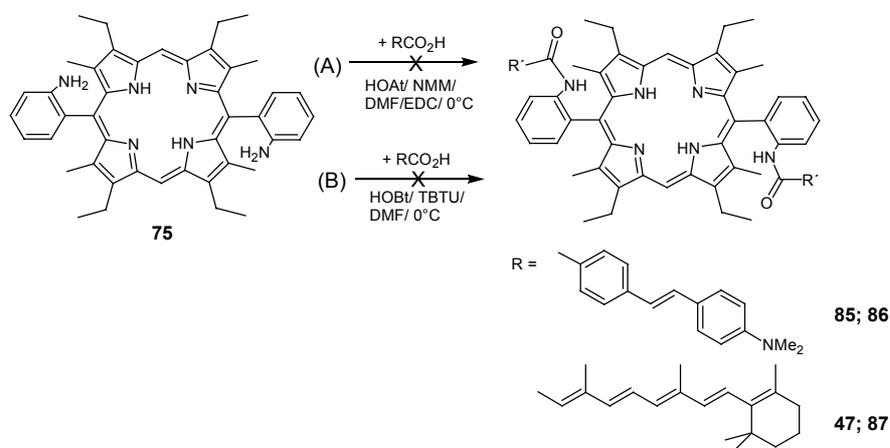
Hierfür werden das *trans*-Di-(*o*-aminophenyl)porphyrin, *N*-Methylmorpholin (NMM) und *N*-(3-Dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDC) in Dichlormethan bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und mit Zimtsäure (**42**) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen gelassen und 24 h gerührt. Die DC-Kontrolle zeigt, dass sich nach dieser Zeit immer noch nur die Edukte im Reaktionskolben befinden.

Für weitere Acylierungsversuche wird die Arbeit von Carpino L. A.^[83] herangezogen, in der er die effizienten Peptidkupplungsadditive 1-Hydroxy-7-azabenzotriazol (HOAt) und *N*-Hydroxybenzotriazol (HOBT) beschreibt.

Da HOAt bessere Erfolgschancen haben soll, weil es eventuell chelatisierend auf die Edukte wirkt (Amino- und Carbonsäurekomponente), wird es zuerst untersucht.

Hierfür wird das Porphyrin mit der Carbonsäure {*all-trans*-Vitamin-A-Säure (**47**), *trans*-4'-*N,N*-Dimethylaminostilben-4-carbonsäure (**85**)} bei 0 °C in Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit NMM, EDC und HOAt versetzt (A). Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 0 °C gerührt, dann 12 h bei Raumtemperatur. Da sich nach der DC-Kontrolle noch kein Produkt gebildet hat, wird die Mischung auf 100 °C erwärmt und zwei weitere Stunden gerührt, wonach ebenfalls kein Umsatz nachweisbar ist.

Schließlich wird noch das HOBt im Zusammenwirken mit *o*-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium Tetrafluorborat (TBTU) als Acylierungsmittel probiert (B). Dazu wird das Porphyrin mit der jeweiligen Carbonsäure **47** oder **85** in DMF gelöst und mit HOBt und TBTU versetzt. Die Reaktion wird bei 0 °C begonnen, auf Zimmertemperatur kommen gelassen und 24 h gerührt.



Acylierungsversuch mit EDC plus HOAt und HOBt plus TBTU

Da die DC-Kontrolle nach dieser Zeit keine Produkte zeigt, wird noch 2 h bei 100 °C erhitzt, was auch nicht zum gewünschten Produkt führt.

Somit sind die Aminofunktionen der Porphyrine **37** und **75** entweder sterisch zu sehr abgeschirmt oder nicht nucleophil genug für einen Aktivesterangriff.

2.3 Darstellung *meso*-monosubstituierter Porphyrine

Syntheseziel

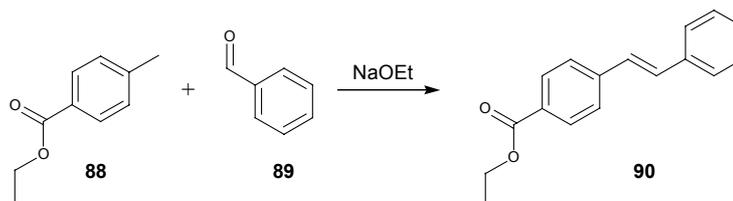
Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von Porphyrinen, die in *meso*-Position nur einfach substituiert sind. Dabei soll im Unterschied zur bereits eingehend untersuchten Biladien-Route^[53,84-86] nicht vom offenkettigen Tetrapyrrol, sondern wieder vom Tripyrran ausgegangen werden. Das Tripyrran ist als Benzylester^[87] **129** oder *t*-Butylester^[88] **170** in guten Ausbeuten darstellbar und bildet damit eine bessere Basis für eine Automatisierung der Porphyrinsynthese.

Nach der [3+1]-Methode soll das Tripyrran mit einem 5-Acyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd zum Porphyrinogen kondensiert werden, welches dann zum monosubstituierten Porphyrin oxidiert wird. Der 5-Acyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd soll durch eine Friedel-Crafts-Acylierung an dem 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonylethenyl)-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol (**140**) und der 2-Cyano-3-(1*H*-pyrrol-2-yl)-acrylsäure (**143**) mit diversen Carbonsäurechloriden und anschließender Freilegung der Aldehydfunktion dargestellt werden. Zunächst wird eine allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Stilbencarbonsäuren erarbeitet. Dann wird nach einem geeigneten Weg zur Friedel-Crafts-Acylierung gesucht und schließlich der optimale Weg der Porphyrin-Cyclokondensation.

2.3.1 Synthesewege zur Darstellung von Stilbenderivaten

2.3.1.1 Carbonsäuren nach Knoevenagel

Die *trans*-Stilben-4-carbonsäure soll mit Hilfe der Knoevenagel-Kondensation^[89-92], wie sie zur Darstellung des *trans-p*-Formyl- β -nitrostyrols^[10] angewendet wird, dargestellt werden. Dazu wird *p*-Tolylsäureethylester (**88**) in einer Natriumethanolatlösung mit Benzaldehyd (**89**) versetzt. Die Reaktion wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach 16 h Reaktionszeit ist die Ausbeute jedoch nicht über 5% gestiegen.

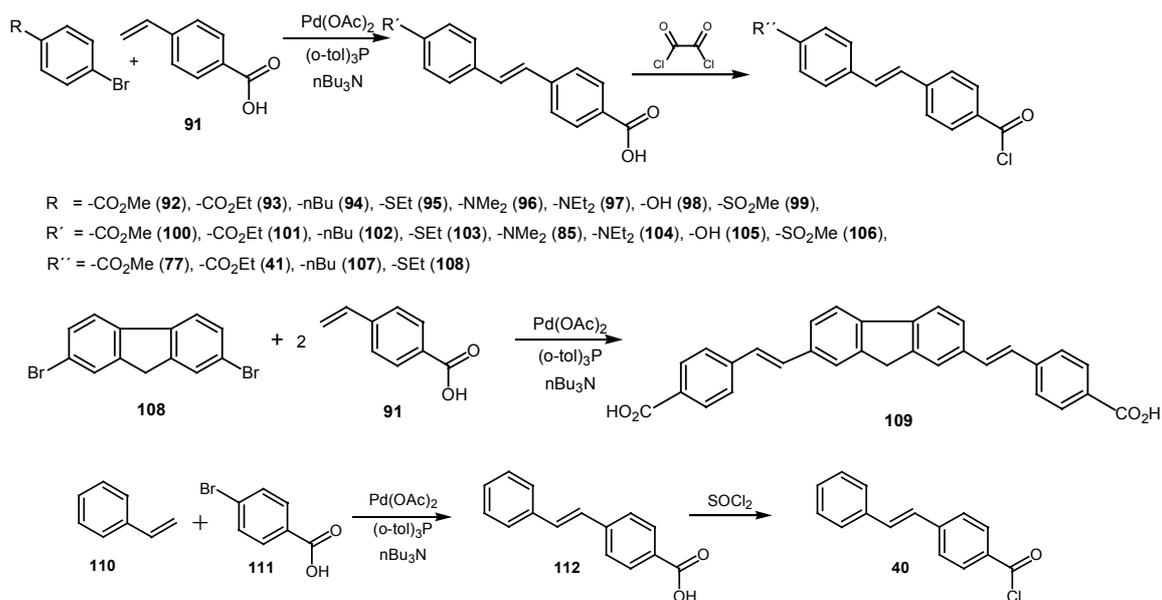
Darstellung von Stilbenen nach Knoevenagel ^[22]

2.3.1.2 Carbonsäuren nach Heck^[75] mit anschließender Chlorierung

Als nächstes wird die Heck-Reaktion herangezogen, um eine allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von *trans*-4'-Substituierten-stilben-4-carbonsäuren zu erarbeiten. Anders als bei den von Heck beschriebenen Reaktionsbedingungen wird Tributylamin statt Triethylamin als Lösungsmittel verwendet. Palladium(II)acetat, *o*-Tolylphosphin und 4-Vinylbenzoesäure (**91**) werden in konstantem Mengenverhältnis eingesetzt und, je nach gewünschtem Substituenten am zweiten Aromaten, mit diversen Bromiden versetzt (s. u.). Die Reaktionsgemische werden mehrere Stunden unter Argon bei 100 °C gerührt. Zur Fällung des Stilbens wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert.

Auf diese Weise werden folgende Stilbene hergestellt: *trans*-Stilben-4,4'-dicarbonsäuremonomethylester (**100**), *trans*-Stilben-4,4'-dicarbonsäuremonoethylester (**101**), *trans*-4'-Butylstilben-4-carbonsäure (**102**), *trans*-4'-Thioethoxystilben-4-carbonsäure (**103**), *trans*-4'-*N,N*-Dimethylaminostilben-4-carbonsäure (**85**), *trans*-4'-*N,N*-Diethylaminostilben-4-carbonsäure (**104**), *trans*-4'-Sulfomethylstilben-4-carbonsäure (**106**), *trans*-4'-Hydroxystilben-4-carbonsäure (**105**), *trans*-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-stilben-4-carbonsäure (**64**) und 2,7-Bis-(*trans*-4-carboxystyryl)fluoren (**109**).

Die Synthese von **109**, das anhand der Masse [458.5] identifiziert werden kann, lässt sich nicht ohne weiteres reproduzieren, da bei den angegebenen Reaktionsbedingungen das 2-Brom-7-(*trans*-4-carboxystyryl)fluoren mit der Masse [391.3] ausfällt. Erneutes Einbringen mit mehr Tributylamin gibt keine Ergebnisse. Von einer weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen wird aus zeitlichen Erwägungen abgesehen.

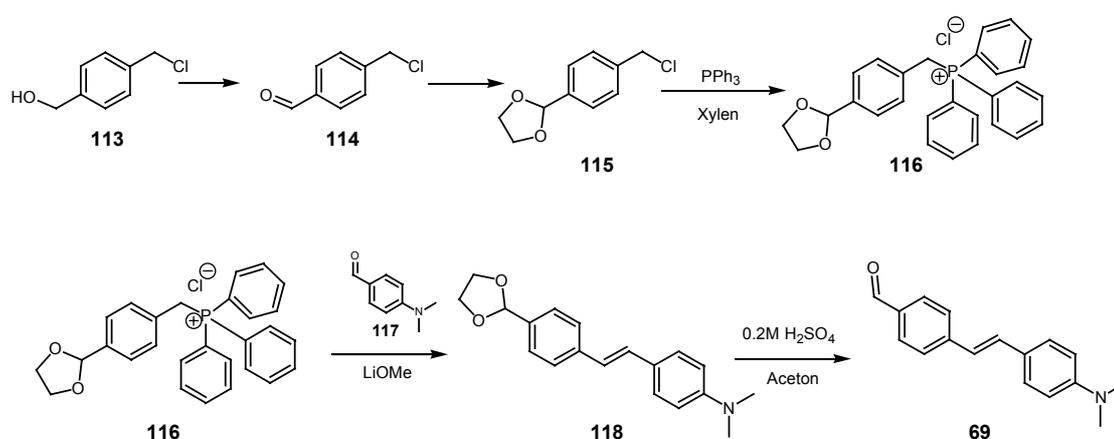


Schematische Darstellung der Stilbensynthesen nach Heck

Folgende Stilbene sind schon durch andere Reaktionswege dargestellt worden: **100** durch Festphasen-Heck-Reaktion von 4-Vinylbenzoesäuremethylester mit 4-Jodbenzoesäure am Wang-Harz^[124], **101** nach einem Patent von Ciba^[125,126], **85** durch Hydrolyse des 4'-Dimethylamino-*trans*-stilbenyl-4-carbonitrils^[120] und **105** durch alkalische Verseifung von 4-Methoxy-4'-cyanstilben mit Kaliumhydroxid^[127]. Zur Chlorierung der Carbonsäurefunktion werden die Stilbene mit einem Überschuss an Oxalylchlorid versetzt und solange gerührt, bis aus der Suspension eine klare Lösung wird. Dieses Verfahren lässt sich aber nur auf den *trans*-Stilben-4,4'-dicarbonsäuremonomethylester (**100**), *trans*-Stilben-4,4'-dicarbonsäuremonoethyl-ester (**101**), die *trans*-4'-Butylstilben-4-carbonsäure (**102**) und *trans*-4'-Thioethoxystilben-4-carbonsäure (**103**) erfolgreich anwenden. Zur Darstellung der *trans*-Stilben-4-carbonsäure (**64**) werden die originalen Reaktionsbedingungen dahingehend optimiert, dass die *p*-Brombenzoesäure nicht in *p*-Xylen gelöst und mit Triethylamin versetzt, sondern direkt in Triethylamin gelöst und mit Palladium(II)-acetat, *o*-Tolylphosphin und Styren versetzt und der Ansatz erhitzt wird. Zur Fällung des Stilbens wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Die Chlorierung der Carbonsäure-Funktion der *trans*-Stilben-4-carbonsäure erfolgt mit einem Überschuss Thionylchlorid.

2.3.1.3 Carbonsäuren nach Wittig^[93]

Zur Darstellung des *trans*-4'-(*N,N*-Dimethylamino)-stilben-4-benzaldehyds (**69**) wird unter den Reaktionsbedingungen von Manecke und Lüttke^[96] gearbeitet (s.u.), da die Reduktion von **85** durch Natriumborhydrid mit Bortrifluorid-Etherat in abs. Tetrahydrofuran nicht nur den Aldehyd gab, sondern auch den Alkohol. Der Alkohol ist vom Aldehyd auf säulenchromatographischen Wege an Kieselgel in ausreichenden Mengen nicht zu trennen.

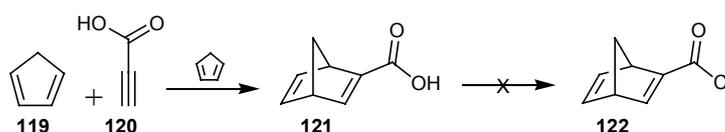
Darstellung des *trans*-4'-(*N,N*-Dimethylamino)-stilben-4-benzaldehyds (**69**)

Allerdings muss zur Darstellung von **69** nach Manecke und Lüttke der 4-(Chlormethyl)benzaldehyd (**114**) erst durch eine Svern-Oxidation von 4-(Chlormethyl)-benzylalkohol (**113**) verfügbar gemacht werden^[98]. Die Aldehyd-Funktion des 4-(Chlormethyl)benzaldehyds wird als Dioxolan **115** geschützt und mit Triphenylphosphin in absolutem Xylen zum Sieden erhitzt. Das Triphenylphosphoniumchlorid **116** setzt sich beim Abkühlen als Niederschlag ab. Es wird in einem weiteren Arbeitsschritt in absolutem Methanol gelöst und bei Raumtemperatur mit Aldehyd und Lithiummetholat-Lösung versetzt. Über Nacht fällt das *trans*-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-stilben-4-*N,N*-dimethylamin (**118**) aus.

Durch den Überschuss an Lithiummethanolat steuert man das semistabile Ylid in das gewünschte *E*-Stilben^[97]. Das Stilben wird abgesaugt und mit 60 proz. Methanol gewaschen. Im letzten Arbeitsschritt wird die Aldehyd-Funktion in 0.2 molarer Schwefelsäure bei 50 °C wieder entschützt^[58].

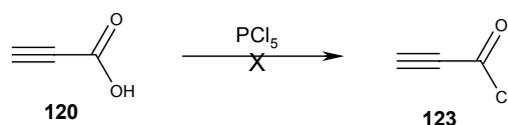
2.3.2 Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carboxycarbonsäure nach Diels-Alder

Die Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carboxycarbonsäure (**121**) wird nach Adler und Stein^[99] dargestellt. Hierzu wird Propionsäure (**120**, 1 mmol) im Eisbad gekühlt, mit frisch destilliertem Cyclopentadien (**119**) im Überschuß versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige Cyclopentadien entfernt. Übrig bleibt die weiße Norbonadiencarbonsäure **121**.



Darstellung der Norbonadiencarbonsäure **121** mit anschließender Chlorierung

Allerdings schlagen die Chlorierungsversuche der Carbonsäure fehl. Stattdessen addiert Chlorwasserstoff an die 1,2-Doppelbindung der Norbonadiencarbonsäure. Es ist nicht möglich, den Chlorwasserstoff aus der Reaktion zu entfernen, ohne den Chlorierungsprozess der Carbonsäure zu stören. Tadatomi N.^[100] und Helin L.^[101] haben mit dem Säurechlorid Experimente für photosensitive Polymerchemie durchgeführt, folglich kann es hergestellt werden. Die Originalquellen stehen nicht zur Verfügung, so daß zu guter Letzt noch die Diels-Alder-Cyclisierung mit Propinsäurechlorid und Cyclopentadien versucht wird.

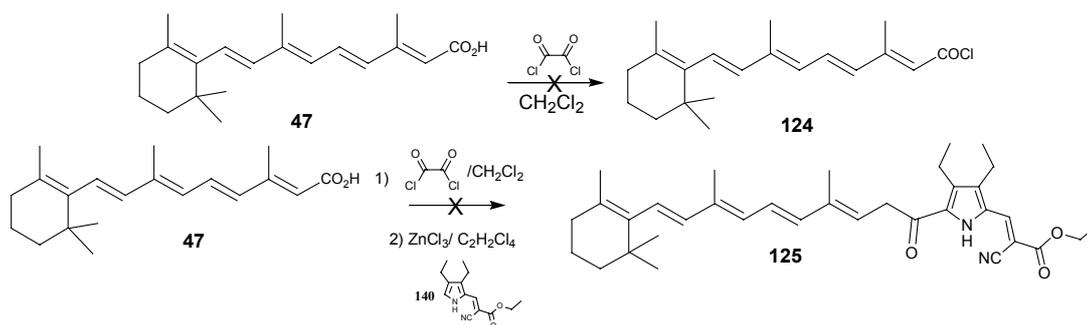


Darstellungsversuch des Propinäurechlorids (**123**)

Dazu muss Propinsäurechlorid (**123**) dargestellt werden, indem Propinsäure (**120**) bei 5-10 °C mit einem leichten Überschuss an Phosphor(V)chlorid versetzt und der Ansatz anschließend destilliert wird (Siedepunkt 58-60 °C)^[102,103]. Selbst nach Variation der Anfangstemperatur (0°C, -15°C) kann **123** nicht resynthetisiert werden.

2.3.3 Vitamin-A-Säurechlorid

Auch die Chlorierung der Vitamin-A-Säure verläuft erfolglos. Nach Knaus^[104] wird Oxalylchlorid zu einer Lösung von Vitamin-A-Säure in Dichlormethan gegeben; das Reaktionsgemisch, welches dunkelbraun wird, kann nicht mehr aufgearbeitet werden. Ein weiterer Versuch der Chlorierung der Vitamin-A-Säure wird nach Redoules und Perie^[105] unternommen. Hierzu wird zu einer Lösung von Vitamin-A-Säure in Dichlormethan und Pyridin Thionylchlorid als Chlorierungsmittel bei Zimmertemperatur getropft. Nach zweistündigem Rühren kommt man zu der von Knaus beschriebenen braunen, nicht zu reinigenden Masse. Eine direkte Umsetzung des Rohcarbonsäurechlorids mit dem 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol, dem *meso*-Tetra- α -tetrakis-(*o*-aminophenyl)porphyrin oder dem *meso*-Di-(*o*-aminophenyl)porphyrin in einer Acylierungsreaktion bringt laut Dünnschichtchromatographie keine Ergebnisse.



Chlorierungsversuche der Vitamin-A-Säure

2.3.4 Darstellung der Tripyrrane nach Sessler^[52]

Ein Schlüsseleddukt bei der Darstellung *meso*-monosubstituierter Porphyrine ist das 3,4-Diethylpyrrol. Es wird zum Einen zur Synthese des Carbaldehyds (siehe 2.3.6) verwendet, zum Anderen zur Darstellung des Tripyrrans. Hierfür werden ein Äquivalent 3,4-Diethylpyrrol (siehe 2.3.5) mit zwei Äquivalenten Acetoxymethylpyrrol zur Reaktion gebracht. Das 5-Acetoxymethyl-2-benzyloxycarbonyl-4-

ethyl-3-methylpyrrol ist das andere Edukt, welches schon in der Dipyrromethansynthese erwähnt wurde (siehe 2.2). Diese Synthesestrategie nach Sessler^[52], welche in β -Position substituierte Pyrrolringe verwendet, macht auf den ersten Blick zwar mehr Syntheseschritte nötig als die Umsetzung unsubstituierter, aber der Mehraufwand an Arbeit begründet sich in dem strukturellen Vorteil der daraus resultierenden Tripyrrane. Denn die Alkylsubstituenten in β -Position der Pyrrolringe beeinflussen die (halbcyclische) Molekülgeometrie der Oligopyrrole. Im Fall des Tripyrrans bewirken die Methyl- und Ethylsubstituenten in β -Position der Pyrrolringe eine für die Cyclisierung vorteilhafte helikale Konformation des Tripyrrans^[106].

Die halbcyclische Präorganisation des Tripyrrans erleichtert die Bildung eines cyclischen Produkts. Hat sich schließlich ein Macrocyclus gebildet, wird seine mitunter geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch die Anwesenheit von β -Alkylsubstituenten am Pyrrol erhöht. Außerdem wird die Polymerisationsneigung des unsubstituierten Tripyrrans durch die β -Alkylsubstituenten verringert.

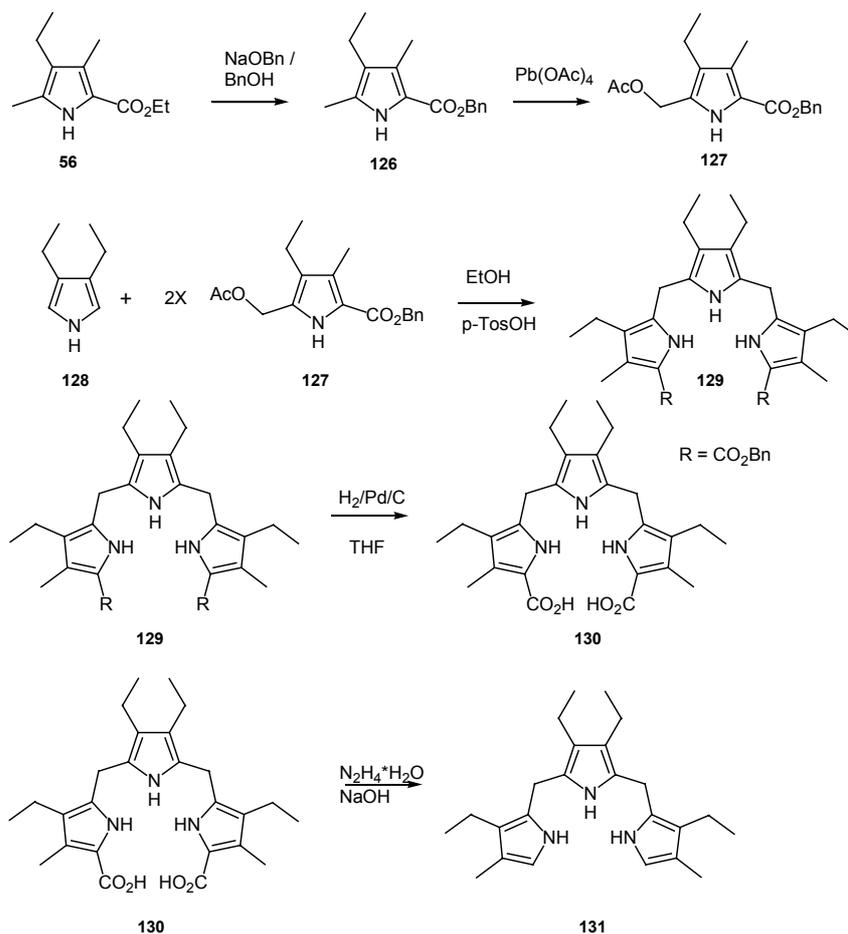
Zur Synthese des Tripyrrans wird ein Teil 3,4-Diethylpyrrol (**128**) mit zwei Teilen 5-Acetoxymethyl-2-benzyloxycarbonyl-4-ethyl-3-methylpyrrol (**127**) in Ethanol unter Zugabe katalytischer Mengen *p*-Toluensulfonsäure zum Tripyrrandibenzylester (**129**) kondensiert, welches eine gute Lagerform des Tripyrrans darstellt. Es kann so mehrere Monate bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt werden.

127 erhält man durch selektive Acetoxylierung der α -ständigen Methylgruppe des 2-Benzyloxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrols (**126**) mit Bleitetraacetat in Eisessig^[108].

126 wiederum wird durch Umesterung des 4-Ethyl-3,5-dimethyl-2-ethoxycarbonylpyrrols (**125**) mit Natriumbenzylat in siedendem Benzylalkohol dargestellt^[107].

Zur Porphyrincyclokondensation kann direkt die Tripyrrandicarbonsäure **130** eingesetzt werden, welche durch Hydrierung des Tripyrrandibenzylesters mit Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle in Tetrahydrofuran bei Normaldruck darstellbar ist, oder das α,α' -unsubstituierte Tripyrran **131**. Jenes wird durch

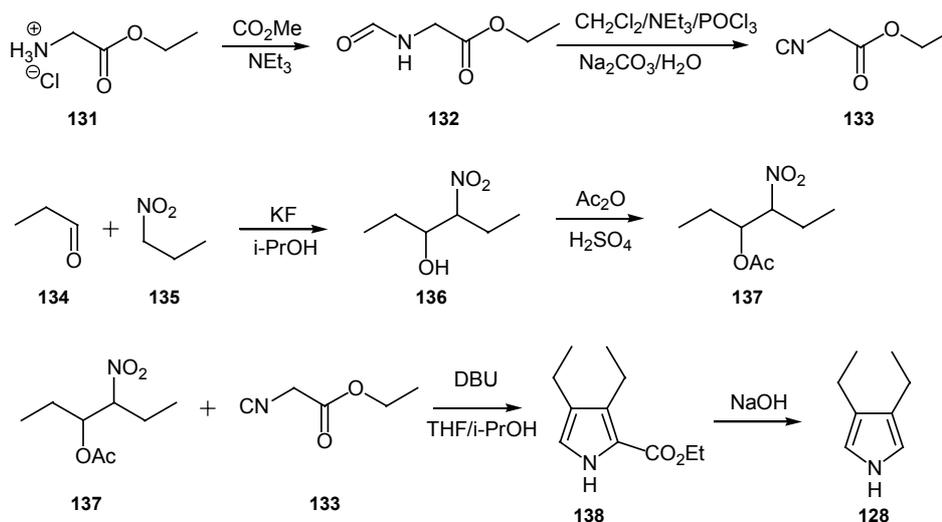
Decarboxylierung der Tripyrrencarbonsäure mittels Hydrazinhydrat in alkalischer Lösung^[108] erhalten.



Darstellung des Tripyrrans nach Sessler

2.3.5 Darstellung des 3,4-Diethylpyrrols

Zur Darstellung des 3,4-Diethylpyrrols (**128**) wird die bewährte Synthese nach Sessler, Mozaffari und Johnson^[87] verwendet, welche auf die Pyrrolsynthese nach Barton und Zard^[109] zurückgreift (s.S.36).

Darstellung des 3,4-Diethylpyrrols (**128**)

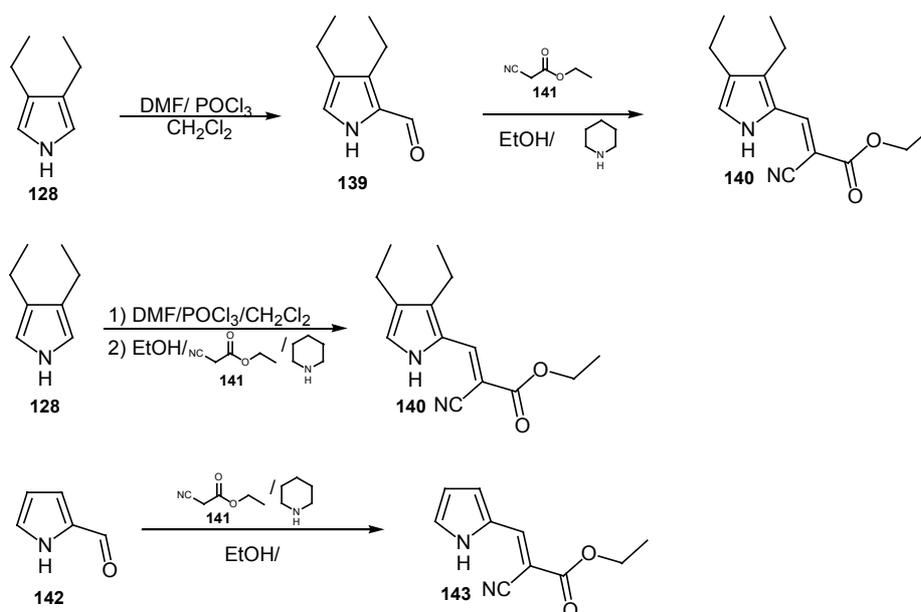
Edukte dieser Synthese sind der Isocyanessigsäureethylester (**133**) und das 3-Acetoxy-4-nitrohexan (**137**). Sie werden zunächst in einem Lösungsmittelgemisch aus THF (abs.) und 2-Propanol (abs.) gelöst und bei Raumtemperatur durch Zusetzen von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) zum 2-Ethoxycarbonyl-3,4-diethylpyrrol (**138**) cyclisiert^[64] und anschließend im Vakuum destilliert. Im nächsten Syntheseschritt wird das 2-Ethoxycarbonyl-3,4-diethylpyrrol mit Natriumhydroxid in Ethylenglykol in das 3,4-Diethylpyrrol **114** übergeführt^[51], welches seinerseits durch Vakuumdestillation aufgereinigt werden kann. Der Isocyanessigsäureethylester (**133**) ist durch die Umsetzung von Glycineethylesterhydrochlorid (**131**) mit Ameisensäureethylester und Triethylamin zum *N*-Formylglycineethylester (**132**) und nachfolgender Dehydratisierung mittels Phosphorylchlorid und Triethylamin zugänglich^[51].

Das 3-Acetoxy-4-nitrohexan (**137**)^[87] kann aus Propionaldehyd (**134**) und 1-Nitropropan (**135**) mit Hilfe von Kaliumfluorid als Katalysator erhalten werden. Bei dieser Henry-Reaktion^[110] entsteht das 4-Nitro-3-hexanol (**136**)^[87], das in einem weiteren Schritt mittels Acetanhydrid und Schwefelsäure zum 3-Acetoxy-4-nitrohexan acetyliert wird.

2.3.6 Darstellung der 5-Acyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyde mittels Friedel-Crafts-Acylierung^[111]

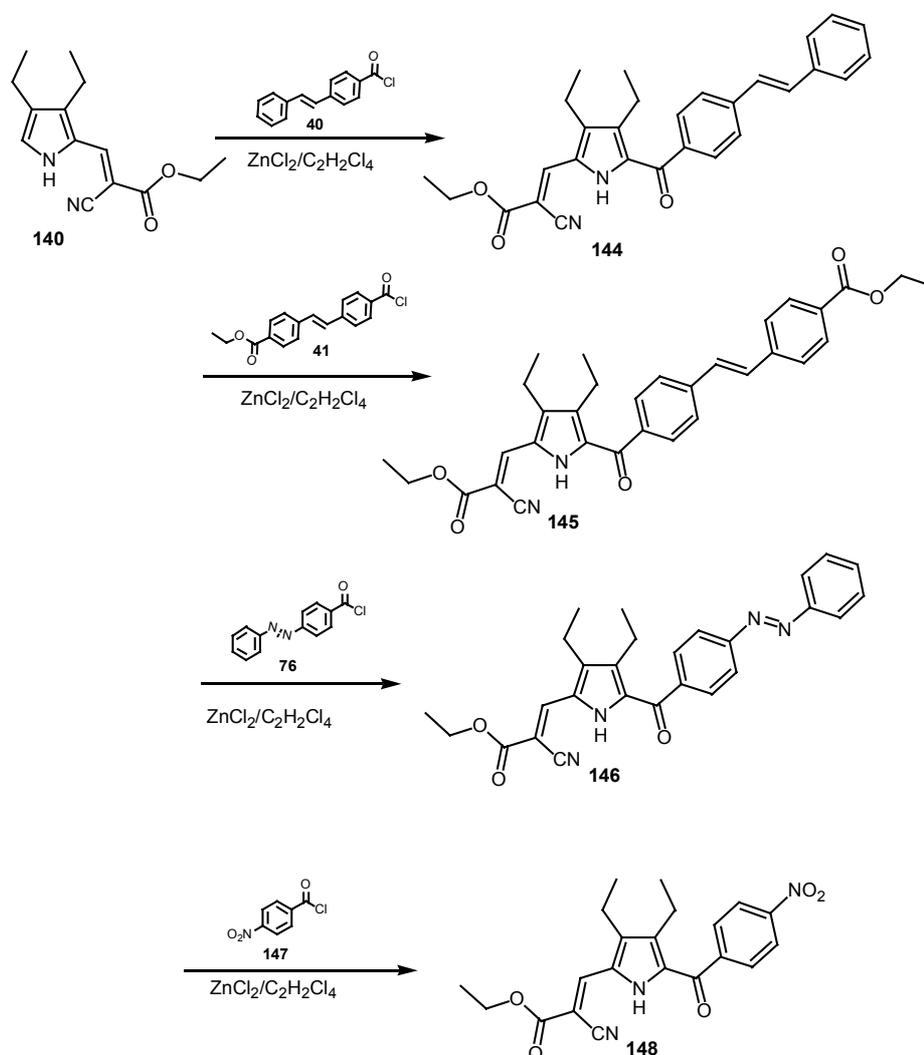
Die 5-Acyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyde werden durch eine Friedel-Crafts-Acylierung von Carbonsäurechloriden an 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol (**140**) mit anschließender Freisetzung der Aldehydfunktion in dreimolarer Natronlauge dargestellt.

Nach Lash T.D.^[112] erhält man das 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol (**140**), indem der 3,4-Diethylpyrrol-2-carbaldehyd (**139**) mit Cyanessigester (**141**) in Gegenwart von katalytischen Mengen Piperidin umgesetzt wird. Der Carbaldehyd **139** wird durch eine Vilsmeier-Formylierung^[113] hergestellt. Hierfür wird zunächst ein elektrophiler Vilsmeier-Komplex (mesomeriestabilisiertes Carbeniumion^[25]) aus *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Phosphorylchlorid gebildet. Der Vilsmeier-Komplex wird in Dichlormethan vorgelegt und das in Dichlormethan gelöste Pyrrol langsam zugetropft. Das Carbenium-Ion greift elektrophil am Heteroaromaten an und bildet ein Primärprodukt, dessen Hydrolyse den gewünschten Monoaldehyd liefert, welcher ungereinigt umgesetzt wird, um die Ausbeute zu verbessern. Denn bei der Isolierung des Aldehyds riskiert man erhebliche Verluste durch die Aufreinigung an Kieselgel.



Synthese geschützter Formylpyrrole

Zur Friedel-Crafts-Acylierung von **140** mit diversen Carbonsäurechloriden (s.S. 43) wird zunächst nach Pearson und Buehler^[114] verfahren. Sie hatten in ihrer Arbeit ein β -substituiertes Indol mit Acetylchlorid in 1,1,2,2-Tetrachlorethan umgesetzt. Es wird Zinkchlorid als Lewis-Säure zugefügt. Dieser Weg funktionierte bei der Umsetzung des $\beta\beta'\alpha'$ -trisubstituierten Pyrrols nur mit *trans*-Stilben-4-carbonsäurechlorid (**40**), *trans*-4'-Ethoxycarbonylstilben-4-carbonsäurechlorid (**41**), Phenylazobenzoylchlorid (**76**, käuflich) und *p*-Nitrobenzoylchlorid (**147**, käuflich). Die Umsetzung mit Benzoylchlorid (**148**, käuflich), Acetylchlorid (**162**, käuflich) und *o*-Nitrobenzoylchlorid (**166**, käuflich) gelang nur mit einer anderen Lewis-Säure als Katalysator.



Friedel-Crafts-Acylierung mit Zink(II)chlorid

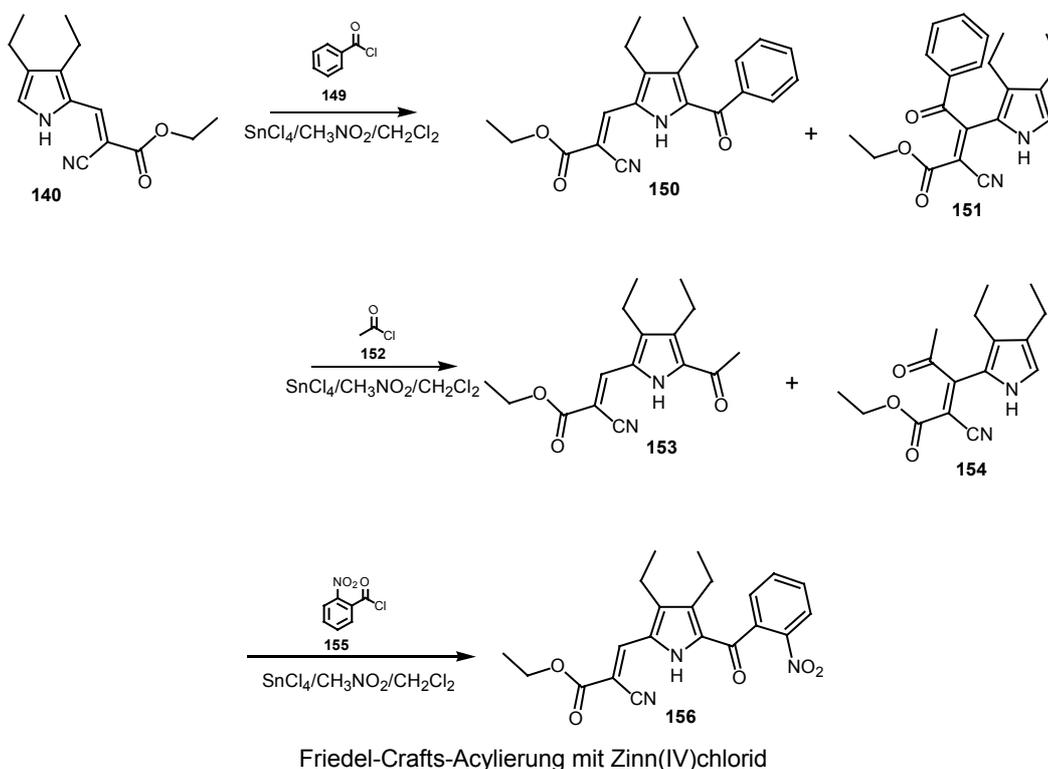
Hierfür wird wie bei der Acylierung von Indolen nach Ottoni^[115] Zinn(IV)chlorid in Dichlormethan und Nitromethan benutzt. Es zeigte sich aber, dass bei der Verwendung von Zinn(IV)chlorid nicht nur das gewünschte Produkt entsteht.

Es wird zum Teil auch die Doppelbindung der Schutzgruppe substituiert. In diesem Fall muß nicht das Produkt vom restlichen Edukt getrennt werden, sondern nur die verschiedenen Produkte voneinander.

Bei **150** und **151** liegt das Produktverhältnis noch auf der Seite des gewünschten **150**.

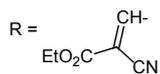
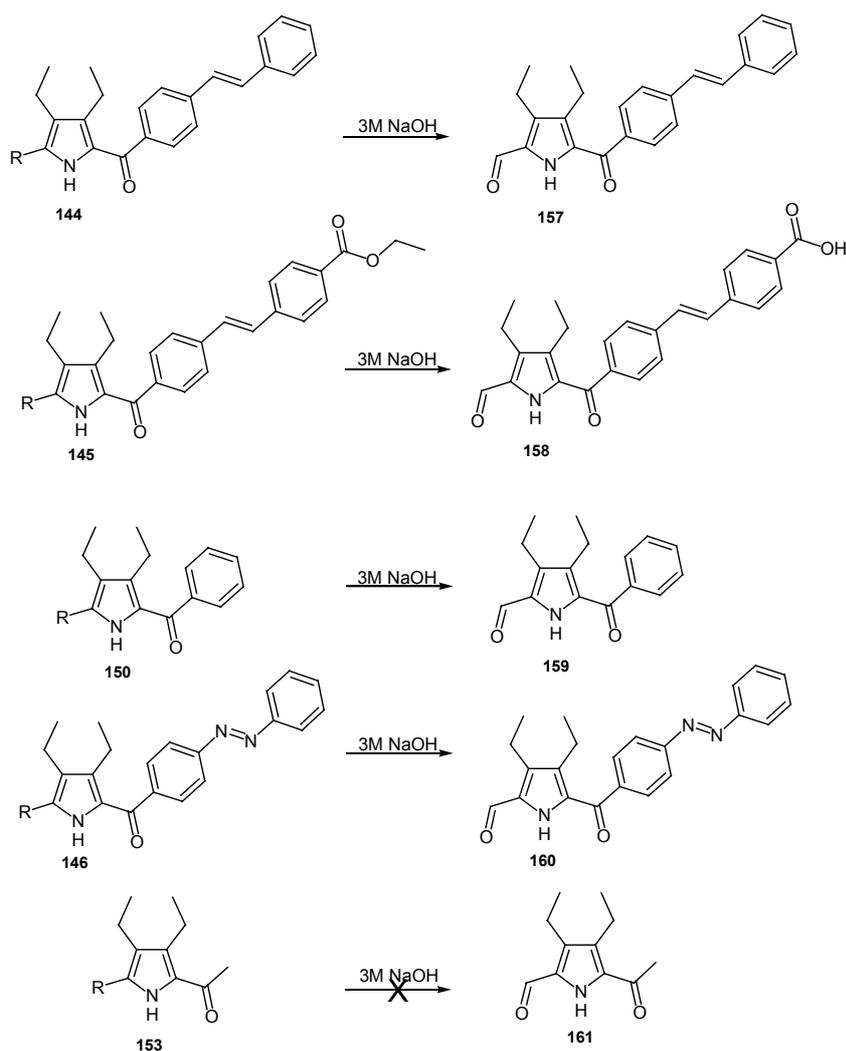
Bei **153** und **154** liegt es auf Seiten des **154**.

Weitere Acylierungsversuche mit Eisen(III)chlorid nach Pearson und Buehler^[114] schlagen fehl, und mit Aluminium(III)chlorid nach Gore^[118] gelingt nur die Darstellung von **146**.



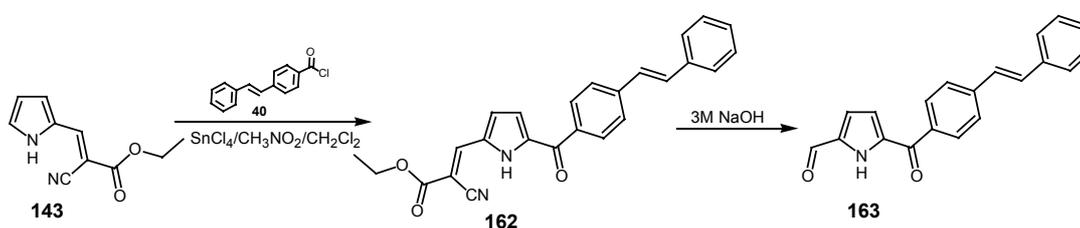
Bei der Aufarbeitung von **156** gibt es auch Probleme. Die Reaktionskontrolle durch Dünnschichtchromatographie zeigt, dass es ein Produkt gibt; es ist aber nicht möglich, durch die übliche Umkristallisierung aus Methanol **156** von den Edukten zu trennen. Die 5-Acyl-1*H*-pyrrol-2-aldehyde: *trans*-3,4-Diethyl-5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (**157**), *trans*-3,4-Diethyl-5-(4-stilbenoylcarbonsäure)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (**158**), 5-Benzoyl-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (**159**)

und *trans*-3,4-Diethyl-5-(4-phenylazobenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (**160**) werden durch Entschützen der 2-Cyano-3-[3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**144**, **145**, **150**, **146**) in 3 molarer Natronlauge erhalten^[95], wobei die Existenz von **160** zur Zeit nur durch ein Massen- und ein IR-Spektrum bestätigt werden kann. Leider kann das Acetylderivat **161** auf diesem Wege nicht isoliert werden; man erhält einen schwarzen Pyrrolteer, der nicht aufzuarbeiten ist.



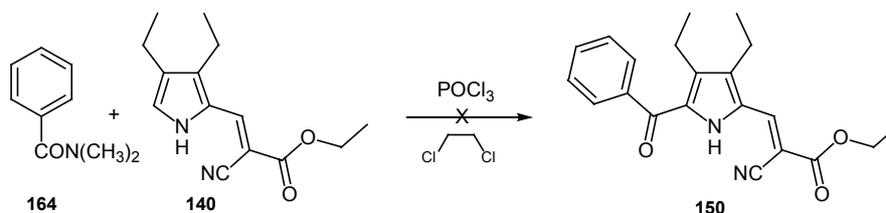
Entschützung der Aldehydfunktion durch 3 molare Natronlauge

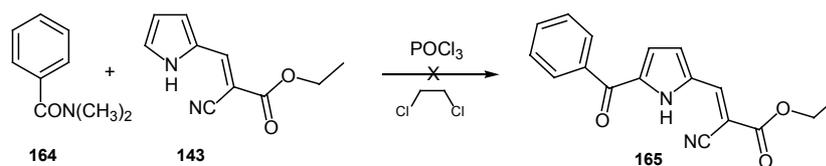
Die Darstellung des *trans*-5-(4-Styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyds (**163**) erfolgt wie für **157** beschrieben (s.u.). Erst wird das 2-Formylpyrrol (**142**, käuflich) durch Cyanessigsäureethylester (**141**) in Ethanol geschützt^[94] zur 2-Cyano-3-(1*H*-pyrrol-2-yl)-acrylsäure (**143**), welche durch Friedel-Crafts-Acylierung nach Ottoni^[115] mit Zinn(IV)chlorid und *trans*-4-Stilbenoylchlorid (**40**) in Dichlormethan und Nitromethan zum *trans*-2-Cyano-3-[5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**162**) umgesetzt wird. Im letzten Schritt wird der Acrylsäureester mit 3 molarer Natronlauge versetzt und so der Aldehyd **163** freigesetzt.



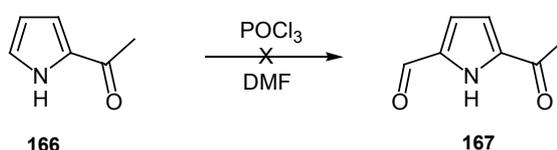
Darstellung des *trans*-5-(4-Styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyds

Die Carbaldehyde **159** und **161** sollen auch durch eine Vilsmeier-Reaktion analog der Carbaldehydsynthese nach Wallace et al.^[130] synthetisiert werden. Sie gehen von verschiedenen α -substituierten 1*H*-Pyrrolen aus und erzeugen *in situ* den erforderlichen Vilsmeier-Komplex. Die gewünschte Vorstufe **165** soll analog zu der Arbeit von Wallace et al. synthetisiert werden, nur mit dem kleinen Unterschied, dass das α -substituierte Pyrrol kein Dithiol ist, sondern der Acrylsäureester **143**, da er in Folge der Friedel-Crafts-Acylierung schon in größeren Mengen vorhanden ist und diese Vilsmeier-Reaktion auch ermöglichen sollte. Hierfür wird Phosphorylchlorid in 1,2-Dichlorethan vorgelegt und bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *N,N*-Dimethylbenzamid (**164**) zum Vilsmeier-Komplex umgesetzt, welcher **143** zu **165** acylieren soll.



Versuche zur Acylierung von **140** und **143**

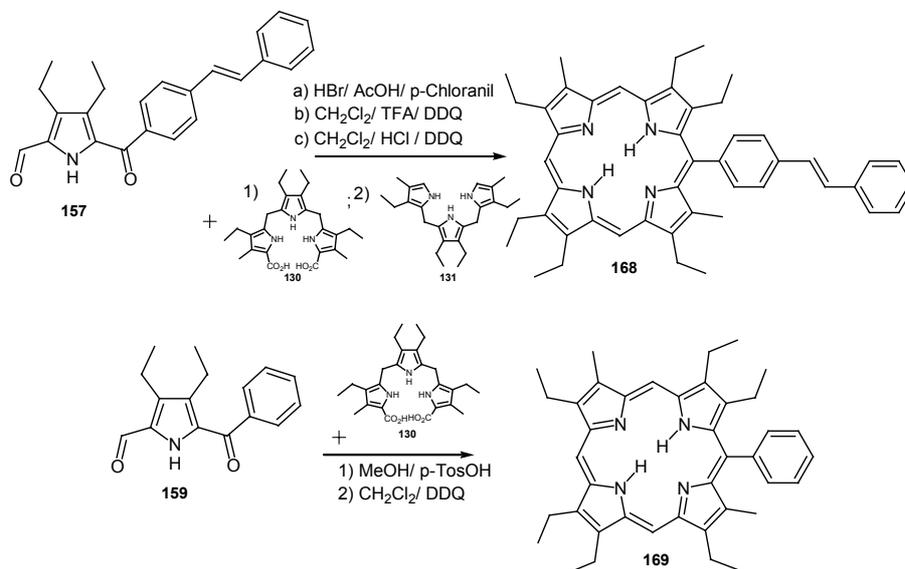
Zur Darstellung des Carbaldehyds **167** wird noch die direkte Formylierung herangezogen, da die doppelte α Formylierung des Pyrrols schon gelungen ist, sollte die Formylierung des Pyrrols **166** auch eine Möglichkeit sein, **167** zu erhalten.



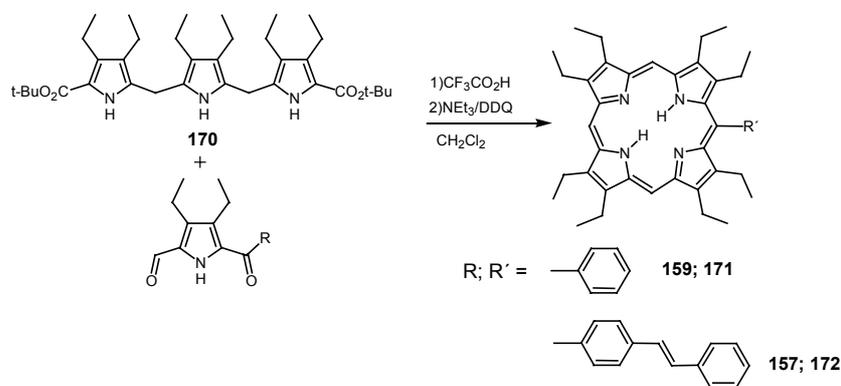
2.3.7 Cyclisierungsversuche zur Darstellung *meso*-monosubstituierter Porphyrine

Es werden verschiedene Wege zur Herstellung *meso*-monosubstituierter Porphyrine eingeschlagen. Die Neuerung war, anstelle eines 3,4-Dialkyl-2,5-diformyl-1*H*-pyrrols einen 5-Acyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd zu verwenden, welcher mit dem Tripyrran unter Verwendung verschiedener Säurekatalysatoren zum Porphyrinogen kondensiert und durch DDQ oder *p*-Chloranil zum Porphyrin oxidiert wird. Die besten Ausbeuten lieferte die Verwendung katalytischer Mengen rauchender Salzsäure und anschließende Oxidation mit DDQ^[117]. Zur Kondensation werden aber auch Bromwasserstoff in Essigsäure^[118] und Trifluoressigsäure^[119] getestet. Da es nicht möglich scheint, die Isomeren des erhaltenen Porphyrins zu trennen, und die Zuordnung der Alkylsignale einige Probleme bereitet, wird nicht nur vom Benzylester **129** sondern auch vom *t*-Butylester **170** ausgegangen. Durch seine sechs Ethyl-Gruppen hat der daraus resultierende Porphyrin-Ring die für eine Zuordnung

der Signale vorteilhafte Symmetrie. Der *t*-Butylester **170** wird *in situ* erst durch Trifluoressigsäure verseift und dann decarboxyliert^[88]. Man spart in diesem Fall auch den zusätzlichen Säurekatalysator.



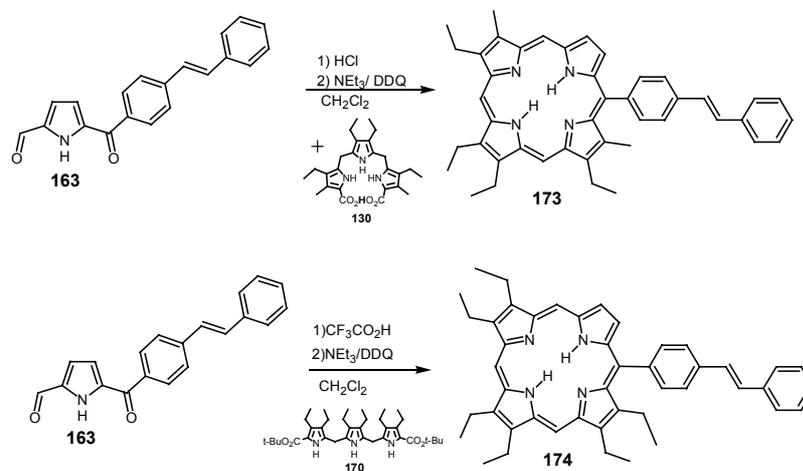
Versuche zur Darstellung der monosubstituierten Porphyrine **168** und **169**



Versuche zur Darstellung der monosubstituierten Porphyrine **171** und **172**

Leider taucht dabei ein neues Problem auf, indem die Zuordnung der NMR-Signale für die Alkylgruppen gelingt, nicht jedoch die eindeutige Zuordnung des quartären Kohlenstoff-Atoms, an welchem der Substituent sitzen soll.

In einem weiteren Versuch wird 5-Formyl-2-stilbenoyl-1H-pyrrol eingesetzt und sowohl mit dem Tripyrranbenzylester als auch dem *t*-Butylester zum Porphyrin cyclokondensiert.



Versuche zur Darstellung der monosubstituierten Porphyrine **173** und **174**

Leider hat die Cyclisierung so viele Produkte geliefert, dass die Aufarbeitung nicht ausreichende Mengen zur Analyse ergab.

2.4 Bestrahlungsergebnisse

Es werden sowohl die Vorstufen **144**, **145** und **157**, als auch die Porphyrine **44**, **71**, **72**, **80** und **172** mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Bei **157** ist im ¹H-NMR-Spektrum die Veränderung der Kopplungskonstanten der Alken-Protonen (Signale bei $\delta_{\text{H}} = 7.14$ und $\delta_{\text{H}} = 7.24$, Abb. 15 oben) von *trans* 16.4 Hz nach *cis* 12.3 Hz (Signale bei $\delta_{\text{H}} = 6.64$ und $\delta_{\text{H}} = 6.77$, Abb. 15 unten) zu sehen.

Dieses Phänomen ist auch bei einem *in situ* Bestrahlungsexperiment in einem 700 MHz-NMR-Spektrometer mit angeschlossenen XeF-Excimer-Laser (351 nm) der Goethe-Universität-Frankfurt Ak Schwalbe bestätigt worden. Die Signale erreichen aber nicht eine mit Abb. 16 vergleichbare Intensität. Die Vorstufen **144** und **145** zeigen auch Isomerisierungseffekte. Allen Vorstufen ist gemein, dass sie durch die Bestrahlung nicht vollständig ins *cis*-Isomer übergeführt werden können und nicht

spontan zurückisomerisieren. Selbst nach zweiwöchiger Lagerung im Kühlschrank bei 4 °C ist noch ein Teil des *cis*-Isomers im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sichtbar.

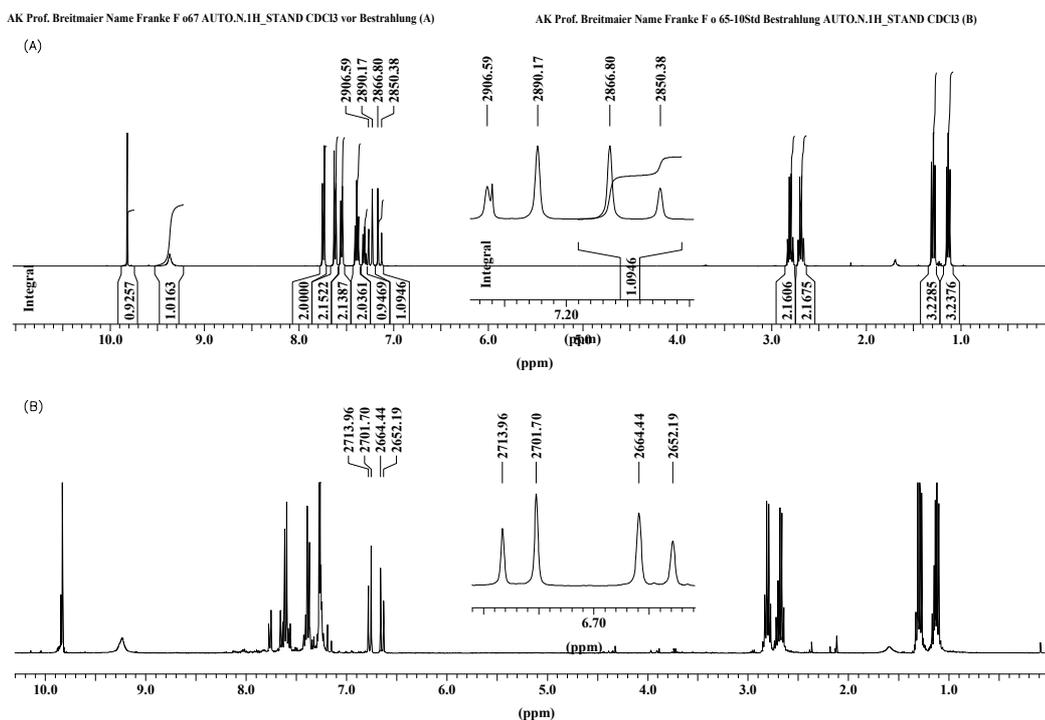


Abb. 15: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn (500 MHz, in CDCl_3 , 0.05 mmol, bei 298 K) des **157** vor und nach UV-Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe

Die Porphyrine scheinen nur ihre Atropisomere zu bilden. Zwar ist die Signallage der Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zum Teil deutlich verschoben ($\delta_{\text{H}} = -2.38$ nach $\delta_{\text{H}} = -0.92$, Abb. 16 und 17), und lässt sich das jeweilige Porphyrin durch Bestrahlung mit der Quecksilberdampfampe auch vollständig in eine energiereichere Form überführen und durch eine Sephadex-Säule wieder regenerieren (s. Abb. 17 unten); aber die signifikante Protonenverschiebung der *trans*-Kopplung (16 Hz) der Stilbeneinheiten bleibt entweder erhalten oder ist wegen des Zusammenfalls in ein A_2 -System nicht detektierbar.

Auch bei der Bestrahlung der anderen Porphyrine **71**, **72**, **80** und **172** durch die Quecksilberdampfampe oder einer UV-Lampe (366 nm) ist nur eine Verschiebung der Signale zu beobachten.

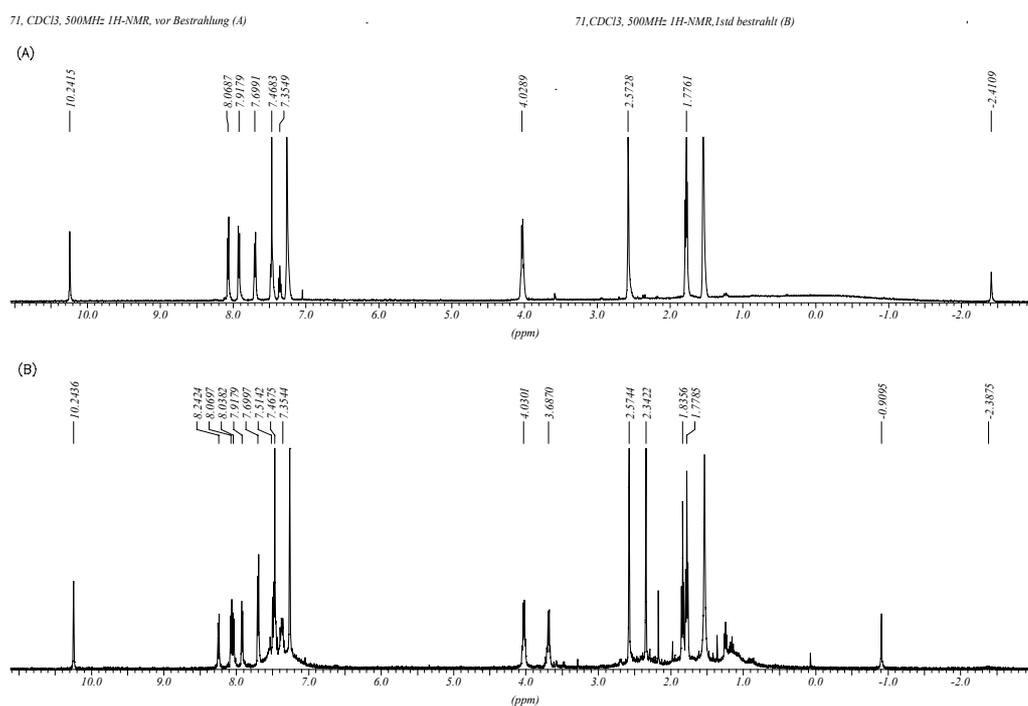


Abb. 16: ¹H-NMR-Spektren, 400 MHz in CDCl₃ von **44** vor Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe (oben) und nach 1 h Bestrahlung (unten)

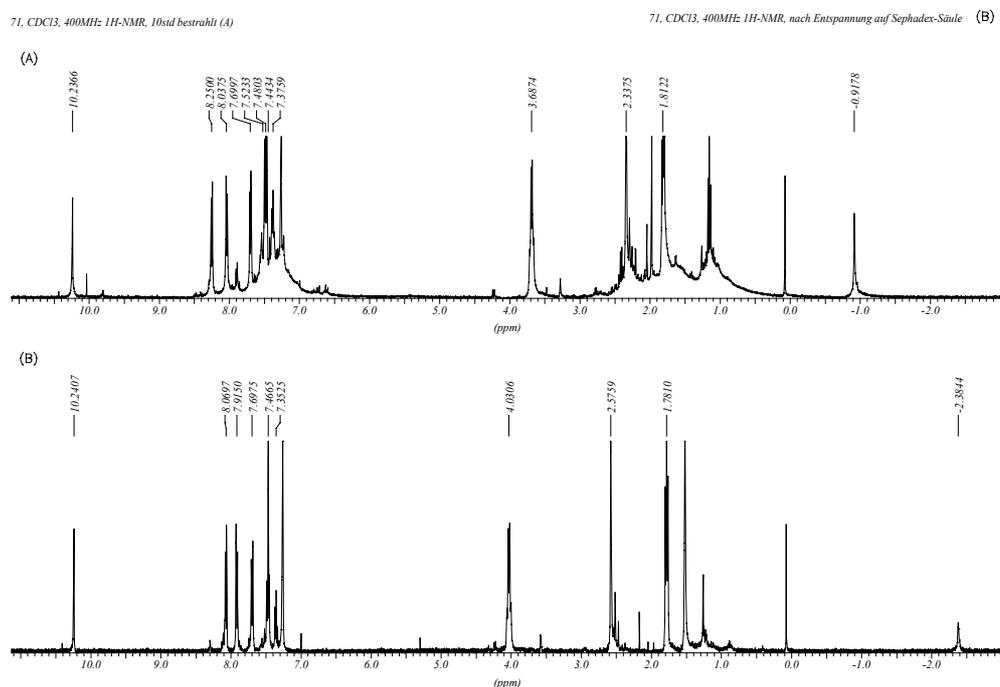


Abb. 17: ¹H-NMR-Spektren, 400 MHz in CDCl₃ von **44** nach 10 h Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe (oben) und Regenerierung an einer Sephadex-Säule (unten)

3 Präparativer und spektroskopischer Teil

3.1 Apparatives

Kernresonanzspektroskopie

Bruker DRX 500 ($^1\text{H-NMR}$: 500 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz)

Bruker AMX 500 ($^1\text{H-NMR}$: 500 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz)

Bruker DPX 400 ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz)

Bruker DPX 300 ($^1\text{H-NMR}$: 300 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$: 75 MHz)

Massenspektrometrie

EI: MS-50 (A.E.I., Manchester)

FAB: Concept 1H (Kratos, Manchester), Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol

IR-Spektroskopie

Perkin-Elmer 1600, KBr-Preßling

UV/Vis-Spektroskopie

Beckmann DU 660

Luminiszenzspektroskopie

Perkin-Elmer Luninescence Spectrometer LS 50B

Mikroanalysen

Die Elementaranalyse (C, H, N) wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für org. Chemie und Biochemie der Universität Bonn durchgeführt.

Schmelzpunkte

Büchi SMP-20, Werte unkorrigiert

Säulenchromatographie

Kieselgel 60, Korngröße 0,040-0,063 mm (Merck)

Aluminiumoxid 90 aktiv, neutral, Aktivitätsstufe III, Korngröße 0,063-0,200 mm (70-120 mesh ASTM) (Merck)

Aluminiumoxid 90 standatisiert (Merck)

Sephadex[®] LH-20, Partikelgröße 25-100 µm (Pharmacia Fine Chemicals)

Dünnschichtchromatographie

DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,2 mm (Merck)

DC-Alufolien, Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral (Typ E), Schichtdicke 0,2 mm (Merck)

Dickschichtchromatographie

Glasplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 1,5 mm (Merck)

Glasplatten, Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral, Schichtdicke 1,5 mm (Merck)

Lösungsmittel

Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden vor Verwendung durch Destillation gereinigt.

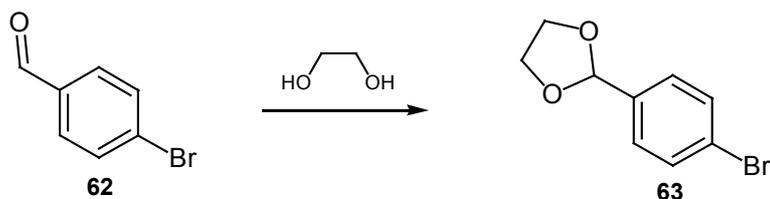
Soweit nötig, wurden sie unmittelbar vor der Verwendung durch Standardmethoden absolutiert und durch dreißigminütige Ultraschallbehandlung entgast.

3.2 Arbeitsvorschriften

3.2.1 Darstellung von Stilben-Derivaten

3.2.1.1 Stilben-Vorstufen

2-(4-Brom-phenyl)-[1,3]dioxolan (63) ^[79]



4-Brombenzaldehyd (**62**, 1 eq, 25 g, 0.14 mol) wird mit Ethylenglycol (1.2 eq, 10 g, 9 ml, 0.16 mol) und *p*-Toluolsulfonsäure (100 mg) in Toluol (150 ml) gelöst und solange am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Danach kühlt man ab, wäscht dreimal mit verdünnter Natronlauge (2 mol/l, 100 ml) und Wasser (100 ml), trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab.

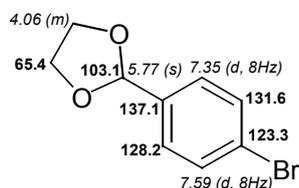
Das Rohprodukt wird in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 24.5 g (0.11 mol, 79.3 %)

Smp.: 36 °C (aus MeOH);

Lit.^[121]: 33 °C

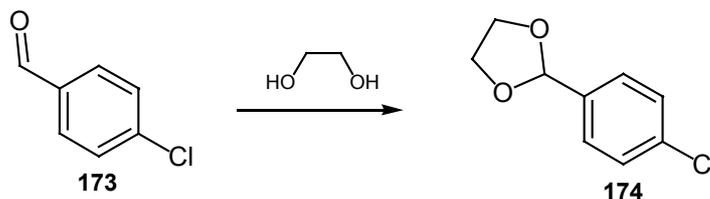
¹H- (CDCl₃, 400 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 100 MHz):



MS: Basis/Molekül-Ion [229.0]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 227.9788; ber.: 227.979 (C₉H₉BrO₂)

IR (KBr): 2954, 2878 (CH), 1611 (C=C), 1430 (CH), 816 cm⁻¹ (1,4 disubstituierter Benzen-Ring)

2-(4-Chlorphenyl)-1,3-dioxolan (174) ^[177]

4-Chlorbenzaldehyd (**173**, 1 eq, 50 g, 356 mmol) wird mit Ethylenglycol (1.2 eq, 26.5 g, 23.8 ml, 427 mmol) und *p*-Toluensulfonsäure (200 mg) in Toluol (300 ml) gelöst und solange am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Danach kühlt man ab, wäscht dreimal mit verdünnter Natronlauge (2 mol/l, 100 ml) und Wasser (100 ml), trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab.

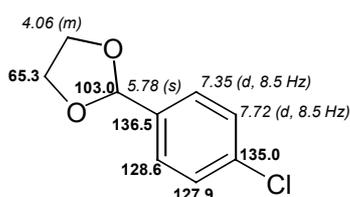
Das Rohprodukt wird im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute: 59.2 g (0.32 mol, 90.1 %)

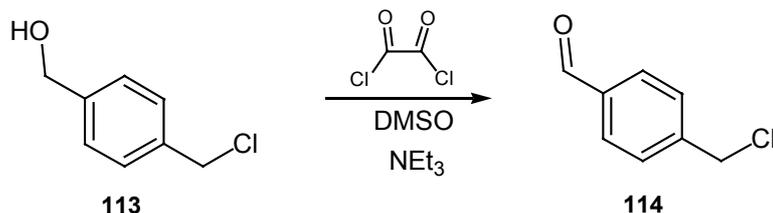
Smp.: 4 °C

Sdp.: 135 °C (19 mbar); Lit.^[122]: 136 – 139 °C (17 mbar)

¹H- (CDCl₃, 400 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 100 MHz):



IR (KBr): 2956, 2887 (CH), 1601, 1491(C=C), 1422 (CH), 820 (1,4 disubstituierter Benzen-Ring), 720 cm⁻¹ (CCl)

4-(Chlormethyl)benzaldehyd (Svern-Oxidation) (114) ^[98]

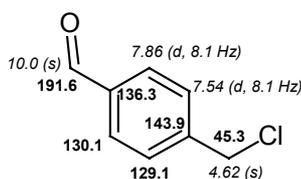
Oxalylchlorid (1.2 eq, 37.2 mmol, 4.7 g, 3.2 ml) wird in abs. Dichlormethan (150 ml) gelöst und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dann wird abs. Dimethylsulfoxid (2.4 eq, 74.4 mmol, 5.8 g, 5.3 ml) langsam zugetropft und 1h gerührt. Anschließend kommt 4-(Chloromethyl)benzalkohol (**113**, 1 eq, 31 mmol, 4.9 g) tropfenweise dazu, und es wird eine weitere Stunde bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zusatz von Triethylamin (5 eq, 0.16 mol, 5.7 g, 21.8 ml) wird das Reaktionsgemisch weitere 4 h gerührt, auf Raumtemperatur gebracht, zweimal mit Wasser (100 ml), einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung (100 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 4.7 g (30.4 mmol, 98 %)

Smp.: $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aus MeOH);

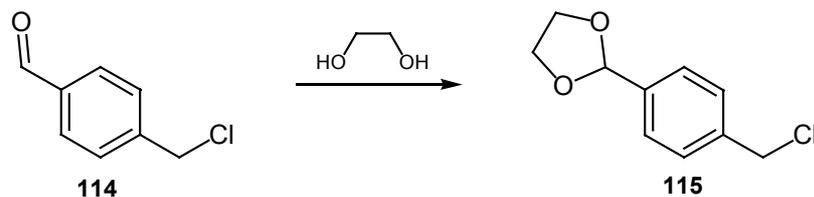
Lit.^[123]: $73\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aus Petrolether)

^1H - (CDCl_3 , 400 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 100 MHz):



MS: Basis/Molekül $[229.0]^+$

IR (KBr): 2852 (CH), 1690 (C=O), 1609 (C=C), 830 (1,4 disubstituierter Benzen-Ring), 668 cm^{-1} (CCl)

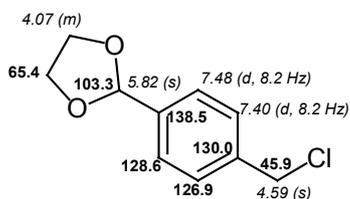
2-[(4-Chlormethyl)phenyl]-1,3-dioxolan (115) ^[96]

4-(Chlormethyl)benzaldehyd (**114**, 1 eq, 4.7 g, 30.4 mmol) wird mit Ethylenglycol (1.2 eq, 2.3 g, 2.1 ml, 37.2 mmol) und *p*-Toluensulfonsäure (200 mg) in Toluol (300 ml) gelöst und solange am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Danach kühlt man ab, wäscht dreimal mit verdünnter Natronlauge (2 mol/l, 100 ml) und Wasser (100 ml), trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird in Methanol umkristallisiert.

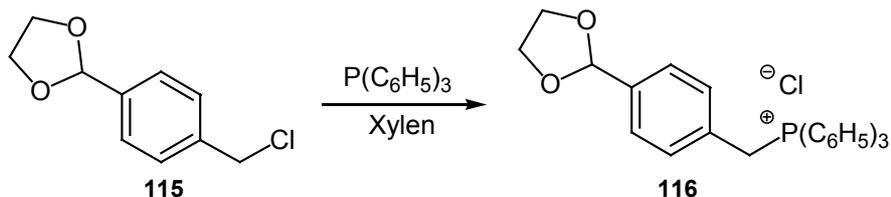
Ausbeute: 5.21 g (26.2 mmol, 86.3 %)

Smp.: 4 °C (aus MeOH)

¹H- (CDCl₃, 400 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 100 MHz):



IR (KBr): 3020, 2884 (CH), 1607 (C=C), 1083 (C-O-C), 831 cm⁻¹ (1,4 disubst. Benzen)

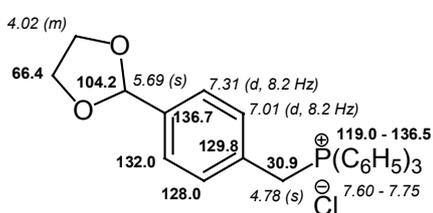
4-[(1,3-Dioxolan-2-yl)benzyl]-triphenylphosphoniumchlorid (116) ^[96]

2-[(4-Chlormethyl)phenyl]-1,3-dioxolan (**115**, 1 eq, 5.21 g, 26.2 mmol) wird mit Triphenylphosphin (1.1 eq, 7.6 g, 28.8 mmol) in abs. Xylen (300 ml) 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das ausgefallene Salz abgesaugt, mit Toluol und Diethylether (je dreimal 50 ml) gewaschen. Das Phosphonium-Salz wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.5 g (7.6 mmol, 29.0 %), Lit.: 83 %

Smp.: 263 °C (aus MeOH), Lit.: 260 °C

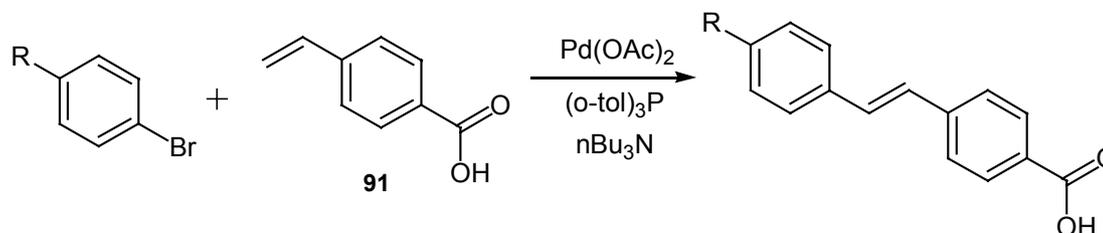
^1H - (CDCl_3 , 400 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 100 MHz):



MS: Basis/Molekül $[425]^+$

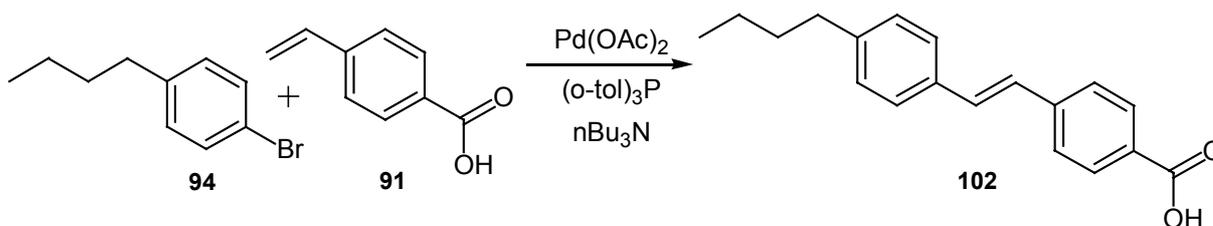
IR (KBr): 3050, 2868 (CH), 2773 (-O-CR-O), 1600 (C=C), 1436 (Benzen-Ring), 1110, 1073 (O-C-O), 1483 (CH_2), 834 (1,4-disubst. Benzen-Ring), 754 cm^{-1} (mono-subst. Benzen-Ring)

3.2.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Stilben-4-carbonsäure-Derivaten^[75]



In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler wird 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 3 g, 20 mmol) in Tributylamin (30 ml) unter einer Argon-Atmosphäre suspendiert und solange auf 60 °C erhitzt, bis die Lösung klar ist. Nun wird die Lösung mit Palladium(II)acetat (90 mg, 0.4 mmol) und Tri-*o*-tolylphosphin (490 mg, 1.6 mmol) versetzt. Anschließend wird das zu koppelnde Bromid (21 mmol), gelöst in 10 ml Tributylamin, hinzugetropft und das Reaktionsgemisch 4 h bei 160 °C gerührt. In der Abkühlphase wird bei 60 °C mit Ethanol verdünnt. Die erkaltete Lösung wird in Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure auf pH = 6.5 gebracht. Das Stilben wird abgesaugt und in Methanol umkristallisiert.

trans-4'-Butylstilben-4-carbonsäure (**102**)

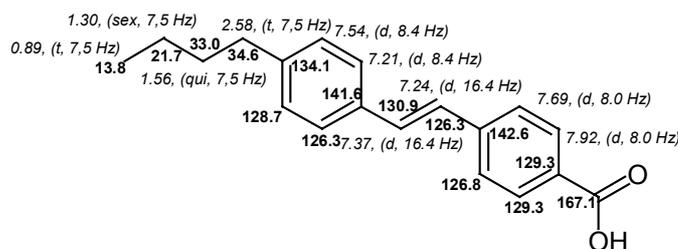


4'-Butylstilben-1-carbonsäure (**102**) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus 4-Butylbrombenzen (**94**, 4.5 g, 21 mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 20 mmol) hergestellt. Das Produkt wird eine Woche an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 4.22 g (15 mmol, 75 %)

Smp.: 235 °C (aus CH₂Cl₂)

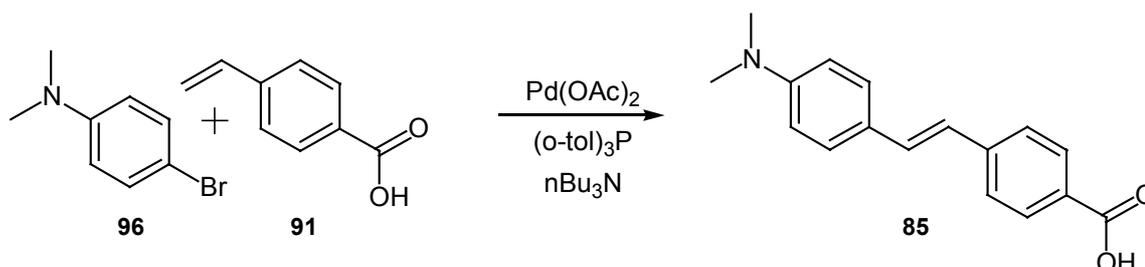
¹H- (DMSO, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):



CHN: gef.: 80.74% C, 7.21% H; ber. : 81.4% C, 7.19% H

IR (KBr): 2922 (CH), 1638 (C=O), 1599 (C=C), 1424 (CH), 1288 (C-O), 964 (*trans*-CH=CH-), 848 cm⁻¹ (1,4-disubst. Benzen)

***trans*-4'-*N,N*-Dimethylaminostilben-4-carbonsäure (85)**

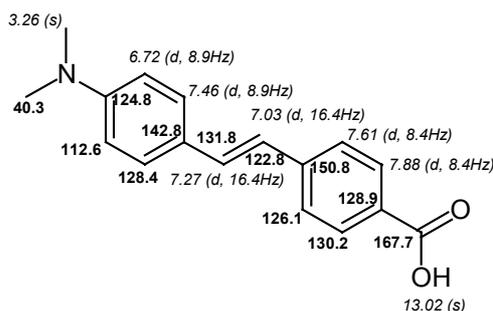


trans-4'-*N,N*-Dimethylaminostilben-4-carbonsäure (**85**) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**96**, 4.2 g, 21 mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 20 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 2.2 g (8.3 mmol, 41.5 %)

Smp.: >255 °C; Lit.^[120]: 330 °C

¹H- (DMSO, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):

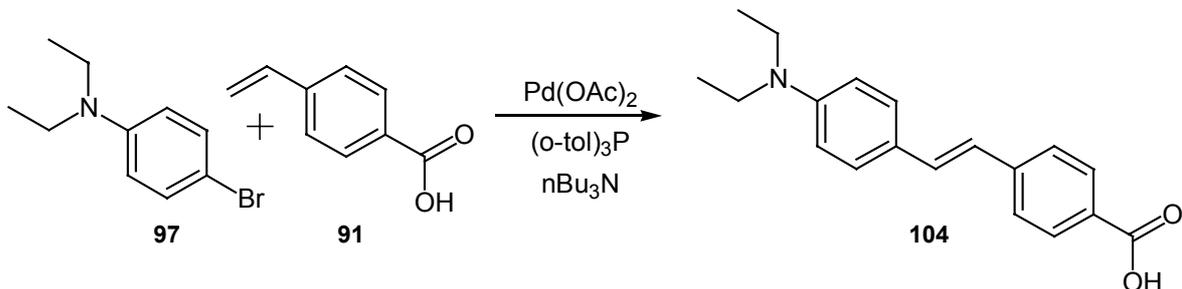


MS: Basis/Molekül [267.2]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 267.1263; ber.:267.1260

(C₁₇H₁₇NO₂)

IR (KBr): 2872 (CH₃), 1678 (*N,N*-disubst. Amide), 1593 (C=O), 1593, 1529 (C=C), 1290 (C-O), 811 cm⁻¹ (1,4-disubst. Benzen)

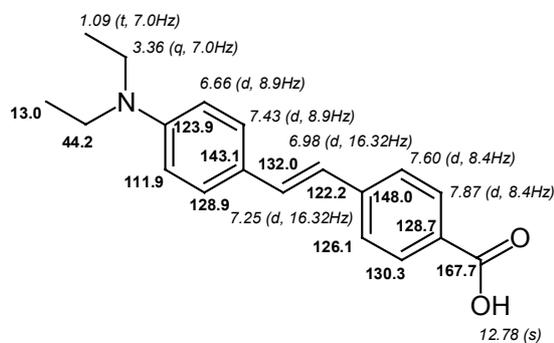
trans-4'-*N,N*-Diethylaminostilben-4-carbonsäure (**104**)

trans-4'-*N,N*-Diethylaminostilben-4-carbonsäure (**104**) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus 4-Brom-*N,N*-diethylanilin (**97**, 4.8 g, 21 mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 20 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 2 g (8.3 mmol, 34 %)

Smp.: > 255 °C

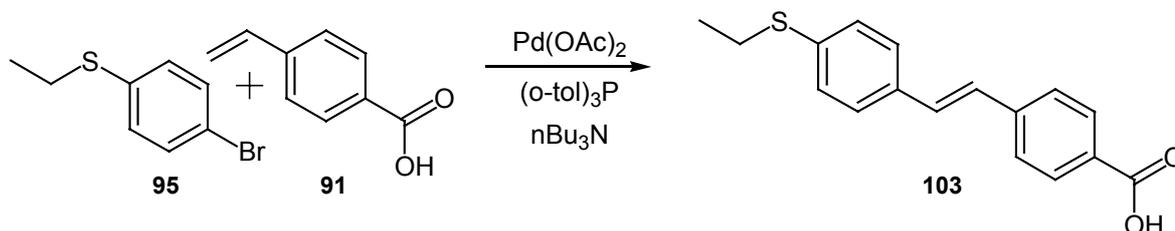
^1H - (DMSO, 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):



MS: Basis/Molekül $[284.2]^+$

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 284.0875; ber.: 284.0868 ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$)

IR (KBr): 2966 (CH), 1679 (*N,N*-disubst. Amide), 1591 ($\text{C}=\text{O}$), 1591, 1510 ($\text{C}=\text{C}$), 1269 ($\text{C}-\text{O}$), 808 cm^{-1} (1,4 disubst. Benzen)

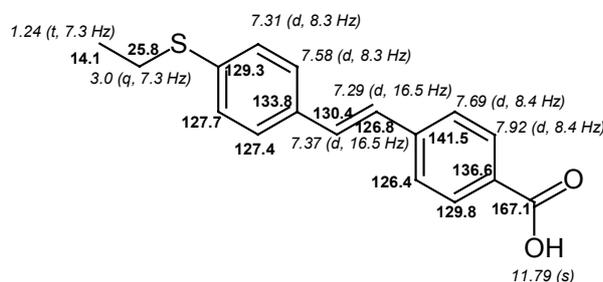
***trans*-4'-Thioethoxystilben-4-carbonsäure (103)**

trans-4'-Thioethoxystilben-4-carbonsäure (**103**) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus *p*-Bromphenylethylsulfid (**95**, 4.6 g, 21 mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 20mmol) hergestellt.

Ausbeute: 2.51 g (8.82 mmol, 42 %)

Smp.: >255 °C

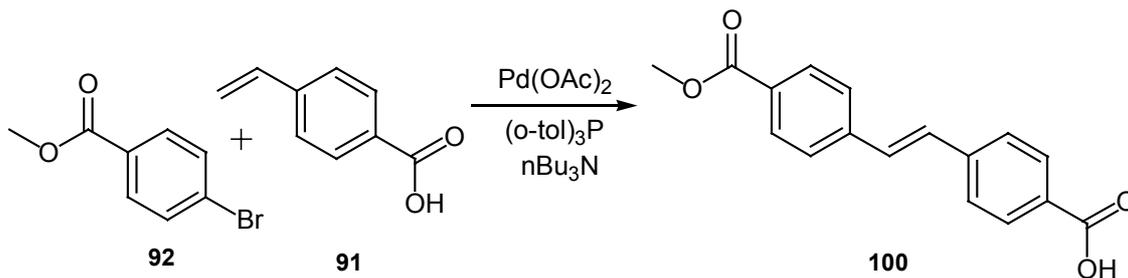
¹H- (DMSO, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):



MS: Basis/Molekül [302.1]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 284.0875; ber.: 284.0868 (C₁₇H₁₆SO₂)

IR (KBr): 2968 (CH), 1683 (C=O), 1588, 1429 (C=C), 1285 (C-S), 810 cm⁻¹ (1,4-disubst. Benzen)

***trans*-Stilben-4,4'-dicarbonsäuremonomethylester (100)**

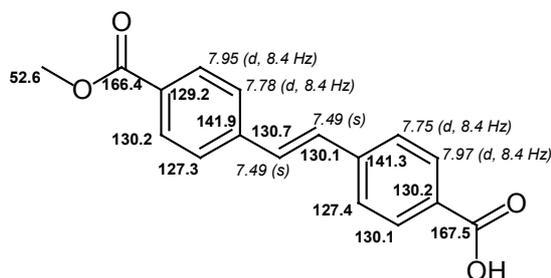
trans-Stilben-4,4'-dicarbonsäuremonomethylester (**100**) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus Methyl-4-brombenzoat (**92**, 4.5 g, 21 mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 20 mmol) umgesetzt.

Ausbeute: 2.7 g (9 mmol, 45 %)

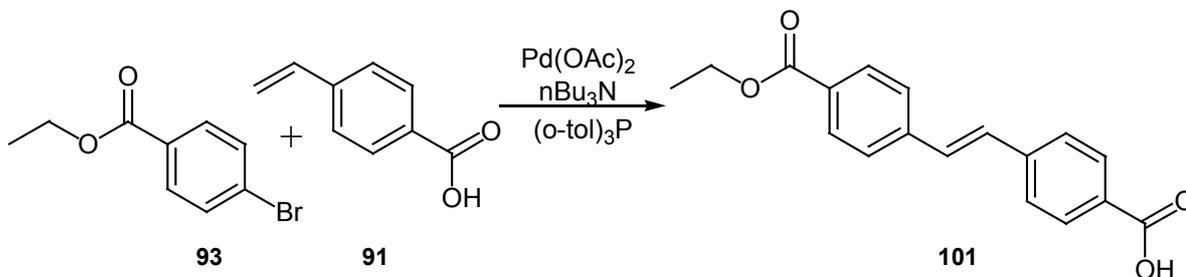
Smp.: 231 °C;

Lit.^[124]: keine Angabe

¹H- (DMSO, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):



MS: Molekül [282]⁺, Basis [178]⁺

***trans*-Stilben-4,4'-dicarbonsäuremonoethylester (101)**

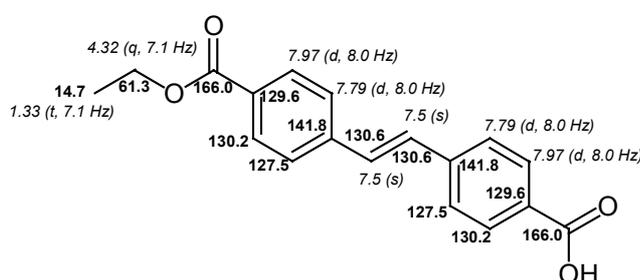
trans-Stilben-4,4'-dicarbonsäuremonoethylester (101) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus Ethyl-4-brombenzoat (93, 4.8 g, 21 mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (91, 20 mmol) dargestellt.

Ausbeute: 3.88 g (13 mmol, 65 %)

Smp.: >255 °C;

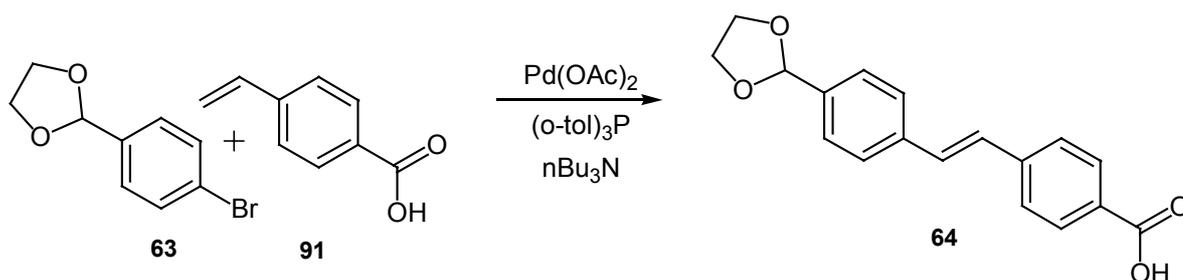
Lit.^[127,128]: 230 – 300 °C

¹H- (DMSO, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):



IR (KBr): 2881 (CH), 1680 (C=O), 1605, 1424 (C=C), 1289 (C-O), 945 (*trans*-CH=CH-), 849 cm⁻¹ (1,4-disubst. Benzen)

trans-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-stilben-4-carbonsäure (64)

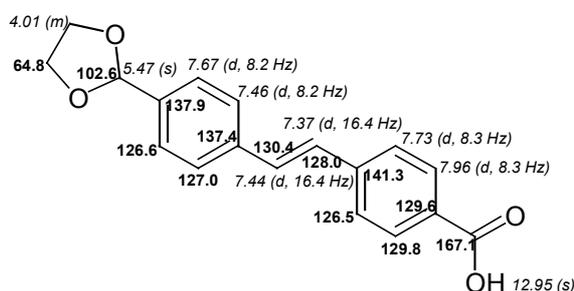


trans-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-stilben-4-carbonsäure (**64**) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus 2-(4-Bromphenyl)-[1,3]dioxolan (**63**, 4.8 g, 21 mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 20 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 1.8 g (6 mmol, 30.5 %)

Smp.: >255 °C (aus MeOH)

^1H - (CDCl_3 , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 125 MHz):



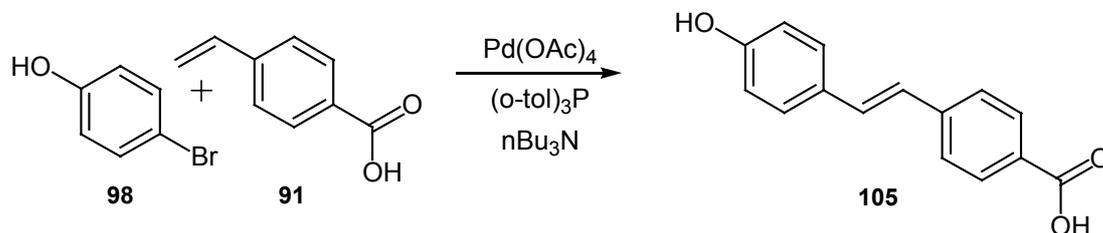
MS: Basis/Molekül $[296.1]^+$

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 296.1048; ber.: 296.105 ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$)

IR (KBr): 2880 (CH), 1674 (C=O), 1603, 1424 (C=C), 1291 (C-O), 945 (*trans*-CH=CH-), 849 cm^{-1} (1,4-disubst. Benzen)

CHN: gef.: 72.78% C, 5.42 % H; ber.: 72.96% C, 5.44% H

trans-4'-Hydroxystilben-4-carbonsäure (**105**)



trans-4'-Hydroxystilben-4-carbonsäure (**105**) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus 4-Bromphenol (**98**, 3.6 g, 21mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 20 mmol) hergestellt.

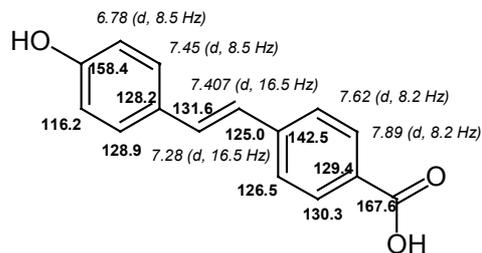
Ausbeute: 700 mg (3 mmol, 15 %)

Smp.: >255 °C;

Lit.^[127]: 278 °C (nach Sublimation)

: 302 °C (nach Sintern)

^1H - (DMSO, 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):



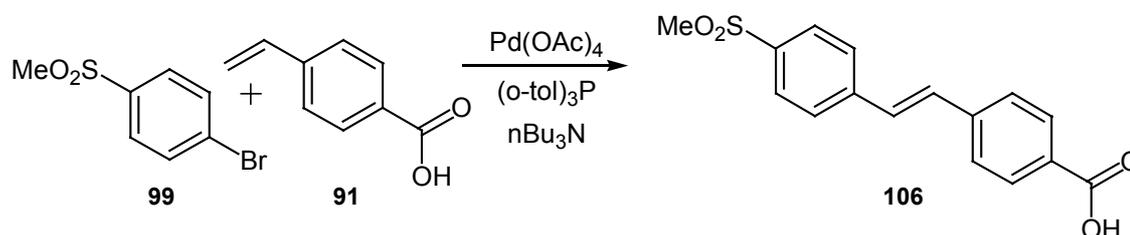
MS: Basis/Molekül $[240.1]^+$

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 240.0791; ber.: 240.0786 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$)

IR (KBr): 3021 (CH), 1680 (C=O), 1591, 1424 (C=C), 1291, 1238 (C-O),

956 (*trans*- CH=CH-), 847 cm^{-1} (1,4-disubst. Benzen)

trans-4'-Caboxystilben-4-sulfonsäuremethylester (**106**)

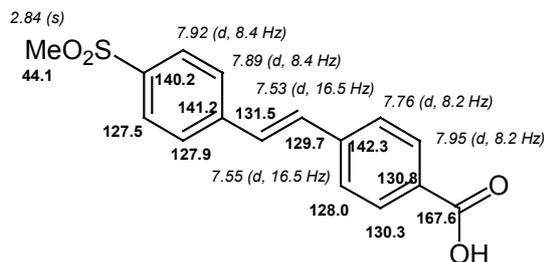


trans-4'-Caboxystilben-4-sulfonsäuremethylester (**106**) wird nach Arbeitsvorschrift 3.2.1.2 aus 4-Bromphenylsulfonsäuremethylester (**99**, 4.9 g, 21 mmol) und 4-Vinylbenzoesäure (**91**, 20 mmol) hergestellt.

Ausbeute: 3.1 g (10.2 mmol, 51.3 %)

Smp.: >255 °C

^1H - (DMSO, 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):

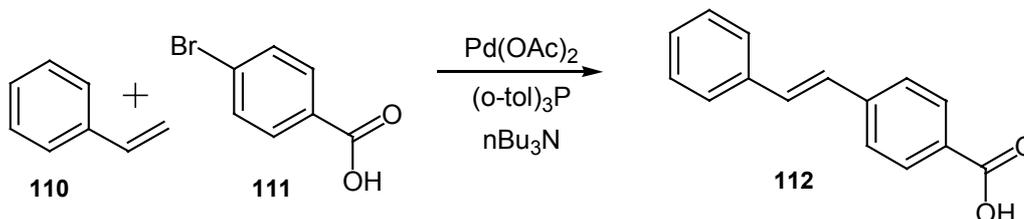


MS: Basis/Molekül [302.1] $^+$

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 302.0608; ber.: 302.0613 ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$)

IR (KBr): 2937 (CH), 1674 (C=O), 1603, 1422 (C=C), 1295 (C-O), 965 (*trans* - CH=CH-), 852 cm^{-1} (1,4-disubst. Benzen)

trans-Stilben-4-carbonsäure (112)



In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler wird 4-Brombenzoesäure (**111**, 4 g, 20 mmol) in Tributylamin (30 ml) unter einer Argon-Atmosphäre gelöst. Anschließend wird die Lösung mit Palladium(II)acetat (90 mg, 0.4 mmol) und Tri-*o*-tolylphosphin (490 mg, 1.6 mmol) versetzt. Dann wird Styren (**110**, 2.2 g, 21 mmol) hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch 4 h bei 160 °C gerührt. In der Abkühlphase wird bei 60 °C mit Ethanol verdünnt. Die erkaltete Lösung wird in Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure auf pH = 6.5 gebracht. Das Stilben wird abgesaugt und in Methanol umkristallisiert.

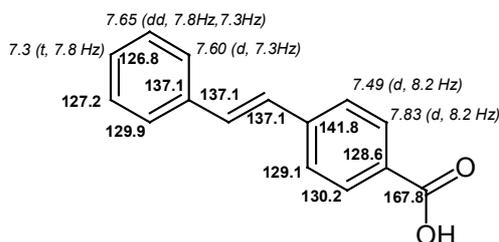
Ausbeute: 2.7 g (12 mmol, 60 %);

Lit.^[129]: 74 %

Smp.: 247.1 °C;

Lit.^[128]: 243 – 244 °C

^1H - (DMSO, 400 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (DMSO, 100 MHz):

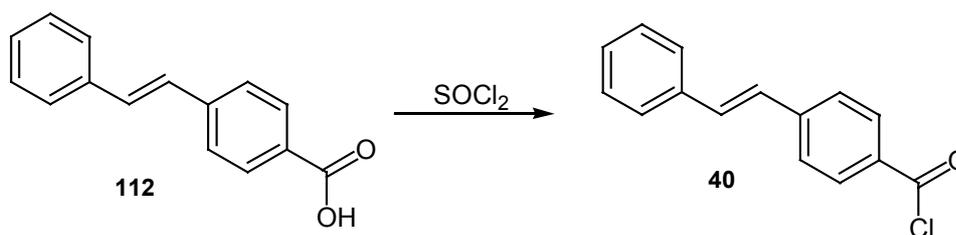


MS: Molekül $[224.1]^+$, Basis $[179.1]^+$

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 224.08373; ber.: 224.0839 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$)

IR (KBr): 3024 (CH), 1682 (C=O), 1604 (C=C), 961 (*trans*-HC=CH-), 773, 696 cm^{-1}
(monosubst. Benzen-Ring)

trans-Stilben-4-carbonsäurechlorid (**40**)

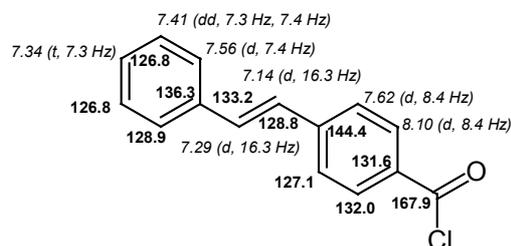


In einem 100ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler wird *trans*-Stilben-4-carbonsäure (**112**, 890 mg, 4 mmol) mit Thionylchlorid (4 ml) suspendiert und solange bei 50 °C gerührt, bis sich die Lösung klärt. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum destilliert und das Rohprodukt in Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 724 mg (3 mol, 75 %);

Smp.: 131 °C (CH_2Cl_2)

^1H - (CDCl_3 , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 125 MHz):

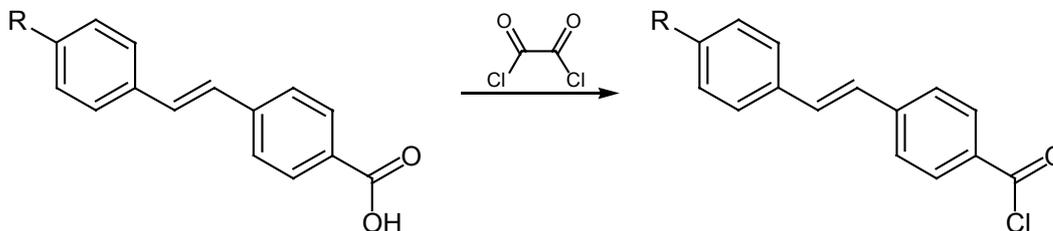


MS: Molekül $[242.1]^+$, Basis $[207.1]^+$

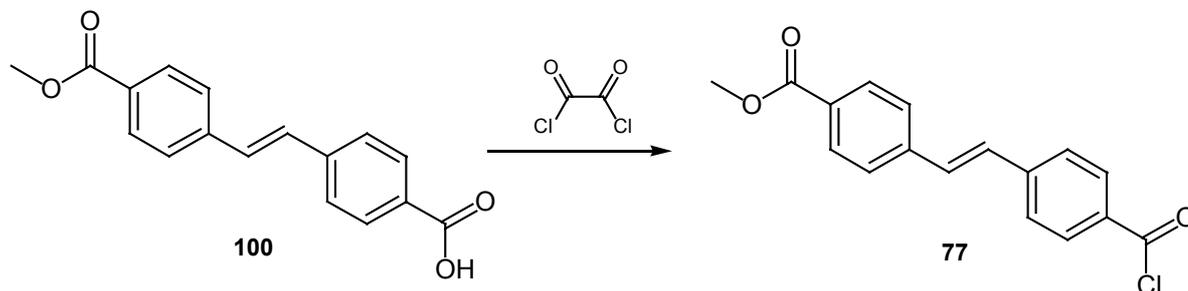
HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 242.0499; ber.: 242.05 ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{OCl}$)

IR (KBr): $\nu = 2962, 2928, 2863$ (CH), 16755 (C=O), $1593, 1501$ (C=C), 969 (*trans*-CH=CH-), 858 (1,4 disubst. Benzen-Ring), $761, 690$ (monosubst. Benzen-Ring), 645 cm^{-1} (C-Cl)

3.2.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung substituierter Stilbencarbonsäurechloride



In einem 100ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler wird die substituierte Stilben-4-carbonsäure mit 4ml Oxalylchlorid suspendiert und solange bei 50°C gerührt, bis eine klare Lösung erkennbar ist. Das überschüssige Oxalylchlorid wird im Vakuum destilliert und das Rohprodukt in Dichlormethan umkristallisiert.

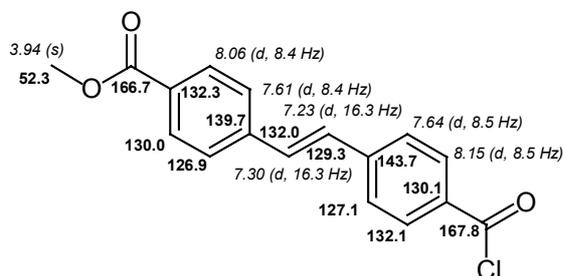
***trans*-4'-Methoxycarbonylstilben-4-carbonsäurechlorid (77)**

trans-4'-Methoxycarbonylstilben-4-carbonsäure (**110**, 1.6 g, 5.7 mmol) wird nach 3.2.1.2 chloriert.

Ausbeute: 1.48 g (4.9 mmol, 87 %);

Smp.: 183 °C (aus CH₂Cl₂);

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

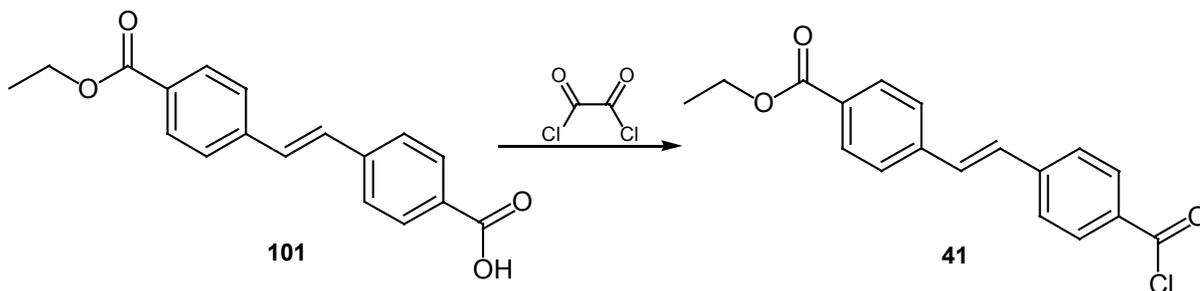


MS: Molekül-Peak [300.0]⁺; Basis-Peak [265.1]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse) : gef.: 300.0545; ber.:300.055 (C₁₇H₁₃ClO₃)

CHN: gef.: 67.98% C, 4.327% H; ber. : 67.9% C, 4.4% H

IR(KBr): 2952 (CH), 1765 (COCl), 1707 (C=O), 1596, 1431 (C=C), 1286 (C-O), 979 (*trans*-CH=CH-), 855 (1,4-disubst. Benzen-Ring), 643 cm⁻¹ (C-Cl)

***trans*-4'-Ethoxycarbonylstilben-4-carbonsäurechlorid (41)**

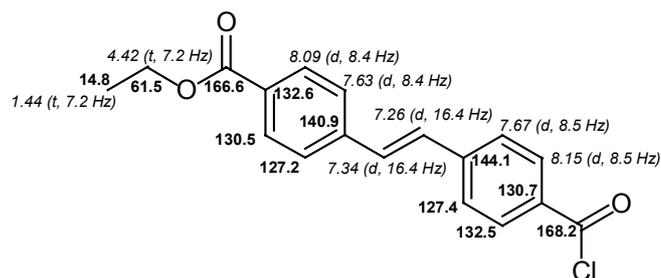
trans-4'-Ethoxycarbonylstilben-4-carbonsäure (**101**, 3.88 g, 13 mmol) wird nach 3.2.1.2 chloriert.

Ausbeute: 3.8 g (12 mol, 93 %);

Smp.: 133 °C;

Lit.^[128,129]: 134 – 136 °C

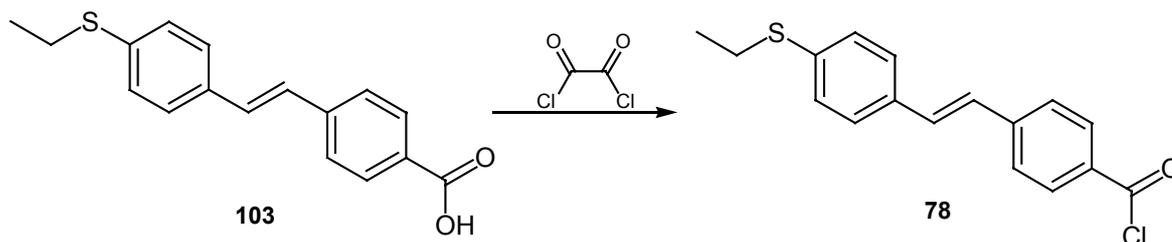
¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):



MS: Molekül [314]⁺, Basis [279.1]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 314.0703; ber.: 314,0710 (C₁₈H₁₅ClO₃)

IR (KBr): 2982 (CH), 1763, 1711 (C=O), 1604 (C=C), 1282 (C-O), 867 (1,4 disubst. Benzen-Ring), 645 cm⁻¹ (C-Cl)

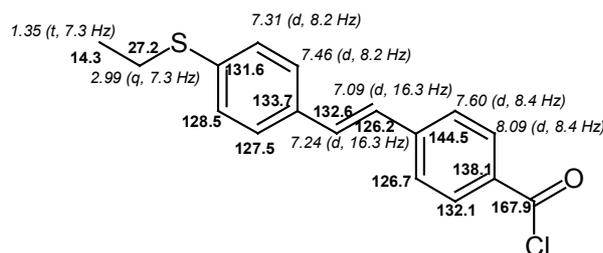
***trans*-4'-Thioethoxystilben-4-carbonsäurechlorid (78)**

trans-4'-Thioethoxystilben-4-carbonsäure (**103**, 2.51 g, 8.8 mmol) wird nach 3.2.1.2 chloriert.

Ausbeute: 2.26 g (7.5 mmol, 85 %);

Smp.: 110 °C (aus CH₂Cl₂);

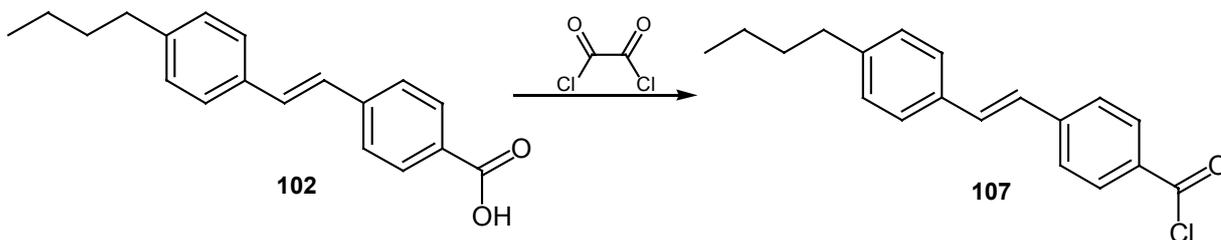
¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):



MS: Basis/Molekül [302.1]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 302.0535; ber.: 302.0532
(C₁₇H₁₅ClO₂)

IR (KBr): 2969 (CH), 1682 (C=O), 1588, 1428 (C=C), 1286 (C-S), 962 (*trans*-CH=CH-), 811 cm⁻¹ (1,4 disubst. Benzen-Ring)

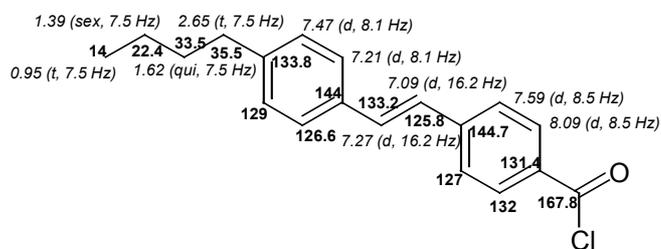
***trans*-4'-Butylstilben-4-carbonsäurechlorid (107)**

trans-4'-Butylstilben-4-carbonsäure (**102**, 1.4 g, 5 mmol) wird nach 3.2.1.2 chloriert.

Ausbeute: 1.1 g (3.7 mol, 75 %);

Smp.: 83 °C;

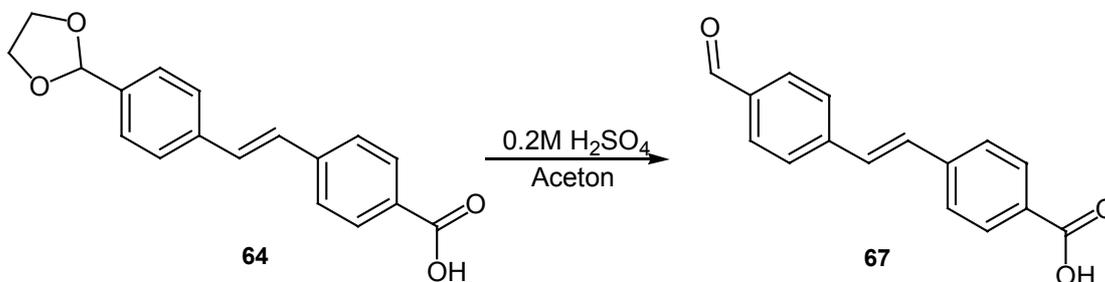
¹H- (CDCl₃, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 75 MHz):



MS: Molekül [298.1]⁺; Basis [263.1]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 298.1127; ber.: 298.1124 (C₁₉H₁₉ClO)

IR (KBr): 3000, 2925, 2843 (CH), 1737 (C=O), 1596 (C=C), 969 (*trans*-CH=CH-), 838 (1,4 disub. Benzen), 648 cm⁻¹ (C-Cl)

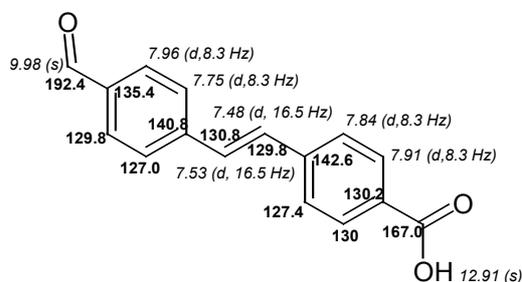
***trans*-4'-Formylstilben-4-carbonsäure (67)**

Zur Freisetzung der Aldehyd-Gruppe wird *trans*-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)stilben-4-carbonsäure (**64**, 1 g, 3.4 mmol) in Aceton (50 ml) gelöst, diese Lösung mit 2M Schwefelsäure (50 ml) versetzt und 2 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird mit verdünnter Natronlauge (2 mol/l) neutralisiert und der Rückstand abgesaugt.

Ausbeute: 760 mg (3 mmol, 88 %);

Smp.: >255 °C;

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):



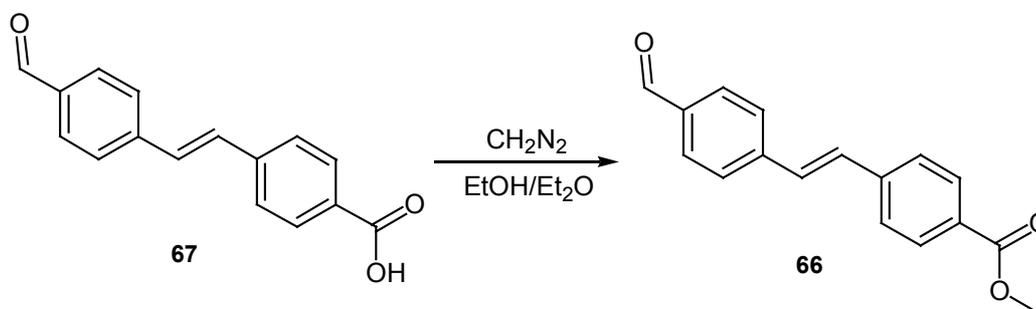
MS: Molekül/Basis [252.1]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 252.0788; ber.: 252.0786 (C₁₆H₁₂O₃)

CHN: gef.: 75.73% C, 5.01% H; ber.: 76.18% C, 4.79% H

IR (KBr): 2924 (CH), 1703, 1677 (C=O), 1500 (C=C), 950 (*trans*-CH=CH-), 847 cm⁻¹ (1,4 disubst. Benzen)

trans-4-Formylstilben-4-carbonsäuremethylester (**66**)



Herstellung des Diazomethans ^[80]:

Kaliumhydroxid (1 g) wird in Wasser (2 ml) gelöst, mit 95 proz. Ethanol (8 ml) verdünnt und in einen Reaktionskolben, welcher keine Schliffe hat, vorgelegt. Der Kolben wird in einem Eisbad gekühlt; mit einer Pasteur-Pipette wird eine Lösung von *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluensulfonamid (1 g) in Diethylether (15 ml) zugegeben. Danach wird der Hals des Kolbens verschlossen, ein Eisbad unter den Auffangkolben und ein Wasserbad (65 °C) unter den Reaktionskolben platziert. Die gelbe Diazomethan / Diethylether-Mischung geht über. Wenn die Gelbfärbung im Reaktionskolben verschwunden ist, ist die Destillation abgeschlossen. Anschließend fügt man noch weitere 5 ml Diethylether hinzu. Das gelbe Destillat enthält Diazomethan (etwa 3,3 mmol)

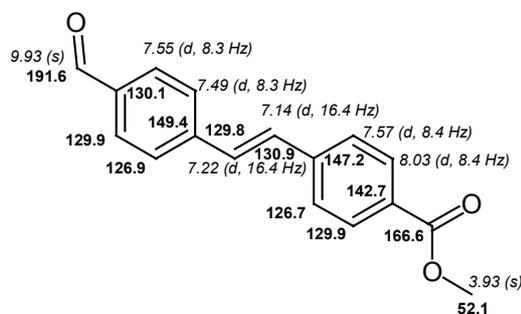
Veresterung:

Zu einer eisgekühlten Lösung der Carbonsäure (**67**, 760 mg, 3 mmol) in einem Ether/Ethanol-Gemisch 1:1 (200 ml) gibt man langsam die etherische Diazomethan-Lösung, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, und die schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Man gibt gerade so viel Essigsäure zu, daß die gelbe Farbe verschwindet und entfernt dann das Lösungsmittel.

Ausbeute: 780 mg (2.9 mmol, 98 %);

Smp.: 142 °C;

¹H- (CDCl₃, 400 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 100 MHz):



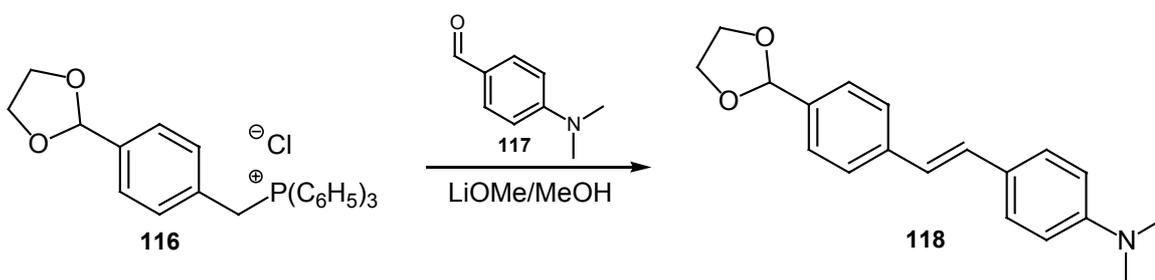
MS: Molekül [310.1]⁺, Basis [238.1]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 310.1208; ber.: 310.121 (C₁₉H₁₈O₄)

CHN: gef.: 75.9% C, 5.4% H; ber.: 76.7% C, 5.3% H

IR (KBr): $\nu = 2955$ (CH), 1722 (C=O), 1601 (C=C), 1283 (C-O) cm⁻¹, $\delta =$ (*trans*-CH=CH-), 848 cm⁻¹ (1,4-disubst. Benzen)

***trans*-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)stilben-4-*N,N*-dimethylamin (118)** ^[96]



Das Phosphonium-Salz (**116**, 1 eq, 3.5 g, 7.6 mmol) wird mit 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd (**117**, 1.1 eq, 1.25 g, 8.4 mmol) in abs. Methanol (250 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit Lithiummethanolat (25 ml, 0.4 mol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, 24 h stehen gelassen, 1 h im Eisbad gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit 60 proz. Methanol (100 ml) gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

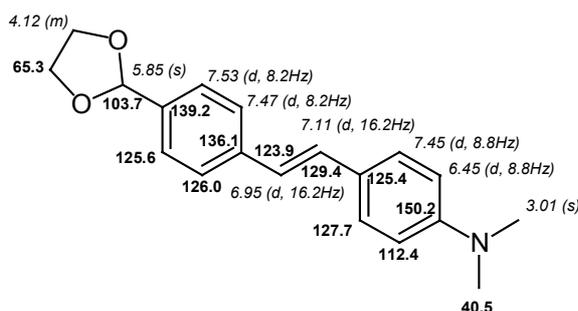
Ausbeute: 1.7 g (5.8 mmol, 69 %);

Lit.^[96]: nicht isoliert

Smp.: 190 °C (aus MeOH);

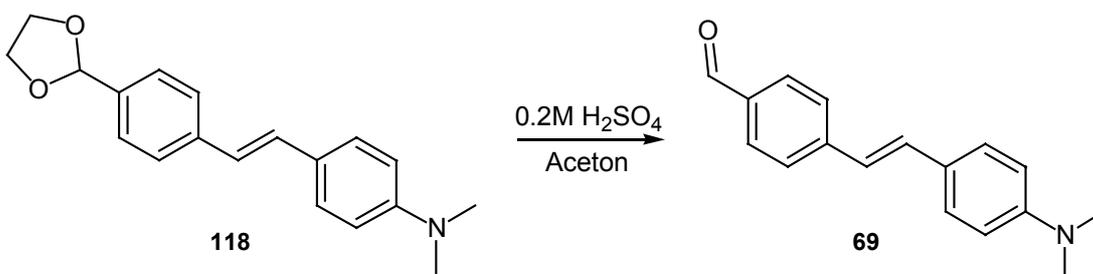
Lit.^[96]: nicht isoliert

¹H- (CDCl₃, 400 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 100 MHz):



IR (KBr): 2872 (CH), 1600 (C=O), 1522 (CH), 1079, 964 (*trans*-CH=CH-), 823 cm⁻¹ (1,4-disubst. Benzen)

***trans*-4'-(*N,N*-Dimethylamino)-stilben-4-carbaldehyd (69)** ^[96]



trans-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-4-*N,N*-dimethylaminostilben (**118**, 1.7 g, 5.8 mmol) wird in Aceton (50 ml) gelöst, mit 0.2 M Schwefelsäure (50 ml) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung ändert die Färbung von gelb nach orange. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen (50 ml) und im Vakuum entfernt.

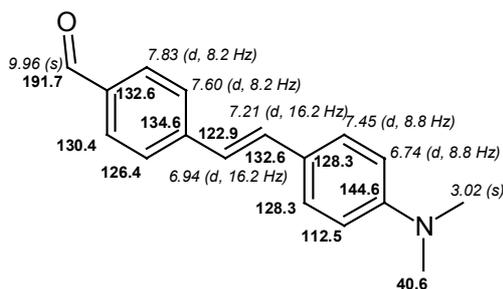
Ausbeute: 1.4 g (5.6 mmol, 97 %)

Lit.^[96]: 55 % (plus **118**)

Smp.: 214 °C (aus MeOH),

Lit.^[96]: 216-218 °C

¹H- (CDCl₃, 400 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 100 MHz):

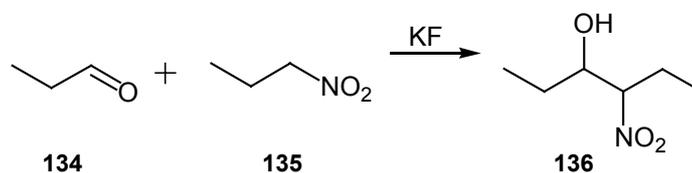


IR (KBr): 2807 (CH), 1688, 1589 (C=O), 1521 (CH), 966 (*trans*-CH=CH-), 823 cm⁻¹ (1,4-disubst. Benzen)

3.2.2 Darstellung des Tripyrrans

3.2.3.1 3,4-Diethylpyrrol

4-Nitro-3-hexanol (136) ^[87]



In einem 2l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler wird Propionaldehyd (**134**, 174.5 g, 218.6 ml, 3 mol) in 2-Propanol (450 ml) gelöst und fein pulverisiertes Kaliumfluorid (25 g, 0.43 mol) zugegeben. Bei der tropfenweise Zugabe von 1-Nitropropan (**134**, 267.2 g, 266.1 ml, 3 mol) muß darauf geachtet werden, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht 40 °C überschreitet. Anschließend wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, das Kaliumfluorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die orange Lösung wird in Wasser (1 l) gegossen und dreimal mit Diethylether (je 300 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden etwas eingengt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird fraktioniert destilliert.

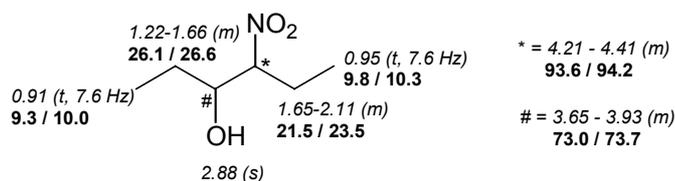
Ausbeute: 232.8 g (1.6 mol, 53 %);

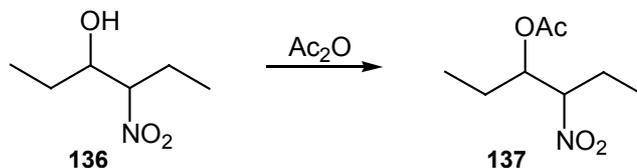
Lit.^[87]: 65 %

Siedebereich: 80 – 82 °C (bei 0.7 mbar);

Lit.^[87]: 88 - 90 °C (bei 2.7 mbar)

¹H- (CDCl₃, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 75 MHz) des Diastereomeren-gemisches:



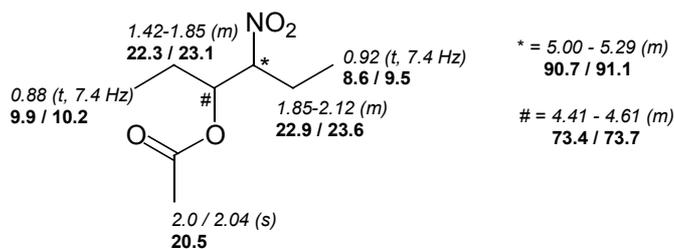
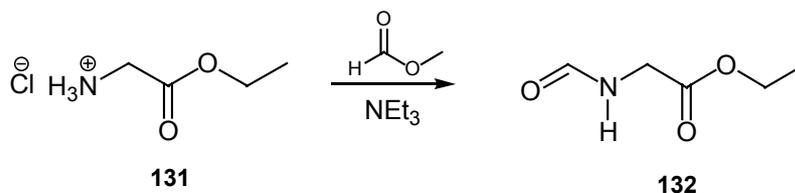
3-Acetoxy-4-nitrohexan (137) ^[87]

In einem 2l-Rundkolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer wird 4-Nitro-3-hexanol (**136**, 232 g, 1.68 mol) mit konz. Schwefelsäure (1 ml) versetzt; anschließend wird Acetanhydrid (170 g, 157 ml, 1.68 mol) tropfenweise zugegeben. Durch Kühlung des Reaktionsgemisches mit Eis wird die Temperatur während der Zugabe unter 60 °C gehalten. Bei Raumtemperatur wird 1 h gerührt und das Reaktionsprodukt anschließend durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Man erhält ein hellgelbes Öl.

Ausbeute: 232 g (1.32 mol, 79 %); Lit.^[87]: 90 %

Siedebereich: 117 - 125°C (bei 40 mbar); Lit.^[87]: 105 - 107°C (bei 13 mbar)

¹H- (CDCl₃, 200 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 50 MHz) des Diastereomeren-gemischs:

**N-Formylglycinethylester (132)** ^[66]

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Intensivkühler werden Glycinethylesterhydrochlorid (**131**, 208.5 g, 1.5 mol) und Ameisensäuremethylester (750 ml, 726 g, 12.1 mol) vermischt, zum Sieden erhitzt und langsam mit Triethylamin (165 g, 226 ml, 1.62 mol) versetzt. Es wird weitere 20 h unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, das ausgefallene Triethylamin-Hydrochlorid abfiltriert und einmal mit Ethylacetat gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit an.

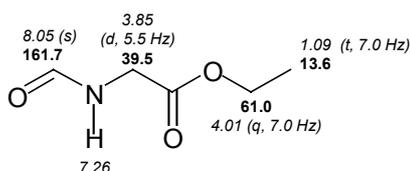
Ausbeute: 140 g (1.08 mol, 70 %);

Lit.^[66]: 79 - 94 %

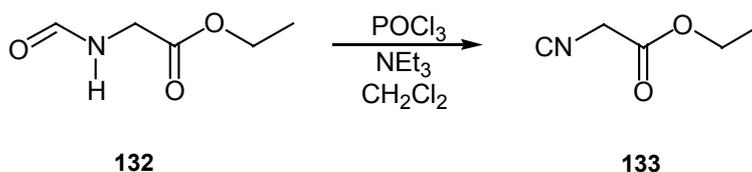
Siedebereich: 81 - 87°C (bei 0.07 mbar);

Lit.^[66]: 94 - 97°C (bei 0.07 mbar)

¹H-^[51] (CDCl₃, 200 MHz) und ¹³C-NMR-Daten ^[51] (CDCl₃, 50 MHz):



Isocyanessigsäureethylester (**133**)^[66]



N-Formylglycinethylester (**132**, 135 g, 1.04 mol) wird in einem 4L-Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Thermometer in Dichlormethan (1 L) gelöst und mit Triethylamin (258 g, 353 ml, 2.55 mol) versetzt. Durch Eis/Kochsalz-Kühlung wird das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt und unter einer Schutzgasatmosphäre innerhalb von einer Stunde Phosphoroxychlorid (157 g, 94.3 ml, 1.04 mol) tropfenweise zugegeben, ohne die Temperatur über 0 °C steigen zu lassen. Nach einer weiteren Stunde Rühren im Eisbad wird auf Raumtemperatur erwärmt und

Natriumcarbonat (205.7 g, 1.93 mol), gelöst in Wasser (800 ml), zugetropft. Die Temperatur steigt während der Zugabe auf 30 °C. Es wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur schnell gerührt, mit Wasser (1,2 L) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan (je 450 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (450 ml) gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der braungelbe Rückstand wird im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei das Produkt als zwiebelartig riechende, farblose Flüssigkeit anfällt.

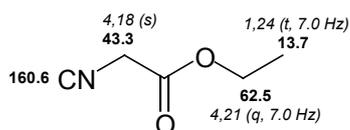
Ausbeute: 56.3 g (0.5 mol, 48 %);

Lit.^[66]: 76 - 78 %

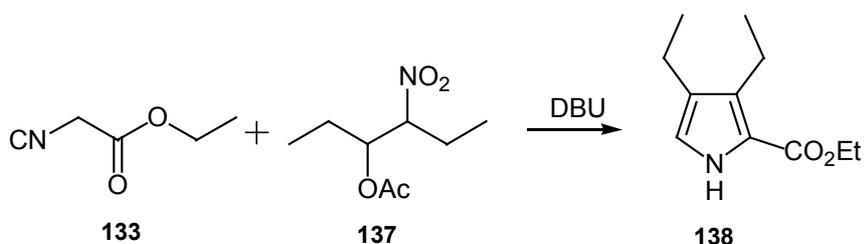
Siedebereich: 83 – 85 °C (bei 11 mbar);

Lit.^[66]: 89 – 91 °C (bei 115 mbar)

¹H-^[94] (CDCl₃, 200 MHz) und ¹³C-NMR-Daten ^[94] (CDCl₃, 50 MHz):



2-Ethoxycarbonyl-3,4 diethylpyrrol (**138**)^[87]



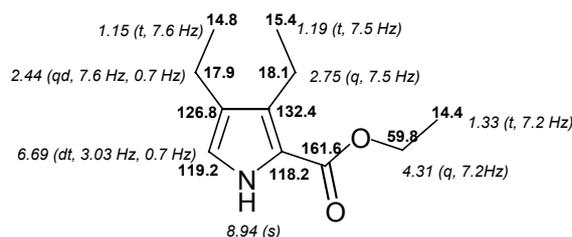
In einem 1L-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Kühler und Thermometer werden 3-Acetoxy-2-nitrohexan (**137**, 76 g, 0.4 mol) und Isocyanessigsäureethylester (**133**, 38.4 g, 0.34 mol) in abs. Tetrahydrofuran (230 ml) und abs. 2-Propanol (90 ml) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis gekühlt und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (112 g, 110 ml, 0.73 mol) so zugetropft, daß die

Temperatur nicht über 30 °C steigt. Die orange Lösung wird über Nacht gerührt und der weiße Niederschlag abfiltriert. Nachdem die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgetrennt sind, wird der Rückstand mit warmem Wasser (200 ml) verdünnt und anschließend dreimal mit Diethylether (je 200 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und solange mit 10 proz. Salzsäure gewaschen, bis die Farbe der Lösung von orange nach gelbgrün umschlägt. Nach einmaligem Waschen mit Wasser (200 ml), wird die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert.

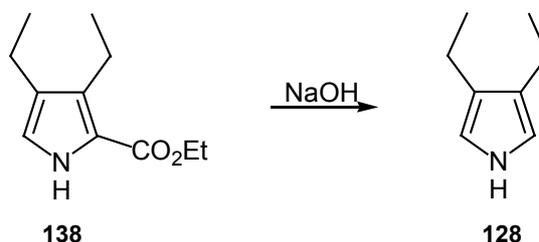
Ausbeute: 64 g (0.33 mol, 83.7 %)

Siedebereich: 98 - 102 °C (bei 0.07 mbar)

^1H - (CDCl_3 , 400 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 100 MHz):



3,4-Diethylpyrrol (**128**) ^[87]

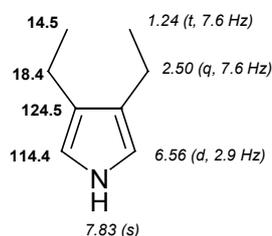


2-Ethoxycarbonyl-3,4-diethylpyrrol (**138**, 36.36 g, 0.19 mol) wird mit Ethylenglykol (115 ml) vermischt und die Lösung mit Natriumhydroxid (11.5 g) versetzt. Anschließend wird unter einer Argonatmosphäre 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach

dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Zusatz von Wasser (200 ml) wird mit Petrolether (250 ml) extrahiert und dies dreimal wiederholt (mit je 100 ml). Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

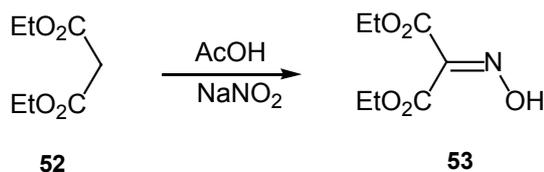
Ausbeute: 12.97 g (0.11 mol, 55.4 %); Lit.^[95]: 42.3 %
 Siedebereich: 80 – 82 °C (bei 19 mbar); Lit.^[95]: 80 – 82 °C (bei 19 mbar)

¹H- (CDCl₃, 400 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 100 MHz):



3.2.3.2 5-Acetoxymethyl-4-ethyl-3-methylpyrrol-2-carbonsäurebenzylester

Oximinomalonsäurediethylester (**53**)^[63]

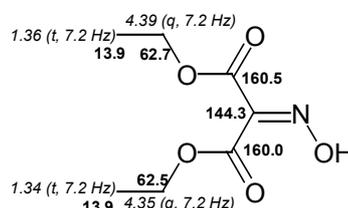


Malonsäurediethylester (**52**, 320 g, 303 ml, 2 mol) wird in einem 4L-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler in Eisessig (360 ml) gelöst und unter Rühren über 10 h tropfenweise mit einer Lösung von Natriumnitrit (380 g, 5.5 mol) in Wasser (525 ml) versetzt. Nach einiger Zeit trübt sich die Reaktionslösung. Nach beendeter Zugabe läßt man den Ansatz 100 h bei Raumtemperatur rühren. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige dreimal mit Diethylether (300 ml)

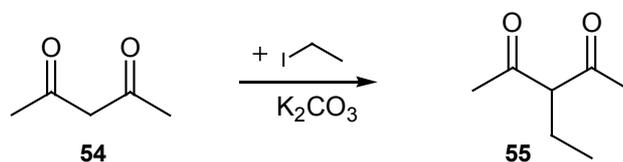
extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit halbgesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (insgesamt 0.8 L) und anschließend mit Wasser (1 L) gewaschen. Es wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether im Vakuum entfernt und das Rohprodukt destilliert. Man erhält ein farbloses, viskoses Öl.

Ausbeute: 327.5 g (1.78 mol, 89 %); Lit.^[63]: 80 – 90 %
 Siedebereich: 111 – 115 °C (bei 0.07 mbar); Lit.^[63]: 172 °C (bei 16 mbar)

¹H-NMR-Daten (CDCl₃, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 75 MHz):



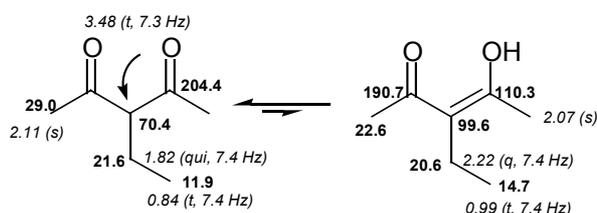
3-Ethyl-2,4-pentandion (**55**)^[64]



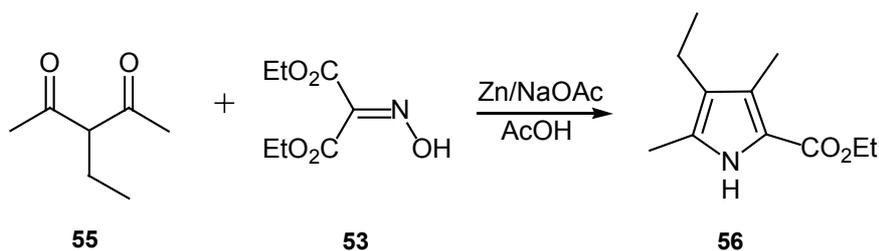
Acetylaceton (**54**, 180 g, 185 ml, 1.8 mol), Ethyliodid (345.6 g, 228 ml, 2.2 mol) und bei 80 °C getrocknetes Kaliumcarbonat (240 g) werden mit Aceton (360 ml) vermischt und die Suspension wird 20 h unter Rückfluß erhitzt (Rühren mit KPG-Rührer). Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abfiltriert und mehrfach mit Aceton gewaschen (insgesamt 400 ml). Die organischen Phasen werden vereinigt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Destillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 187.33 g (1.46 mol, 80 %); Lit.^[64]: 75 – 77 %
 Siedebereich: 60 – 61 °C (bei 11 mbar); Lit.^[64]: 63 – 64 °C (bei 15 mbar)

^1H - (CDCl_3 , 300 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 75 MHz):



2-Ethoxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol (**56**)^[61]

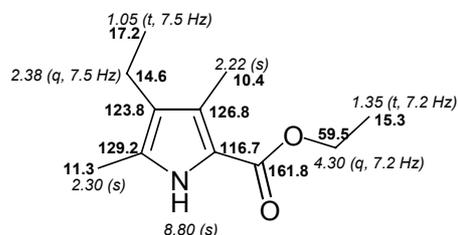
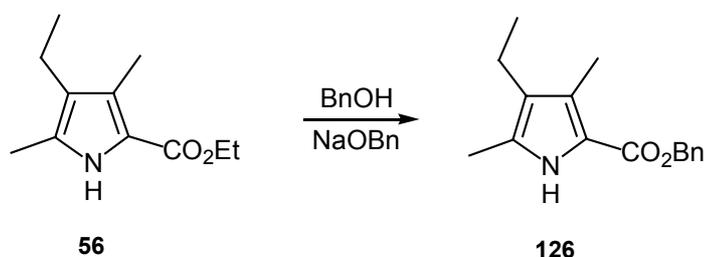


In einem 2L-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wird 3-Ethyl-2,4-pentandion (**55**, 88 g, 0.69 mol) in Eisessig (400 ml) gelöst, auf 80 °C erwärmt und unter starkem Rühren mit KPG-Rührer portionsweise so mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumacetat (180 g, 2.2 mol) und Zinkpulver (76 g, 1.16 mol) versetzt, daß die Temperatur nicht über 95 °C steigt. Bei dieser Temperatur wird eine Lösung aus Oximinomalonsäurediethylester (**53**, 130 g, 0.69 mol) in Eisessig (160 ml) und Wasser (70 ml) innerhalb von einer Stunde zugetropft. Die Temperatur soll während dieser Zeit 110 °C nicht übersteigen. Nach weiterem Erhitzen (20 min. bei 100 °C), wobei das Zink langsam in Lösung geht, wird das orange Reaktionsgemisch in kleinen Portionen langsam in 2.5 L Eiswasser gegeben. Nach einer Stunde wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Rohprodukt wird in heißem Ethanol gelöst, erneut auf 2.5 L Eiswasser gegeben, der weiße Feststoff abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 30 g (0.15 mol, 22 %);

Lit.^[61]: 65 %

Smp.: 89 – 90 °C;

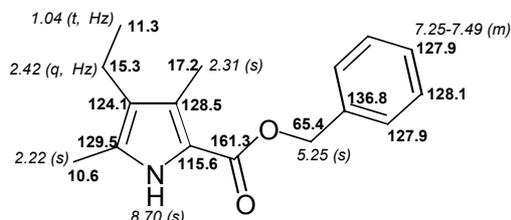
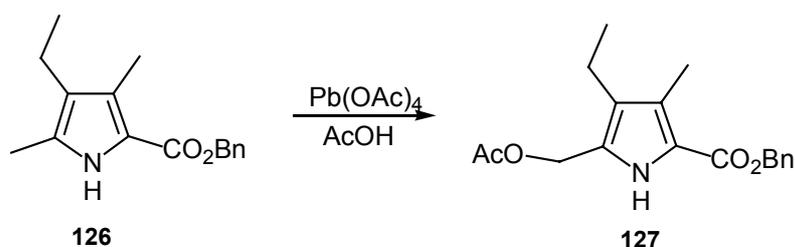
Lit.^[61]: 90 – 91 °C¹H- (CDCl₃, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 75 MHz):**2-Benzyloxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol (126)** ^[108]

2-Ethoxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol (**56**, 21.7 g, 0.11 mol) wird in einem Erlenmeyerkolben in frisch destilliertem Benzylalkohol (43 ml) gelöst und zum Sieden (205 °C) erhitzt. Es werden einige Tropfen frisch hergestellte Natriumbenzylat-Lösung (0.8 g Natrium in 20 ml Benzylalkohol) zugegeben. Die Temperatur fällt und steigt nach Entweichen des entstehenden Ethanols wieder auf die Siedetemperatur des Benzylalkohols an. Es wird erneut Natriumbenzylat-Lösung (4 ml) zugegeben und 10 min. zum Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird in einer methanolischen Essigsäure-Lösung (400 ml, 2 %) gegossen, etwas gekühlt und zuerst tropfenweise mit einem Methanol/Wasser-Gemisch (400 ml, 1/1), dann mit Eiswasser (200 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Eisbad auf eine Temperatur von 0 °C gebracht und zwei Stunden stehen gelassen. Der entstandene braune Niederschlag wird anschließend abgesaugt, mit wäßrigem Methanol (30 %) gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 20.6 g (0.8 mol, 72 %)

Lit.^[108]: 51 %

Smp.: 105 °C;

Lit.^[108]: 108 °C¹H- (CDCl₃, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 75 MHz):**5-Acetoxymethyl-4-ethyl-3-methylpyrrol-2-carbonsäurebenzylester (127)** ^[108]

2-Benzyloxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol (**126**, 8.16 g, 31.7 mmol) wird in Eisessig (100 ml), der Acetanhydrid (1 ml) enthält, gelöst und portionsweise mit Bleitetraacetat (16.15 g, 36.4 mmol) versetzt. Dabei erwärmt sich die Lösung auf 60 °C und ändert ihre Farbe von orangegelb nach rot. Nach kurzer Zeit ist im Ansatz eine beigefarbene Masse sichtbar. Die Suspension wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, mit Ethylenglykol (5 ml) versetzt und in Eiswasser gegossen (70 ml). Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und dreimal gründlich mit Wasser gewaschen (200 ml) und aus einem Gemisch von Dichlormethan und Petrolether umkristallisiert.

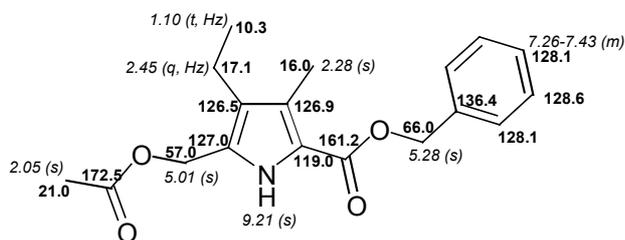
Ausbeute: 8.14 g (25.8 mmol, 77 %);

Lit.^[108]: 66 %

Smp.: 121.5 – 122 °C;

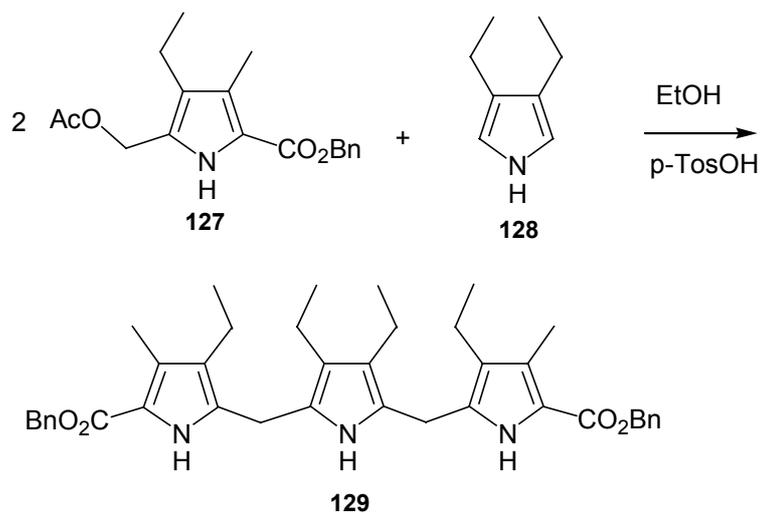
Lit.^[108]: 121 °C

^1H - (CDCl_3 , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 125 MHz):



3.2.3.3 Tripyrran^[95]

2,5-Bis[(5-benzyloxycarbonyl-3-ethyl-4-methylpyrrol-2-yl)methyl]-3,4-diethylpyrrol (**129**)



3,4-Diethylpyrrol (**128**, 1.04 g, 8,5 mmol) werden zusammen mit 5-Acetoxy-methyl-4-ethyl-3-methylpyrrol-2-carbonsäurebenzylester (**127**, 4.37 g, 13.87 mmol) in abs. Ethanol (95 ml) gelöst und mit *p*-Toluolsulfonsäure (0.25 g) versetzt. Anschließend wird acht Stunden bei 60 °C gerührt und die Reaktionslösung über Nacht im Tiefkühlfach stengelassen. Dann wird das Produkt abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

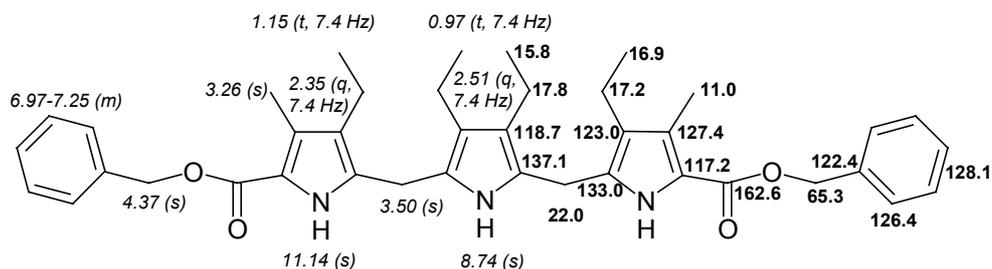
Ausbeute: 4.17 g (77 %)

Lit.: 82 %

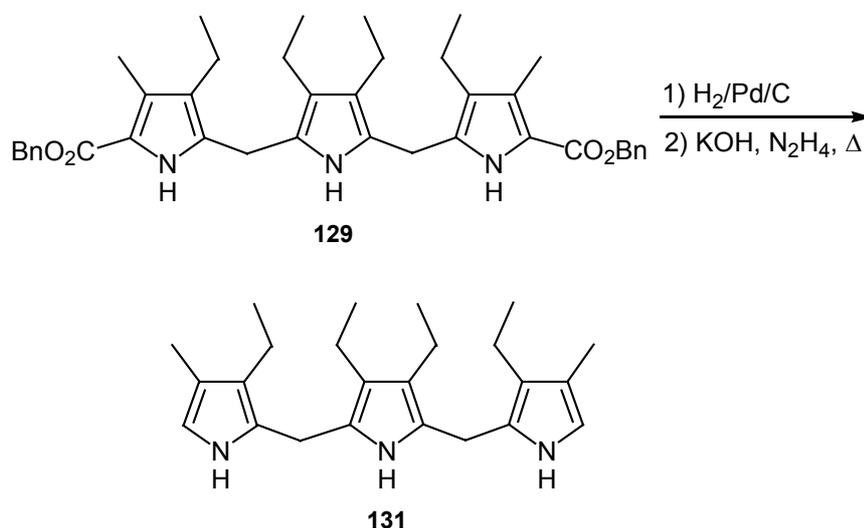
Schmelzpunkt: 209-211°C

Lit.: 210-211°C

^1H -^[109] (CDCl_3 , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten^[109] (CDCl_3 , 125 MHz):



2,5-Bis[(3-ethyl-4-methylpyrrol-2-yl)methyl]-3,4-diethylpyrrol (131) ^[95]



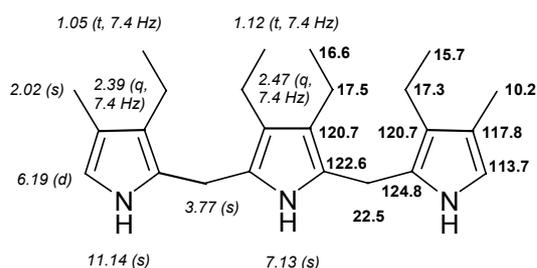
2,5-Bis[(5-benzyloxycarbonyl-3-ethyl-4-methylpyrrol-2-yl)methyl]-3,4-diethylpyrrol (**129**, 2 g, 3.2 mmol) wird in abs., im Ultraschallbad entgastem Tetrahydrofuran (100 ml) gelöst. Nach Zugabe des Katalysators (Palladium auf Aktivkohle, 600 mg) wird Triethylamin (0.2 ml) zugegeben und der Ansatz bei Normaldruck 4 h hydriert. Anschließend wird der Hydrierkatalysator abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Die Dicarbonsäure bleibt als Feststoff im Kolben zurück und wird mit Wasser (30 ml), Toluol (30 ml), Kaliumhydroxid (1 g) und Hydrazinhydrat (4 ml) versetzt. Über Nacht wird unter Rückfluß erhitzt. Die Wasserphase wird abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit

Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird direkt zur Cyclisierung verwendet.

Ausbeute: 1.1 g (3.01 mmol, 63 %) Lit.^[95]: 86 %

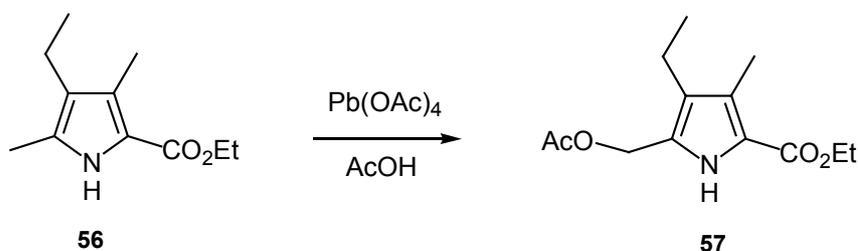
Smp.: 38-39 °C Lit.^[95] 38-39 °C

¹H-^[95] (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten ^[95] (CDCl₃, 125 MHz):



3.2.3 Darstellung des Dipyrrylmethans

5-Acetoxymethyl-2-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3-methylpyrrol (**57**)^[65]

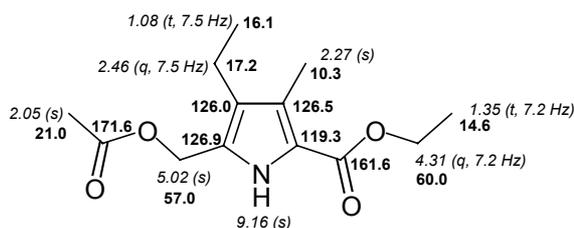


2-Ethoxycarbonyl-4-ethyl-3,5-dimethylpyrrol (**56**, 22 g, 0.11 mol, 1 eq) wird in Eisessig (500 ml) vorgelegt. Innerhalb von 45 min wird Bleitetraacetat (75.3 g, 0.17 mol, 1.5 eq) portionsweise zugegeben. Die Reaktionslösung erwärmt sich bei der Zugabe auf ca. 40 °C. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von schwach gelb nach rot. Die Lösung wird 16 h unter einer Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Ethylenglycol (20 ml) wird die Lösung auf Eiswasser (2

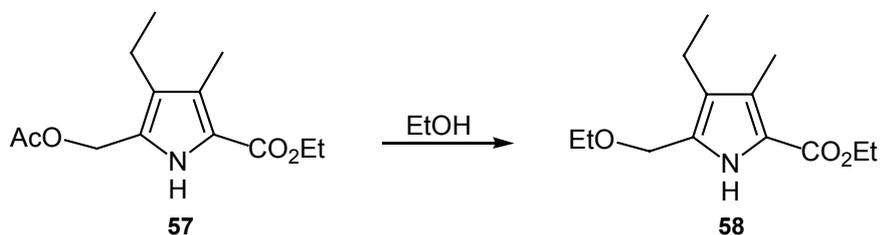
L) gegeben und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Der weiße Feststoff wird mit wenig Wasser gewaschen und aus wäßrigem Aceton umkristallisiert.

Ausbeute : 22.1 g (87.3 mmol, 51.3 %) Lit.^[65]: 68 %
 Smp.: 127 – 128 °C Lit.^[65]: 128 °C

¹H- (CDCl₃, 400 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz):



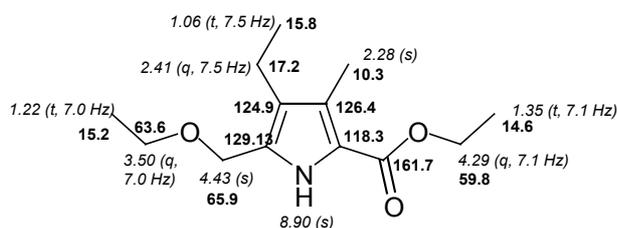
2-Ethoxycarbonyl-5-ethoxymethyl-4-ethyl-3-methylpyrrol (**58**)^[65]



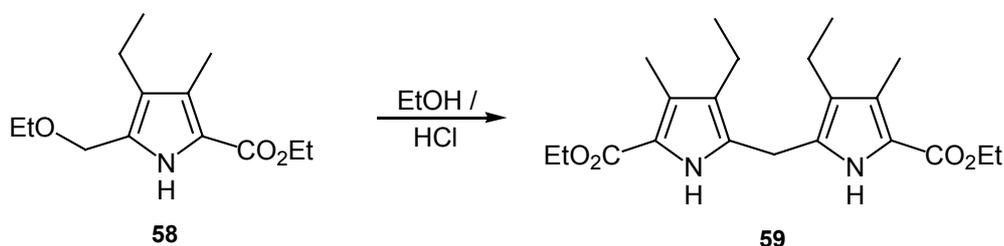
5-Acetoxy-2-ethoxycarbonyl-4-ethyl-3methylpyrrol (**57**, 28.68 g, 114 mmol) werden in abs. Ethanol (260 ml) gelöst und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Es findet ein Farbwechsel von blaßrosa nach gelb statt. Anschließend wird die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert und die Lösung 15 h kühl gestellt. Der weiße, flockige Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 20.01 g (83.6 mmol, 73.3%); Lit.^[65]: 72 %
 Smp.: 56 °C; Lit.^[65]: 56 – 58 °C

^1H - (CDCl_3 , 400 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 100 MHz):



5,5'-Diethoxycarbonyl-3,3'-diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrolymethan (59) ^[65]



2-Ethoxycarbonyl-5-ethoxymethyl-4-ethyl-3-methylpyrrol (**58**, 20.01 g, 83.6 mmol) werden in Ethanol (250 ml) gelöst und mit konz. Salzsäure (30 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Das weiße Produkt färbt sich bei längerem Stehen an der Luft rosa.

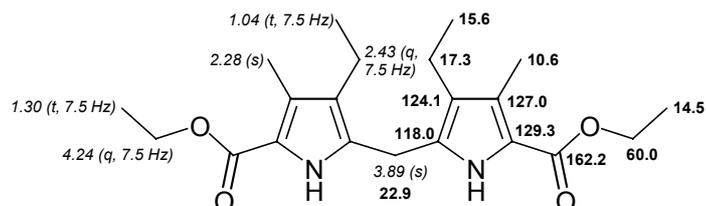
Ausbeute : 13.47 g (36 mmol, 86 %);

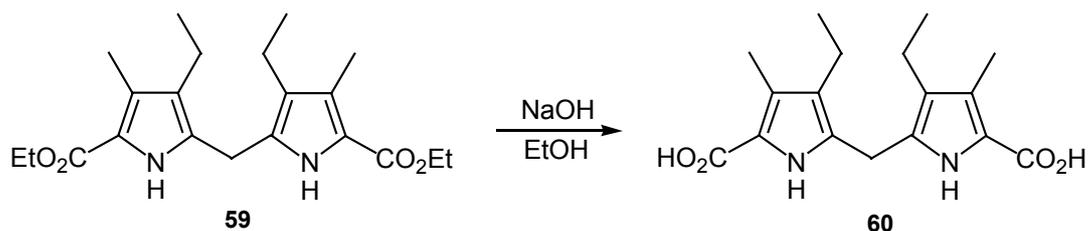
Lit.^[65]: 83 %

Smp.: 124 – 125 °C;

Lit.^[65]: 126 °C

^1H - (CDCl_3 , 400 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 100 MHz):



3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan-5,5'-dicarbonsäure (60) ^[54]


5,5'-Diethoxycarbonyl-3,3',4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**59**, 4.21 g, 12 mmol) wird in Ethanol (100 ml) suspendiert und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird in der Siedehitze mit Natriumhydroxid (1.2 g) und Wasser (50 ml) versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Ethanol abdestilliert und die wässrige Lösung mit 150 ml Wasser verdünnt. Die Lösung wird mit 2 N Essigsäure auf pH 6-7 gebracht, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

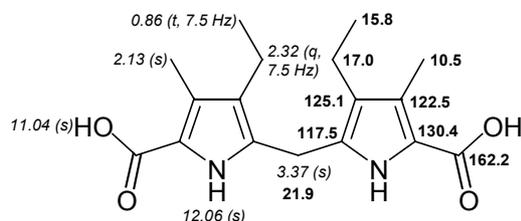
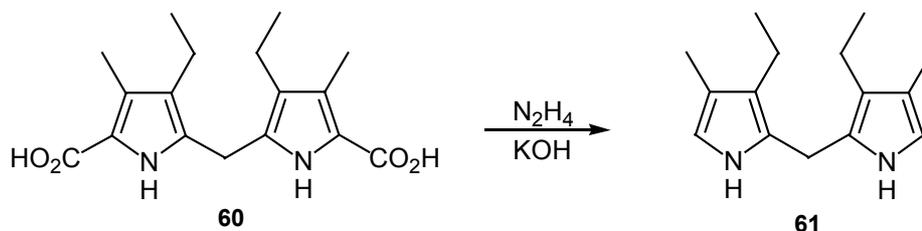
Ausbeute : 3.54 g (11 mmol, 92 %);

Lit.^[54]: 92 %

Smp.: 168 °C;

Lit.^[54]: 168 – 170 °C

¹H- (CDCl₃, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 75 MHz):


3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (61) ^[74]


3,3'-Diethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan-5,5'-dicarbonsäure (**60**, 3.0 g, 9.4 mmol) wird in Wasser (40 ml) aufgenommen und mit Hydrazinhydrat (3 ml) und Kaliumhydroxid (0.5 g) versetzt. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktionslösung gekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Das Produkt wird mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

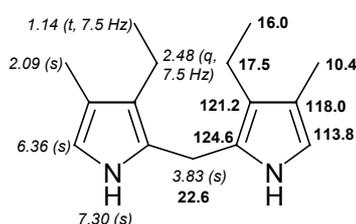
Ausbeute : 1.8 g (7.9 mmol, 83 %);

Lit.^[74]: 76 %

Smp.: 58 – 60 °C;

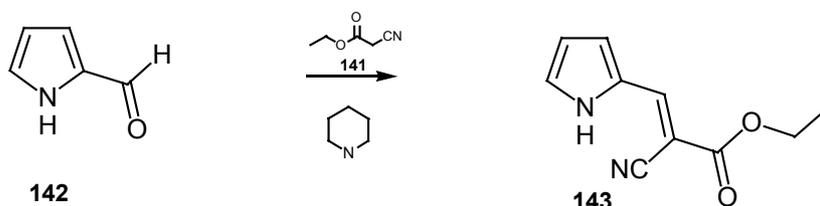
Lit.^[74]: 58 – 60 °C

¹H- (CDCl₃, 300 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz):



3.2.4 Darstellung der 5-Acylpyrrol-2-carbaldehyde

2-Cyano-3-(1*H*-pyrrol-2-yl)-acrylsäure (**143**)^[95]



2-Formylpyrrol (**142**, 5g, 53.2 mmol) wird in Cyanessigsäureethylester (**141**, 5.67 ml, 53.2 mmol) aufgenommen, mit 30 Tropfen Piperidin versetzt und 5 min. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Ethanol (100 ml) zugegeben und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen läßt man das Produkt über Nacht in der Kälte ausfallen. Der Rückstand wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält feine orange Nadeln.

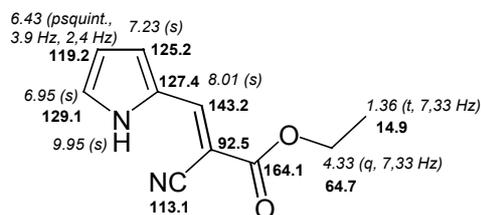
Ausbeute : 9.06 g (47.6 mmol, 89 %);

Lit.^[95]: 89 %

Smp.: 133 °C;

Lit.^[95]: 135 – 138 °C

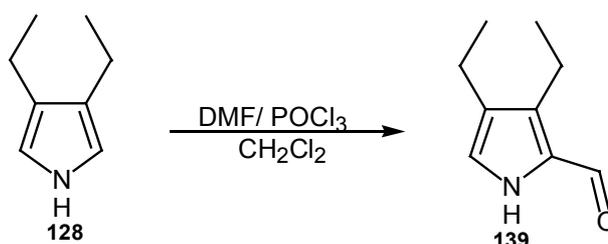
^1H - (CDCl_3 , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 125 MHz):



HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 190.0739; ber.: 190.0742 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$)

IR (KBr): 3308 (NH), 3124, 2992 (CH), 2209 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1697 ($\text{C}=\text{O}$), 1580 ($\text{C}=\text{C}$), 1427 cm^{-1} (CH in plane)

3,4-Diethyl-2-formyl-1H-pyrrol (139)

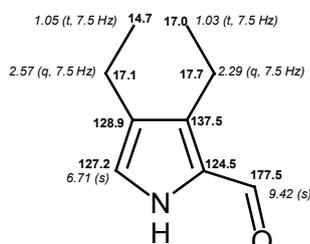


In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer wird Dimethylformamid DMF (2.77 g, 2.9 ml, 38 mmol) in Dichlormethan (35 ml) vorgelegt und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nun gibt man tropfenweise Phosphorylchlorid (10 g, 6.1 ml, 65 mmol) zu, wobei die Temperatur auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wird. Anschliessend wird 1h bei Raumtemperatur gerührt und erneut auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dann läßt man 3,4-Diethylpyrrol (**128**, 2.70 g, 20 mmol), gelöst in Dichlormethan (60 ml), so zutropfen, dass die Temperatur bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wird. Anschließend wird 2h auf einem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser (100ml) gewaschen, die org. Phase getrennt, mit Natronlauge (10%) versetzt, erneut getrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (CHCl_3 / MeOH 30:1).

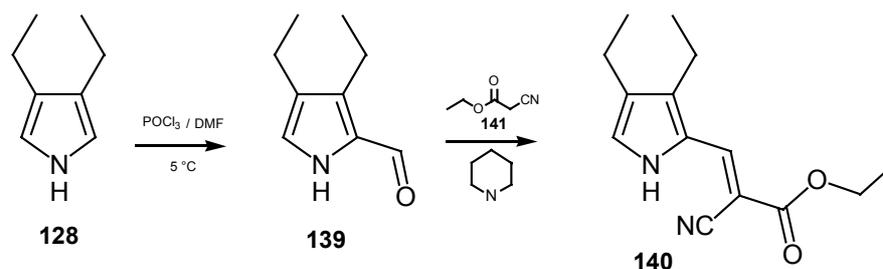
Ausbeute: 670 mg (4.4 mmol, 22 %)

Rf = 0.74 (CHCl₃ / MeOH 30:1)

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz):



2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonyl-1-ethenyl)-3,4-diethyl-1H-pyrrol (140) ^[95]

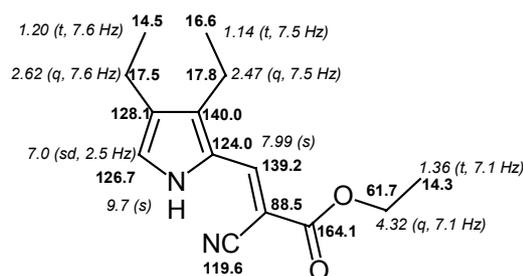


In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer wird Dimethylformamid DMF (2.25 g, 2.4 ml, 32 mmol) vorgelegt. Man kühlt den Kolben in einem Eisbad und gibt tropfenweise Phosphorylchlorid (5.04 g, 3.1 ml, 33 mmol) zu, wobei die Temperatur zwischen 10 und 20 °C liegen sollte. Der entstandene zähflüssige Vilsmeier-Komplex wird 20 min bei Raumtemperatur stehengelassen und danach mit 8 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf 0 – 5 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur läßt man 3,4-Diethylpyrrol (**128**, 2 g, 16 mmol), gelöst in 8 ml Dichlormethan, so über einen Zeitraum von ca. 15 min zutropfen, daß die Temperatur bei 5 °C gehalten wird. Anschließend wird 15 min auf einem Wasserbad erhitzt. Zu der erkalteten Lösung wird Natriumacetat-Trihydrat (22 g in 30 ml Wasser) zutropft, wobei sich die Mischung bis zum Sieden erwärmt. Die Lösung wird weitere 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform (20 ml)

extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit einer kaltgesättigten, wässrigen Natriumcarbonatlösung (30 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rohaldehyd wird mit Ethanol (30 ml), Piperidin (12 Tropfen) und Cyanessigsäureethylester (**141**, 2.2 g, 2.07 ml, 20 mmol) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird der Ansatz zum Auskristallisieren tiefgekühlt. Das ausgefallene orangefarbene Produkt wird abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

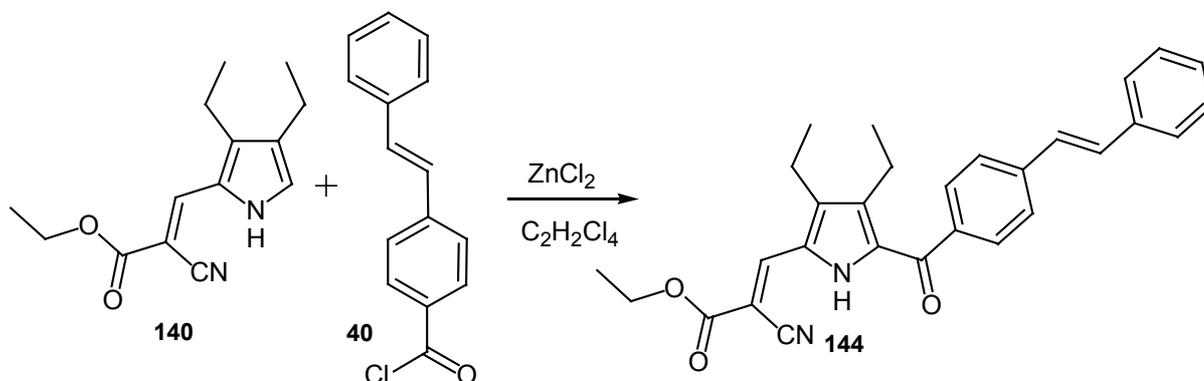
Ausbeute : 3.2 g (13 mmol, 82 %); Lit.^[95]: 75 %
 Smp.: 114 °C; Lit.^[95]: 114 °C

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz):



IR (KBr): 3414 (NH), 2970, 2934, 2873 (CH), 2214 (C≡N), 1722, 1660 cm⁻¹ (C=O)

***trans*-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (144)**

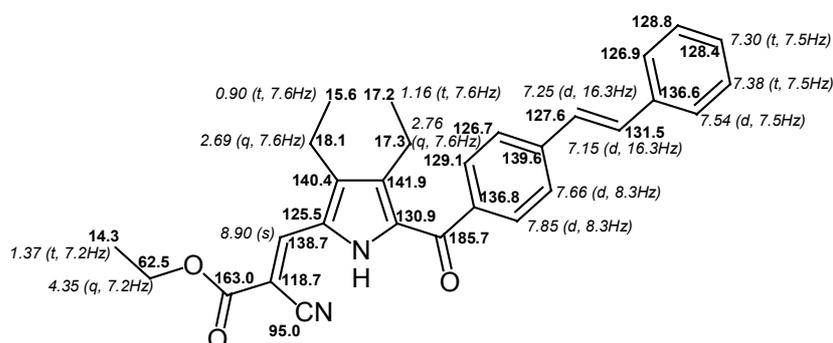


Frei nach Pearson D.F.^[114] wird in einem 100 ml Zweihalskolben unter einer Argonatmosphäre 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonyl-1*H*-pyrrol-3-yl)-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol (**140**, 5 g, 20 mmol) in Tetrachlorethan (20 ml) gelöst, mit *trans*-Stilben-4-carbonsäurechlorid (**40**, 4 g, 21 mmol) und Zink(II)chlorid versetzt und 3 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung in Wasser gequench und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 4.6 g (10 mmol, 51 %)

Smp.: 138 °C

¹H-NMR-Daten (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

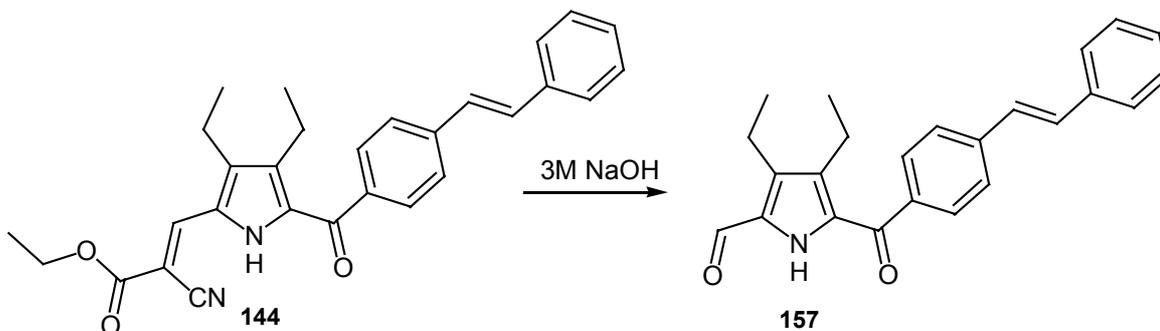


MS: Basis/Molekül [452.2]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 452.210; ber.: 452.210 (C₂₉H₂₈N₂O₃)

IR (KBr): 3411 (NH), 2971 (CH), 2211 (C≡N), 1718, 1637 (C=O), 1598 (C=C), 970 cm^{-1} (*trans* C=C)

***trans*-3,4-Diethyl-5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (157)**

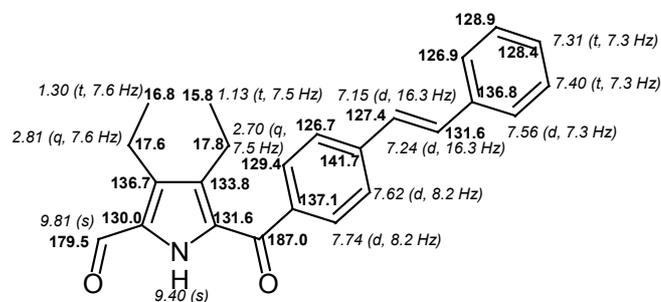


trans-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethyl-ester (**144**, 2.87 g, 6.3 mmol) wird 3 h in 50 ml 3M Natriumhydroxid-Lösung unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird in Essigester (100 ml) gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1.67g (4.7 mmol, 74 %)

Smp.: 135 °C

^1H - (CDCl_3 , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 125 MHz):



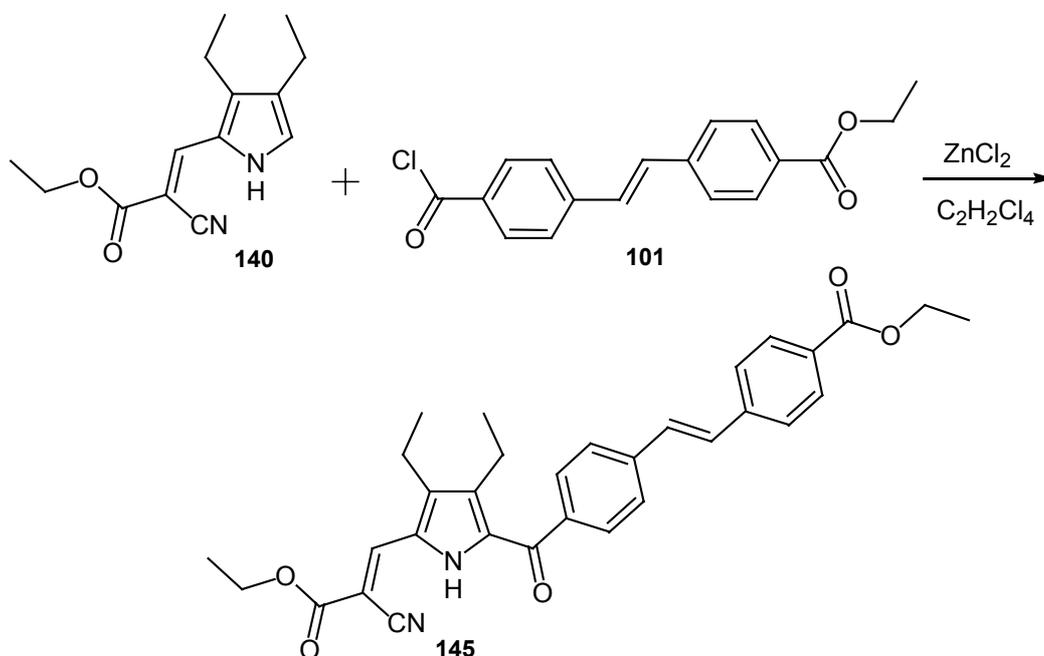
MS: Basis/Molekül [357.2]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 357.1733; ber.: 357.1729 (C₂₄H₂₃NO₂)

IR (KBr): 3294 (NH), 2962 (CH), 1643 (C=O), 1458, 1212 (CH), 962 cm⁻¹ (*trans*-HC=CH-)

CHN: gef.: 80.64% C, 6.49% H, 3.92% N; ber.: 80.36% C, 6.535 % H, 4.010 % N

***trans*-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-stilbenoylethylester)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (145)**

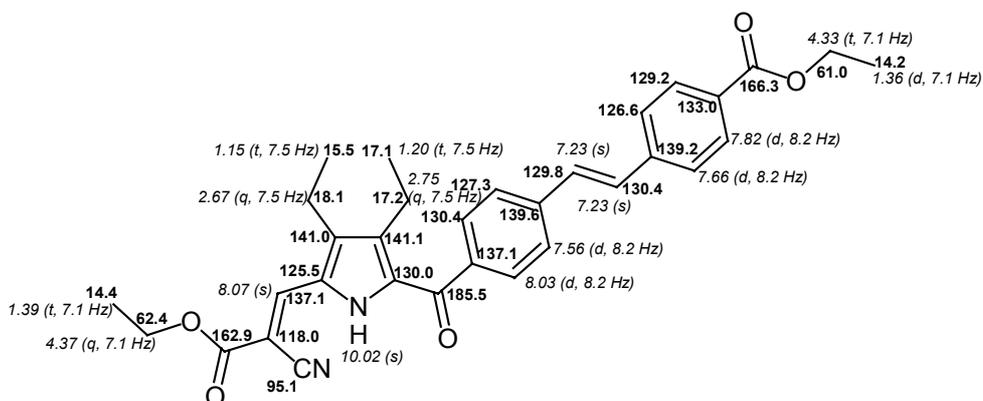


trans-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-stilbenoylethylester)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**145**) wird analog **144** hergestellt. In einem 100 ml Zweihalskolben wird unter einer Argonatmosphäre das Diethylpyrrol (**140**, 2.46 g, 10 mmol) in Tetrachlorethan (10 ml) gelöst, mit *trans*-Stilben-4-carbonsäurechlorid (**101**, 2.96 g, 10 mmol) und Zink(II)chlorid versetzt und 3 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung in Wasser gequench und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 2.71 g (5.2 mmol, 51.7 %)

Smp.: 124 °C

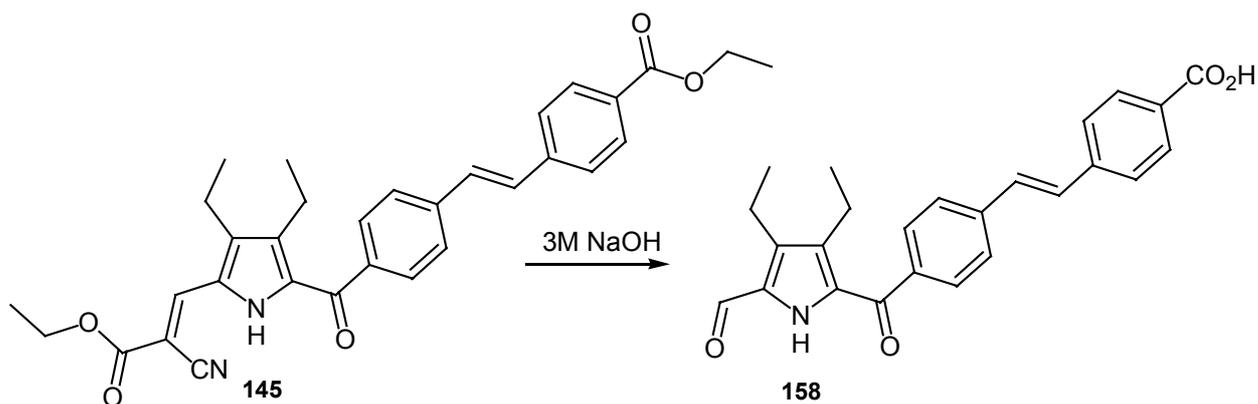
$^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , 500 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , 125 MHz):



MS: Basis/Molekül $[524.8]^+$

IR (KBr): 3407 (NH), 2967 (CH), 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1583 ($\text{C}=\text{C}$), 1277 cm^{-1} (C-O)

trans-3,4-Diethyl-5-(4-stilbenoylethylester)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (158)



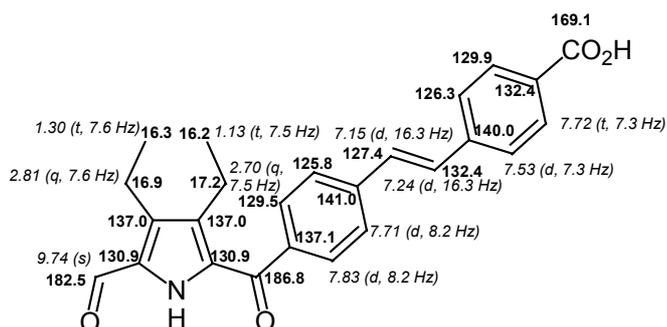
trans-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-styryl-benzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**145**, 2.71 g, 5.2 mmol) wird 3 h in 50 ml 3M Natriumhydroxidlösung unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat wird mit verd. Salzsäure auf

pH = 6 gebracht und dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird in Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 400 mg (1 mmol, 19 %)

Smp.: 135 °C

^1H - (DMSO, 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (DMSO, 125 MHz):

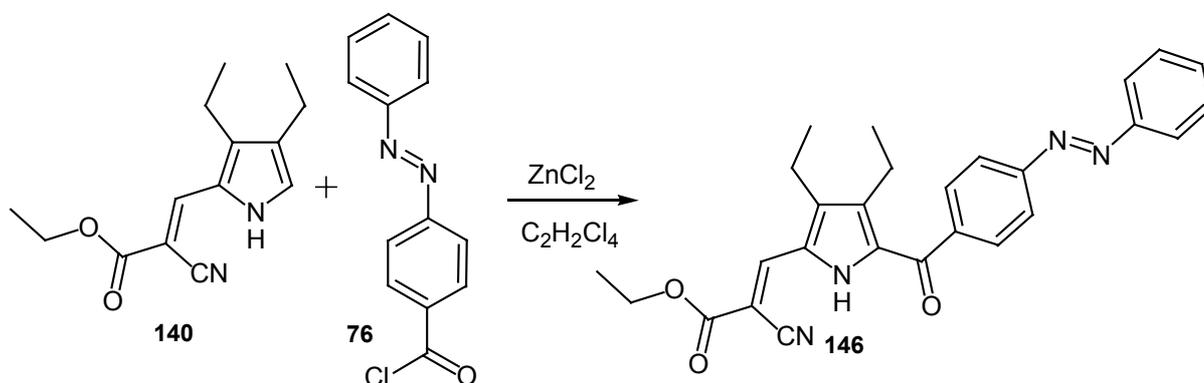


MS: Molekül $[401.1]^+$, Basis $[179.1]$

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 401.1631; ber.: 401.1627 ($\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_1\text{O}_4$)

IR (KBr): 2965 (CH), 1687, 1632 (C=O), 1605 (C=C), 1274 (C-O), 952 (*trans* C=C), 853 cm^{-1} (1,4 disubst. Benzen)

***trans*-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-phenylazobenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (146)**



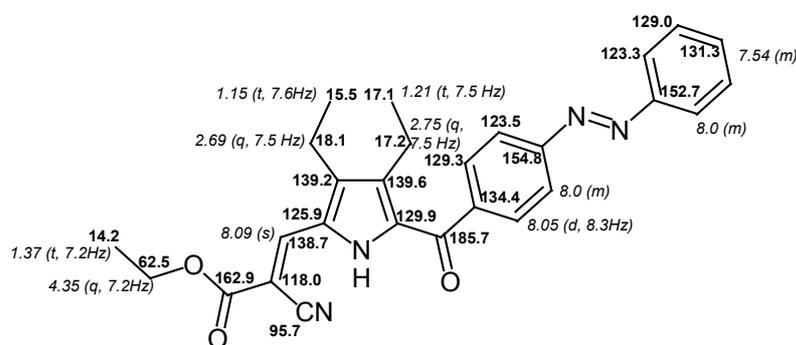
146 wird wie **144** hergestellt. In einem 100 ml Zweihalskolben wird unter einer Argonatmosphäre 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonyl-1-prop-1-en-1-yl)-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol (**140**,

1.23 g, 5 mmol) in Tetrachlorethan (20 ml) gelöst, mit Phenylazobenzoylchlorid (**76**, 1.22 g, 5 mmol) und Zink(II)chlorid versetzt und 3 h bei 50 °C gerührt. Anschliessend wird die Lösung in Wasser gequenchet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1.45 g (3.2 mmol, 64 %)

Smp.: 97 °C

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

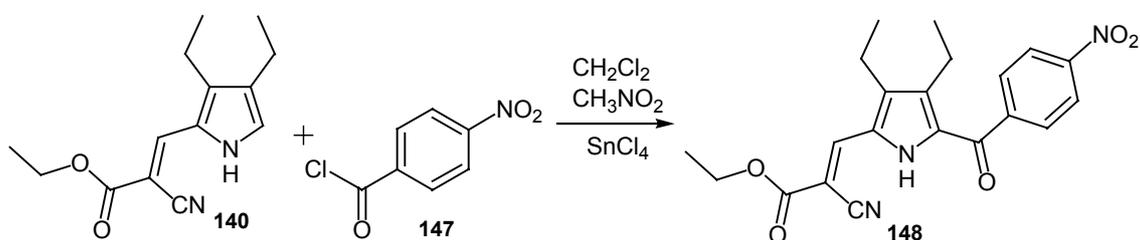


MS: Basis/Molekül [452.2]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 452.210; ber.: 452.210 (C₂₇H₂₄N₄O₃)

IR (KBr): 3404 (NH), 2968 (CH), 2211 (C≡N), 1681, 1637 (C=O), 1585 cm⁻¹ (C=C)

***trans*-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-nitrobenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**148**)**

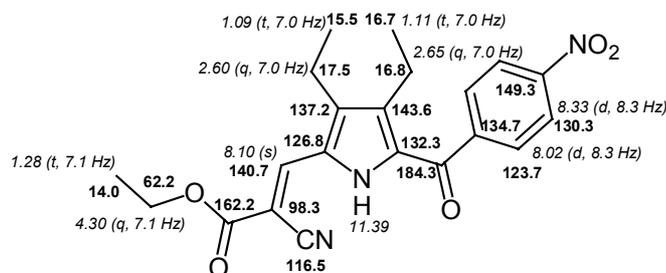


trans-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-nitrobenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**148**) wird analog (**144**) hergestellt. In einem 100 ml Zweihalskolben wird unter einer Argonatmosphäre das Diethylpyrrol (**140**, 1.2 g, 5 mmol) in Tetrachlorethan (10 ml) gelöst, mit 4-Nitrobenzoylchlorid (**147**, 1 g, 5.5 mmol) und Zink(II)chlorid versetzt und 3 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung in Wasser gequenchet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 850 g (2 mmol, 43%)

Smp.: 144 °C

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

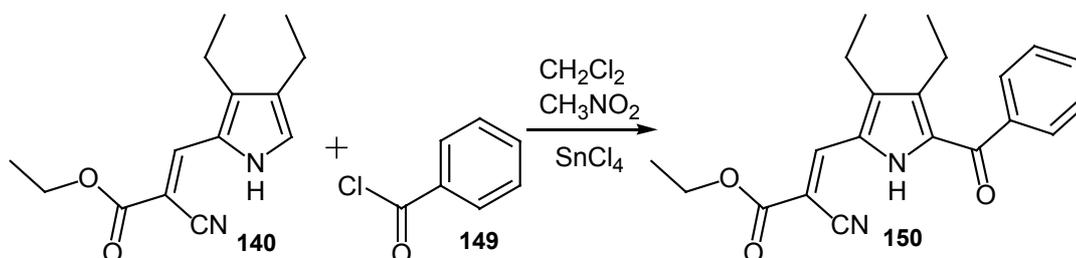


MS: Molekül, Basis [395.1]

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 395.1486; ber.: 395.1481 (C₂₁H₂₁N₃O₅)

IR (KBr): 3418 (NH), 2912 (CH), 2216 (CN), 1728, 1640 (C=O), 1229 (CH), 962 (*trans*- C=C), 846 cm⁻¹ (1,4 disubst. Benzen)

3-[5-Benzoyl-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-yl]-2-cyanoacrylsäureethylester (**150**)

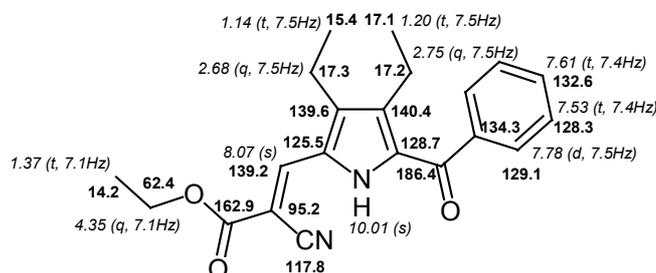


Frei nach Ottoni O.^[115] wird 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-3,4-diethyl-1H-pyrrol (**140**, 1.6 g, 6.5 mmol) in abs. Dichlormethan gelöst und portionsweise mit Zinn(IV)chlorid (1.07 ml, 7.4 mmol) unter einer Argonatmosphäre bei 0 °C versetzt. Nach Entfernen des Eisbads wird der Ansatz 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Benzoylchlorid (**149**, 913 mg, 750 µmol, 6.5 mmol) und Nitromethan (7.5 ml) zugegeben. Die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 15 ml Eiswasser gequench, filtriert und mit Ethylacetat (dreimal 15 ml) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1.3 g (3.7 mmol, 60.8%)

Smp.: 95 °C

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

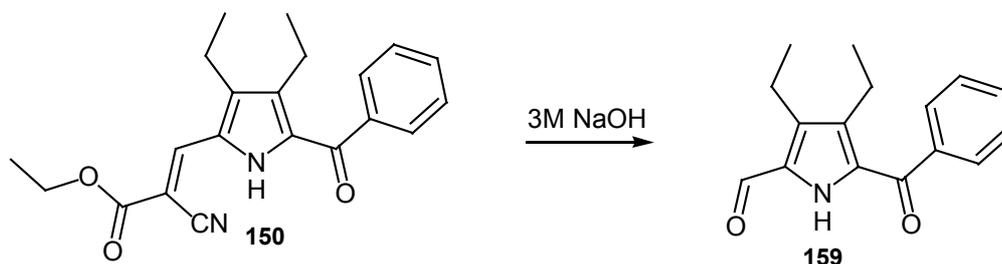


MS: Molekül/Basis [350.2]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 350.1625; ber.: 350.163 (C₂₁H₂₂N₂O₃)

IR (KBr): 3405 (NH), 2977, 2934 (CH), 2211 (CN), 1720, 1644 (C=O), 1590 (C=C), 1447, 1235 cm⁻¹ (CH)

CHN: gef.: 71.96% C, 6.30% H, 7.96% N; ber.: 71.98% C, 6.33% H, 7.99% N

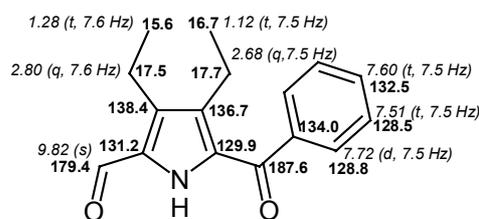
5-Benzoyl-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (159)

Analog der Darstellung von (157) wird der 3-[5-Benzoyl-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-yl]-2-cyanoacrylsäureethylester (150, 1.75 g, 5 mmol) 3 h in 50 ml 3M Natriumhydroxid-Lösung unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird in Essigester (100 ml) gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1.16 g (4.5 mmol, 90.9%)

Smp.: Zers. 235 °C

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

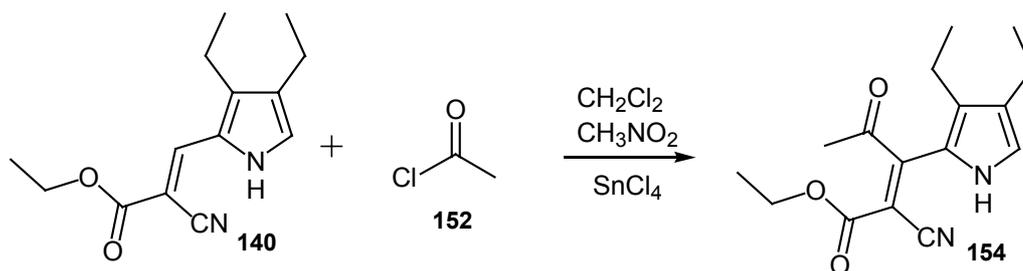


MS: Molekül/Basis [255.2]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 255.1262; ber.: 255.126 (C₁₆H₁₇NO₂)

IR (KBr): 2958, 2925, 2865 (CH), 1638, 1604 (C=O), 1447 cm⁻¹ (CH)

3-Acyl-2-cyano-3-(3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-yl)-acrylsäureethylester (**154**)

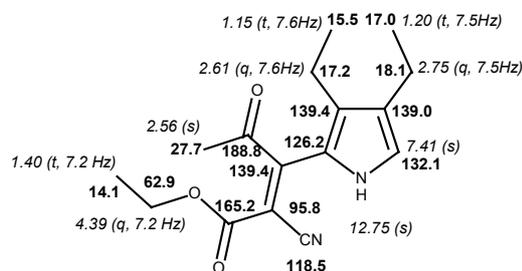


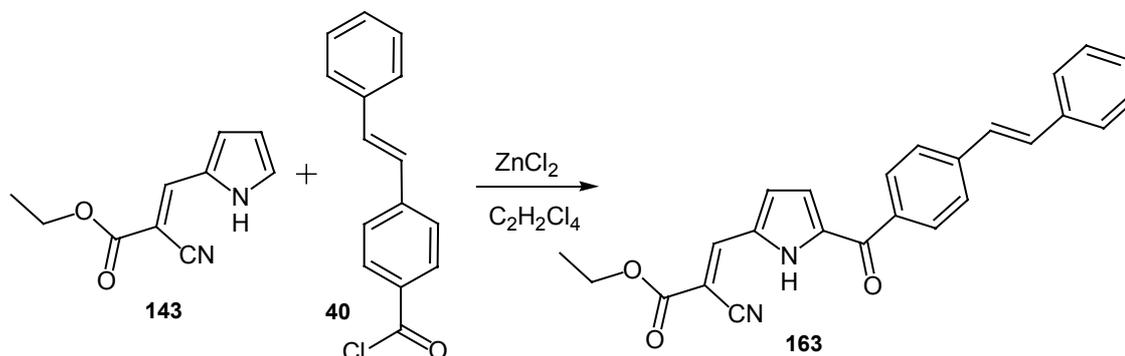
Analog der Darstellung von (**150**) 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonyl-ethenyl)-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol wird **140** (1.6 g, 6.5 mmol) in abs. Dichlormethan gelöst und portionsweise mit Zinn(IV)chlorid (1.07 ml, 7.4 mmol) unter einer Argonatmosphäre bei 0 °C versetzt. Nach Entfernen des Eisbads wird der Ansatz 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Acetylchlorid (**152**, 550 mg, 500 μmol, 7 mmol) und Nitromethan (7.5 ml) zugegeben. Die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 15 ml Eiswasser gequenchet, filtriert und mit Ethylacetat (dreimal 15 ml) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 900g (3.1 mmol, 48 %)

Smp.: 94 °C

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz):



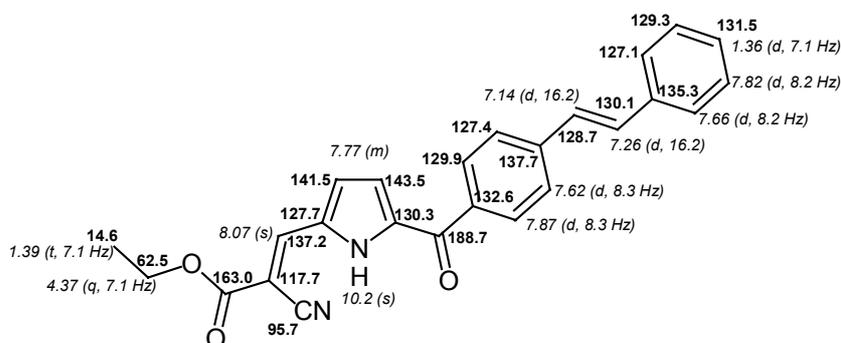
2-Cyano-3-[5-(4styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (163)

Zur Darstellung von **163** werden die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **150** übertragen. 2-Cyano-3-(1*H*-pyrrol-2-yl)-acrylsäureethylester (**140**, 1.14 g, 6 mmol) wird in abs. Dichlormethan (15 ml) gelöst und bei 0 °C portionsweise mit Zinn(IV)chlorid (1.07 ml, 7.4 mmol) unter einer Argonatmosphäre versetzt. Nach Entfernen des Eisbads wird der Ansatz 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Stilbenoylchlorid (**40**, 1.46 g, 6 mmol) und Nitromethan (7.5 ml) zugegeben. Die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 15 ml Eiswasser gequenchet, filtriert und mit Ethylacetat (dreimal 15 ml) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1.53g (3.9 mmol, 64.3 %)

Smp.: 116 °C

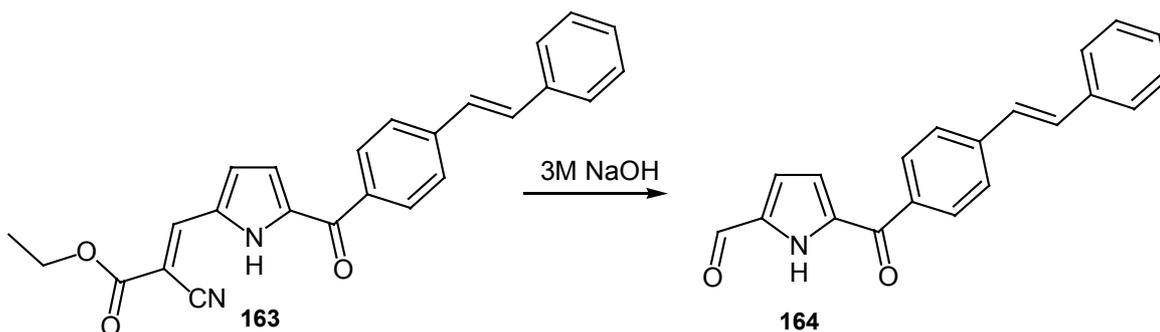
¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):



MS: Molekül/Basis [396.5]⁺

IR (KBr): 3168 (CH), 2221 (CN), 1698 (C=O), 1600 (C=C), 1276 (C-O), 968 (*trans*-C=C), 765, 693 cm⁻¹ (monosub. Benzen)

***trans*-5-(4-Styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (164)**

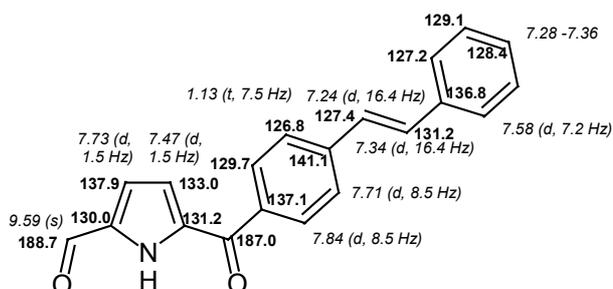


trans-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**163**, 1.53 g, 3.9 mmol) wird 3 h in 50 ml 3M Natriumhydroxidlösung unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird in Essigester (100 ml) gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 800 mg (2 mmol, 51.7 %)

Smp.: 205 °C

¹H- (MeOD, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (MeOD, 75 MHz):

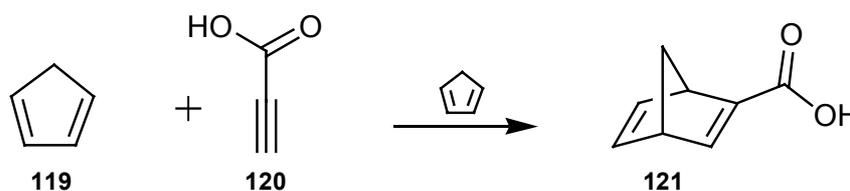


MS: Basis/Molekül [301.1]⁺

HR-MS (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 301.1106; ber.: 301.1103 (C₂₀H₁₅NO₂)

IR (KBr): 3294 (NH), 2962 (CH), 1643 (C=O), 1458, 1212 (CH), 962 cm⁻¹ (*trans* C=C)

3.2.5 Darstellung der Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carboxycarbonsäure (**121**)



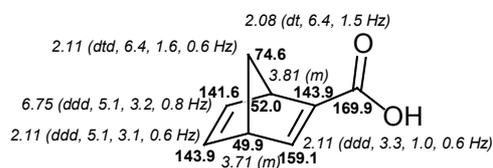
Propiolsäure (**120**, 700 μ m, 10 mmol) wird im Eisbad gekühlt, mit frisch destilliertem Cyclopentadien (**119**, 2 ml, mmol) versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige Cyclopentadien durch Destillation entfernt. Übrig bleibt die weiße Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carboxycarbonsäure (**121**).

Ausbeute : 1.2 g (9 mmol, 88 %)

Smp.: 93 °C

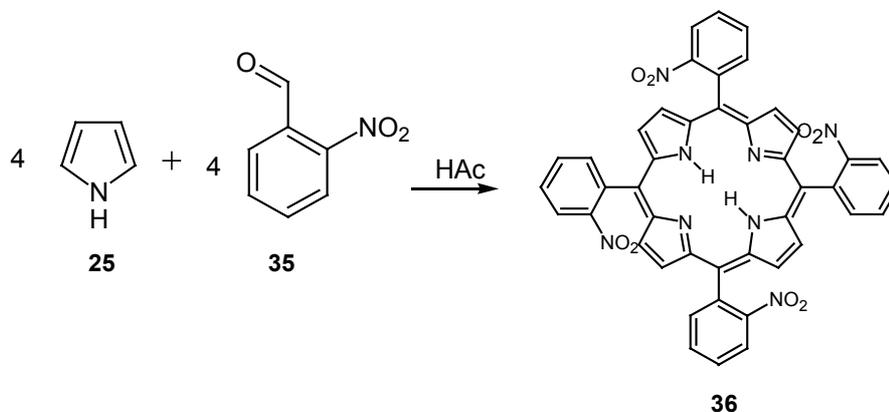
Lit.: 93 – 94 °C

¹H- (CD₃OD, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CD₃OD, 75 MHz):



3.2.6 Darstellung der Tetrakis-(aminophenyl)porphyrine

Tetrakis-(*o*-nitrophenyl)porphyrin (**36**) ^[23]

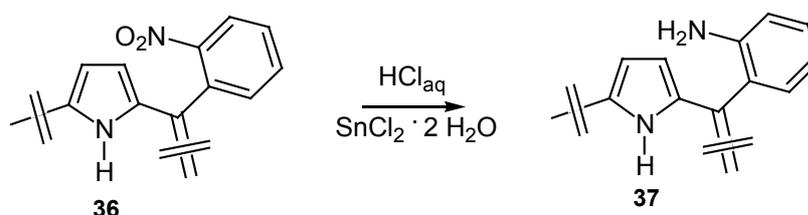


o-Nitrobenzaldehyd (**35**, 25 g, 0.17 mol) wird in siedendem Eisessig (500 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird langsam frisch destilliertes Pyrrol (**25**, 11.5 ml, 0.17 mol) getropft. Die Reaktion muß unter Beobachtung bleiben, da die Reaktion exotherm ist und zur Überhitzung neigt. Die entstandene schwarze Lösung wird weitere 20 min unter Rückfluß erhitzt. Während des Abkühlvorganges wird Chloroform (60 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird im Eisbad auf 35 °C gekühlt, das violette, kristalline Produkt abgesaugt und mit drei Portionen Chloroform (25 ml) gewaschen.

Ausbeute : 4.24 g (5.3 mmol, 12.6 %) Lit.^[23]: 13.2 %

Smp.: >255 °C

meso-Tetrakis(*o*-aminophenyl)porphyrin (**37**) ^[23]



meso-Tetrakis-(*o*-nitrophenyl)porphyrin (**36**, 4 g, 5 mmol) wird in konz. Salzsäure (200 ml) gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuß an Zinn(II)chlorid Dihydrat (16.7 g, 74 mmol) versetzt. Die resultierende grüne Lösung wird schnell auf 65 – 70 °C für 25 min erhitzt. Anschließend wird vorsichtig mit konz. wäßriger Ammoniaklösung neutralisiert und Chloroform (300 ml) zu der noch heißen Lösung gegeben. Die Lösung wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mehrere Male mit Chloroform (100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, auf 250 ml eingeeengt, mit verd. wäßriger Ammoniaklösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, mit Ethanol (75 ml) und *n*-Heptan (50 ml) versetzt und langsam einrotiert. Das Produkt wird abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 3.20 g (4.7 mmol, 94 %); Lit.^[23]: 90 %

Die Abtrennung vom $\alpha\alpha\alpha$ -Isomer gelingt durch eine Filtriersäule. Eluierungsmittel für die drei Isomeren mit kleinerer Retention ($\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$) ist ein Gemisch von Chloroform: Diethylether 1:1, für das $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -Isomer Aceton: Diethylether 1:1.

Ausbeute: 800 mg (1.2 mmol, 25 %) $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -Isomer
2.2 g (3.3 mmol, 69 %) $\alpha\beta\alpha\beta$ -, $\alpha\alpha\beta\beta$ -, $\alpha\alpha\alpha\beta$ -Isomer

Reäquilibrierung nach Collman^[22]:



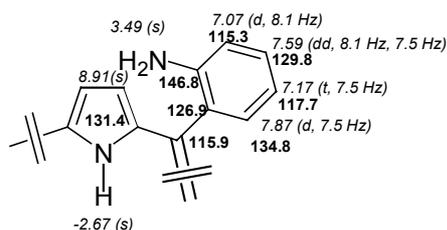
Kieselgel (36 g) und Toluol (85 ml) werden in einem 250 ml Dreihalskolben vorgelegt, mit Argon gespült und zum Sieden erhitzt. Dann wird das Isomerengemisch (1 g; $\alpha\beta\alpha\beta$, $\alpha\alpha\beta\beta$, $\alpha\alpha\alpha\beta$) hinzugegeben und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung in eine chromatographische Säule

(6 cm ϕ) gegeben, das Toluol abgetrennt und erst mit Chloroform : Diethylether 1:1 und dann Aceton : Diethylether 1:1 eluiert. Das so erhaltene Tetra- α -Isomer wird in Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute : 700 mg (1.0 mmol, 70 %)

Smp.: > 255 °C

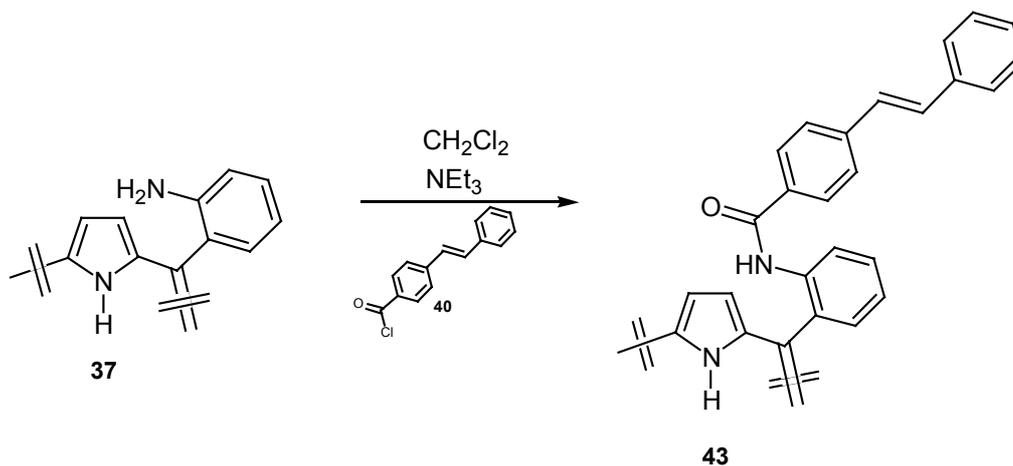
^1H - (CDCl_3 , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 125 MHz)



***meso*-Tetrakis-[*o*-(4-*trans*-stilbenoyl)aminophenyl]porphyrin (43)**

***meso*-Tetrakis-[4-(*p*-ethoxycarbonylstilbenoyl)aminophenyl]porphyrin (44)**

***meso*-Tetrakis-(cinnamoylaminophenyl)porphyrin (42):**



Zur Darstellung der Porphyrine **42**, **43** und **44** wird das jeweilige Carbonsäurechlorid (20 eq) (**39** mg; **40**, mg; **41** mg) in 5 ml Dichlormethan in einer Argonatmosphäre gelöst und im Eisbad gekühlt. Anschließend wird das Porphyrin

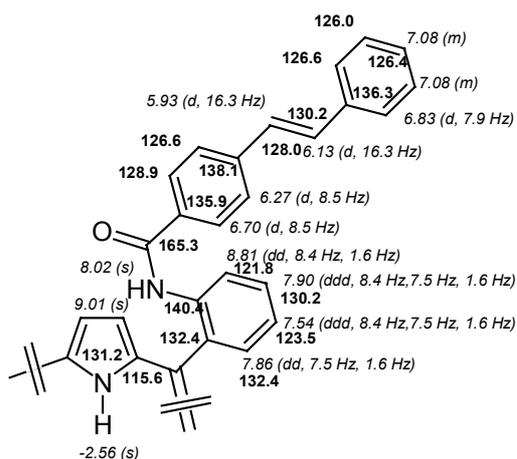
(**37**, 66 mg, 0.1 mmol) und frisch destilliertes Triethylamin (1 ml) hinzugegeben und erst 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird mit 20 ml Wasser gequenchet. Die organische Phase wird mit Salzsäure (5 %), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Alox, CH₂Cl₂; Sephadex LH₂₀, Chloroform).

meso-Tetrakis-(4-Styrylbenzoylamino)phenylporphyrin (43):

Ausbeute: 24 mg (0.016 mmol, 16%)

R_f = 0.48 (CH₂Cl₂)

¹H- (CDCl₃+TFA, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃+TFA, 125 MHz):



MS: Molekül [1499.5]⁺, Basis [307.1]⁺

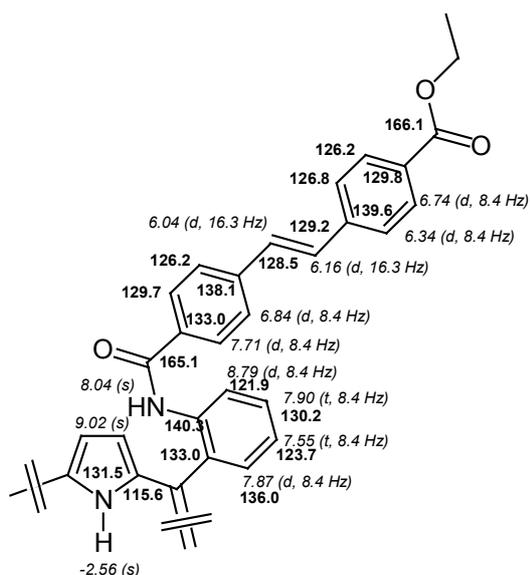
IR (KBr): 3420 (NH), 3025 (CH), 1674 (C=O), 1604, 1580, 1521 (C=C), 1446 (CH), 965 (*trans*-C=C), 762, 694 cm⁻¹ (1,2 disubst. Benzen)

UV-Vis (EtOH): λ_{max} (log ε): 283 (4.86), 308 (4.95), 355 (4.67), 472 (5.47), 695 (5.06)

CHN: gef.: 80.48% C, 5.22% H, 7.39% N; ber.: 83.29% C, 4.97% H, 7.47% N

meso-Tetrakis-[4-(p-ethoxycarbonylstilbenoyl)aminophenyl]porphyrin (44):

Ausbeute: (18 mg, 0.01mmol, 10 %)

Rf = 0.18 (CH₂Cl₂)¹H- (CDCl₃+TFA, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃+TFA, 125 MHz):MS: Molekül [1787.8]⁺, Basis [307.1]⁺

IR (KBr): 3419 (NH), 3025 (CH), 1712, 1678 (C=O), 1605, 1580 (C=C),
 1443 (CH), 966 (*trans*-C=C), 851 (1,4 disubst. Benzen), 768, 700 cm⁻¹ (1,2 disubst.
 Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ε): 242 (4.95), 332 (5.33), 447 (5.36), 592 (4.08), 642
 (4.41)

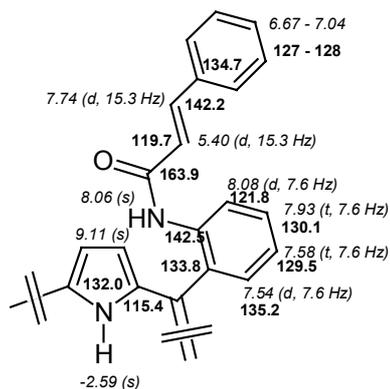
CHN: gef.: 77.92 % C, 5.07 % H, 6.27 % N; ber.: 76.93 % C, 5.05 % H, 6.19 % N

meso-Tetrakis-(cinnamoylaminophenyl)porphyrin (42):

Ausbeute: 30 mg (0.025 mmol, 25 %)

Rf = 0.23 (CH₂Cl₂)

^1H - (CDCl_3+TFA , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3+TFA , 125 MHz):



MS: Molekül [1195.4] $^+$, Basis [307.1] $^+$

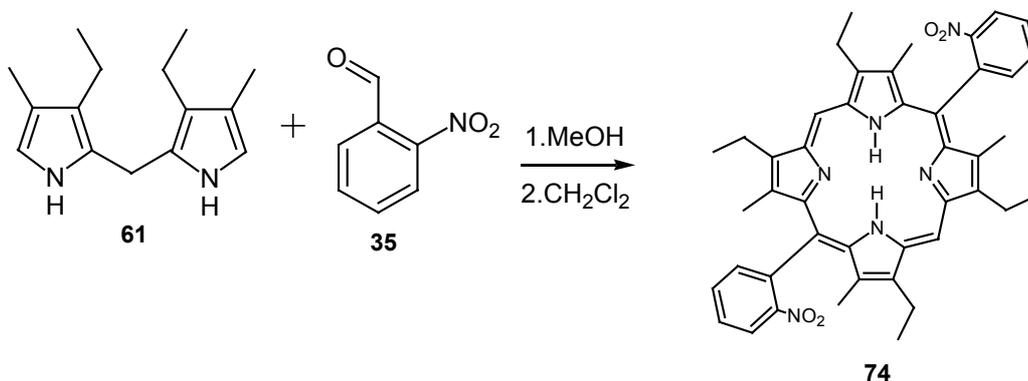
IR (KBr): 3410 (NH), 3057 (CH), 1681 (C=O), 1626, 1579 (C=C), 1445 (CH), 966 (*trans*-C=C), 761, 705 cm^{-1} (1,2 disubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ): 230 (5.10), 372 (4.54), 420 (5.39), 514 (4.35), 586 (3.89)

3.2.7 Darstellung von Bis-(aminophenyl)porphyrinen

5,15-Bis(*o*-nitrophenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin

(74)^[24]



4,4'-Diethyl-3,3'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**61**, 2.5 g, 14 mmol) und *o*-Nitrobenzaldehyd (**35**, 2.1 g, 14mmol) werden in Methanol gelöst (150 ml). Nach Entgasung

mit Argon für 10 min wird *p*-Toluensulfonsäure (700 mg, 3.7 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird abgedunkelt 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann 6 h stehen gelassen und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das gelbbraune Porphyrinogen wird abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute (Porphyrinogen): 3.11 g (4.31 mmol, 61.63 %)

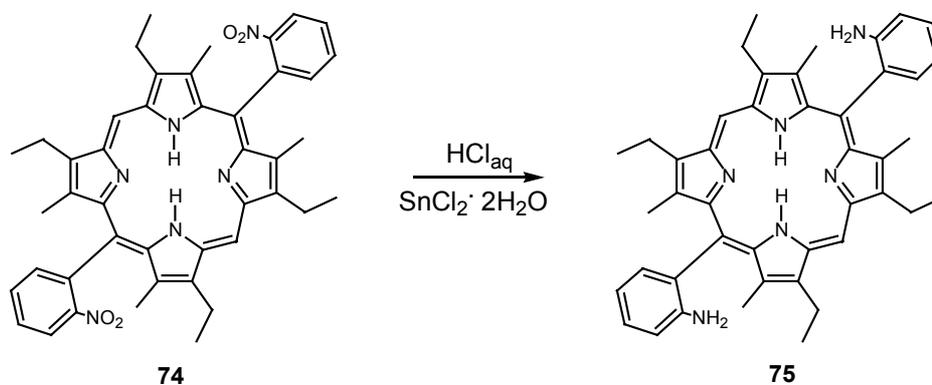
Das Porphyrinogen wird in Dichlormethan (200 ml) gelöst und mit DDQ (2.87 g) versetzt. Die Mischung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung eingeeengt und mit einer Methanol : Triethylamin-Lösung 4:1 (50 ml) verdünnt, um das Porphyrin auszufällen. Die Reaktionsmischung wird über Nacht im Kühlschrank gelagert. Das Porphyrin wird abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen und aus Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute : 2.1 g (3.2 mmol, 45.4 % gesamt);

Lit.^[24]: 23 %

Smp.: >255 °C

5,15-Bis-(*o*-aminophenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (75)^[24]



Zu einer Lösung von 5,15-Bis(*o*-nitrophenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**74**, 2.1 g, 2.9 mmol) gelöst in 12N Salzsäure (110 ml) wird Zinn(II)chlorid Dihydrat (5.5 g, 24 mmol) hinzugegeben. Der Ansatz wird bei Raumtemperatur 16 h gerührt, anschließend mit Wasser (100 ml) verdünnt, mit konz. Ammoniaklösung neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer destilliert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt und dabei das *cis*- vom *trans*-Isomer getrennt. Als stationäre Phase dient Aluminiumoxid neutral; eluiert wird mit Dichlormethan.

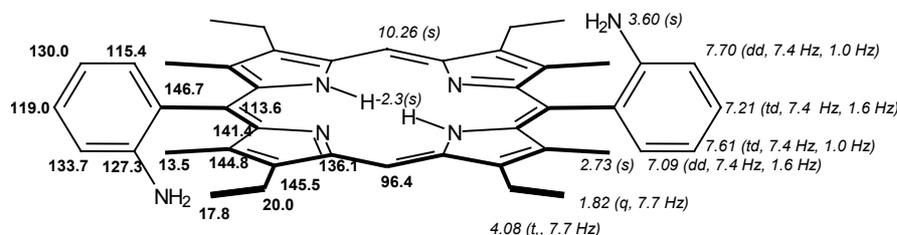
Ausbeute : 1.53 g (2.3 mmol, 79 %)

Smp.: >255 °C

Rf (CH₂Cl₂) = 0.97 (*trans*-Isomer)

= 0.54 (*cis*-Isomer)

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

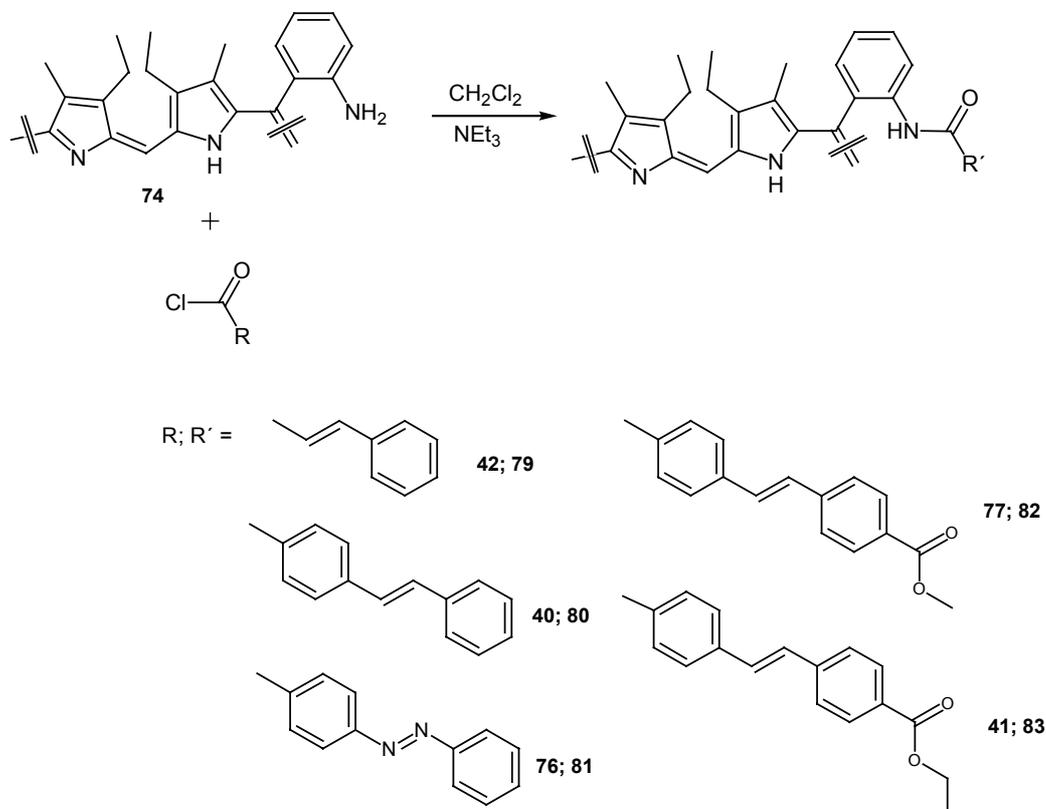


MS: Molekül [661.4]⁺, Basis [307.1]⁺

IR (KBr): 3465 (NH), 2961, 2925, 2867 (CH), 1614 (C=C), 1451 (CH), 751, 688 cm⁻¹
¹ (1,2 disubst. Benzen)

Darstellung von Bis-(*o*-aminophenyl)porphyrin-Derivaten

Allgemeine Arbeitsvorschrift



Zur Darstellung der Porphyrine **79**, **80**, **81**, **82**, und **83** wird das jeweilige Carbonsäurechlorid (20 eq) (**42**, 330 mg; **40**, 480 mg; **76**, 490 mg; **77**, 570 mg; **44**, 620 mg) in 5 ml Dichlormethan in einer Argonatmosphäre gelöst und im Eisbad gekühlt. Anschließend wird das Bis-(*o*-aminophenyl)-porphyrin (**75**, 66 mg, 0.1 mmol) und frisch destilliertes Triethylamin (1 ml) hinzugegeben und erst 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird mit 20 ml Wasser gequenchet. Die organische Phase wird mit Salzsäure (5 %), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid, CH₂Cl₂; Sephadex LH₂₀, Chloroform).

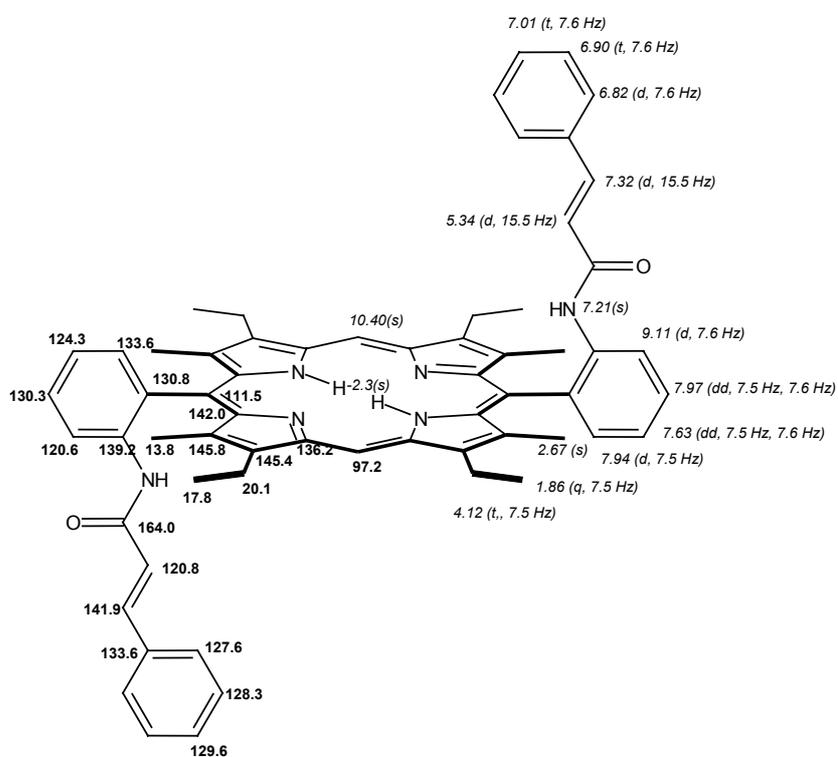
5,15-Bis-(*o*-Cinnamoylaminophenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (79):

Ausbeute : 8 mg (0.01 mmol, 9%)

R_f = 0.60 (CH₂Cl₂:Cyclohexan 3:1)

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

(Anhand HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet)



MS: Molekül [835.5]⁺, Basis [307.1]⁺

IR (KBr): 3398 (NH), 2963, 2927, 2869 (CH), 1685 (C=O), 1580 (C=C), 1443 (CH), 971 (*trans* C=C), 848 (1,2 disubst. Benzen), 760, 686 cm⁻¹ (monosubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ε): 296 (4.65), 409 (5.18), 507 (4.11), 541 (3.73), 574 (3.81)

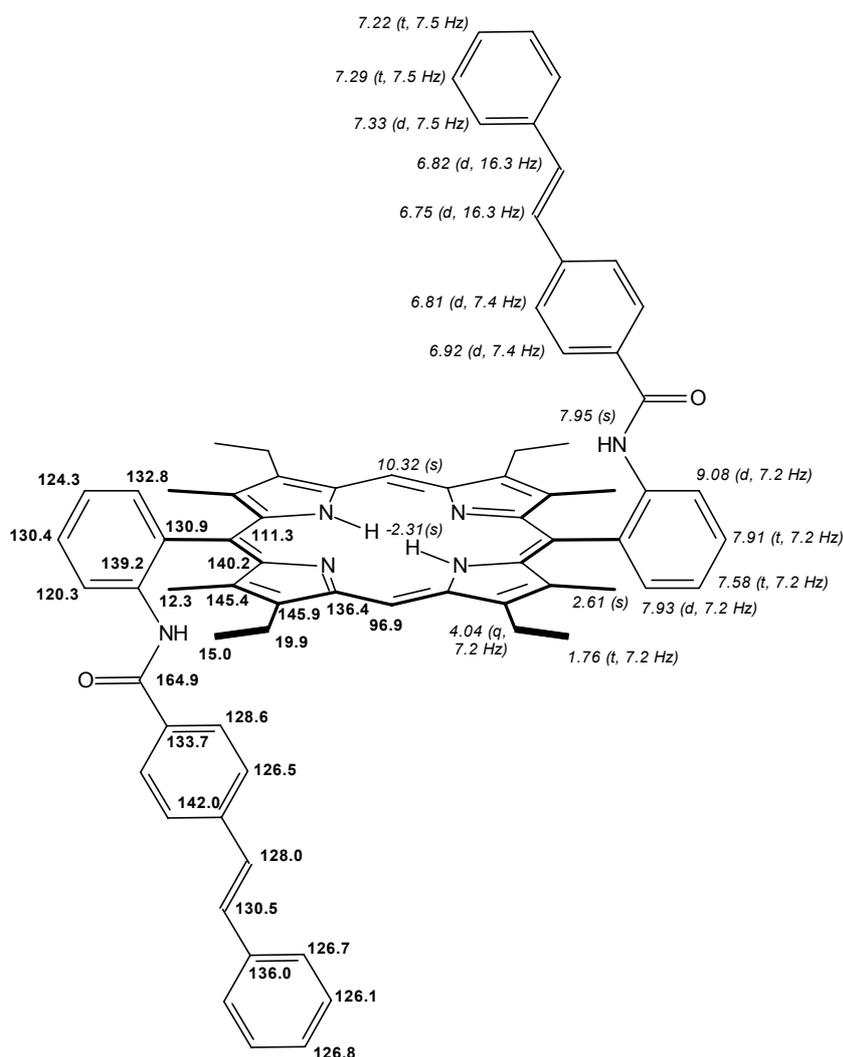
5,15-Bis-(trans-o-stilbenoylaminophenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (80):

Ausbeute: 32 mg (0.03 mmol, 30%)

R_f = 0.76 (CH₂Cl₂:CH 3:1)

¹H- (CDCl₃, 500MHz) und ¹³C-NMR-NMR-Daten (CDCl₃, 125MHz):

(Anhand HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet)



MS: Molekül [1073.5]⁺, Basis [307.1]⁺

IR (KBr): 3408 (NH), 3025, 2962, 2926, 2868 (CH), 1678 (C=O), 1581 (C=C), 1444 (CH), 961 (*trans* C=C), 762, 690 cm⁻¹ (monosub. Benzen)

UV-Vis (MeOH): λ_{\max} (log ϵ): 241 (4.47), 304 (4.77), 379 (4.72), 451 (5.44), 507 (3.76), 536 (3.76), 581 (4.30), 630 (4.30)

CHN: gef.: 81.6 % C, 6.43 % H, 7.58 % N; ber.: 82.8 % C, 6.39 % H, 7.83 % N

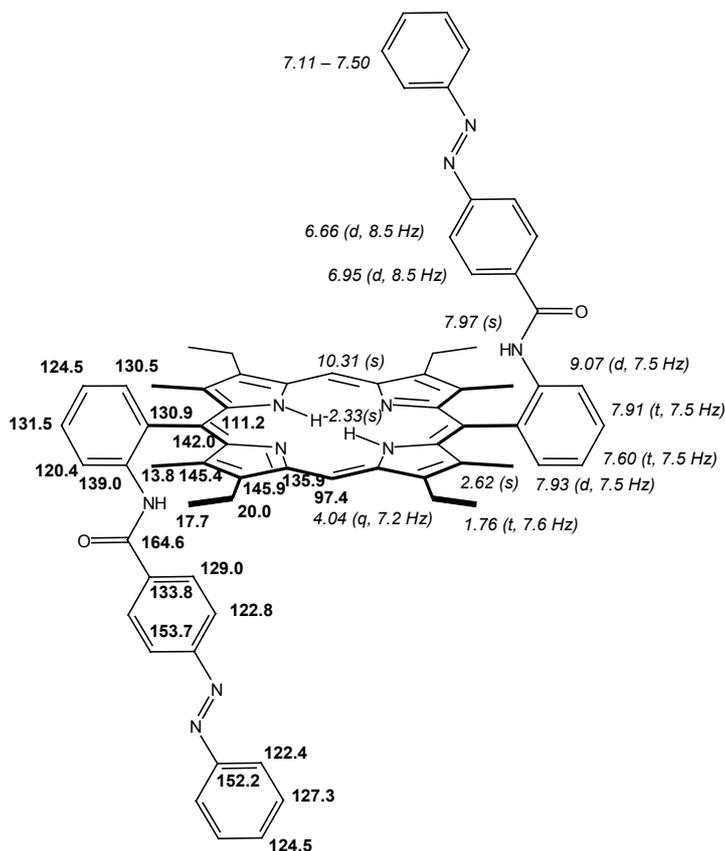
5,15-Bis-[o-(Phenylazobenzoyl)aminophenyl]-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (81):

Ausbeute: 42 mg (0.04 mmol, 34%)

R_f = 0.68 (CH₂Cl₂:CH 3:1)

¹H- (CDCl₃, 500MHz) und ¹³C-NMR-NMR-Daten (CDCl₃, 125MHz)

(Anhand HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet)



MS: Molekül [1077.5]⁺, Basis [307.0]⁺

IR (KBr): 3409 (NH), 2963, 2928, 2869 (CH), 1681 (C=O), 1581 (C=C), 1443 (CH), 971 (*trans* -HC=CH-), 770, 688 cm⁻¹ (monosubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ): 242 (4.74), 335 (4.92), 391 (4.70), 448 (5.31), 580 (4.21)

CHN: gef.: 77.14 % C, 5.94 % H, 12.76 % N; ber.: 78.04 % C, 5.99 % H, 13.0 % N

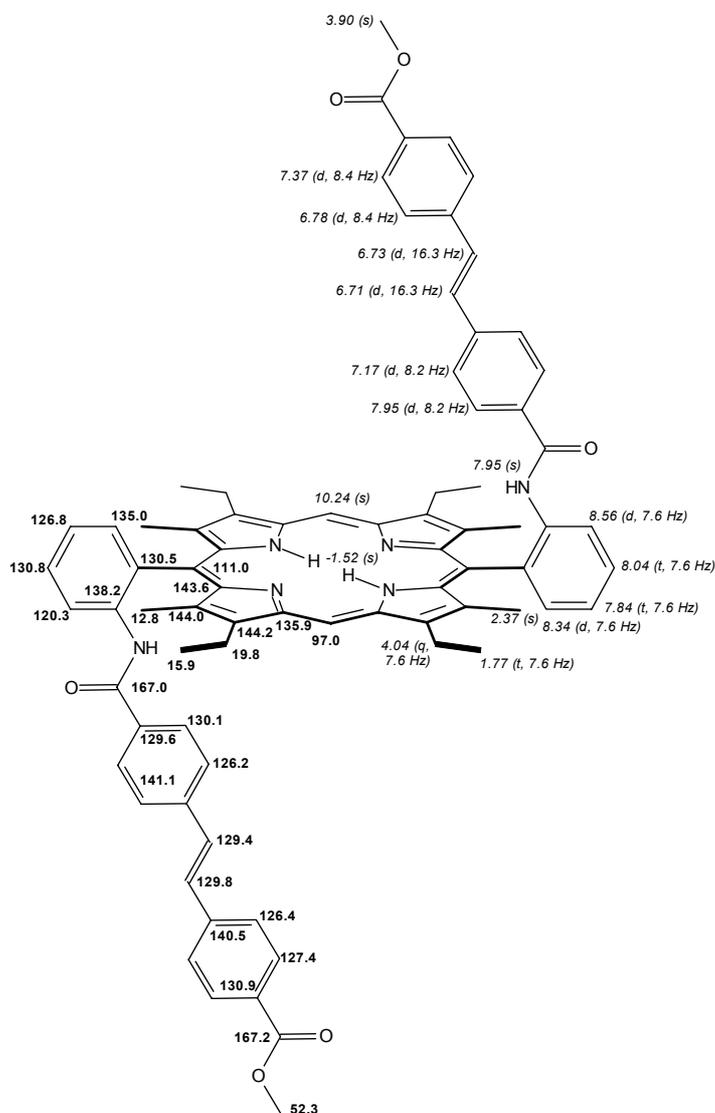
5,15-Bis-[o-(p-methoxycarbonyl)stilbenoylaminophenyl]-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (82):

Ausbeute: 24 mg (0.02 mmol, 20%)

R_f = 0.14 (CH₂Cl₂:CH 3:1)

¹H- (CDCl₃+TFA, 500MHz) und ¹³C-NMR-NMR-Daten (CDCl₃+TFA, 125MHz)

(Im Vergleich mit **83** zugeordnet)



MS: Molekül [1189.5]⁺, Basis [307.1]⁺

IR (KBr): 3405 (NH), 2964, 2927, 2869 (CH), 1719, 1678 (C=O), 1606 (C=C), 1521 (CH), 1441 (CH), 965 (*trans* C=C), 853 cm⁻¹ (1,2 disubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ε): 243 (4.63), 334 (5.06), 446 (5.19), 579 (4.15), 626 (3.91)

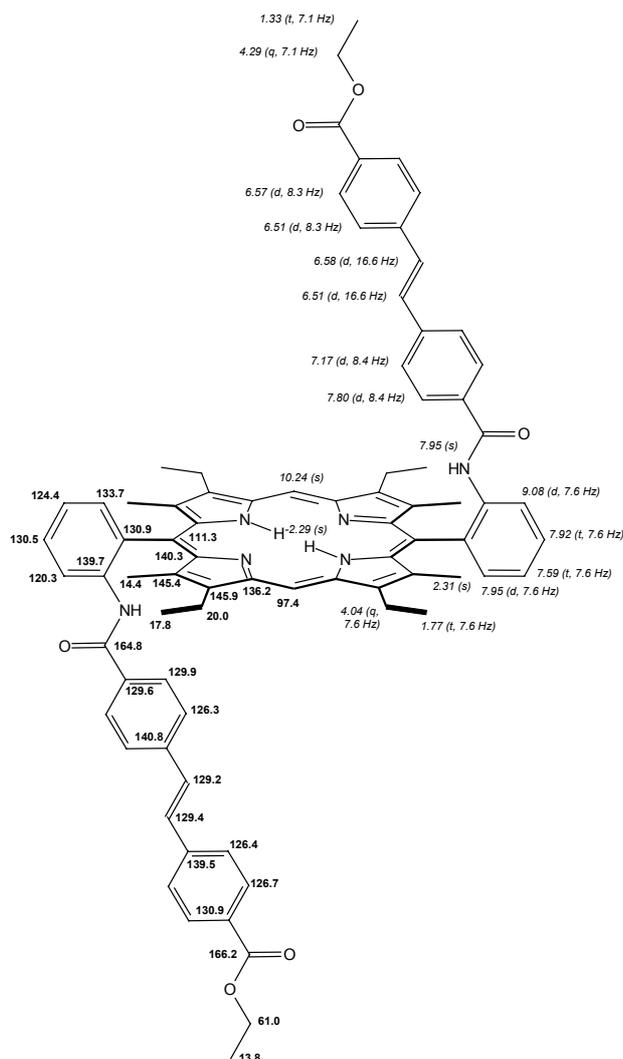
5,15-Bis-[o-(p-ethoxycarbonyl)stilbenoylamino]phenyl]-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (83):

Ausbeute : 38 mg (0.03 mmol, 31%)

R_f = 0.28 (CH₂Cl₂:CH 3:1)

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz):

(Anhand HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet)



MS: Molekül $[1217.8]^+$, Basis $[307.1]^+$

IR (KBr): 3405 (NH), 2965, 2927, 2869 (CH), 1714, 1680 (C=O), 1606, 1580 (C=C)
1443 (CH), 954 (*trans*-C=C), 853 (1,2 disubst. Benzen), 770, 700 cm^{-1} (1,4 disubst. Benzen)

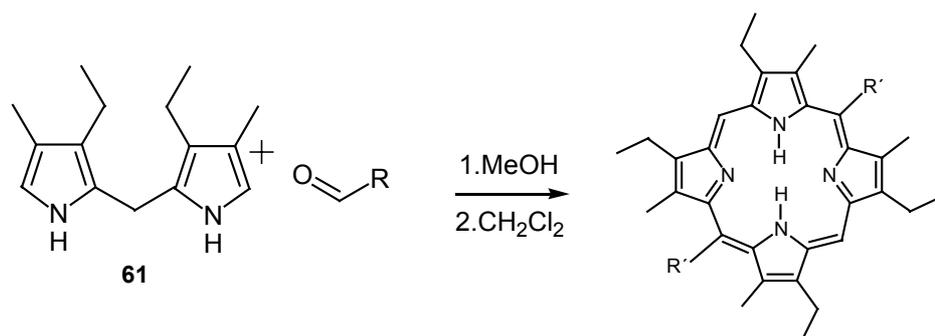
UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ): 242 (4.72), 334 (5.14), 395 (4.71), 447 (5.29), 579 (4.21)

CHN: gef.: 77.51 % C, 6.05 % H, 6.75 % N; ber.: 78.92 % C, 6.29 % H, 6.90 % N

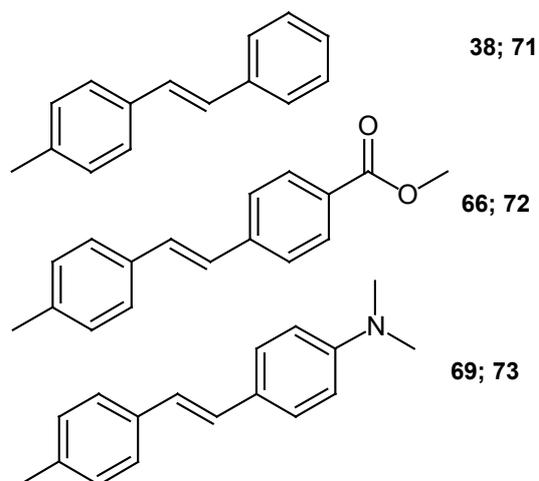
3.2.8 Darstellung 5,15-disubstituierter Porphyrine

5,15-Diaryl-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrine

Allgemeine Arbeitsvorschrift:



R; R' =



4,4'-Diethyl-3,3'-dimethyl-2,2'-dipyrrylmethan (**61**, 1.17 g, 5 mmol) und der Aldehyd (5 mmol) werden in entgastem Methanol (150 ml) gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von *p*-Toluensulfonsäure (250 mg) in Methanol (10 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wird abgedunkelt, 15 min bei Raumtemperatur gerührt, 6 h bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann über Nacht im Kühlschrank (4 °C) deponiert. Anschließend wird das Porphyrinogen abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Porphyrinogen (2 mmol) wird in Dichlormethan (150 ml) gelöst, mit DDQ (3 eq, 1.7 g, 6 mmol) versetzt und der Ansatz eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf die Hälfte eingengt und mit 50 ml einer Mischung (Methanol: Triethylamin 4:1) verdünnt, um das Porphyrin auszufällen. Die Lösung wird über Nacht im Tiefkühlschrank (-18 °C) gelagert. Das ausgefallene Porphyrin wird abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen und aus Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeuten: 4-Stilbenyl-Derivat: 940 mg (**71**, 1.1 mmol, 45%)

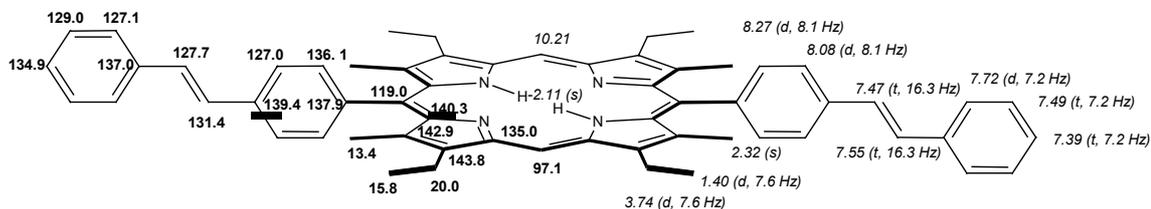
4'-Methoxycarbonyl-4-stilbenyl-Derivat: 1.12 g (**72**, 1.2 mmol, 47%)

4'-N,N-Dimethylamino-4-stilbenyl-Derivat: 840 mg (**73**, 0.9 mmol, 36%)

5,15-Bis-(trans-Stilbenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (71):

¹H- (CDCl₃+TFA, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃+TFA, 125 MHz):

(Anhand HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet)



MS: Molekül [835.5]⁺, Basis [307.1]⁺

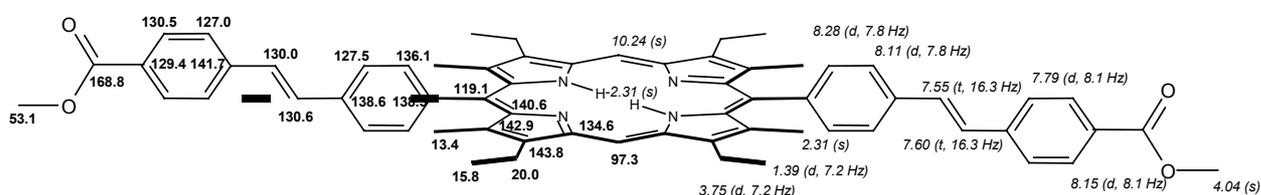
IR (KBr): 3448 (NH), 3022, 2960, 2926, 2868 (CH), 1595 (C=C), 1440 (CH), 963 (*trans*-C=C), 811 (1,4-disubst. Benzen), 772, 690 cm⁻¹ (monosubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ): 308 (4.30), 412 (5.04), 453 (4.11), 508 (3.89), 574 (3.55)

CHN: gef.: 83.88 % C, 7.0 % H, 6.39 % N; ber.: 86.3 % C, 7.0 % H, 6.7 % N
gef.: 83.66 % C, 6.54 % H, 6.51 % N

5,15-Bis-(*p*-Methoxycarbonylstilbenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (72):

¹H- (CDCl₃+TFA, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃+TFA, 125 MHz):
(Anhand HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet)



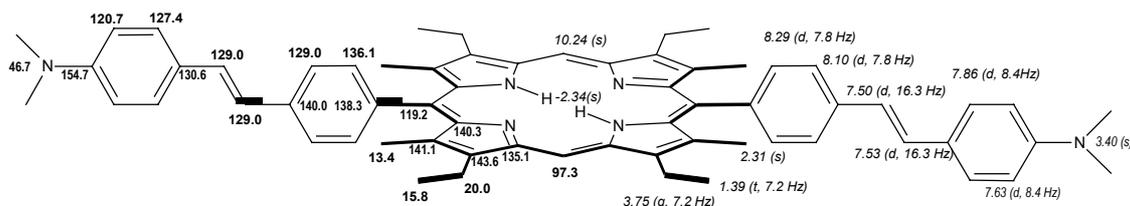
MS: Molekül [951.4]⁺, Basis [307.1]⁺

IR (KBr): 2959, 2918, 2858 (CH), 1714 (C=O), 1604 (C=C), 1278 (C-O), 1434 (CH), 953 (*trans*-C=C), 812 cm⁻¹ (1,4 disubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ): 243 (4.74), 322 (5.03), 414 (5.42), 477 (4.64), 506 (4.59), 540 (4.17), 574 (4.21), 624 (3.85)

5,15-Bis-[*trans*-*p*-(*N,N*-dimethylamino)stilbenyl]-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (73):

¹H- (CDCl₃+TFA, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃+TFA, 125 MHz):
(Im Vergleich mit 72 und Inkrementberechnungen zugeordnet)



MS: Molekül [921.7]⁺, Basis [307.0]⁺

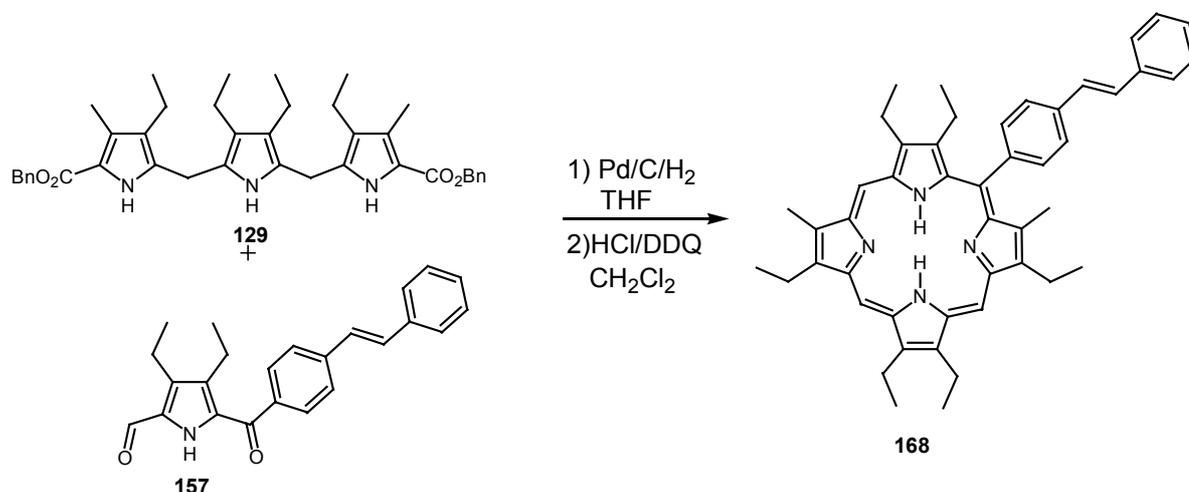
IR (KBr): 3448 (NH), 3022, 2960, 2926, 2868 (CH), 1595 (C=C) 1440 (CH), 963 (*trans* C=C), 811 (1,4 disubst. Benzen), 772, 690 cm⁻¹ (monosubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ε): 246 (4.54), 413 (4.99), 506 (4.10), 575 (3.85), 631 (3.64)

3.2.9 Darstellung Mono-*meso*-substituierter Porphyrine

2,3,8,12,13,17-Hexaethyl-7,18-dimethyl-5-stilbenylporphyrin (168);

5-Phenyl-2,3,8,12,13,17-Hexaethyl-7,18-dimethyl-porphyrin (169)



2,5-Bis[(5-benzyloxycarbonyl-3-ethyl-4-methylpyrrol-2-yl)methyl]-3,4-diethylpyrrol (**129**, 500 mg, 0.8 mmol, 1 eq), Palladium (10% auf Aktivkohle, 300mg) und Triethylamin (5 Tropfen) werden in absolutem Tetrahydrofuran (150 ml) vereint und über Nacht mit Wasserstoff begast. Anschließend wird die Lösung rasch durch Filtration von der Aktivkohle getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zur Cyclisierung wird der Aldehyd **157** (286 mg) für **168** und **154** (204 mg), für **169** (0.8 mmol, 1 eq) in Methanol (100 ml) gelöst und mit Chloroform (1.3 l) verdünnt. Das Tripyrran wird roh weiterverwendet und als vollständig umgesetzt definiert. Es wird in Chloroform (100 ml) gelöst und dem Ketoaldehyd zugeführt. Danach wird rauchende Salzsäure (5 Tropfen) zur Reaktionslösung gegeben, welche 6 h bei Raumtemperatur offen zur Luft, aber unter Lichtausschluß gerührt wird. Es wird

weitere 15 min nach der Zugabe von DDQ (1 eq, 182 mg, 0.8 mmol) gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, erst Aluminiumoxid, Chloroform: Methanol 30:1, dann Aluminiumoxid, Dichlormethan: Cyclohexan 3:1, dann Aluminiumoxid, Dichlormethan

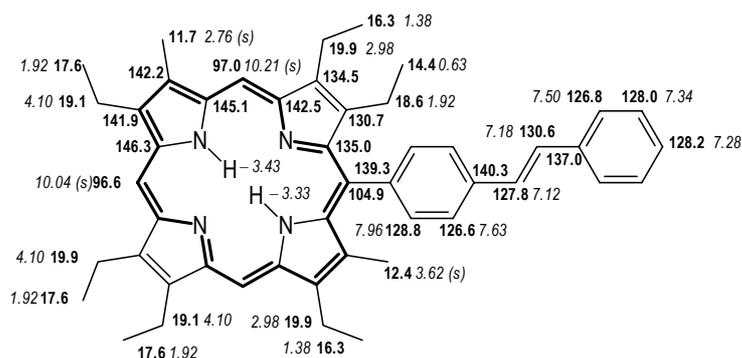
2,3,8,12,13,17-Hexaethyl-7,18-dimethyl-5-stilbenylporphyrin (168):

Ausbeute: 35 mg (0.05 mmol, 6 %)

R_f = 0.54 (CH₂Cl₂)

¹H- (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 125 MHz):

(Im Vergleich mit **172** zugeordnet)



MS: Molekül+Matrix [837]⁺

IR (KBr): 3268 (NH), 2961, 2928, 2868 (CH), 1601 (C=C), 1416 (CH), 956 (*trans*-C=C), 834 (1,4-disubst. Benzen), 745, 687 cm⁻¹ (monosubst. Benzen)

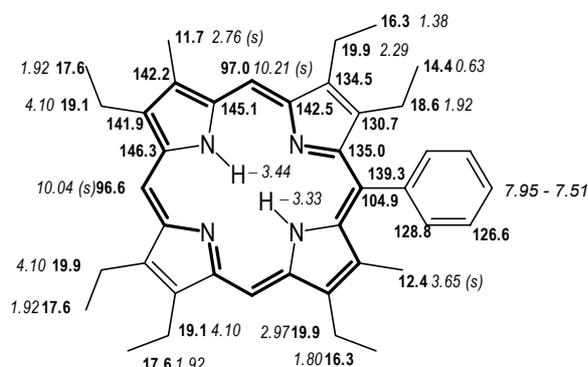
UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ε): 269 (4.29), 357 (4.64), 433 (4.97), 463 (4.93), 572 (4.16), 620 (3.94)

2,3,8,12,13,17-Hexaethyl-7,18-dimethyl-5-phenylporphyrin (169):

Ausbeute: 18 mg (0.03 mmol, 4 %)

R_f = 0.57 (CH₂Cl₂)

^1H - (CDCl_3+TFA , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3+TFA , 125 MHz):
(Im Vergleich mit **173** zugeordnet)



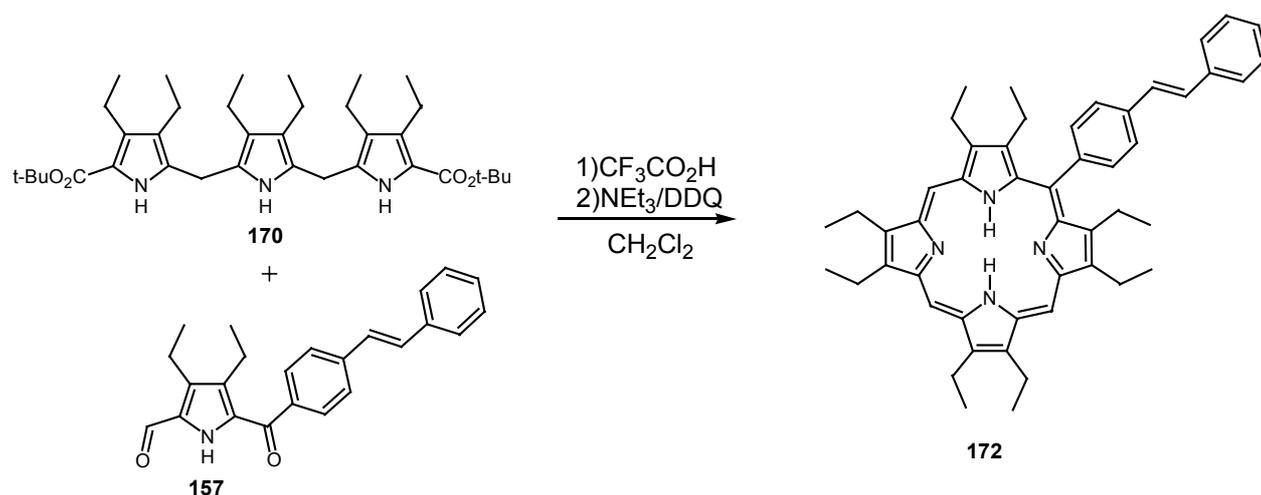
MS: Molekül+Matrix [735]⁺

IR (KBr): 3268 (NH), 2962, 2928, 2868 (CH), 1600 (C=C), δ = 1413 (CH), 745, 677 cm^{-1} (monosubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} ($\log \epsilon$): 279 (4.10), 392 (4.65), 441 (4.96), 571 (4.14), 620 (3.89)

2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-stilbenylporphyrin (**172**)

2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-phenylporphyrin (**173**)



Di-*t*-butylhexaethyltripyrandicarboxylat (**170**, 594 mg, 1 mmol) wird in absolutem Dichlormethan (10 ml) gelöst, mit Trifluoressigsäure (10 ml) versetzt und unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 15 min gerührt. Die Lösung wird mit

Dichlormethan (220 ml) verdünnt und weitere 15 min gerührt. Der Ketoaldehyd **157** (375 mg) für **172** bzw. **154** (255 mg) für **173** (1 eq, 1mmol) wird in Dichlormethan (20 ml) gelöst und innerhalb 15 min zur Lösung tropfenweise gegeben. Die rotbraune Lösung wird weitere 3.5 h unter Lichtschutz bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung im Eisbad gekühlt und mit Triethylamin (15 ml) innerhalb 20 min neutralisiert. Es wird DDQ (250 mg, 1.1 mmol) addiert, das Eisbad entfernt und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird solange mit Wasser extrahiert, bis die Wasserphase farblos ist. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, erst mit einer Filtriersäule: Aluminiumoxid, Chloroform: Methanol 30:1, dann Aluminiumoxid, Dichlormethan

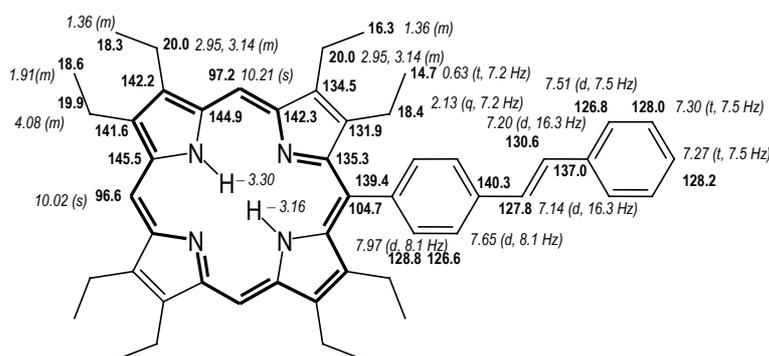
2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-stilbenylporphyrin (172):

Ausbeute: 21 mg (0.03 mmol, 3 %)

R_f = 0.62 (CH₂Cl₂)

¹H-NMR-Daten (CDCl₃+TFA, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃+TFA, 125 MHz):

(Anhand HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet)



MS: Molekül+Matrix [865]⁺

IR (KBr): 3273 (NH), 2962, 2929, 2868 (CH), 1590 (C=C) cm⁻¹, 1417 (CH), 950 (*trans*- C=C), 837 (1,4 disubst. Benzen), 745, 688 cm⁻¹ (monosubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ): 243 (4.18), 342 (4.26), 404 (4.36), 444 (4.60), 464 (4.55), 573 (3.81), 620 (3.56)

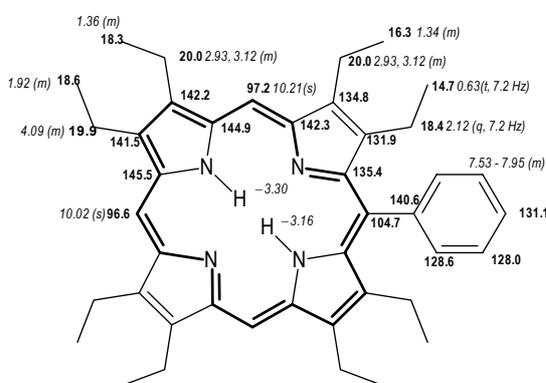
2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-phenylporphyrin (173):

Ausbeute: 11 mg (0.02 mmol, 2 %)

R_f = 0.68 (CH₂Cl₂).

¹H- (CDCl₃+TFA, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃+TFA, 125 MHz)

(Anhand HH-COSY-, HMQC- und HMBC-Spektren zugeordnet)



MS: Molekül+Matrix [764]⁺

IR (KBr): 3256 (NH), 2962, 2929, 2868 (CH), 1602 (C=C), 1411 (CH), 734, 696 cm⁻¹ (monosubst. Benzen)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ): 245 (4.01), 323 (4.08), 409 (4.75), 413 (4.77), 418 (4.74), 511 (3.87), 578 (3.51), 630 (3.36)

4 Zusammenfassung und Ausblicke

Ein Ziel dieser Arbeit war die Darstellung mono-*meso*-substituierter Porphyrine. In diesem Rahmen wurde eine neue Molekülfamilie (5-Acyl-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-aldehyde) und diverse neue Stilbene synthetisiert.

Mono-*meso*-substituierte Porphyrine wie 2,3,8,12,13,17-Hexaethyl-7,18-dimethyl-5-stilbenylporphyrin (**168**), 5-Phenyl-2,3,8,12,13,17-Hexaethyl-7,18-dimethylporphyrin (**169**), 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-stilbenylporphyrin (**172**) und 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-phenylporphyrin (**173**) (vgl. nachstehende Übersicht), wurden durch eine Abwandlung der [3+1]-Cyclokondensation hergestellt.

Tripyrrane wie 2,5-Bis[(5-carboxycarbonyl-3-ethyl-4-methylpyrrol-2-yl)methyl]-3,4-diethylpyrrol (**130**) und 2,5-Bis[(5-*t*-butoxycarbonyl-3,4-diethylpyrrol-2-yl)methyl]-3,4-diethylpyrrol (**170**) wurden erstmals nicht mit einem Dialdehyd, sondern mit den Acylaldehyden 5-Benzoyl-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (**159**) sowie *trans*-3,4-Diethyl-5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd (**157**) umgesetzt.

Die geschützten 5-Acyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyde wie *trans*-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**144**), *trans*-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-stilbenoylethylester)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**145**), *trans*-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-phenylazobenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**146**), *trans*-2-Cyano-3-[3,4-diethyl-5-(4-nitrobenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**148**), 2-Cyano-3-[5-(4-styrylbenzoyl)-1*H*-pyrrol-2-yl]-acrylsäureethylester (**163**), 3-[5-Benzoyl-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol-2-yl]-2-cyanoacrylsäureethylester (**150**) sind wiederum durch eine Modifizierung der Friedel-Crafts-Acylierung nach Person^[114] oder Ottoni^[115] darstellbar.

Die Acylierung der geschützten 5-Acyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyde über eine Vilsmeier-Reaktion nach Wallace^[26] gelang nicht.

Zur Acylierung nach Person^[114] oder Ottoni^[115] wurde das 2-(2-Cyano-2-ethoxycarbonylphenyl)-3,4-diethyl-1*H*-pyrrol mit verschiedenen Carbonsäurechloriden und

der Lewis-Säure Zink(II)chlorid oder Zinn(IV)chlorid umgesetzt. Für die Acylierungen sind auch 4'-substituierte Stilbenoylchloride verwendet worden, welche durch eine überarbeitete allgemeine Reaktionsvorschrift analog der Heck-Reaktion^[75] aus der 4-Vinylbenzoesäure und diversen Bromiden und anschließender Chlorierung durch Oxalylchlorid synthetisiert wurden.

trans-4'-Butylstilben-4-carbonsäure (**102**), *trans*-4'-Thioethoxystilben-4-carbonsäure (**103**), *trans*-4'-*N,N*-Diethylaminostilben-4-carbonsäure (**104**), *trans*-4'-(1,3-Dioxolan-2-yl)-stilben-4-carbonsäure (**64**), *trans*-4'-Caboxystilben-4-sulfonsäuremethylester (**106**), *trans*-4'-Thioethoxystilben-4-carbonsäurechlorid (**78**), *trans*-4'-Butylstilben-4-carbonsäurechlorid (**107**), *trans*-4'-Formylstilben-4-carbonsäure (**66**), *trans*-4-Formylstilben-4-carbonsäuremethylester (**68**) und 2,7-Bis-(*trans*-4-carboxystyryl)fluoren (**109**) wurden als neue Stilbene synthetisiert. Für die bekannten Stilbene wie *trans*-4'-Hydroxystilben-4-carbonsäure (**105**), *trans*-4'-Methoxycarbonylstilben-4-carbonsäure (**77**) und *trans*-4'-*N,N*-Dimethylaminostilben-4-carbonsäure (**85**) wurden durch gänderte Reaktionsbedingungen der Heck-Reaktion die Ausbeuten verbessert:.

Der *trans*-4'-(*N,N*-Dimethylamino)-stilben-4-carbaldehyd (**69**) wurde analog zu den Reaktionsbedingungen von Manecke G. und Luettker S.^[96] dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit, *meso*-monosubstituierte Porphyrine darzustellen, wäre die [3+1]-Cyclokondensation eines Tripyrrans mit einem 2,5-Diol nach Taniguchi et al.^[130] oder die [2+2]-Cyclokondensation eines Dipyrromethans mit einem Diol nach Lindsey^[60].

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Darstellung substituierter „picket fence“-Porphyrine, wie das *meso*-Tetrakis-[*o*-(cinnamoyl)aminophenyl]porphyrin (**42**), das *meso*-Tetrakis-[*o*-(4-*trans*-stilbenoyl)aminophenyl]porphyrin (**43**) und das *meso*-Tetrakis-[*o*-(4-*trans*-ethoxycarbonylstilbenoyl)aminophenyl]porphyrin (**44**), sowie die acylierten Bis-(aminophenyl)porphyrine, 5,15-Bis-(*o*-Cinnamoylaminophenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**79**), 5,15-Bis-(*trans*-*o*-stilbenoylaminophenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**80**), 5,15-Bis-[*o*-(Phenylazobenzoyl)aminophenyl]-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**81**), 5,15-Bis-[*o*-(*p*-methoxycarbonyl)stilbenoylaminophenyl]-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**82**) und 5,15-Bis-[*o*-(*p*-ethoxycarbonyl)-

stilbenoylaminophenyl]-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**83**) (s. Übersicht) gelang durch Acylierung des Tetra- α -tetrakis(*o*-aminophenyl)porphyrins (**37**) und 5,15-Bis-(*o*-aminophenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**75**) mit den entsprechenden Carbonsäurechloriden in absolutem Dichlormethan und Triethylamin, wobei die anschließende Reinigung von nicht umgesetztem Carbonsäurechlorid zu hohen Ausbeuteverlusten führte.

Der Weg über einen Aktivester, um auch andere Carbonsäuren, wie Vitamin-A-Säure oder Norbornadiencarbonsäure über eine Amidbindung an das Porphyrin zu binden, brachte nicht die gewünschten Ergebnisse.

Bei der Darstellung der 5,15-diarylsubstituierten Porphyrine, wie das 5,15-Bis-(*trans*-Stilbenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**71**), das 5,15-Bis-(*p*-Methoxycarbonylstilbenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**72**) und das 5,15-Bis-[*trans-p*-(*N,N*-dimethylamino)stilbenyl]-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**73**) (s. Übersicht), konnten die Ausbeuten erhöht werden, indem man das Dipyrrylmethan nicht roh einsetzte, sondern vorher durch eine Kugelrohrdestillation aufreinigte.

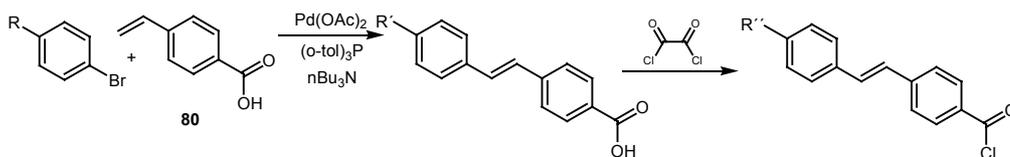
Die Löslichkeit der neu dargestellten Porphyrine nimmt wie erwartet bei 4'-Substitution der Stilbeneinheit zu. Bei einigen Porphyrinen reicht die Löslichkeit nicht aus, um NMR-Spektren in reinem CDCl₃ aufzunehmen. In diesen Fällen wird die Löslichkeit des Porphyrins durch deuterierte Trifluoressigsäure (TFA) erhöht, was jedoch die Signallage der Protonen und C-Atome verändert (s. Anhang Abb. 37). Die ersten Bestrahlungsergebnisse mit einer Quecksilberdampfampe haben gezeigt, dass die Pyrrol-Vorstufen **144**, **145** und **157** *cis-trans*-isomerisieren können, aber die Rückreaktion verläuft zu langsam.

Die Bestrahlung der Stilbenylporphyrine führt zur vollständigen Atropisomerisierung. Die Rückisomerisierung erfolgt nicht spontan, sondern nach Chromatographie durch eine Sephadex-Säule.

Im Überblick sind die wichtigsten Synthesen zusammengefasst.

Übersichten der wichtigsten Reaktionen

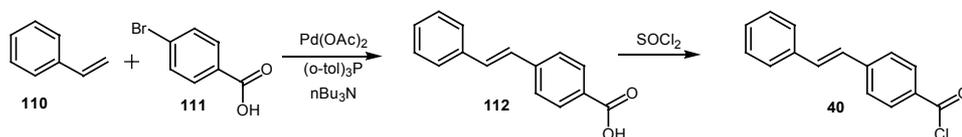
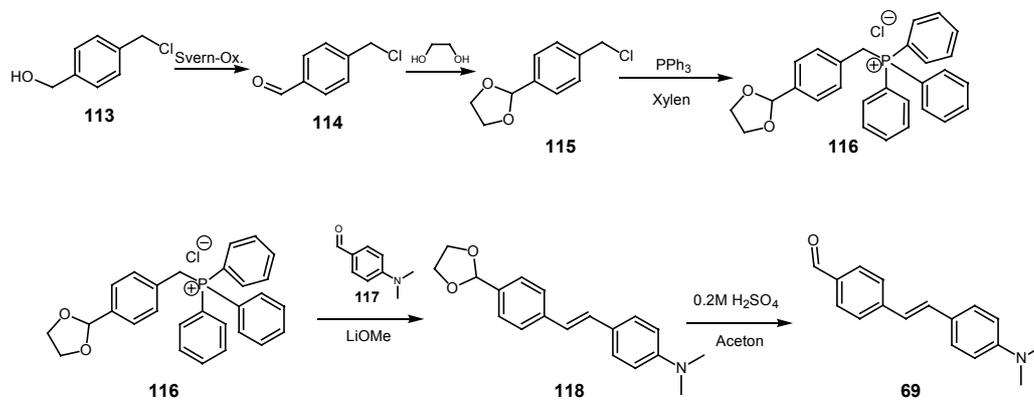
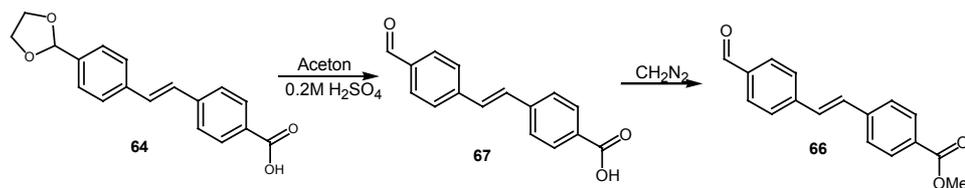
Stilbene

Stilbene durch Heck-Reaktion:

R = -CO₂Me (**92**), -CO₂Et (**93**), -nBu (**94**), -SEt (**95**), -NMe₂ (**96**), -NEt₂ (**97**), -OH (**98**), -SO₂Me (**99**), -C₂H₄O₂ (**63**)

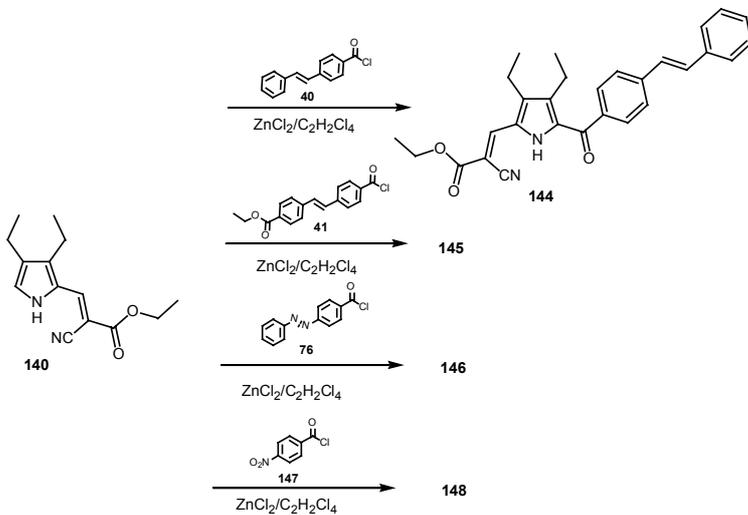
R' = -CO₂Me (**100**), -CO₂Et (**101**), -nBu (**102**), -SEt (**103**), -NMe₂ (**85**), -NEt₂ (**104**), -OH (**105**), -SO₂Me (**105**), -C₂H₄O₂ (**64**)

R'' = -CO₂Me (**77**), -CO₂Et (**41**), -nBu (**106**), -SEt (**107**)

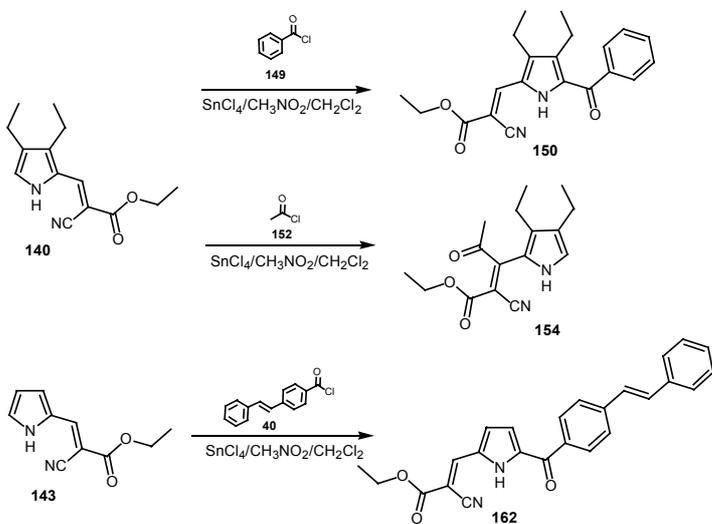
**Stilbene durch Wittig-Reaktion:****Formylstilbencarbonsäuremethylester 66:**

Friedel Crafts-Acylierungen

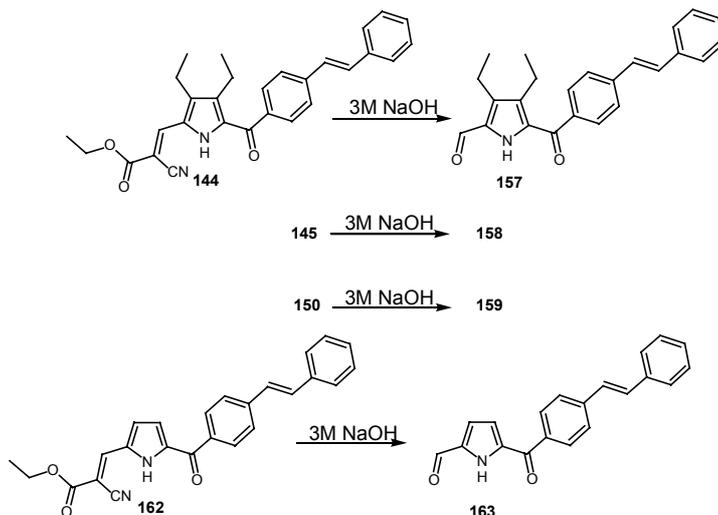
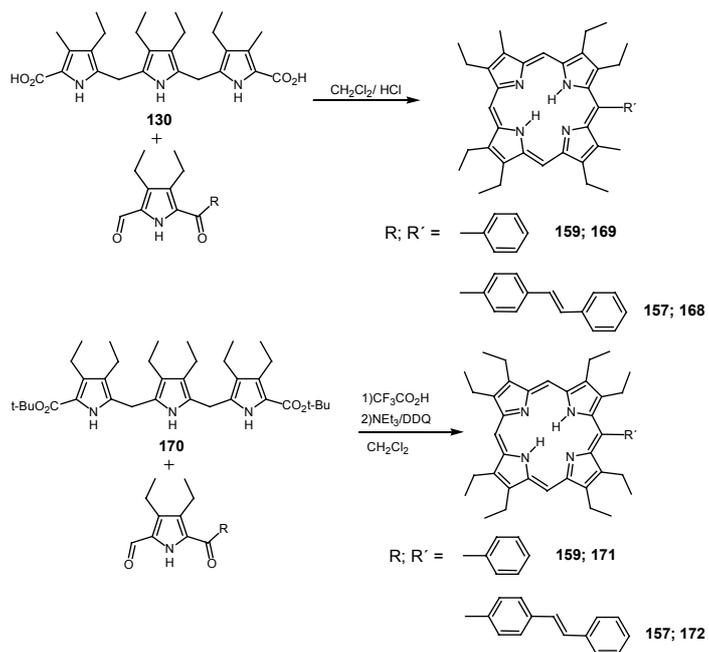
Acylierung mit Zink(II)chlorid



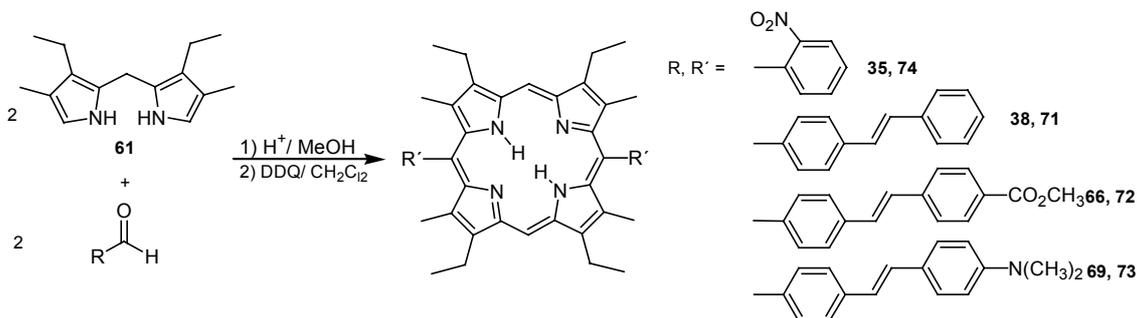
Acylierung mit Zinn(IV)chlorid



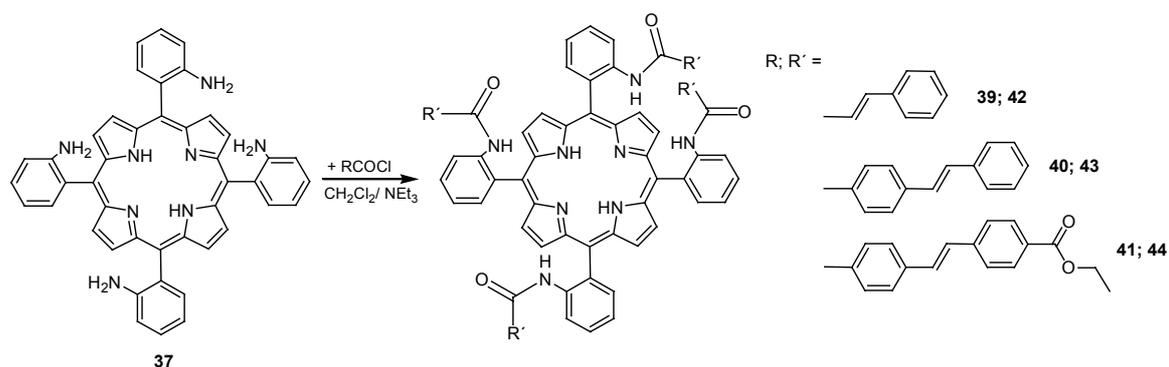
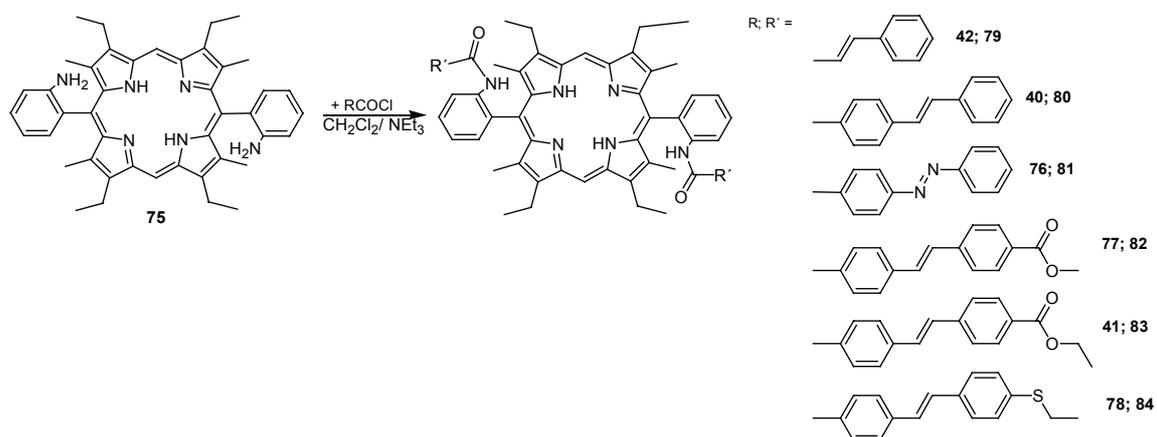
Entschützung der Aldehydfunktion durch 3M NaOH

Cyclisierung zu mono- *meso*-substituierten Porphyrinen

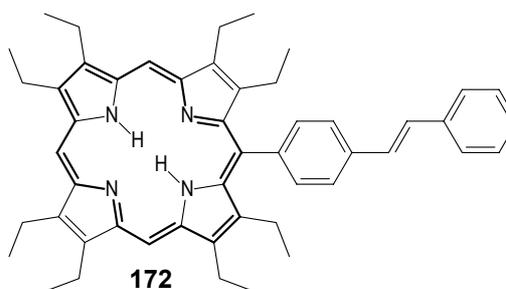
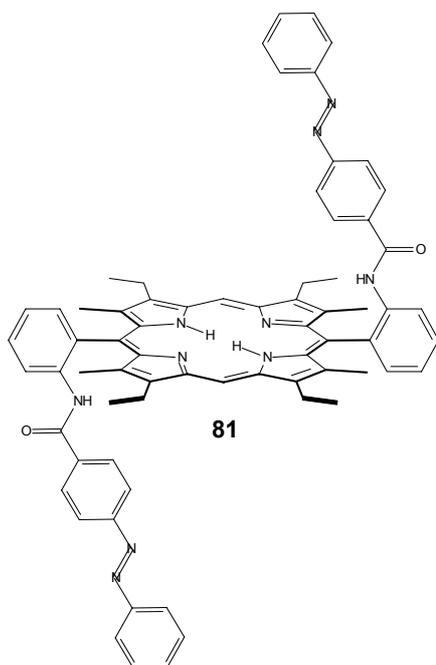
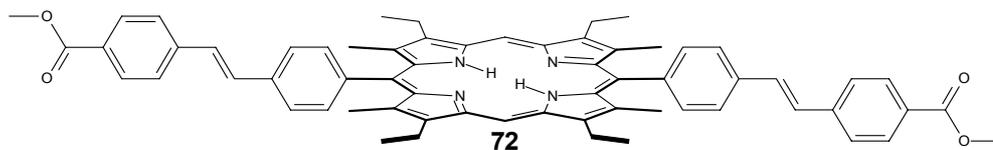
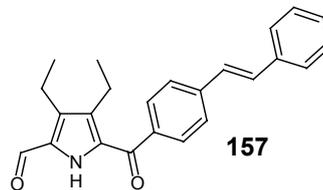
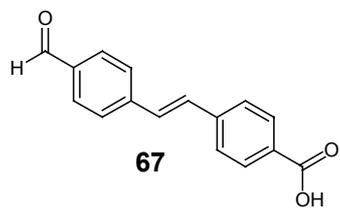
Cyclisierung zu 5,15-disubstituierten Porphyrinen



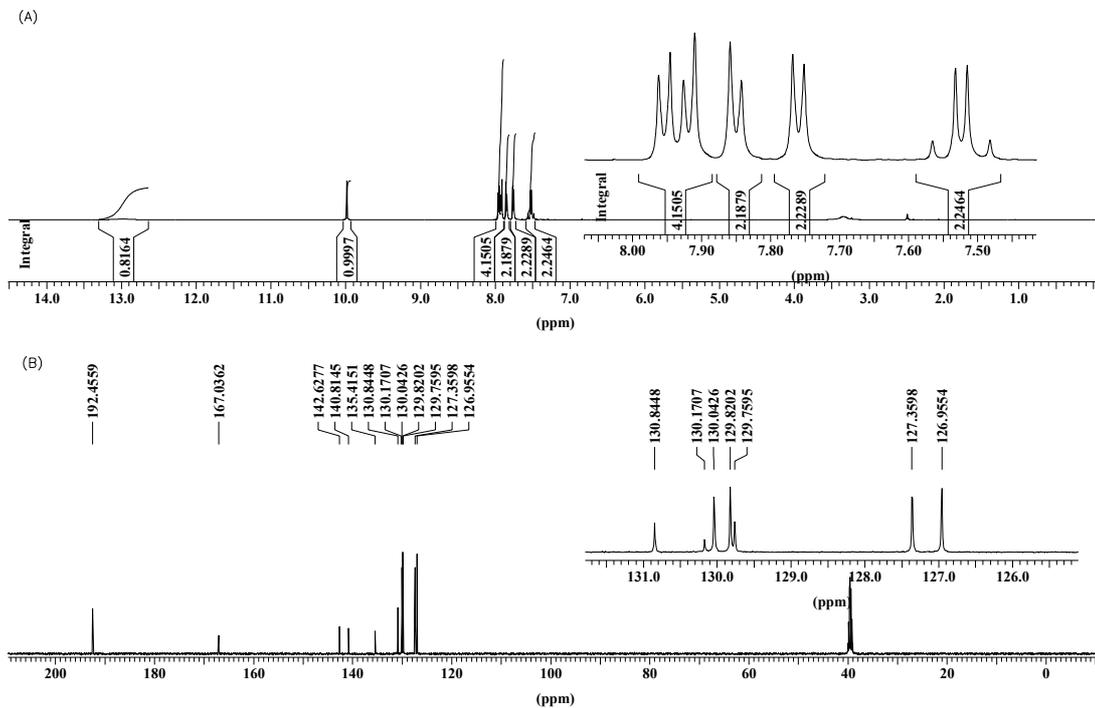
Porphyrine (78, 80, 81, 82, 83, 84, 42, 43 und 44) durch Amidierung



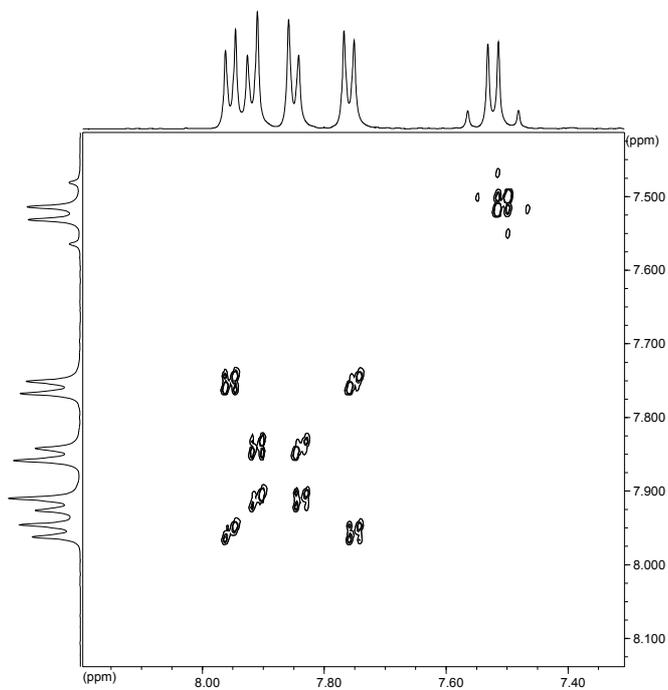
Im Anhang wird von einem Vertreter (**Formel**) jeder Molekülfamilie exemplarisch jeweils ein ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum sowie ein HH-COSY-, HC-HMQC- und HC-HMBC-Konturdiagramm abgebildet.



Anhang

RB Franke F087 (Stilben Ald/Saure) in DMSO 500MHz ^1H -NMR, 31.01.03 (A)RB Franke F087 (Stilben Ald/Saure) in DMSO 125MHz ^{13}C -BB-NMR, 31.01.03 (B)Abb. 18: ^1H -(CDCl_3 , 500 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 125 MHz) von **67**

RB Franke F082 in DMSO, 500MHz HH-COSY QNP, 13.03.03

Abb. 19: HH-COSY (CDCl_3 , 500/500 MHz) von **67**

RB Franke F087 (Stilben Ald/Saeure) in DMSO 500/125MHz HC-HMQC 4k, 31.01.03

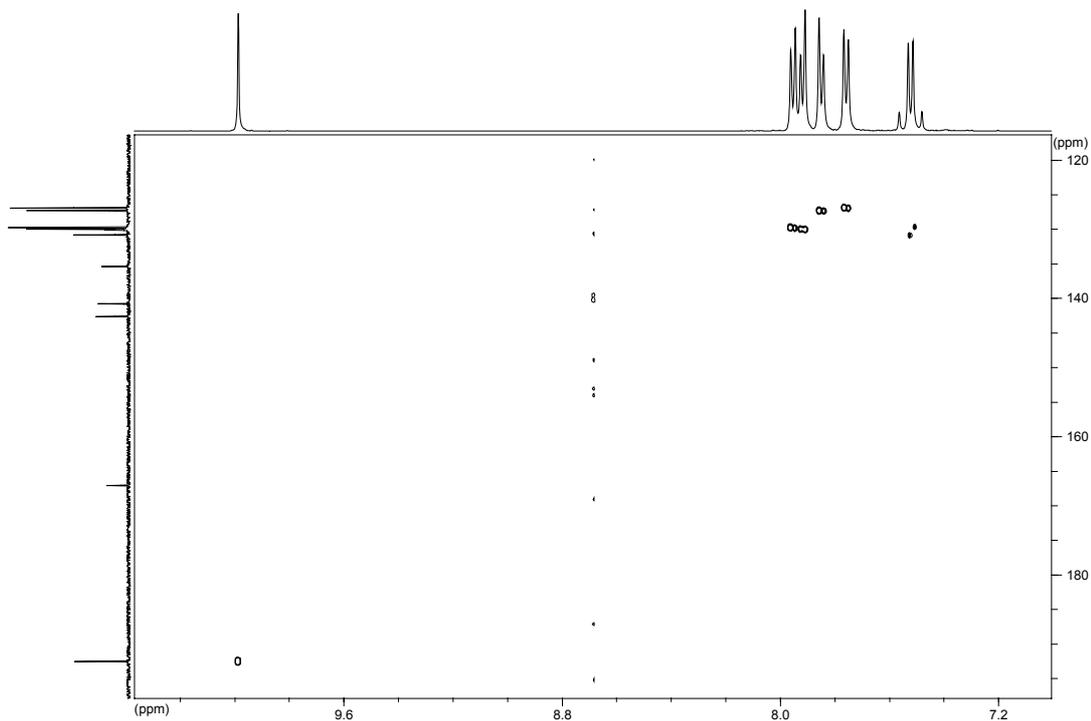


Abb. 20: HMBC (CDCl₃, 125/500 MHz) von **67**

DF RB Franke F082 in DMSO, 500/125MHz HC-HMBC-gs, 20.06.03

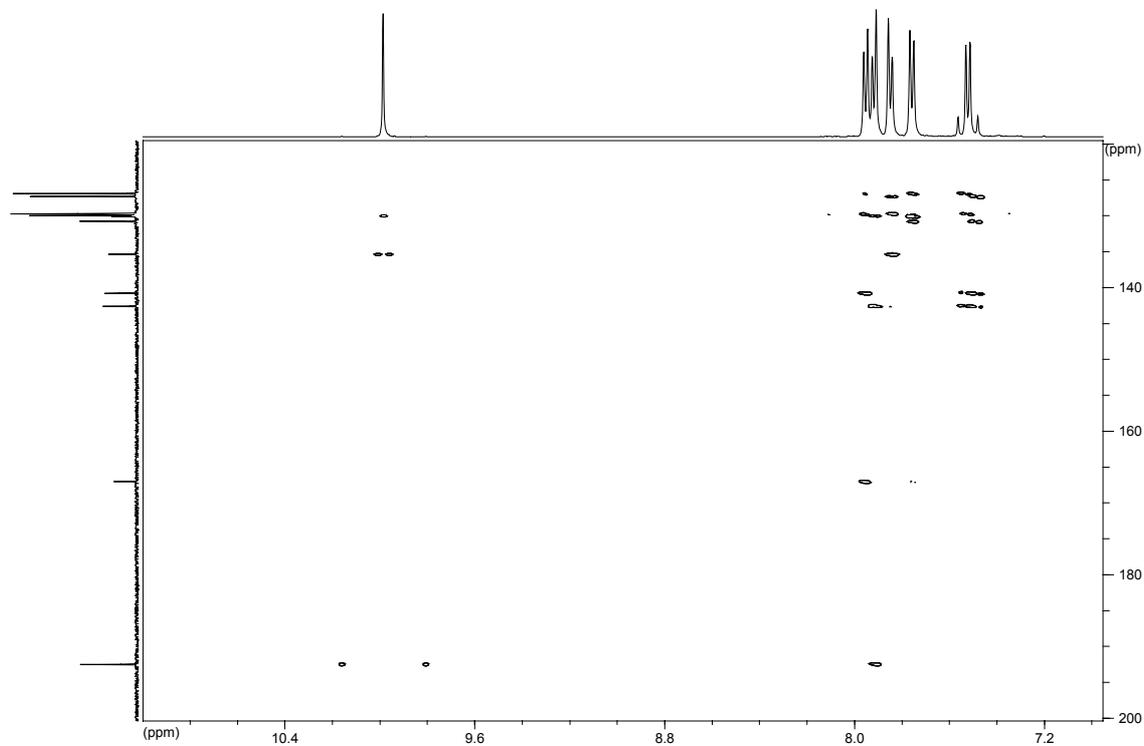


Abb. 21: HMBC (CDCl₃, 125/500 MHz) von **67**

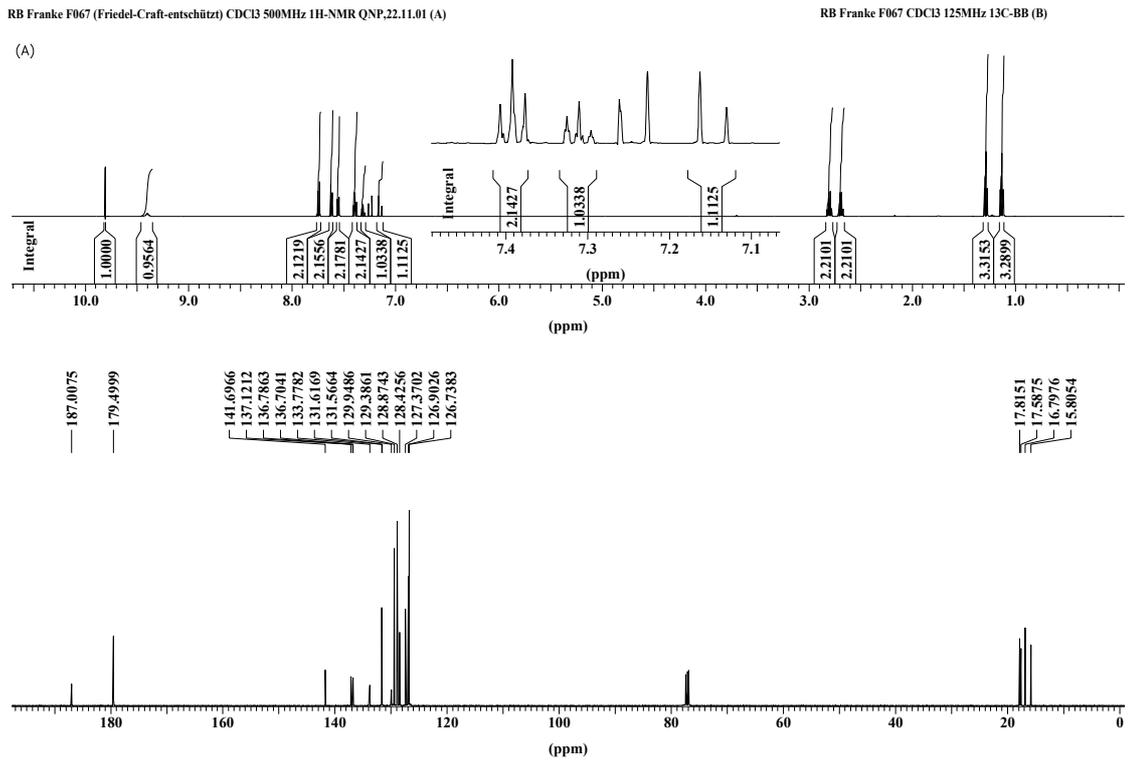


Abb. 22: ¹H-(CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 125 MHz) von **157**

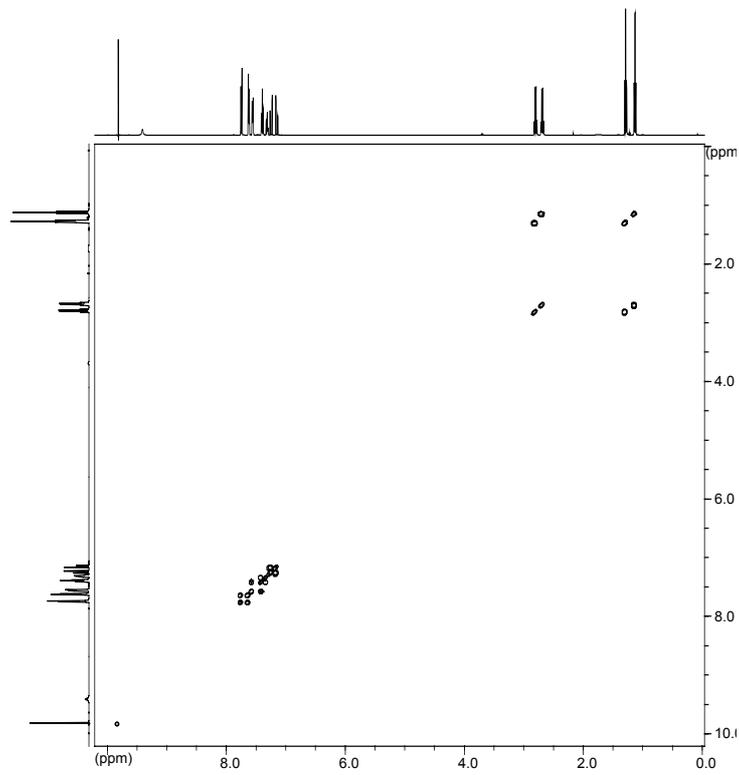
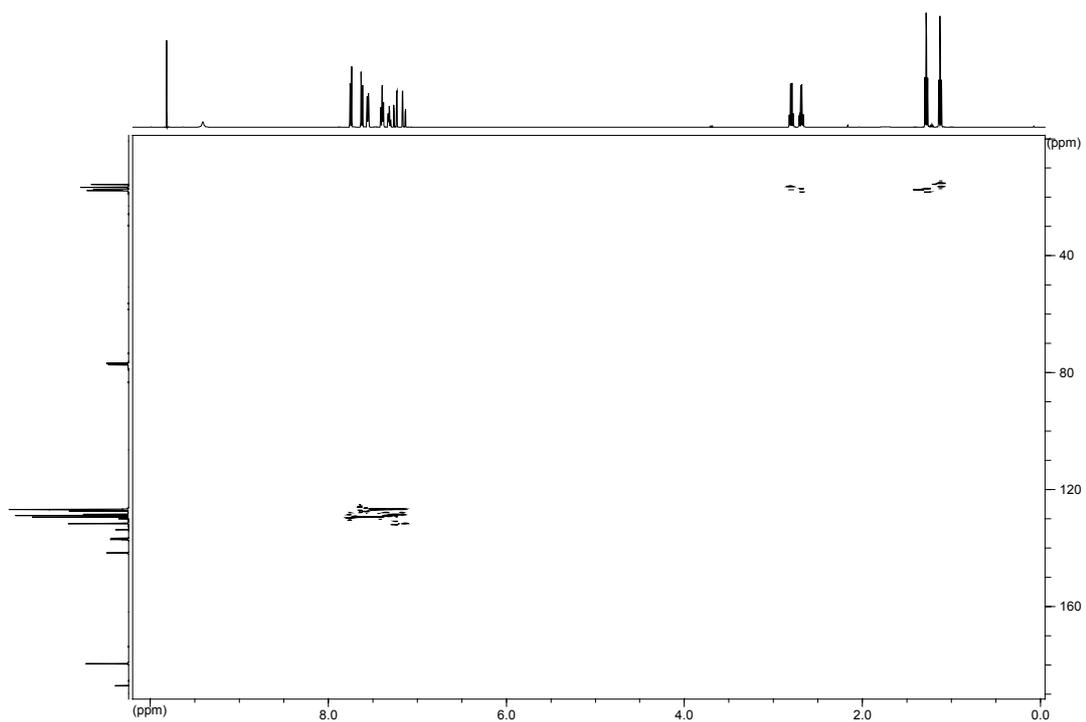
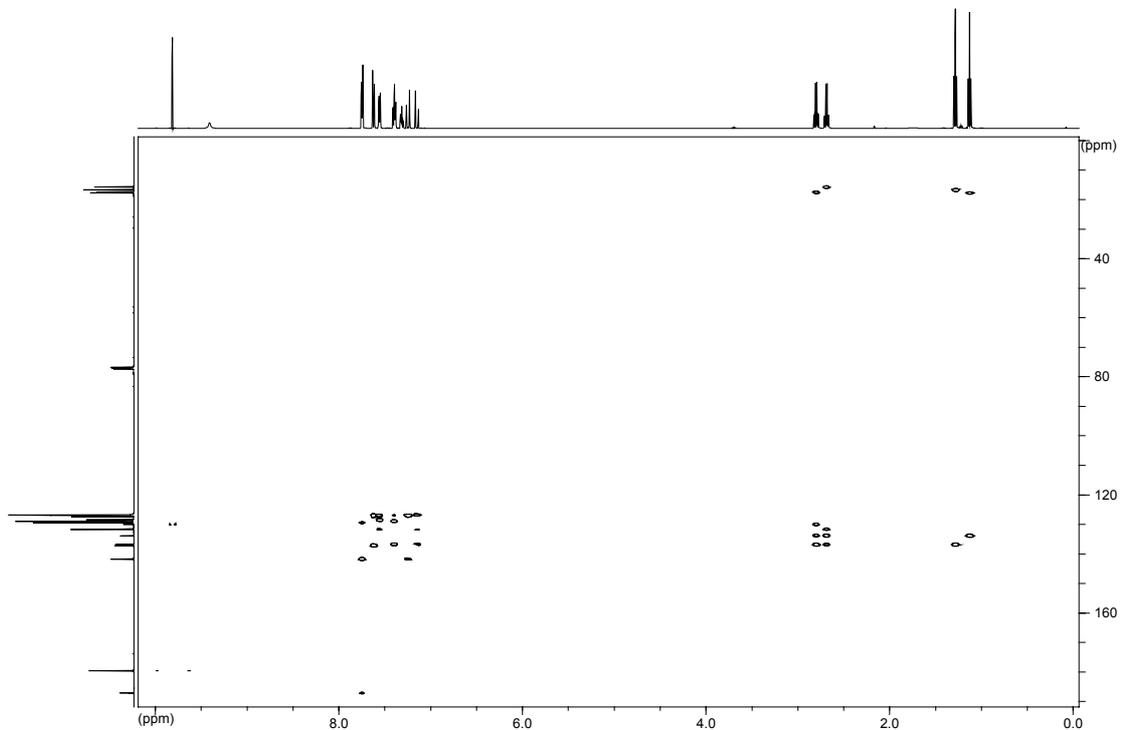


Abb. 23: HH-COSY (CDCl₃, 500/500 MHz) von **157**

RB Franke F067 Friedel-Craft-entschützt in CDCl₃ □ 500/125MHz HC-gsHSQC 30.11.01Abb. 24: HMQC (CDCl₃, 500/500 MHz) von **157**RB Franke F067 Friedel-Craft-entschützt in CDCl₃, 500/125MHz gs-HMBC, 30.11.01Abb. 25: HMBC (CDCl₃, 500/500 MHz) von **157**

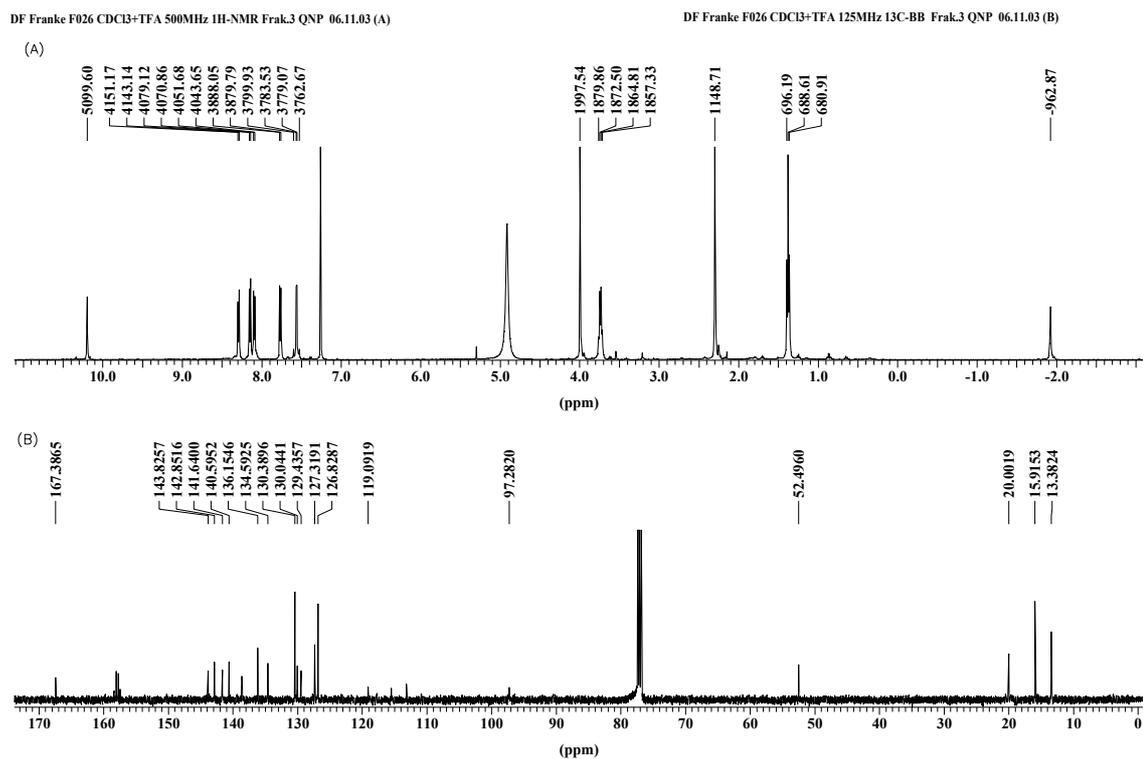


Abb. 26: ¹H-NMR-Spektrum 500 MHz und ¹³C-NMR-Spektrum 125 MHz in CDCl₃ + TFA von **72**

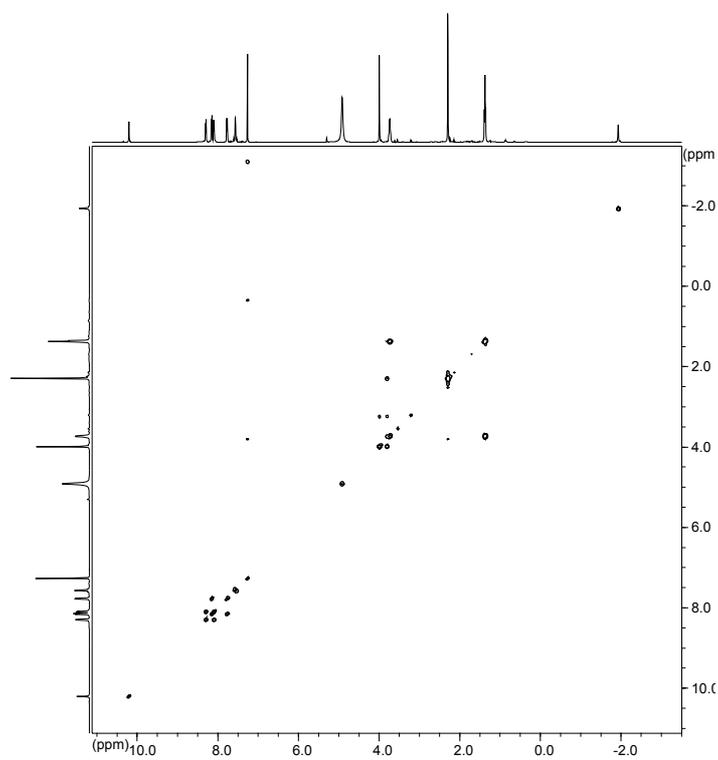
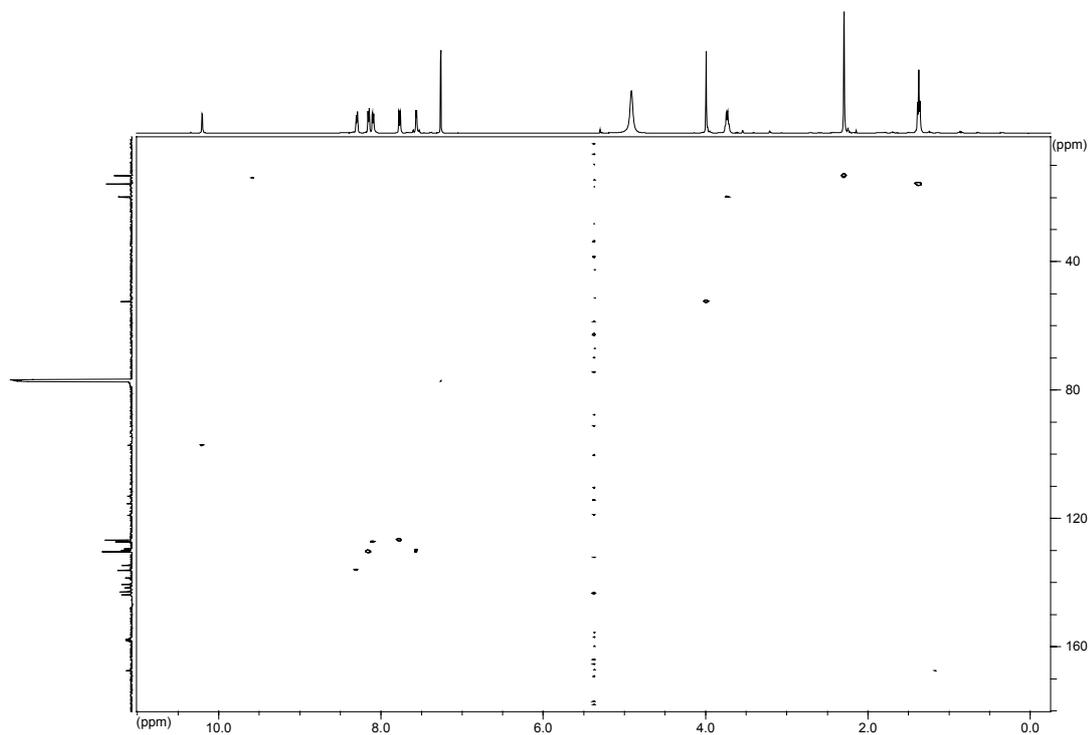
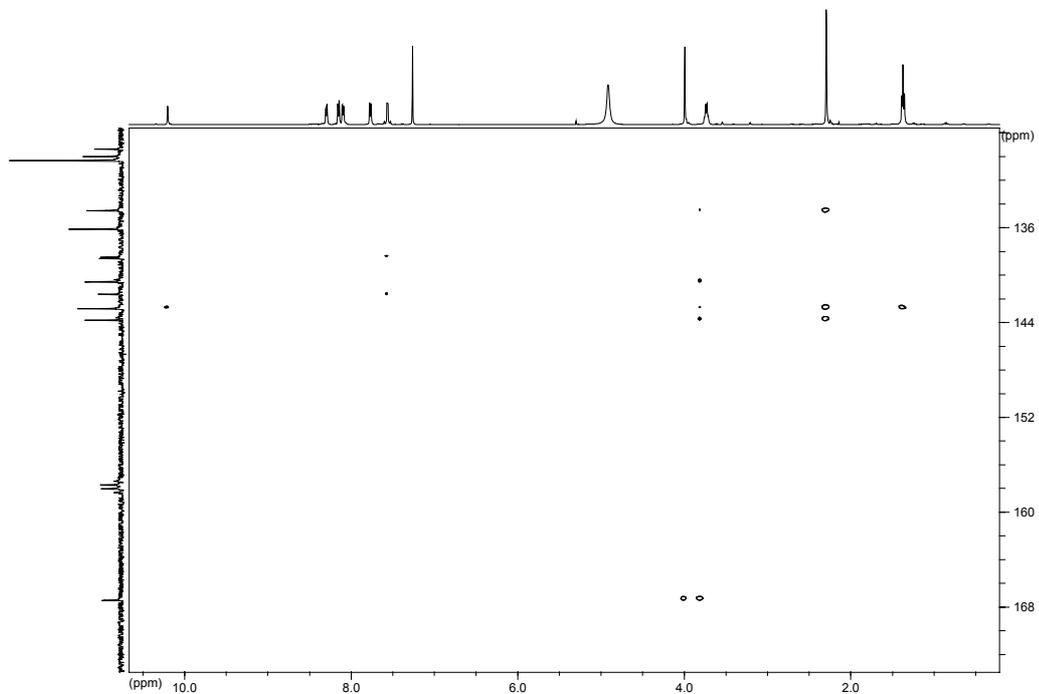


Abb. 27: 500/500 MHz HH-COSY in CDCl₃ + TFA von **72**

DF Franke F026 CDCl₃+TFA 500/125MHz HC-HMQC-gs Frak.3 QNP 07.11.03Abb. 28: 125/500 MHz HMQC in CDCl₃ + TFA von **72**DF Franke F026 CDCl₃+TFA 500/125MHz HC-HMBC-gs Frak.3 QNP 07.11.03Abb. 29: 125/500 MHz HMBC in CDCl₃ + TFA von **72**

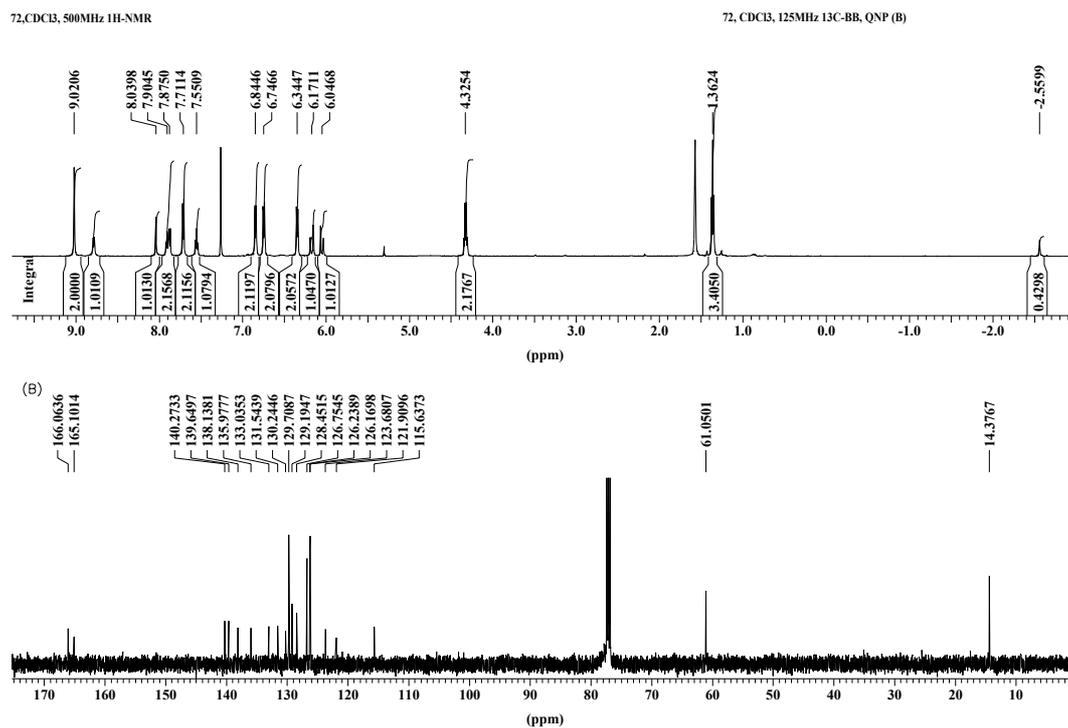


Abb. 30: ¹H-NMR-Spektrum 500MHz und ¹³C-NMR-Spektrum 125 MHz in CDCl₃ von **44**

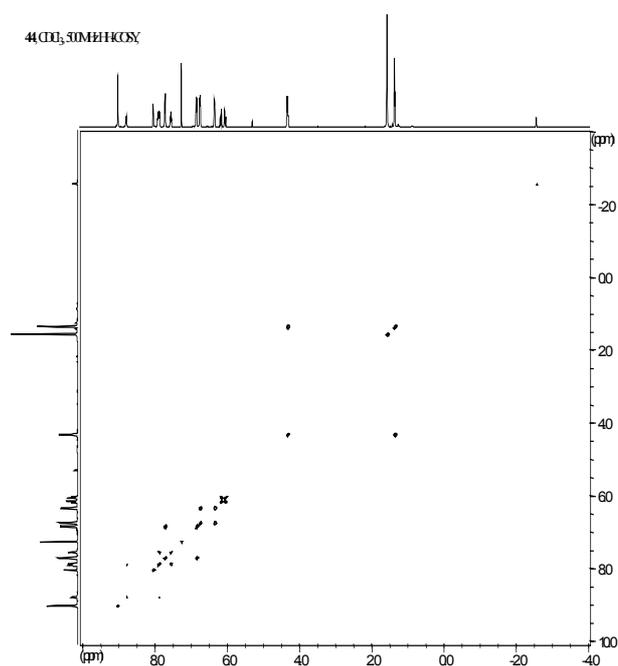
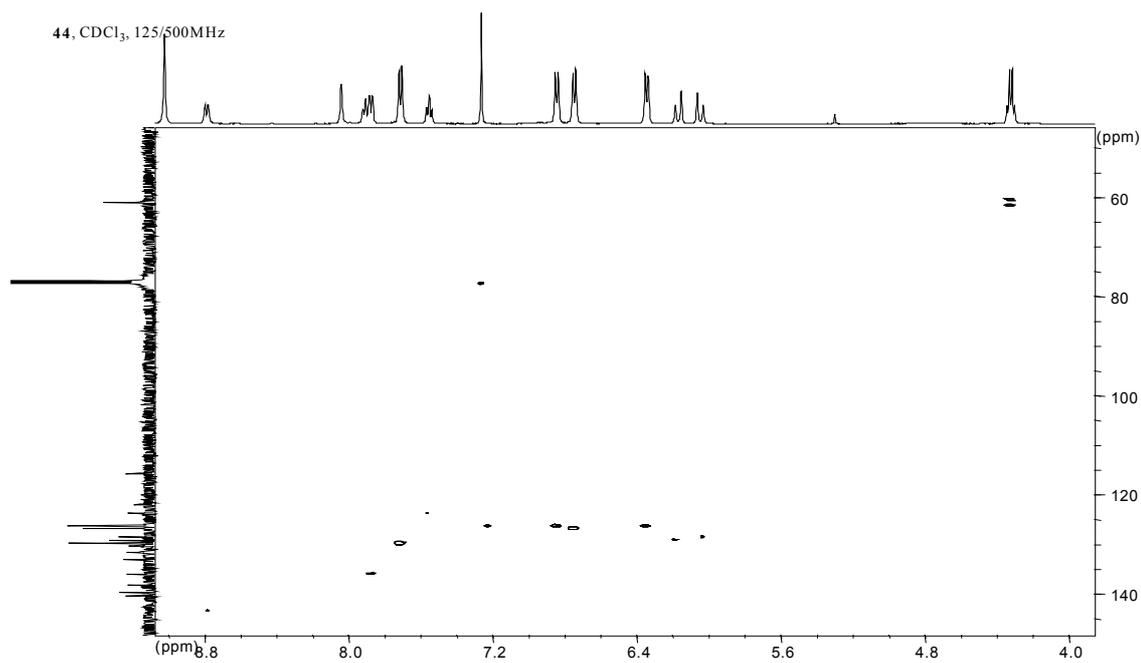
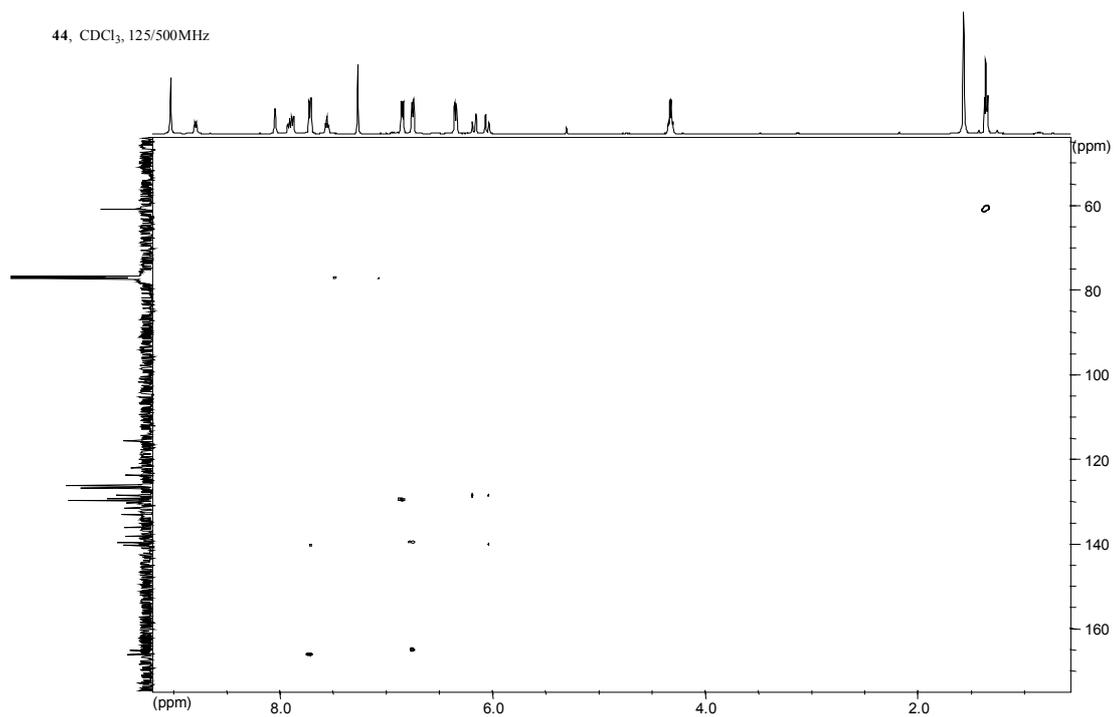


Abb. 31: HH-COSY 500/500MHz in CDCl₃ von **44**

Abb. 32: HMBC 500/125MHz in CDCl₃ von **44**Abb. 33: HMBC von **44** (500/125 MHz, CDCl₃)

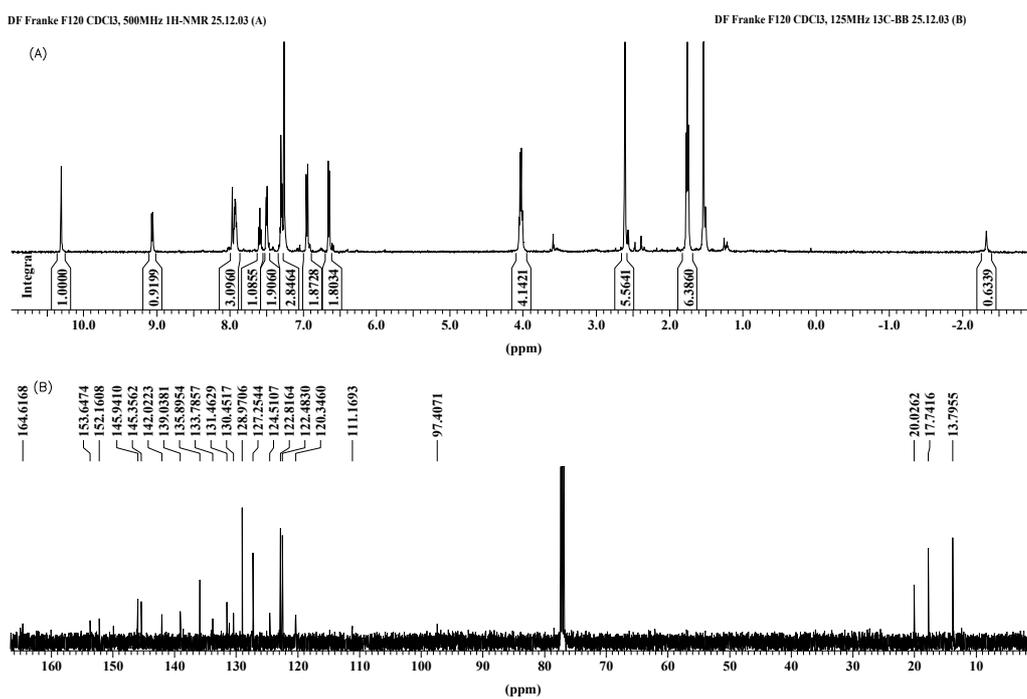


Abb. 34: ¹H-(CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 125 MHz) von **81**

DF Franke F126 CDCl₃ 500/500MHz HH-COSY 26.12.03:

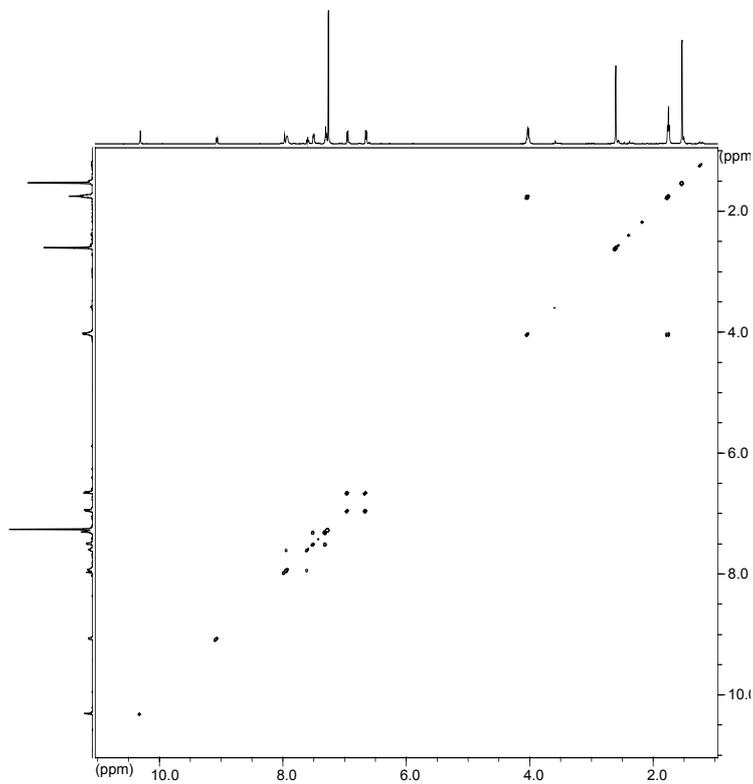
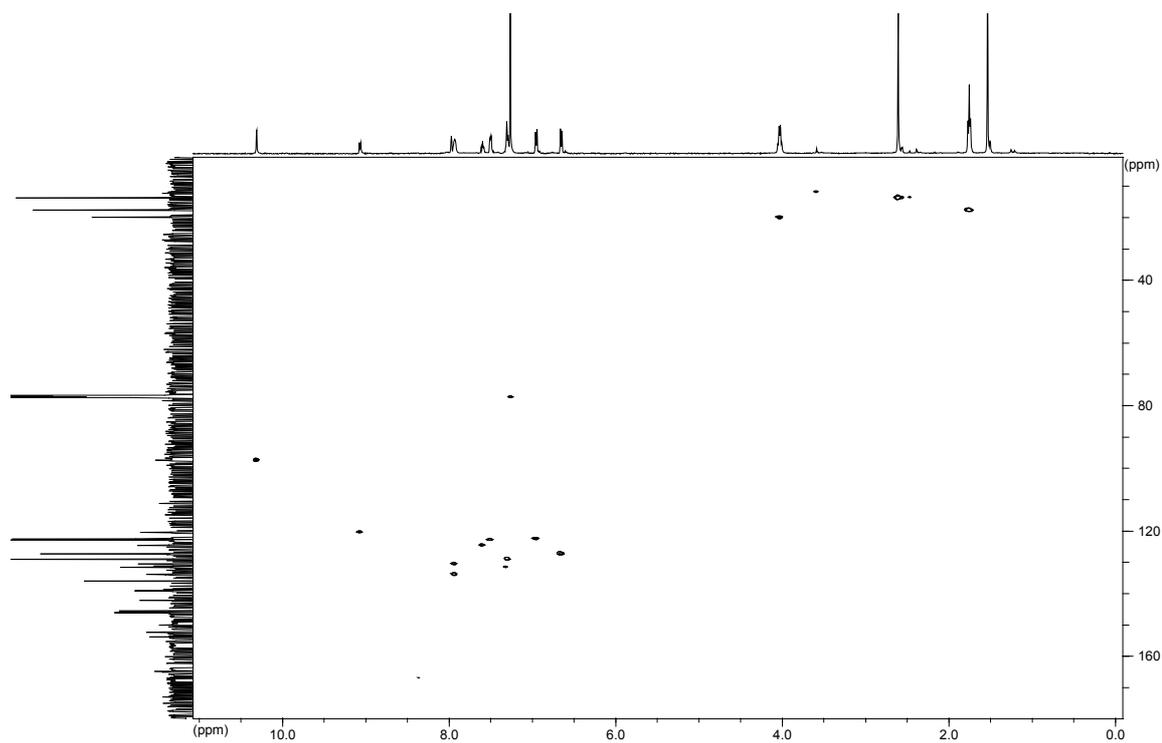
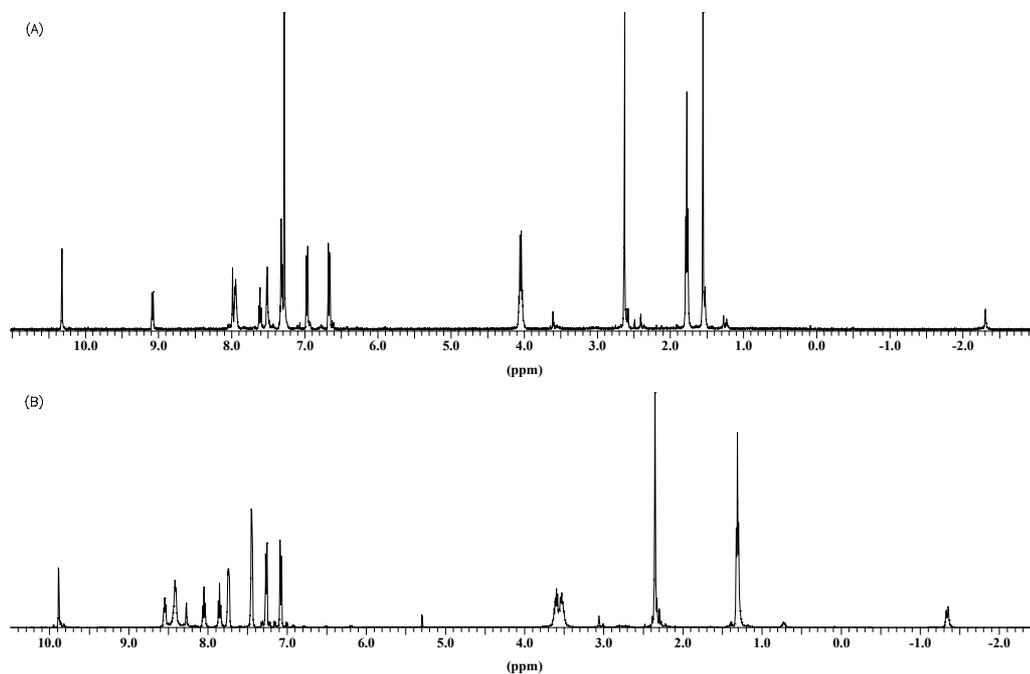


Abb. 35: HH-COSY (CDCl₃, 500/500 MHz) von **81**

DF Franke F126 CDCl₃ 125/500MHz HMQC 29.12.03Abb. 36: HMQC (CDCl₃, 125/500 MHz) von **81**DF Franke F120 CDCl₃ 500MHz 1H-NMR DRX500 QNP 25.12.04 (A)KG RB Franke F120 CDCl₃+TFA 500MHz 1H-NMR AMX500 TXI, 17.10.02 (B)Abb. 37: ¹H-NMR-Spektren von **81** in CDCl₃ oben (A) und in CDCl₃+TFA unten (B)

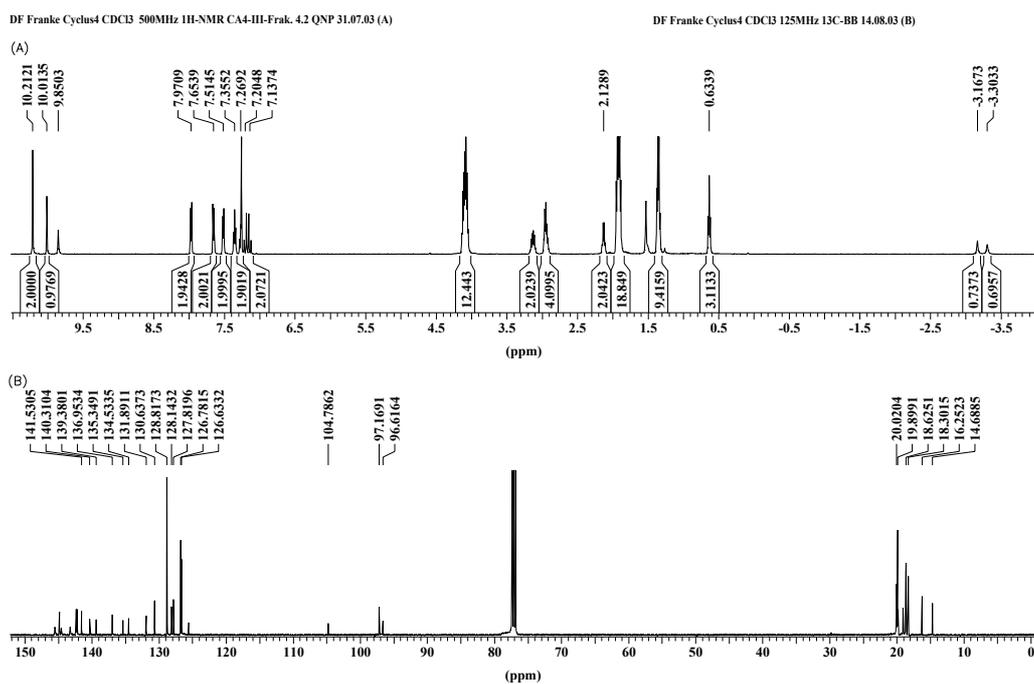


Abb. 38: ¹H-(CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 125 MHz) von **172**

DF Franke Cyclus4 CDCl₃ 500MHz HH-COSY Frak.2 Sp03 08.05.03

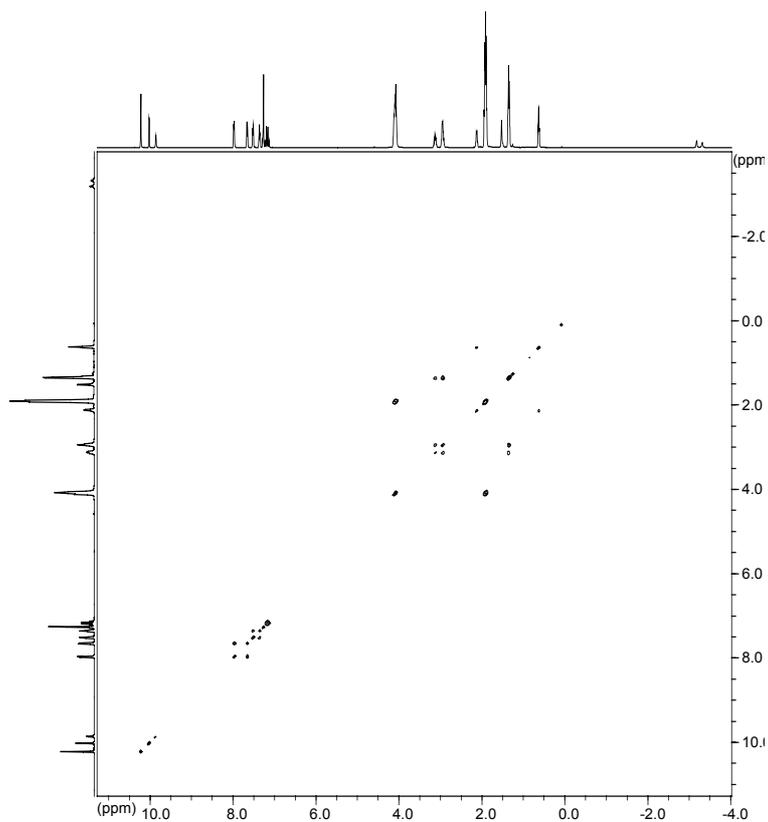


Abb. 39: HH-COSY (CDCl₃, 500/500 MHz) von **172**

DF RB Franke Cyclus4 CDCl3 500/125MHz HMQC-gs Frak.2 Spot3 15.05.03

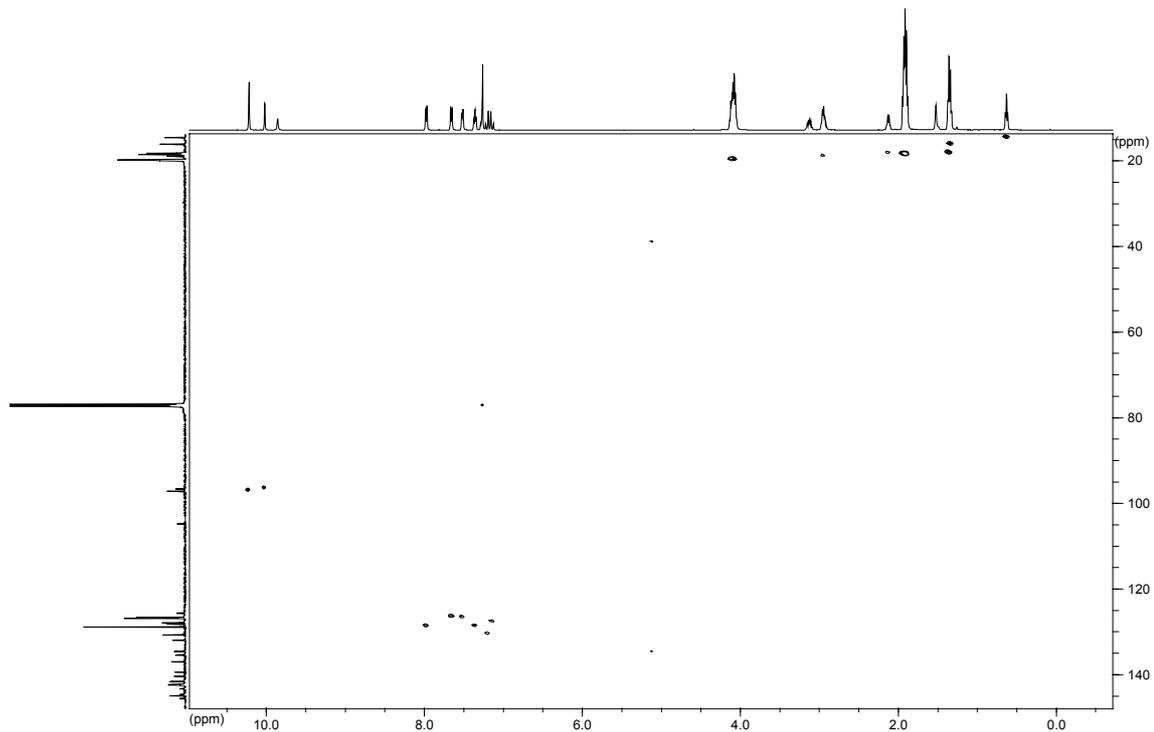


Abb. 40: HMQC (CDCl₃, 125/500 MHz) von 172

RB DF Cyclus4 CDCl3 500/125MHz HMBC-gs (Fernkoppl.) Frak.3, 12.09.03

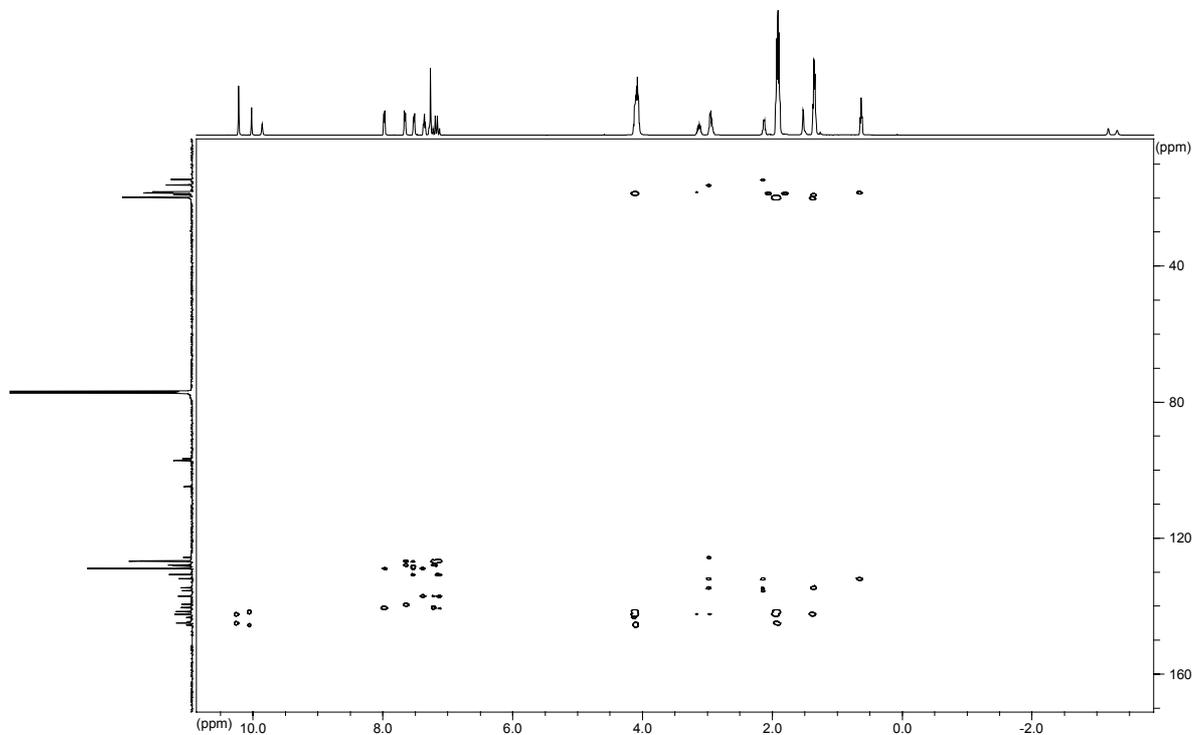


Abb. 41: HMBC (CDCl₃, 125/500 MHz) von 172

Literaturverzeichnis

1. www.unister.de/Unister/wissen/sf_lexikon/ausgabe_stichwort29175_369.html
2. Schindler J., Werner Z., „Fossile Energiereserven und mögliche Versorgungsempässe aus Europäischer Perspektive“, Vorstudie im Auftrag des deutschen Bundestages, Ottobrunn, (2000)
3. www.dd-jetzt.de/32712.html?*Session*id*key*=*Session*id*val*
4. Sorensen B., Science 189 (1975), 255
5. Wolf M., Science 184 (1974), 382
6. Duffir J. A., Beckman W.A., Science 191 (1976), 143
7. www.infokreis-kernenergie.de/d/kernkraftwer.cfm
8. www.sfv.de
9. www.sfv.de/lokal/mails/phj/sonnenkr.htm
10. Lange H., Diplom (1990), Universität Bonn
11. Hashimoto M., Suzuki M., Fukuyama M., Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1999) JP 11 251,061 (Cl. H05B33/14)
12. Ludley F., Dissertation (1993), Universität Bonn
13. Shin'ichi Nakatsuji et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans 2 (2000), 1969
14. Hammond G.S., Turro N.J., Fisher., J. Am. Chem. Soc. 83 (1061), 4674
15. Turro N. J., „Modern Molecular Photochemistry“, The Benjamin Cummings Pub. Co. Inc. (1978) 427
16. Maruyama K., Tamiaki H., Kawabata S., J. Chem. Soc. Perkin Trans 2 (1986), 543
17. Osuka A., Fujikane D., Shinmori H., Kobatake S., Irie M., J. Org. Chem. 66 (2001), 3913
18. Breitmaier E., „Alkaloide“, Thieme Verlag Stuttgart, 2. Aufl. (2002), 80
19. www.biomes.de/biomes-Site/stilbene_in_textilien.htm
20. Brockes A., „Fluorescent Whitening Agents“, Thime Verlag Stuttgart, 4 (1975), 19
21. Eisenbrand G., Seng D., Mußler B., Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Universität Kaiserslautern, (2000)
22. Lindsey J. S., Schreimann I. C., Hsu H. C., Kearney P. C., Marguerettaz A. M., J. Org. Chem. 52 (1987), 827
23. Collman J. P. et al., J. Am. Chem. Soc. 97 (1975), 1427
24. Young R., Chang C. K., J. Am. Chem. Soc. 107 (1985), 898
25. Breitmaier E., Jung G., „Organische Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 4. Aufl. (2001)

26. Wallace D. M., Leung S. H., Senge M. O., Smith K. M., *J. Org. Chem.* 58 (1993), 7245
27. www.botanik.biologie.uni-muenchen.de/botpys/staff/scheer/Ergaenz_Material/ab3_index.html
28. Atkins P.W., „Physical Chemistry“, Oxford University Press, 4. Aufl. (1990)
29. Wedler G., „Lehrbuch der physikalischen Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 3. Aufl. (1987)
30. Riedel E., „Anorganische Chemie“, Walter de Gruyter Berlin, New York, 2. Aufl. (1990)
31. De Schrijver F., Boens N., *Adv. Photochem.* 10 (1977) 359
32. Zimmerman H. E., Mc Kelvey R. D., *J. AM. Chem. Soc.* 93 (1971) 3628
33. Chapman O. L., De Puy C. H., „molecular Reaktionen and Photochemistry“, Prentice Hall Inc. Eaglewood Cliffs, New Jersey 34 (1972)125
34. Saltiel J., *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968), 6394
35. Saltiel J., Megarsky E. D., *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969), 1265
36. Saltiel J., Neuberger K. R., Wrighton M., *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969), 3658
37. Arenault G. P., Bullock E., Mac Donald S.F., *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960), 4384
38. Gunther M. J., Mander L. N., *J. Org. Chem.* 46 (1981), 4792
39. Young R., Chang C. K., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), 898
40. Osuka A., Nishimura Y. et. al., *Chem. Lett* (1989), 2133
41. Osuka A., Nagata T., Kobayashi F., Maruyama K., *J. Heterocycl. Chem.* 27 (1992) 1657
42. Hombrecher H. K., Horter G., Arp C., *Tetrahedron* 48 (1992), 9451
43. A.H. Jackson, G.W. Kenner, *J. Am Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1972), 1475
44. Frydman B., Frydman R. B., *Accounts Chem. Res.* 8 (1975), 201
45. Fischer H., Gleim W., *Justus Liebigs Ann. Chem.* 521 (1935), 157
46. Rothmund P., *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935), 2010
47. Geiger G. R. III, Lindsey J. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* (2001), 677
48. Rothmund P., *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936), 625
49. Rothmund P., *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939), 2912
50. R.B. Woodward et al., *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983), 6429
51. Massing B., Dissertation (1996), Universität Bonn
52. Sessler J. L., Johnson M. R., Lynch V., *J. Org. Chem.* 52 (1987), 4394
53. Johnson A. W., Kay I. T., *J. Chem. Soc.* (1965), 1620
54. Bullock E., Grigg R., Johnson A. W., Wasley J. W., *J. Chem. Soc.* (1963), 2326
55. Thiem H., Dissertation (1990), Universität Bonn
56. Sawazki P., Dissertation (2003), Universität Bonn
57. Geiger R., *Chem. Ber.* 103 (1970), 788
58. Mikeska T., Dissertation (2003), Universität Bonn
59. Ho G. J. et al., *J. Org. Chem.* 60 (1995), 3569

60. Lindsey J. S., Geiger III R.G., Littler B. J., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (2001), 712
61. Kleinspehn G.G., J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1546
62. Knorr L., H. Lange, Chem. Ber. 35 (1902), 2998
63. Cerches M. V., Bull Chim. Soc. France 47 (1930), 1279
64. A.W. Johnson, E. Markham, R. Price, Organ. Synth. Vol. 5 (1973), 785
65. Bullock E., Johnson A. W., Markham E., Shaw K. B., J. Chem. Soc. (1958), 1430
66. Hartman G. D., Weinstock L. M., Org. Synth. 59 (19xx), 183
67. Hombrecher H. K., Horter G., Arp. C., Tetrahedron 48 (1992), 9451
68. Osuka A. et al. Chem. Lett. (1989), 2133
69. Osuka A., Nagata T., Kobayashi F., Maruyama K., J. Heterocycl. Chem. 27 (1990), 1657
70. Baldwin J. E., Crossley M. J., Klose T., O'Rear E. A. (III), Peters M. K., Tetrahedron 38 (1982), 27
71. Rusch R., Dissertation (1990), Universität Bonn
72. Eisner U., Lichtarowicz, Linstead R. P., J. Chem. Soc. (1957), 733
73. Johnson A. W., Markham E., Price R., Org. Synth. Vol 5 (1973), 785
74. Rusch R. Gast A., Breitmaier E., Liebigs Ann. Chem. (1990), 1157
75. Heck R. F. et al., J. Org. Chem. Vol. 42, Nr. 24 (1977), 3903
76. Heck R. F., Dieck H. A., J. Am. Chem. Soc. 96 (1974), 1133
77. Organikum, J. A. Barth, Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, 19. Aufl. (1993)
78. Mc Omie J. F. W., „Protective Groups in Organic Chemistry“, Plenum Press (1973)
79. Aslanian R. et al., Bioorg. Med. Chem. Lett. 12 (2002) 937
80. Leonard J., Lygo B., Procter G., „Praxis der organischen Chemie“, VCH Weinheim (1996)
81. Black T. H., Aldrichimica Acta 16 (1983), 3
82. Ricard D. et al., Chem. Eur. J. 7 (2001), 3291
83. Carpino L. A., J. Am. Chem. Soc. 115 (1993), 4397
84. Grigg R., Johnson R., Math V. B., Ridchardson K., J. Chem. Soc. (C) (1969), 176
85. Smith K. M., Minnetian O. M., J. Org. Chem. 0(1985), 2073
86. Smith K. M., Minnetian O. M., J. Chem. Soc. Perkin Trans I 50(1985), 2073
87. Sessler J. L., Mozaffari A., Johnson M. R., Org. Synth. 70 (1992) 68
88. Boehme R. M., Breitmaier E., Synthesis 12 (1999), 2096
89. Knoevenagel E., Ber. Dtsch.Chem. Ges. 27 (1894), 2345
90. Knoevenagel E., Ber. Dtsch.Chem. Ges. 31 (1898), 2619
91. Doebner O., Ber, Dtsch. Chem. Ges. 33 (1900), 2140
92. Dalal Dutt, Chem. Zentralbl. II 103 (1932), 3705

93. Wittig G., Geissler G., Justus Liebigs Ann. Chem. 580 (1953), 44
94. Gunst K., Dissertation (2001), Universität Bonn
95. Nagel G., Diplomarbeit (2000), Universität Bonn
96. Manecke G. Luettke S., Chem. Ber. 103 (1970), 700
97. Brückner R., „Reaktionsmechanismen“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin. Oxford 1. Aufl. (1996)
98. Mancuso A. J., Huang S., Swern D., J. Org. Chem. Vol 43 No12 (1978), 2480
99. Alder K., Stein G., Justus Liebigs Ann. Chem. 525 (1936), 183
100. Katsuhiko K., Atsushi K., Tadatomu N., Kobunshi Ronbunshu 50(3) (1993) 137
101. Qingyu H., Helin L., Ganguang Kexue Yu Kuang Huaxue 1 (1987), 61
102. Heinzel H., Helvetica Chimica Acta 83 (2000), 1043
103. Balfour W. J., Greig C. C., Visaisouk S., J. Org. Chem. 39 (1974), 725
104. Knaus et al., Arch. Pharm. Pharm.Med. Chem. (1999), 332, 286
105. Redoules D., Perie J., Tetrahedron Lett. 40 (1999), 4811
106. Brinkman G., Franck B., Justus Liebigs Ann. Chem. (1982), 1272
107. Paine J. B. (III), Woodward R. B., Dolphin D., J. Org. Chem. 41 (1976), 2826
108. Witt S., Dissertation (1993), Universität Bonn
109. Barton D. H. R., Zard S. Z., J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1985), 1098
110. Henry L., Acad C. R., Sci. Paris 120 (1895), 1265
111. Scholl R. et al., Chem. Ber. (1928) 968
112. Lash T. D., J. Porphyrins Phthalocyanines 1 (1997) 29
113. Vilsmeier A., Haak A., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60 (1927), 119
114. Pearson D. E., Bühler L. A., Synthesis (1972), 533
115. Ottoni O., de V. F. Neder A., Dias A. K. B., Cruz R. P. A., Aquino L.B., Org. Lett. 3 (2001), 1005
116. Gore P. H., Chem Rev. 55 (1955), 233
117. Maxwell J.G., Lewis N.M., J. Org. Chem. 46 (1981), 4792
118. Berlin K., Breitmaier E., Angew. Chem. 106 (1994), 1356
119. Schönemeier T., Breitmaier E., Synthesis (1997), 273
120. Ziegler D. M., Weide M., Clement B., Chem. Res. Toxicol. 9 (1996), 599
121. Gloyna D., Henning H. G., Voicu T., Z. Chem. 7 (1980), 258
122. Rieche et al., Chem. Rev. 91 (1958) 1935, 1941
123. Baker J.W., Brioux J.A.L., Saunders, D.G., J. Chem. Soc. (1956), 404, 410
124. Yu K. L., Deshpande M. S., Vyas D. M., Tetrahedron Lett. 48 (1994), 8919
125. Ciba Ltd NL 6507581 (1965), Chem. Abstr. (1966), 841
126. Ciba Ltd NL 6413267 (1964), Chem. Abstr. (1966), 6801

127. Neher R., Mischer K., *Helv. Chim Acta* **29** (1946), 449, 459
128. Tashchuk et al., *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **9** (1973) 1511
129. *Kon J. Chem. Soc.* (1948), 224
130. Taniguchi S. et al., *Tetrahedron* **57** (2001), 2103

Danksagung

Meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis danke ich für gute Zusammenarbeit, stete Hilfsbereitschaft und viele anregende Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt

Frau Dr. Roswitha Böhme und Frau Dr. Kerstin Gunst, für die Aufnahme von NMR-Spektren am DRX 500 und AMX 500 und die Unterweisung in die Bedienung des DRX 500,

Frau Ulrike Weynand und Herrn Claus Schmidt für Messzeit und Tipps im Umgang mit DRX 500 sowie Win-NMR,

Frau Ursula Dahmen für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren, dem Arbeitskreis Schwalbe der Goethe-Universität-Frankfurt für die NMR-Messungen am DPX 700 (Bestrahlungsexperimente),

Frau Dr. Roswitha Böhme und Herrn Dr. Björn Rinker für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit,

sowie Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer für das Korreferat.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Oma, die mich jederzeit unterstützt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbst verfaßt, alle Experimente exakt beschrieben, eigenhändig und korrekt durchgeführt, Analysen- und Spektroskopie-Daten unverfälscht wiedergegeben, die Literatur nach bestem Wissen vollständig recherchiert, sämtliche Quellen zitiert und alle Hilfsmittel angegeben habe.

Bonn, den

Lebenslauf

Name: Franke Dieter
Geburtsdatum: 08.08.1971
Geburtsort: Bad Honnef
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

8/78 – 6/82 Grundschule Bad Honnef
8/88 – 6/91 Siebengebirgsgymnasium Bad Honnef

Wehrdienst:

07/91 – 06/92 Grundwehrdienst im FmBtl 330 Koblenz

Hochschulausbildung:

WS 92 – WS 97 Grundstudium im Studienfach Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

01/97 Diplomchemiker-Vorprüfung

SS/98 – SS/01 Hauptstudium im Studienfach Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

4/00 mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung

5/00-4/01 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn unter der Leitung von Prof. Dr. K. Wandelt zum Thema: „Vergleichende Untersuchung zur Wechselwirkung von Benzen mit der reinen Pt(111)-Oberfläche und Zinn-Platin-Legierungen“

5/01-3/04 Dissertation am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn unter der Leitung von Prof. Dr. E. Breitmaier zum Thema: „Synthese von Porphyrinen mit (*E*)-(*Z*)-isomerisierbaren Substituenten“