

Synthese substituierter Porphyrine als potentielle Energiespeicher

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Alina-Ruxandra Tenea

Bonn 2004

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bonn

Erstreferent: Prof. Dr. Eberhard Breitmaier

Zweitreferent: Prof. Dr. Karl Heinz Dötz

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2002 bis März 2004 unter der Anleitung 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 herzlich für die Übertragung des Themas, sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit und für zahlreiche wertvolle Anregungen.

Für meinen Eltern und Kostas

0 Inhaltsverzeichnis

0 INHALTSVERZEICHNIS	1
1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	5
1.1 Einführung	5
1.2 Aufgabenstellung	9
2 ALLGEMEINER TEIL	11
2.1 Porphyrine – Eigenschaften und Herstellung	11
2.1.1 Einführung, Nomenklatur	11
2.1.2 Eigenschaften von Porphyrinen	12
2.1.3 Methoden zur Synthese von Porphyrinen	16
2.1.4 Anwendungen	22
2.2 Photochemie	23
2.3 Die <i>cis-trans</i>-Isomerie der organischen Moleküle	26
2.3.1 Allgemeine Einführung	26
2.3.2 Stilben	27
2.3.3 Retinal	28
2.4 Valenzisomerisierungen	29
2.4.1 Synthesevariante für Norbornadien-Derivaten	30
3 SPEZIELLER TEIL	31
3.1 Darstellung der Vorstufen	31

3.1.1	Synthese der Dipyrrylmethane	31
3.1.2	Synthese der Aminoporphyrine	33
3.1.3	Synthese substituierter Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene	37
3.1.4	Synthese der <i>o</i> -Alkylsalicylaldehyde	38
3.2	Synthese der Porphyrine	40
3.2.1	Darstellung der Iminoporphyrine	40
3.2.2	Porphyrene aus <i>O</i> -Alkylsalicylaldehyden	43
3.3	Verbesserte Synthese der Porphyrine mit Mikrowellen	45
3.3.1	Einführung	45
3.3.2	Synthese der Porphyrine	47
3.4	Bestrahlung von 5,15 <i>Meso</i>-bis-substituierten Porphyrinen	49
4	PRÄPARATIVER UND SPEKTROSKOPISCHER TEIL	53
4.1	Instrumentelle Analytik	53
4.1.1	NMR-Spektroskopie	53
4.1.2	Massenspektrometrie	53
4.1.3	IR-Spektroskopie	53
4.1.4	UV/VIS-Spektroskopie	53
4.1.5	Elementaranalyse	54
4.1.6	Schmelzpunkte	54
4.2	Chromatographie	54
4.3	Lösungsmittel und Chemikalien	54
4.4	Arbeitsvorschriften	55
4.4.1	Darstellung des 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethans	55
4.4.2	Darstellung der Porphyrine	65
4.4.3	Darstellung der Salicylaldehyd-Ether nach Mitsunobu	78

4.4.4 Darstellung der Salicylaldehyd-Ether nach Williamson	97
4.5 Darstellung der Porphyrine durch Bestrahlung mit Mikrowellen	105
4.5.1 Allgemeine Verfahren	105
4.6 Darstellung der Metallkomplexe	108
4.6.1 Palladiumeinbau nach der Acetat-Methode in Toluol	108
4.6.2 Nickeleinbau nach der Acetat-Methode in Toluol	109
5 AUSBLICK UND ZUSAMMENFASSUNG	110
5.1 Zusammenfassung	110
5.2 Überblick der durchgeführten Synthesen	111
5.2.1 Synthese der 3,3',4,4'-Tetraethylpyrrole	111
5.2.2 Synthese der veretherten Salicylaldehyde nach Mitsunobu	112
5.2.3 Synthese der veretherten Salicylaldehyde nach Williamson	113
5.2.4 Synthese von Norbornadien-Derivaten	114
5.2.5 Synthese der Porphyrine	114
6 LITERATURVERZEICHNIS	117
7 DANKSAGUNG	123
8 EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	124
9 LEBENSLAUF	125

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einführung

Die Vorräte an fossilen Brennstoffen sind begrenzt. Erdöl, Erdgas und Kohle werden nur noch einigen Generationen als Energiequelle dienen können ^[28]. Bald werden die Vorkommen, die in Millionen von Jahren entstanden sind, aufgebraucht sein (**Abb. 1**).

Ein weiteres Problem ist die Tatsache, dass diese Energieträger nicht besonders umweltfreundlich sind. Aus diesem Grund ist es von Vorteil, rechtzeitig über andere mögliche Energiequellen nachzudenken. Die Industrie betreibt intensivste Forschungen auf dem Gebiet der alternativen sowie erneuerbaren Energieträger. Als derzeit alternative Technologien sind zu nennen:

Atom-Spaltungs-Energie, Atom-Fusions-Energie, Wasserkraft, Windenergie, Geothermie und Solarenergie (Sonnenzellen und Sonnenkollektoren). Bei der Ausnutzung der natürlichen Energiequellen wie Sonnenstrahlung, Wind und Erdwärme ist zu bedenken, welche Kosten, welchen technischen Aufwand und welchen Eingriff in die Natur man für tragbar hält. Die Sonnenenergie manifestiert sich auf der Erdoberfläche in verschiedenen Formen: direkt als Strahlungsenergie, indirekt als fließendes Wasser, Wind, Wellen, Strömungen in den Ozeanen und Wärme in verschiedenen Formen. Der dominierende Anteil ist die Strahlungsenergie ^[33].

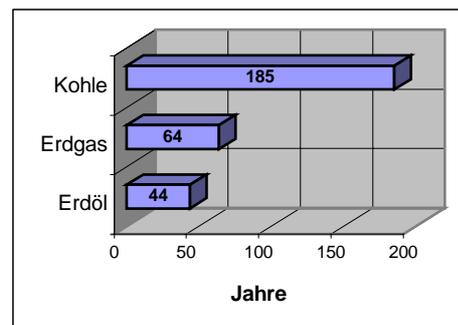


Abb. 1: Statische Reichweiten fossiler Energiereserven ^[28]

Die Umwandlung von Sonnenenergie in speicherbare elektrische oder chemische Energie verspricht eine Lösung der Energieprobleme in der Zukunft. Insgesamt wird nur ca. 0,05 % der auf der Erde einfallenden Solarstrahlung (ca. 10^{22} kJ pro Jahr) als Gibbs-Energie in

Form von chemischen Verbindungen fixiert. Die Zahl zeigt, dass praktisch unbegrenzte Mengen an Solarenergie für die Deckung des Energiebedarfs der Menschheit zur Verfügung stehen. Für eine derartige Nutzung der Solarenergie ist das Verständnis über den Ablauf der photosynthetischen Elektronen- und Energietransfer-Prozesse notwendig [30]. Auch muss man technische Realisierungsmöglichkeiten finden, um dieses riesige Potenzial nutzen zu können (**Abb. 2**). Von Solarzellen auf Silizium-Basis, die heute schon industriell für diese Zwecke eingesetzt werden, bis zum Einsatz synthetisch hergestellter „Energiespeicher-Moleküle“ liegt noch ein weiter Weg.

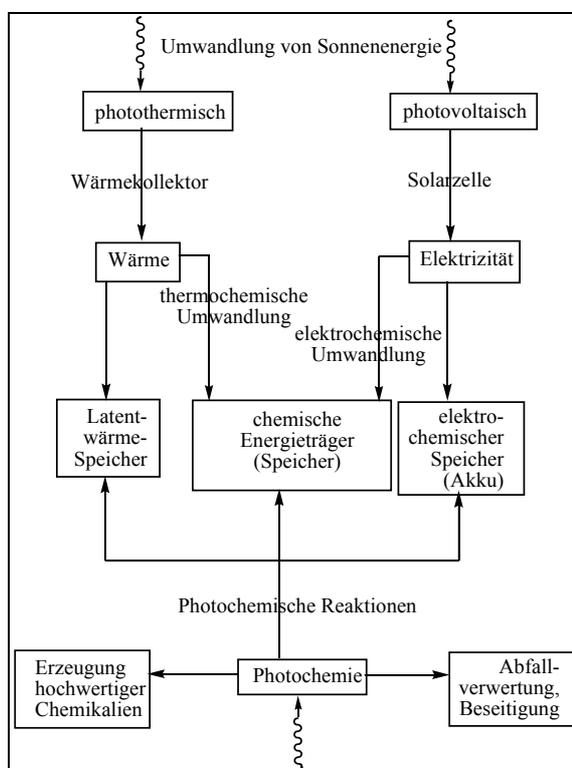
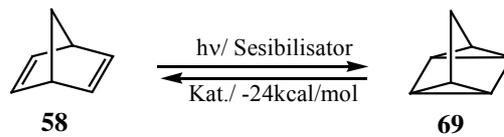


Abb. 2: Verknüpfung zwischen den verschiedenen Energieträgern [33]

Die Photoisomerisierung von Norbornadien (**58**) zu Quadricyclan (**69**) ist ein grundlegender Prozess für die chemische Speicherung von Solarenergie. Durch Bestrahlung in Gegenwart eines Sensibilisators wird Lichtenergie in Form des hochgespannten Quadricyclans (**69**) gespeichert und kann dann katalytisch mit einer entsprechenden Freigabe der gespeicherten Energie umgewandelt werden.



In letzter Zeit wurden verschiedene photosensitive Systeme untersucht (**Abb. 3**)^{[32], [34]}, welche durch lichtinduzierte Valenzisomerisierungen hochgespannte Ringsysteme bilden, die die Sonnenenergie in chemische Energie transformiert können.

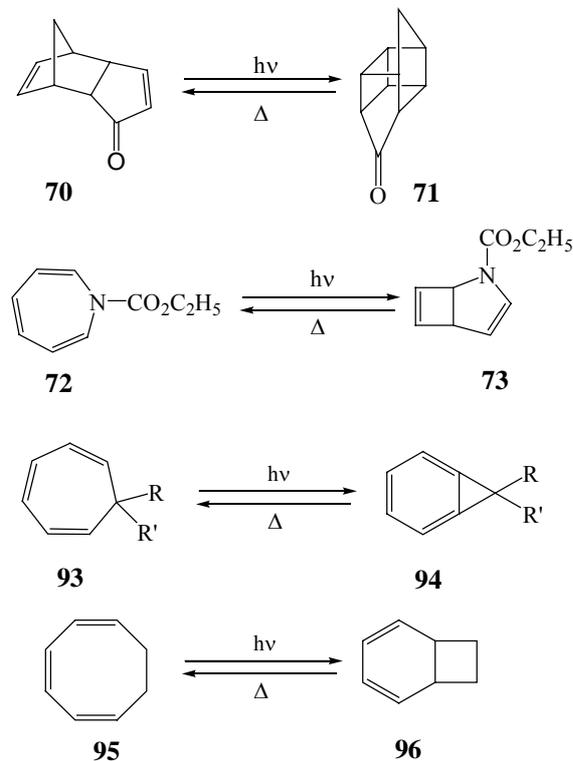
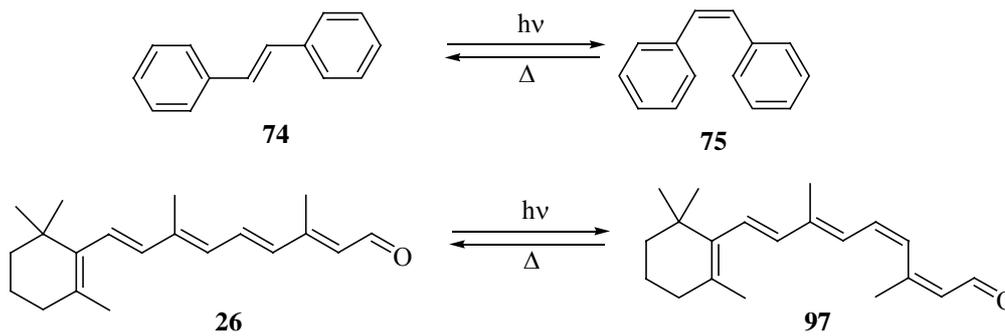
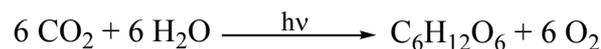


Abb. 3: Photoisomerisierungen

Eine andere Reaktion ist die durch Licht verursachte Umwandlung eines Moleküls von einer Struktur zu einer anderen, die sogenannte Photoisomerisierung (**Abb. 4**). Die Isomerisierung des Stilbens **74** oder Retinals **26** zwischen der *Cis*- und *Trans*-Konfiguration wurde von vielen Forschern untersucht. Die Photoisomerisierung ist eine andere Möglichkeit, wie die Energie der Sonne in chemische Energie umwandelt werden kann.



Das sicherlich bekannteste Beispiel für die Umwandlung von Sonnenenergie in chemisch nutzbare Energie ist die Photosynthese als Grundlage des Lebens auf der Erde. Mit Hilfe der absorbierten Strahlungsenergie wird organische Substanz in Form von Kohlenhydraten aus Kohlendioxid und Wasser gebildet ^[29].



Zentrale Bedeutung kommt bei diesem Prozess den Chlorophyll-Farbstoffen zu, die in der Natur in verschiedenen Strukturen anzutreffen sind. Der Chromophor Chlorin (Dihydroporphyrin) der Chlorophylle besteht aus vier Pyrrol-Ringen, welche mit Variationen in den Seitenketten und beim Metall-Zentralion in vielen biologisch relevanten Verbindungen zu finden sind. Synthetische Multiporphyrin-Systeme ^[35] (siehe **Abb. 4**), die in dem blauen und roten Bereich des Sonnenspektrums eine starke Absorption besitzen, sind ideale Kandidaten für die Entwicklung künstlicher Lichtsammelkomplexe ^[29].

Die Lichtsammelkomplexe enthalten Chlorophyll a und b sowie Carotinoide. Diese Chromophore absorbieren Lichtquanten und leiten die Energie verlustfrei (Resonanzenergietransfer) zu den photosynthetischen Reaktionszentren. Die Absorptionsspektren der verschiedenen Pigmente überlappen und decken das ganze Spektrum "nützlicher" Wellenlängen ab.

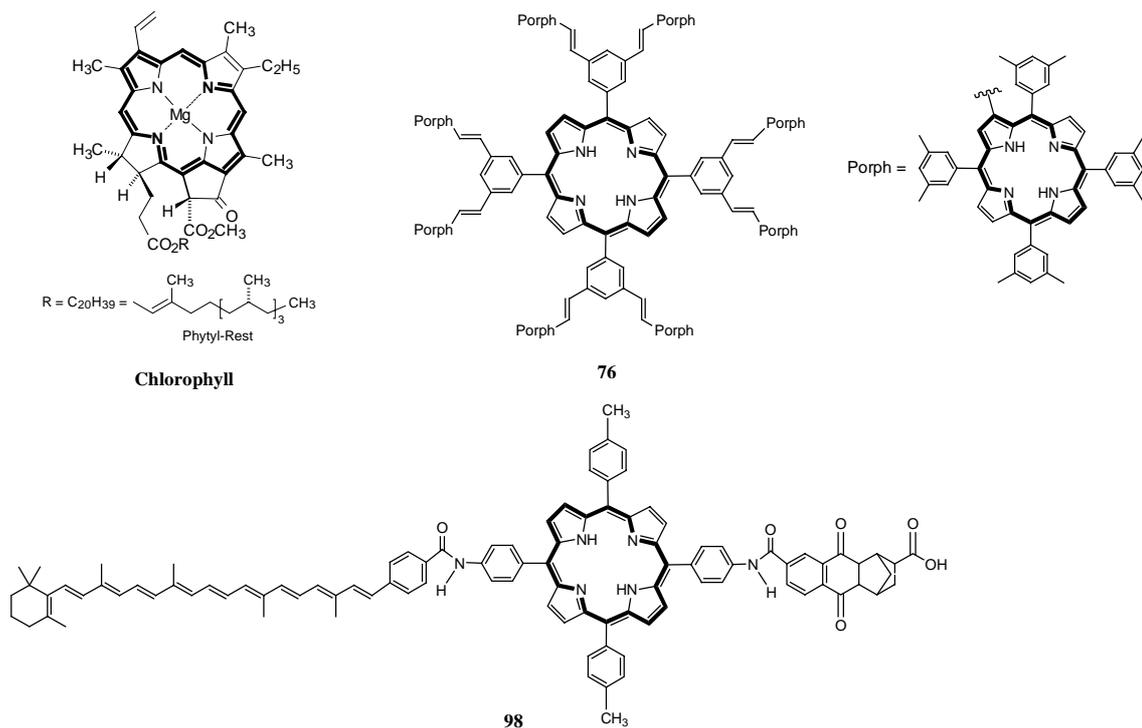


Abb. 4: Lichtsammelkomplexe

Sie variieren je nach spektraler Lichtverteilung (z.B. haben Algen in den verschiedenen Wassertiefen unterschiedliche Pigmente). UV-Licht wird nicht absorbiert. UV-Quanten sind zu energiereich, der Chromophor könnte photochemisch reagieren und würde dabei zerstört (Spaltung von kovalenten Bindungen). Infrarotlicht ist zu schwach, um Moleküle (Pigmente, Chromophoren) elektronisch anzuregen.

1.2 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Untersuchung verschiedener isomerisierbarer Porphyrinsysteme. Die Porphyrine sollen in ihren *meso*-Positionen verschiedene Substituenten tragen, die besondere physikalische und chemische Eigenschaften haben. Sie können bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge isomerisieren. So kann Licht diese Moleküle anregen. Dabei werden Elektronen aus dem Grundzustand durch das absorbierte Licht in einen angeregten Zustand angehoben. Nach

einer gewissen Lebensdauer können diese energiereichen Verbindungen unter Energieabgabe in das energieärmere Isomer übergehen.

Die Porphyrine sollen die Funktion des Sensibilisators übernehmen, und die Anregungsenergie soll dabei intramolekular auf diese Systeme übertragen werden. Damit wird ein „Energie-Speicherungssystem“ dargestellt, das Lichtenergie in chemische oder elektrische Energie umwandeln könnte.

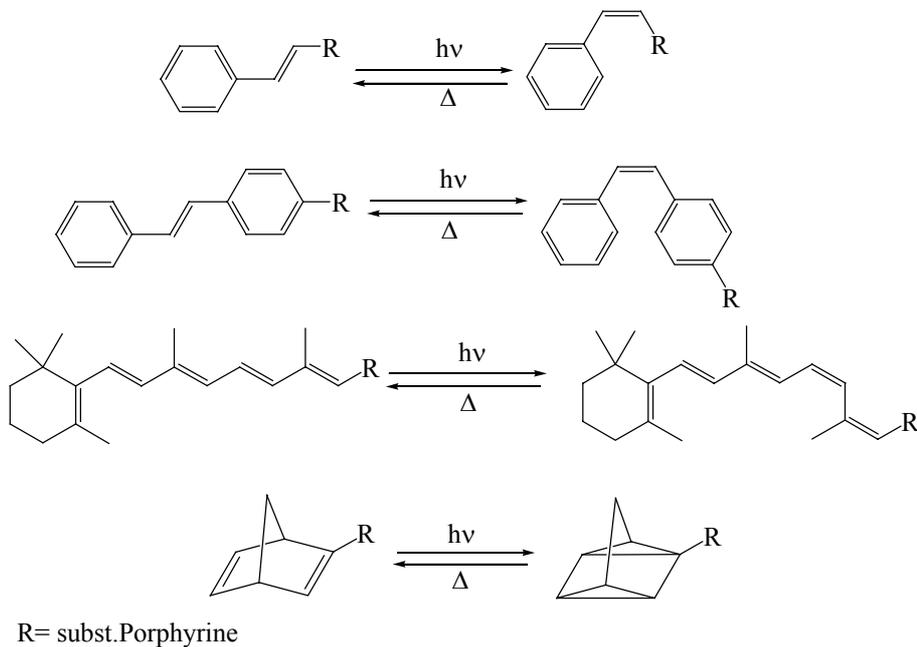


Abb. 5: Synthetisierte Porphyrine (Bestrahlungsversuche)

Da die meisten Porphyrine für weitere Untersuchungen und Umsetzungen zur Verfügung stehen sollen, ist auf eine effiziente Herstellungsmethode hinzuarbeiten. Die Optimierung der Synthese dieser Porphyrinsysteme ist eine Aufgabe dieser Arbeit.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Porphyrine – Eigenschaften und Herstellung

2.1.1 Einführung, Nomenklatur

Porphyrine sind Derivate der Stammverbindung *Porphin* mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}N_4$. Sie gehören zu den verbreitetsten und wichtigsten natürlich vorkommenden Makrocyclen. Ein Porphyrin-Ring (Abb. 1) besteht aus vier Pyrroleinheiten, die miteinander durch Methinbrücken (-CH=) cyclisch verknüpft sind.

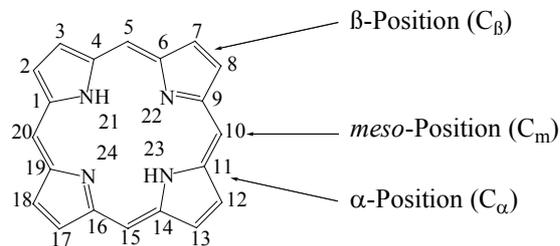


Abb. 6: Nomenklatur und Bezifferung von Porphyrin-Ringen

Der Name Porphyrin entstammt dem griechischen Wort, *πορφύρα*, das im Altertum benutzt wurde, um die Farbe des Purpurs zu beschreiben. Die Nomenklatur und Bezifferung von Tetrapyrrolysystemen folgt den Richtlinien der „*International Union of Pure and Applied Chemistry*“ (IUPAC) ^[36]. Alle Substanzen, die vier Pyrrole oder pyrrolähnliche Ringe enthalten, die über Kohlenstoff- oder Stickstoffbrücken miteinander verbunden sind, werden als Tetrapyrrole bezeichnet. Die Atome des Makrocyclus werden von 1 bis 24 durchnummeriert. Im Allgemeinen werden die Positionen 5, 10, 15, 20 als *meso*-Position (C_m), die Positionen 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 als β -Position (C_β) und die Positionen 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16, 19 als α -Position (C_α)

bezeichnet (**Abb. 6**)^[37]. Den Grundkörper, mit beiden Wasserstoff-Atomen an 21 und 23, bezeichnet man als freie Porphyrinbase. Fungiert das Porphyrin als Chelatligand, gibt es nur eine mögliche Koordinationsstelle in der Mitte.

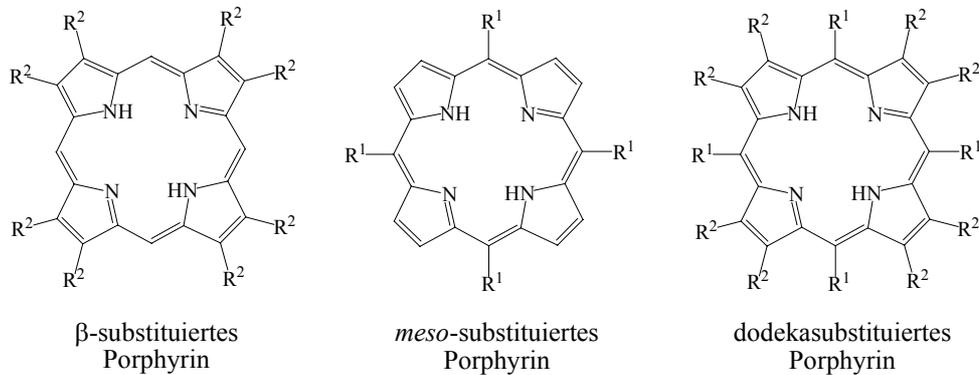


Abb. 7: substituierte Porphyrine

Wegen der unterschiedlichen Positionen (α -, β - und *meso*-Positionen) werden Porphyrine grundsätzlich in drei verschiedene Klassen unterteilt (**Abb. 7**):

- β -substituierte Porphyrine (R^2 -Gruppen sind Alkyl- oder Arylsubstituenten und R^1 -Gruppen sind mit Wasserstoff belegt)
- *meso*-substituierte Porphyrine (R^1 -Gruppen tragen Alkyl- oder Arylsubstituenten)
- Dodekasubstituierte Porphyrine (Alle R^1 - und R^2 -Gruppen sind substituiert)

2.1.2 Eigenschaften von Porphyrinen

2.1.2.1 Chemische Eigenschaften

Der Porphyrin-Ring ist ein vollständig konjugiertes π -Elektronensystem. Er besitzt insgesamt 22 π -Elektronen, davon sind aber nur 18 cyclisch delokalisiert. Damit erfüllt das Porphyrinsystem die $(4n+2)$ -HÜCKEL-Regel der Aromatizität und ist als Diaza-[18]-annulen zu verstehen. Neuere molekülmechanische Rechnungen zeigen aber auch

die Ausbildung eines sogenannten aromatischen „inneren Kreuzes“ (**Abb. 8**), ein 18 π -Elektronensystem aus 16 Atomen und 4 Pyrrol-Ringen an dessen Peripherie^[38].

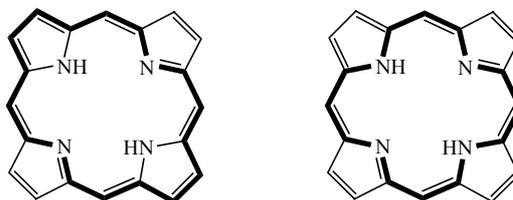


Abb. 8: Zwei Beschreibungen von Porphyrin: als [18]Annulen-Derivat (links) und als makrocyclisches inneres Kreuz mit vier Pyrrolringen^[38]

Im freien Porphyrin-Liganden tragen zwei der vier Pyrrol-Ringe am Stickstoff ein H-Atom, das zum aromatischen System gehört. Die Aromatizität und damit das Diaza[18]annulen kann auch durch ¹H-NMR bewiesen werden. Der Ringstromeffekt hat wie beim Benzol eine Tieffeldverschiebung der äußeren Protonen zur Folge, die bei $\delta_H = 8$ bis 10 zu sehen ist. Dagegen werden die inneren NH-Protonen sehr stark abgeschirmt und erscheinen im Bereich von $\delta_H = -4$ bis -2 ^[41].

Die NH-Tautomerie ist ein dynamischer intramolekularer Prozess (**Abb. 9**), der bei allen Porphyrinen beobachtet wird. Sie gehört zu den am besten untersuchten Themengebieten der Porphyrinchemie. Der Mechanismus dieser Konvertierung war und ist das Thema zahlreicher NMR-Untersuchungen und theoretischer Studien. Durch spektroskopische und röntgenstrukturanalytische Methoden konnten bisher vier Formen nachgewiesen werden. Dabei sind die beiden *trans*-NH-Tautomere aus sterischen Gründen favorisiert^[39].

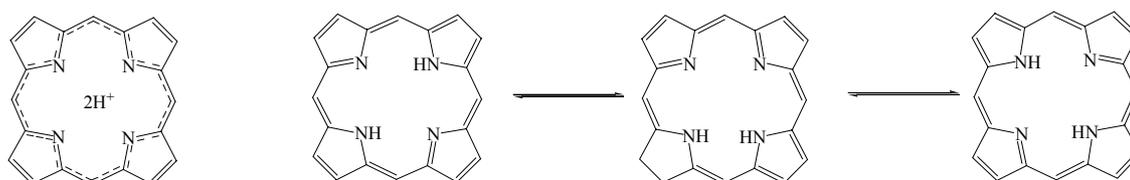


Abb. 9: Tautomerie der inneren Wasserstoff-Atome des Porphins

Porphyrin und seine Derivate sind amphoter. Daher werden die beiden H-Atome zwischen den vier Stickstoff-Atomen durch eine hohe Mobilität gekennzeichnet. Diese

Tautomerie tritt sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand auf. Die Basizität von Porphyrin (PorH_2), die in der häufig verwendeten Bezeichnung „metallfreie Porphyrinbase“ ihren Ausdruck findet, führt bei der Protonierung durch Säuren zum stabilen Dikation (PorH_4^{2+}). Der Säurecharakter von Porphyrin manifestiert sich in der Abgabe zweier Protonen bei der Bildung von Metalloporphyrinen ^[40].

Das Porphyringerüst selbst ist thermodynamisch sehr stabil; dementsprechend schwierig ist die Funktionalisierung an einem schon gebildeten Porphyrinsystem. Manchmal ist es besser, die gewünschten funktionellen Gruppen schon vor der Cyclisierung einzuführen.

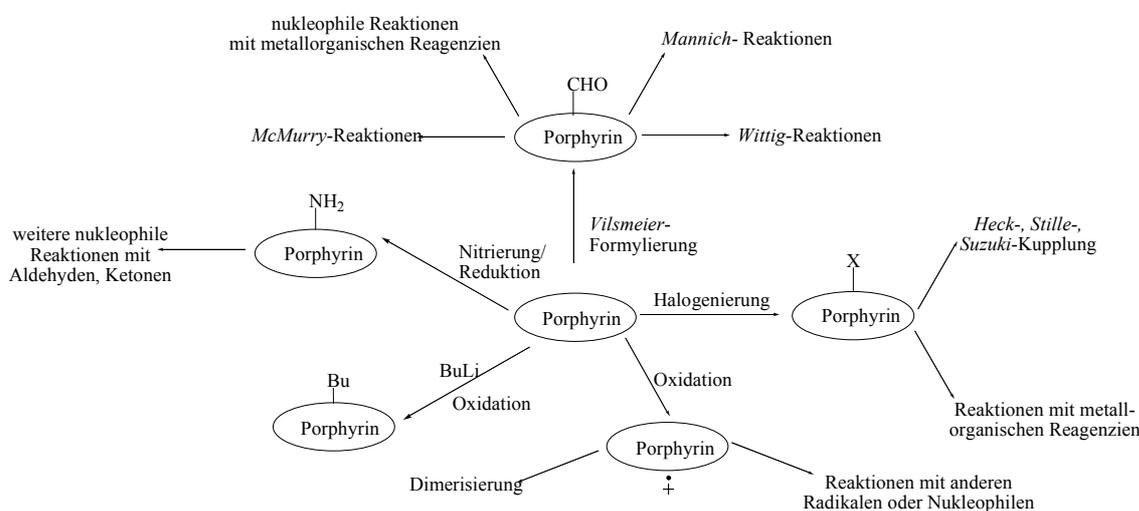


Abb. 10: Schematische Darstellung einiger Reaktionen von Porphyrinen

Der aromatische Charakter der Porphyrine spiegelt sich auch in ihrer Reaktivität wieder. Die Porphyrine sind im allgemeinen elektronenreiche Heteroaromaten. Analog zu den Aromaten wie Benzol können bei den Porphyrinen elektrophile Substitutionen (Halogenierung, Nitrierung, Acylierung, Sulfonierung, Formylierung, Deuterierung) durchgeführt werden (**Abb. 10**) ^[43]. Im Unterschied dazu stehen bei den Porphyrinen aber viel mehr Positionen zur elektrophilen Substitution zu Verfügung: die *meso*-Positionen und die pyrrolischen β -Positionen. An der *meso*-Position ist der elektrophile Charakter des Porphyrins am größten und deswegen am reaktivsten, aber auch der Angriff nukleophiler Reagenzien (Alkyllithium) ist möglich ^[42]. Die zentralen Stickstoff-Atome reagieren mit elektrophilen Reagenzien, sind leicht zu protonieren und metallieren.

2.1.2.2 Physikalische Eigenschaften

Die Farbigkeit ist die herausragende Eigenschaft von Porphyrinen (**Abb. 11**). Die meisten Verbindungen dieser Klasse haben eine rot-violette Farbe.

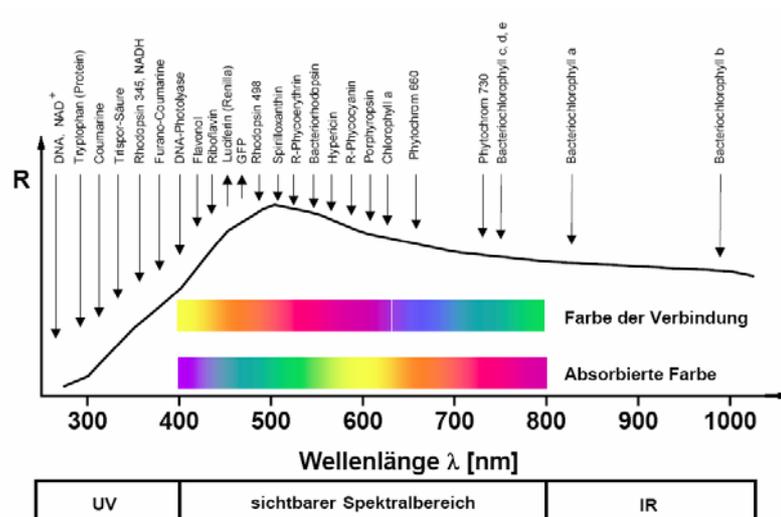


Abb. 11: Das photobiologische Spektrum zeigt bedeutende natürliche Farbstoffe und Chromophore zusammen mit der spektralen Intensitätsverteilung R des Sonnenlichts auf der Erdoberfläche.

Eines der beeindruckendsten Kennzeichen der metallfreien Porphyrine und der entsprechenden Metallkomplexe sind ihre charakteristischen UV/Vis-Spektren, die Absorptionsbanden bis in den Rotbereich zeigen (**Abb. 12**). Im Allgemeinen besteht das Spektrum eines Porphyrins aus einer intensiven Bande im Nah-UV-Bereich, um die 390-425 nm. Sie wird B-Bande oder nach ihrem Entdecker auch Soret-Bande genannt. Bereits 1883 wurde von *Soret* eine intensive Absorptionsbande bei ungefähr 400 nm für Hämoglobin gefunden. Diese Bande im UV-VIS Spektrum ist charakteristisch für alle Tetrapyrrole mit einem cyclisch konjugierten 18π -Elektronensystem. Im Bereich von 480-700 nm sind bis zu vier weitere schwächere Banden, die sogenannten Q-Banden zu finden ^[44].

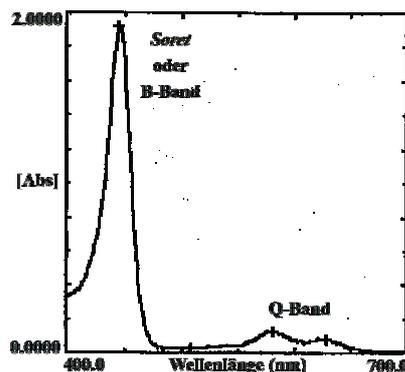


Abb. 12: UV- VIS Spektrum von 41

In Porphyrinsystemen liegen starke π - π -Wechselwirkungen vor, die im Falle des Porphins besonders stark ausgeprägt sind. Dieser Fakt wurde bereits in den 60er und 70er Jahren mittels NMR-Spektroskopie von *Abraham et al.* untersucht. Da starke Wechselwirkungen zwischen Porphyrinen in Lösungen zur Aggregation führen, lässt sich mit diesen π - π Wechselwirkungen die mäßige Löslichkeit vieler Porphyrine erklären. Sie lösen sich im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen schlecht in unpolaren organischen Lösungsmitteln. Außerdem schmelzen die Porphyrine sehr hoch ($> 250^{\circ}\text{C}$).

2.1.3 Methoden zur Synthese von Porphyrinen

2.1.3.1 Historische Entwicklung

Aufgrund der herausragenden Struktur und deren Bedeutung für Modellstudien in verschiedenen Bereichen sind Porphyrin und seine Derivate ein interessantes Synthesziel. Obwohl es sich um eine relativ einfache symmetrische Verbindung handelt, ist die Darstellung größerer Mengen in einer kurzen und einfachen Synthese immer noch ein Problem.

Die Herstellung von Porphyrinen ist seit fast 100 Jahren Schwerpunkt in der Tetrapyrrolchemie. Die erste makrocyclische Tetrapyrrol-Struktur wurde 1912 von *Küster* vorgeschlagen. Ihm wurde aber kein Glauben geschenkt, da man annahm, so ein

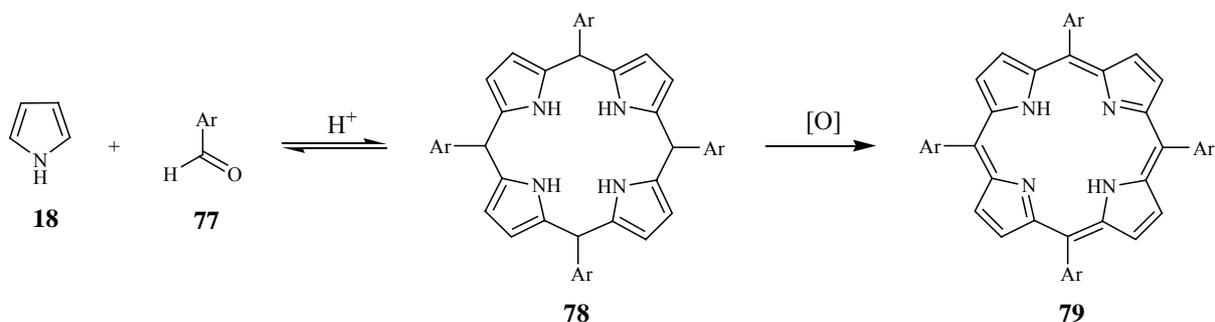
großer Ring wäre instabil. Erst siebzehn Jahre später kam *Fischer* auf die gleiche Struktur, als ihm und seinen Mitarbeitern in München die Totalsynthese von Häm in aus passend substituierten Pyrrol-Edukten gelang ^[46].

Die einfache Kondensation von Pyrrolen mit Aldehyden unter Säurekatalyse ist entsprechend den *Rothemund*- (1935), *Adler*- (1964) oder *Lindsey*-Bedingungen (1986) für die Synthese funktionalisierter, *meso*-substituierter Porphyrine nur wenig geeignet. Zum erstenmal wurde solch eine „Eintopfreaktion“ 1939 von *Rothemund* erfolgreich durchgeführt. Es gelang ihm, ausgehend von Pyrrol mit mehr als 25 verschiedenen aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Aldehyden *meso*-substituierte Porphyrine zu synthetisieren. Seine Methoden unter anaeroben Bedingungen im Lösungsmittel Pyridin ergaben eine Ausbeute von weniger als 5 % und enthielten Chlorine (Dihydroporphyrine) ^[47]. Neben vielen anderen haben *Adler* et al. festgestellt, dass die Durchführung der Reaktion in sauren Medien zu höheren Ausbeuten führt. So konnten sie in Propionsäure, z.B. bei TPP (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin), Ausbeuten bis zu 20 % erzielen. In Essigsäure werden sogar 35-40 % erreicht, allerdings ist die Reinigung dann aufwendiger ^[48].

Für *meso*-unsubstituierte Porphyrine gab es andere Synthesewege. In neuen Ansätzen, die als [2+2]-Kondensationen nach *MacDonald* 1960 bekannt sind, werden unter Säurekatalyse Dipyrromethane mit Dipyrromethandialdehyden kondensiert ^[49]. Zunächst entsteht Porphyrinogen, das zum Porphyrin oxidiert wird. β -substituierte Porphyrine werden üblicherweise über eine [3+1]-Kondensation synthetisiert. Diese Methode wird durch die Verfügbarkeit der Tripyrrane limitiert. Eine andere Variante ist die oxidative Cyclisierung eines linearen Tetrapyrrols, aber mit mäßiger Ausbeute ^[51].

2.1.3.2 Synthesevariante

Generell existieren viele Syntheseansätze zur Darstellung von Porphyrinen. Im Folgenden sollen einige mögliche Ansätze beschrieben werden ^[45].



Rothemund erhielt bereits 1935 bei der Umsetzung von Pyrrol **18** mit Formaldehyd in Methanol/Pyridin unter Sauerstoffausschluss und unter Druck eine Ausbeute des Porphyrins von 0,08 %. Zu den Nachteilen dieser Synthesemethode gehören die drastischen Reaktionsbedingungen und die sehr geringe Ausbeute. Erst 1964 wurde diese Art der Porphyrinsynthese von *Adler et al.* weiterentwickelt. Hierbei wird die Synthese in siedender Propionsäure mit Pyrrol **18** und Arenaldehyd **77** durchgeführt, wobei die Oxidation durch Luftsauerstoff erfolgt. Es konnten Ausbeuten bis zu 30% erhalten werden. Eine bessere Ausbeute für die Synthese von *meso*-substituierten Porphyrinen gelang *Lindsey et al.* durch einen Zwei-Stufenprozess. Im ersten Schritt werden Aldehyd **77** und Pyrrol **18** in Säurekatalyse unter Inertatmosphäre zum sogenannten Porphyrinogen **78** umgesetzt. Durch die Zugabe eines Oxidationsmittels erfolgt im zweiten Schritt die Reaktion zum Porphyrin **79**.

Als Katalysator dient Trifluoressigsäure oder Bortrifluorid, während *p*-Chloranil oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) als Oxidationsmittel verwendet werden ^[50].

Abb. 13 zeigt den Reaktionsmechanismus der Porphyrinbildung aus Pyrrol **18** und Aldehyd **77**. Die Reaktion beginnt mit dem elektrophilen Angriff des Aldehyds **77** an der Pyrrol- α -Position **18**; über das 2-Pyrrolmethanol **80** bildet das Carbenium-Ion **81** nach Wasserabspaltung. **81** reagiert als Elektrophil mit **80** unter Bildung des Dipyrrylmethans **82**. Analog entsteht in weiteren Schritten das Bilancarbenium-Ion **84**. Aus entropischen

Gründen ordnet sich dieses Tetrapyrrol **83** zu einem helikalen Konformer, welches zum Porphyrinogen **78** cyclisiert. Durch eine Oxidation von **78** bildet sich das Porphyrin **79**.

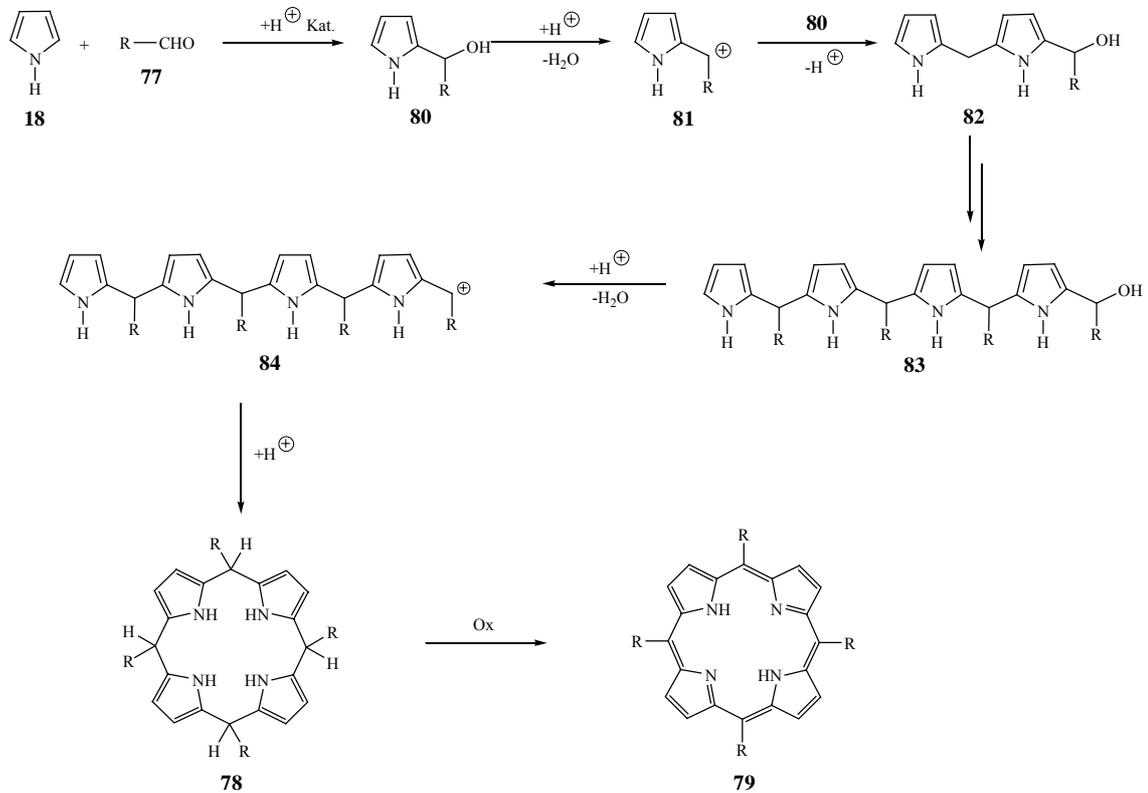


Abb. 13: Mechanismus der Porphyrinsynthese aus Pyrrol **18** und Aldehyd **77**

Eine Möglichkeit zur Synthese unsymmetrisch substituierter Porphyrine ist die Kondensation von Pyrrol mit verschiedenen Aldehyden unter Säurekatalyse, die durch *Adler* und *Lindsey* beschrieben worden ist. Wenn man Pyrrol mit zwei unterschiedlichen Aldehyden **A** und **B** kondensiert, erhält man sechs mögliche Kombinationen, die durch wiederholte Chromatographie getrennt werden.

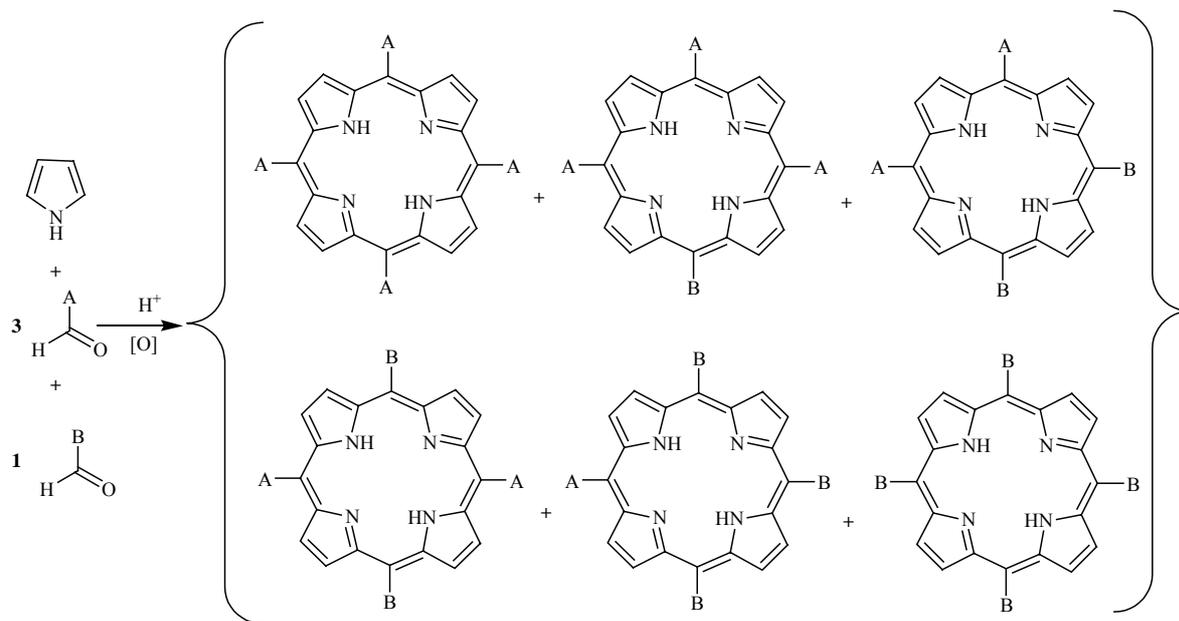
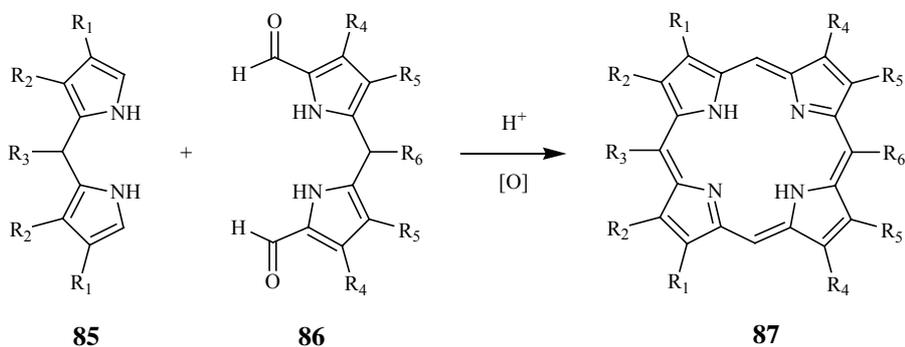


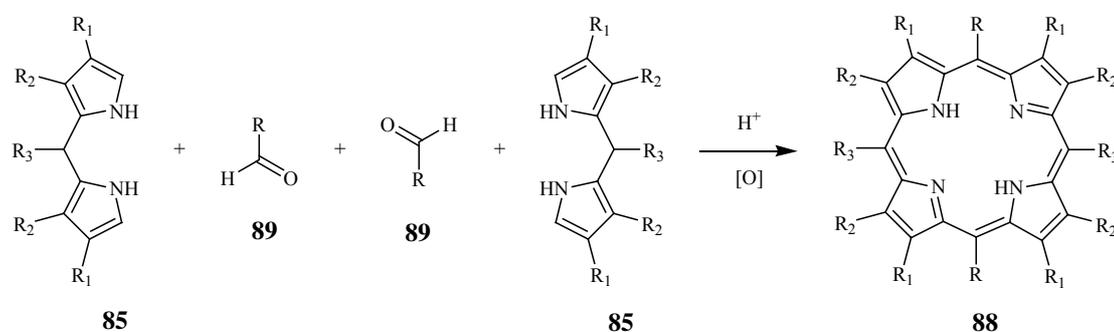
Abb. 14: Kondensation von Pyrrol mit verschiedenen Aldehyden zu regioisomeren Porphyrinen

Die [2+2]-Kondensation, die sogenannte *MacDonald*-Kondensation diformylierter oder bis-hydroxymethyl-substituierter Dipyrrylmethane **86** mit α -unsubstituierten Dipyrrylmethanen **85** unter Säurekatalyse ist die wichtigste und effektivste Strategie zur Synthese funktionalisierter, unsymmetrischer Porphyrine **87**. Mit dieser Synthesemethode lassen sich viele komplexe β -substituierte Porphyrine herstellen, wie die Totalsynthese des Häms und des Chlorophylls zeigen.

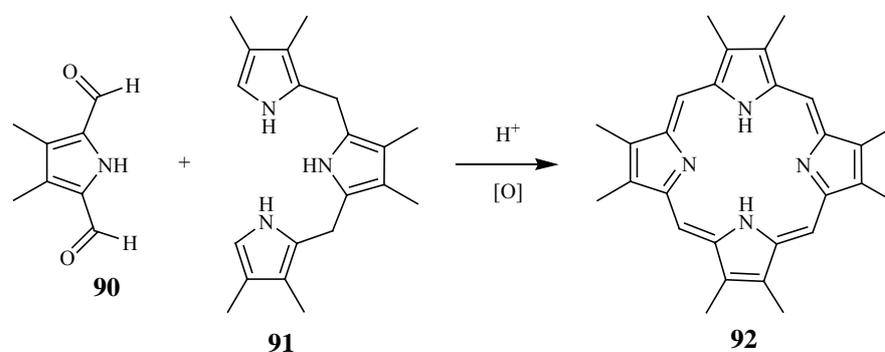


Dem Prinzip der Synthese von *Rothemund* folgend sollte ausgehend von unsubstituierten Dipyrrylmethan **85** und freien Aldehyden **89** die Herstellung 5,15-dimesosubstituierter Porphyrine **88** möglich sein. Dies realisierten zunächst *Gunter* und *Mander* im Jahre

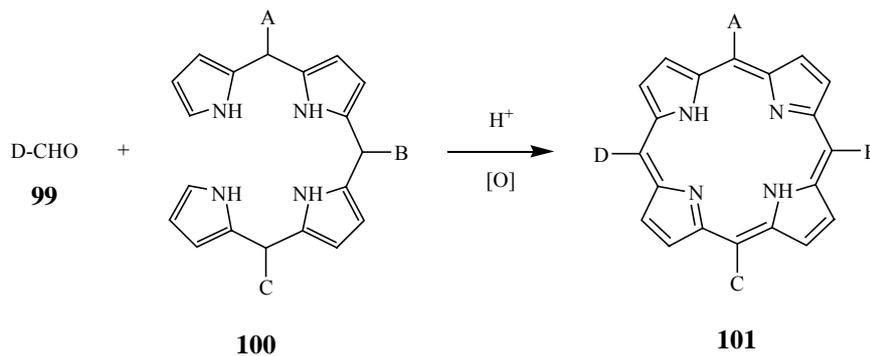
1981. Erst nachdem die Probleme bei der Synthese der Dipyrrylmethane von *Young* und *Chang* gelöst waren, konnte man daran gehen, diesen Weg gezielt zur Synthese 5,15-di-*meso*-substituierter Porphyrine einzusetzen.



Die [3+1]-Kondensation eines Pyrrol-2,5-dialdehyds **90** mit Tripyrran (2,5-Bis-[(pyrrol-2-yl)methyl]pyrrol) **91** gestattet die Darstellung von Porphyrinen **92** mit definiertem Substituentenmuster nach *Boudiff* und *Momenteau* unter Säurekatalyse über Porphyrinogene. Bei dem [3+1]-Ringschluss sind nur sehr wenig Nebenreaktionen zu beobachten.



Die Synthese von β -substituierten Porphyrinen mit einem völlig unsymmetrischen Substituentenmuster ohne Nebenprodukte gelingt über den schrittweisen Aufbau eines linearen Tetrapyrrols **100** mit anschließender oxidativer Cyclisierung. Die als Biladiene bekannten Tetrapyrrole sind beispielsweise durch Kondensation von zwei Äquivalenten substituierter 2-Formylpyrrole und einem α, α' -unsubstituierten Dipyrrylmethan zugänglich.



2.1.4 Anwendungen

Viele biologisch bedeutende, lebenswichtige Pigmente wie das Häm im Hämoglobin; Chlorophylle, Bacteriochlorophylle in der Photosynthese; Vitamin B₁₂ etc. stammen von den Tetrapyrrol-Farbstoffen ab (**Abb. 15**). Da das Leben ohne diese Farbstoffe nicht möglich wäre, werden sie in der Literatur als „*Pigmente des Lebens*“ geführt ^[57].

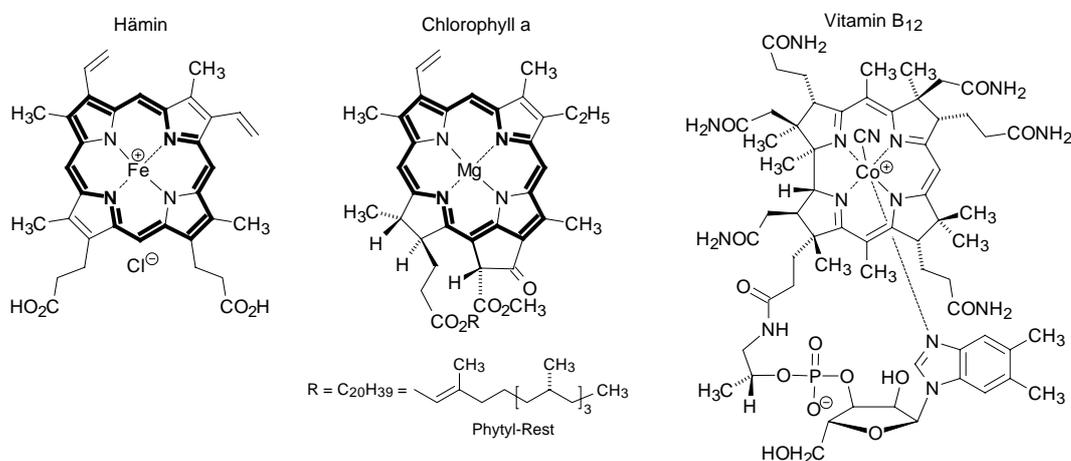


Abb. 15: Natürliche Porphyrinoide ^[41]

Die Studien über die makrocyclischen Tetrapyrrolsysteme gelten als wichtiges Forschungsgebiet im Grenzbereich zwischen Chemie, Physik, Biologie und Medizin. Der Porphyrin-Ligand bildet mit zahlreichen Metall-Kationen (z.B. Eisen, Magnesium, Kobalt und Nickel) biologisch wichtige Komplexe. Zu deren Funktionen gehören beispielsweise Sauerstofftransport und –speicherung (Hämoglobin und Myoglobin),

Elektronen- und Energietransfer (Cytochrome und Chlorophyll), sowie die Katalyse biochemischer Reaktionen (Vitamin B₁₂ und Cytochrom P450) [30].

Die Anwendung natürlicher und synthetischer Tetrapyrrolysysteme hat sich in den letzten Jahren verstärkt in vielen Bereichen durchgesetzt:

- In der Chemie (für die molekulare Erkennung von Aminosäuren, Sacchariden, Nukleotiden, Hormonen sowie Pheromonen und als Katalysatoren in den Oxidationsreaktionen) [58]
- In den elektrochemischen und analytischen Einsatzgebieten (in der Sensortechnik als aktive Komponente) [56]
- In der Photovoltaik (in organischen Solarzellen) [54]
- In der Medizin (in der photodynamischen Tumorthherapie (PDT) und in der photodynamischen Virenzerstörung) [53]
- In der Kosmetik (Akne und Kondylome werden mit Porphyrinen behandelt) [52]
- In der Datenspeicherung (hier wird das Tetraazaporphyrin Phthalocyanin in großen Mengen in beschreibbaren CD-ROMs eingesetzt) [55]

2.2 Photochemie

Photochemische Reaktionen nutzen ultraviolettes oder sichtbares Licht ($\lambda = 200\text{-}750\text{ nm}$) als Energiequelle. Die Reaktionen erfolgen also unter Beteiligung mindestens eines elektronisch angeregten Moleküls. Um ein Elektron in ein höheres Orbital zu promovieren, ist ein Lichtquant ($h\nu$) mit genau der Energie erforderlich, die der Energiedifferenz der beiden beteiligten Orbitale entspricht. Theoretisch sind alle möglichen Übergänge denkbar, von Bedeutung ist allerdings nur die Anhebung des Elektrons aus dem HOMO in das LUMO. Im allgemeinen gibt es vier mögliche Elektronenübergänge, je nachdem, aus welchem, bzw. in welchen Bindungstyp angeregt wird: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$.

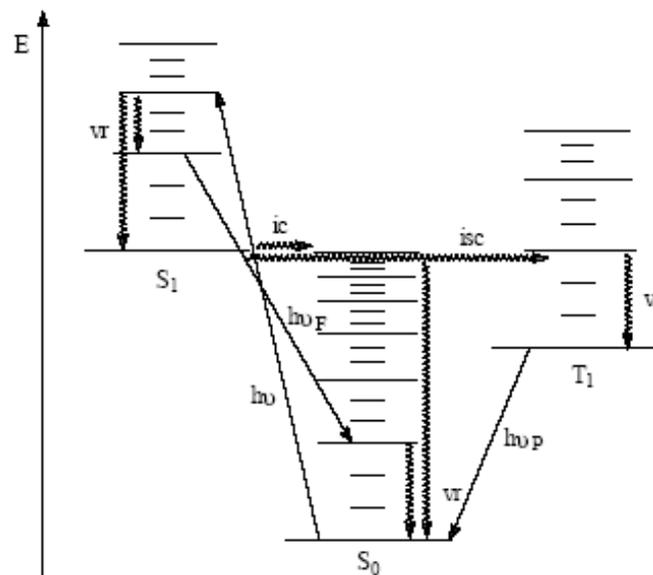


Abb. 16: Jablonski-Diagramm; $h\nu$ = Absorption, $h\nu_F$ = Fluoreszenz, $h\nu_P$ = Phosphoreszenz, ic = internal conversion, isc = intersystem crossing, vr = vibrational relaxation

Ein Elektron wird aus dem Grundzustand (S_0) in ein freies, energiereicheres Orbital (angeregter Zustand) transferiert. Wenn das angeregte Elektron den antiparallelen Spin behält, nennt man den angeregten Zustand ein Singulett (S_1). Wenn eine Spinumkehr stattfindet, so dass die beiden Elektronen parallele Spins haben, nennt man den angeregten Zustand ein Triplet (T_1). Die Lebensdauer angeregter Singulett-Zustände ist sehr gering ($\tau_{1/2}=10^{-12}$ s), sie geben die absorbierte Energie sehr schnell wieder an die Umgebung ab. Triplet-Zustände T haben eine größere Lebensdauer.

Im *Jablonski-Diagramm* (**Abb.16**) sind die möglichen photophysikalischen Prozesse bei Lichtabsorption eines Moleküls ausgehend vom Singulett-Grundzustand S_0 dargestellt. Strahlungslose Übergänge sind mit Wellenlinien dargestellt. Die Abgabe von Energie erfolgt zunächst durch einen strahlungslosen Übergang in den Schwingungsgrundzustand von S_1 , bezeichnet als *Schwingungsrelaxation* (vr). Aus S_1 kann das Molekül entweder durch Lichtemission (*Fluoreszenz*) oder durch einen strahlungslosen Übergang, *internal conversion* (ic), und anschließender *Schwingungsrelaxation* (vr) in seinen Grundzustand S_0 zurückkehren.

Eine weitere Möglichkeit, von S_1 in einen energieärmeren Zustand zu gelangen, ist die Spinumkehr, *intersystem crossing* (isc), in den schwingungsangeregten T_1 -Zustand. Der

Übergang vom Triplett-Zustand in den Grundzustand (S_0) ist mit einer Spinpaarung verbunden und erfolgt daher nur langsam. Dies geschieht entweder strahlungslos, durch erneutes *intersystem crossing* und anschließender *Schwingungsrelaxation* (ν_r) oder aber durch *Phosphoreszenz* ($h\nu_P$). Photochemische Reaktionen können aus dem S_1 - oder T_1 -Zustand heraus stattfinden. Die Lebensdauer der beiden Zustände unterscheidet sich ca. um einen Faktor von 10^4 . Daher erfolgen bimolekulare Reaktionen häufig aus dem T_1 -Zustand ^[73].

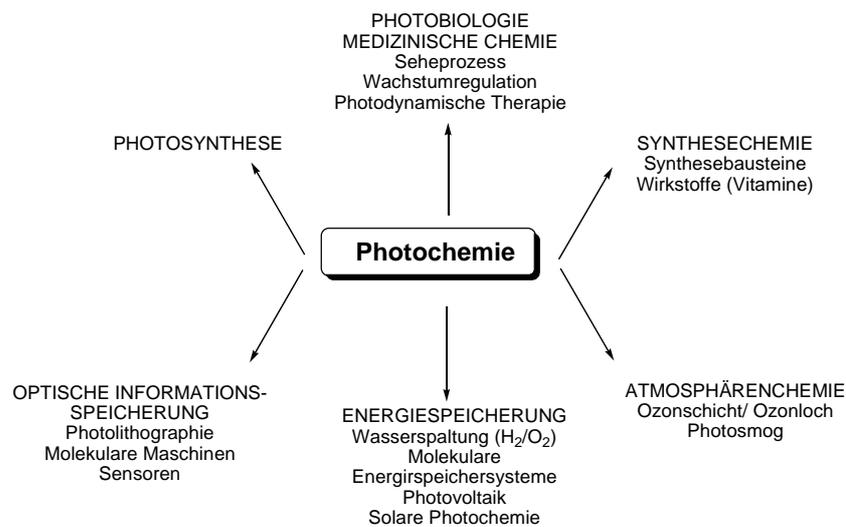


Abb. 17: Anwendung der Photochemie in verschiedenen Bereichen

Die Entwicklung künstlicher Strahlungsquellen machte die Chemiker unabhängig von den Widrigkeiten des Wetters und der Sonnenscheindauer. Die Theorien zum Atommodell und der chemischen Bindung bereiteten die Grundlagen für die wissenschaftliche Photochemie und begründeten ihre stürmische Entwicklung seit den 60er Jahren. Die Photochemie ist Basis und Bindeglied verschiedener naturwissenschaftlicher Disziplinen (siehe **Abb. 12**) ^[72].

2.3 Die *cis-trans*-Isomerie der organischen Moleküle

2.3.1 Allgemeine Einführung

Verbindungen mit gleicher Molekularformel aber verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften werden als Isomere (*isos* [gr.]=gleich, *meros* [gr.]=Teilchen) bezeichnet. Ein Molekül, das aus zwei Atomen (im Allgemeinen aus zwei Kohlenstoffen) besteht, die miteinander durch eine Doppelbindung mit Substituenten W-Z verbunden sind, kann zwei isomere Formen annehmen, solange $W \neq X$ und $Y \neq Z$ sind. Diese Art von Isomerie ist nicht allein auf die C=C-Doppelbindung beschränkt, sondern gilt auch für die C=N-Doppelbindung und N=N-Doppelbindung.

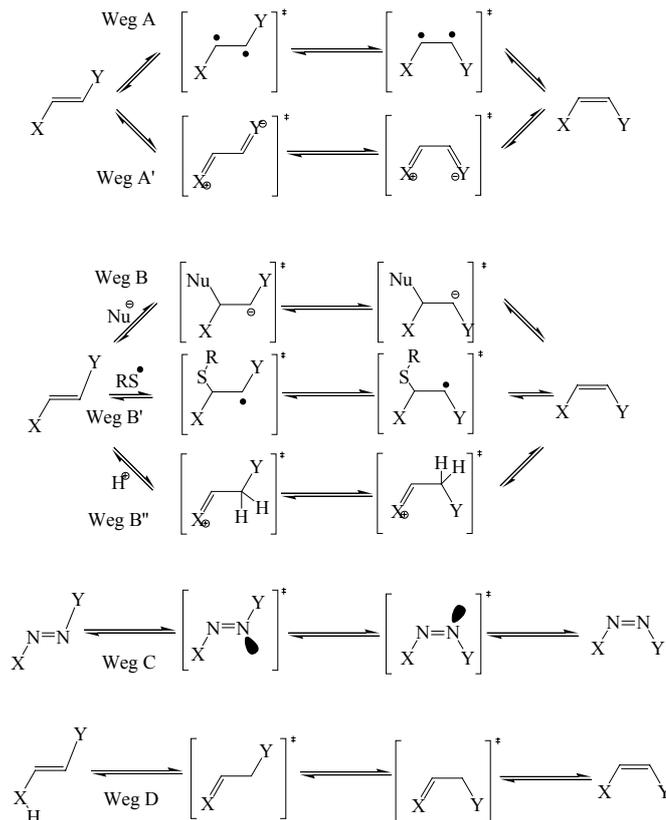


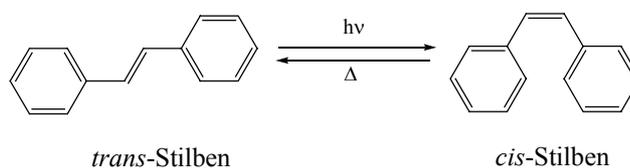
Abb. 18: Mechanismen der *cis-trans*-Isomerisierung ^[59]

Es gibt mehrere mögliche Mechanismen der Isomerisierung (**Abb.18**). Einige Wege implizieren eine formale Spaltung der Doppelbindung, entweder über einen

homolytischen oder heterolytischen Prozess. In anderen Fällen wird der Doppelbindungscharakter durch Resonanz verringert und die Umwandlung erleichtert [59].

2.3.2 Stilben

Stilben und seine Derivate gehören zu den am besten untersuchten Molekülen in der mechanistischen und präparativen Photochemie und der Photophysik [60]. Molekültheoretische Berechnungen [67] und neuere physikalische Methoden [62] (wie die Laserspektroskopie im Pico- und Femtosekundenbereich, Jet-Studien, photoakustische Messungen), vermitteln dabei immer substantielle Kenntnisse der photophysikalischen und photochemischen Grundlagen. Diese Untersuchungen erfolgten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Lösungsmittel) [61]. Die Photochemie stilbenoider Verbindungen lässt sich in vier Reaktionsklassen einteilen: *E-Z*-Photoisomerisierung, Cyclisierungen, Cyclodimerisierungen und Oligomerisierungen.



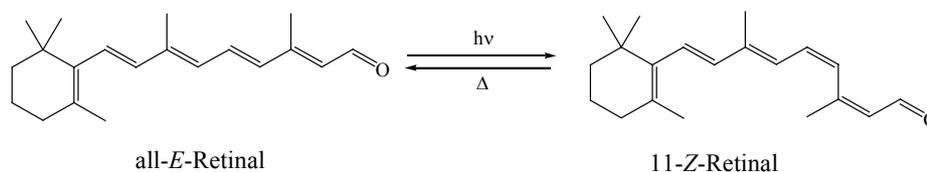
Die *cis-trans*- oder *E-Z*-Photoisomerisierung von Stilben ist seit fast 100 Jahren bekannt und gilt als Prototyp für eine photochemisch initiierte unimolekulare Isomerisierung in der Gas- und flüssigen Phase [63]. Das erste Modell der ultraschnellen Reaktionskinetik wurde 1967 von *Saltiel* vorgeschlagen. Die darauf aufbauenden neueren Modelle haben weitgehend eine eindimensionale Reaktionskoordinate übernommen [64].

In den 30er Jahren wurde die Photocyclisierung erstmals von *Smakula* beobachtet. Viel später gelang die korrekte Produktaufklärung [65]. Die Methode der oxidativen Cyclisierung von stilbenoiden Verbindungen wird heute zur Synthese von vielen kondensierten Arenen und Heteroarenen verwendet. An Stelle der olefinischen Doppelbindungen können auch C=N-, N=NH-, C=NH-, NH-CO-, N=CO- Gruppen, aber auch O-, N-, und S-Brücken eingesetzt werden.

Anfang des 20. Jahrhunderts wurde die Photocyclodimerisierung von (*E*)-Stilben von *Ciamician* und *Silber* entdeckt ^[66]. 45 Jahre später wurde die Struktur des Cyclisierungsprodukts von *Fulton* und *Dunitz* aufgeklärt. Das Prinzip der Photocyclodimerisierung wird auf Oligostyrylarene übertragen.

2.3.3 Retinal

Seit in den dreißiger Jahren *Wald* das Rhodopsin in den Sehpigmenten als Derivat des Vitamin A-Aldehyds (Retinal) erkannte, engagieren sich Chemiker in der Erforschung des Sehvorgangs. Die wissenschaftliche Bearbeitung der Sehpigmente begann von mehr als einem Jahrhundert mit den Arbeiten von Pionieren wie *Kühne*, der die Fixierung von Bildern durch den in der Retina eingebetteten „Sehpurpur“ nachwies, indem er beleuchtete Muster dem Auge darbot. Seit dieser Zeit haben Pharmakologen, Biologen, Biophysiker, Mediziner, Neurologen und Theoretiker vielfältige multidisziplinäre Ansätze verfolgt ^[70].



Durch oxidative Spaltung der mittleren C-C-Doppelbindung im β -Carotin und Reduktion der beiden entstehenden Retinal-Moleküle erhält man den wichtigen Wachstumsfaktor Retinol (Vitamin A₁, erstmals isoliert aus Lebertran). Retinal nimmt eine Schlüsselposition bei der Chemie des Sehvorganges durch 11-*cis-trans*-Isomerie ein. Die Isomerisierung von 11-*cis*-Retinal zu *all-trans*-Retinal innerhalb des Proteins Rhodopsin im Sehpurpur durch Licht leitet den Vorgang ein, mit dem das Auge Lichtreize aufnimmt und über die Konformationsänderung des Proteins in Nervenimpulse umwandelt ^[68].

Diese Reaktion wurde mit einer Vielzahl von spektroskopischen Methoden untersucht und charakterisiert. Der genaue Mechanismus der Isomerisierung, insbesondere die

Gründe für die hohe Selektivität, Quantenausbeute und Schnelligkeit der Reaktion, sind im Detail bisher nicht vollständig geklärt. Die derzeit möglichen Moleküldynamiksimulationen im angeregten Zustand auf der Grundlage rigoroser *ab initio* Verfahren (CASSCF) sind am Anfang auf kleine Modellsysteme beschränkt, etwa auf das Pentadienimin-Kation. In den letzten Jahren wurde das Verfahren auch auf Retinal erweitert ^[69].

2.4 Valenzisomerisierungen

Die Valenzisomerisierungen sind Umlagerungen, die weder radikalisch, noch ionisch verlaufen (Abb. 19) ^[71]. D.h. bei diesen Reaktionen treten weder geladene Zwischenstufen auf, noch Radikale mit ungepaarten Elektronen. Allen Valenzisomerisierungen ist gemein, dass nur Einfachbindungen oder Doppelbindungen zwischen den Atomen gelöst und neu geknüpft werden können. Dabei unterscheidet man zwischen Isomerisierungen, bei denen sich die Zahl der Einfachbindungen und Doppelbindungen nicht ändert, und solchen, bei denen im Verlauf der Reaktion Doppelbindungen und Einfachbindungen ineinander umgewandelt werden. Wie leicht eine solche Isomerisierung ablaufen kann, hängt entscheidend von der Aktivierungsenergie der Reaktion ab ^[74].

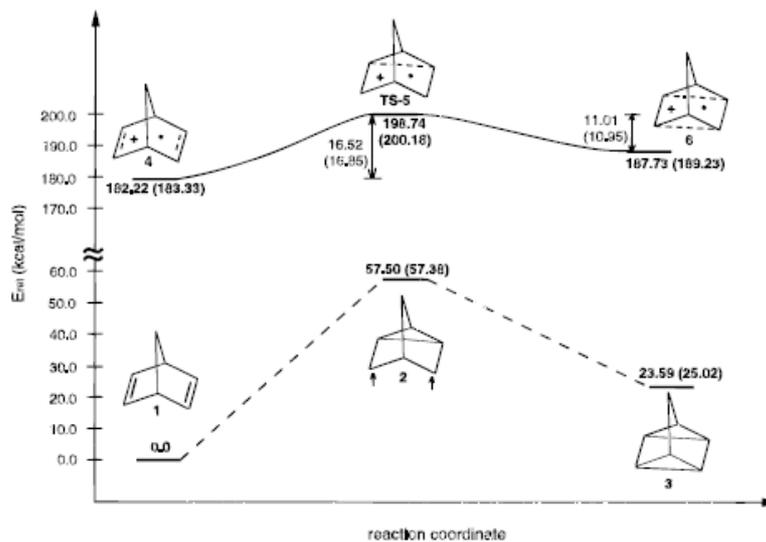


Abb. 19: Photoisomerisation von Norbornadien in Quadricyclan ^[72]

Ein eindrucksvolles Beispiel dafür ist die photochemische Umwandlung von Norbornadien in Quadricyclan. In einer lichtinduzierten intramolekularen [2+2]-Cycloaddition bildet sich der stark gespannte Tetracyclus mit $\Delta H=+110$ KJ/mol. Unter Verwendung von Metallkomplekxkatalysatoren ist die Rückreaktion zum Norbornadien bei Temperaturen über 100 °C und die Nutzung der Reaktionswärme durch Wärmetauscher-Anlagen möglich. Dabei bilden sich zwar in geringen Mengen auch Toluol, Cyclopentadien und Ethin, jedoch wurden bereits mehr als 10000 Speichercyclen mit diesem System erreicht. Schließlich könnte das Kohlenwasserstoffgemisch wie ein üblicher Brennstoff verheizt werden. Das Norbornadien und seine Derivate sind daher eine denkbare Verbindungen zur Speicherung von Sonnenenergie.

2.4.1 Synthesevariante für Norbornadien-Derivaten

Die *Diels-Alder*-Reaktion ist eine der wichtigsten Methoden zur Bildung von unsubstituierten und substituierten Norbornadien. Diese Reaktion ist von überragender Bedeutung für den organischen Chemiker und ist häufig der Schlüsselschritt in Synthesen von Naturstoffen mit Sechsringen. Das erste Beispiel einer *Diels-Alder*-Reaktion, die Dimerisierung von Tetrachlorcyclopentadienon, wurde 1892 beobachtet ^[76]; aber es brauchte 30 Jahre, bis ihre Bedeutung richtig erkannt wurde. 1928 beschrieben *Diels* und *Alder* diese Reaktion ^[75] erneut und erhielten 1950 für ihre Arbeiten über die [4+2]-Cycloaddition den Nobelpreis.

Unkatalysiert müssen [4+2]-Cycloadditionen bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt werden (normalerweise über 100 °C, in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Xylol o.ä.), was häufig zu unerwünschten Nebenreaktionen und zur Beschleunigung der entropisch günstigeren, konkurrierenden Retro-*Diels-Alder*-Reaktion führt ^[77]. Erst durch die Entdeckung von Lewis-Säuren (z. B. AlCl₃) als hochaktive Katalysatoren wurde die *Diels-Alder*-Reaktion für Reaktionen mit temperaturempfindlichen Reagenzien anwendbar ^[78]. Aufgrund der großen Wirksamkeit dieser Lewis-Säuren können heute *Diels-Alder*-Reaktionen bei tiefen Temperaturen (z. B. -100 °C) durchgeführt werden ^[79].

3 Spezieller Teil

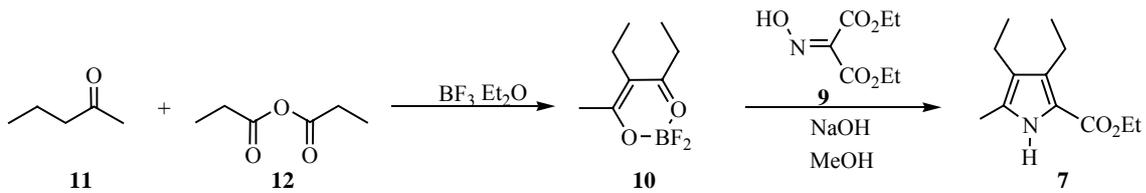
3.1 Darstellung der Vorstufen

Nach den allgemeinen Methoden zur Darstellung substituierter Porphyrine ist neben Pyrrol meist ein entsprechend substituierter Aldehyd der zentrale Baustein der Synthesen. Einige nicht käuflich zu erwerbende Aldehyde und die entsprechenden Dipyrromethan-Bausteine müssen zunächst synthetisiert werden.

3.1.1 Synthese der Dipyrromethane

Die Darstellung von 5,5'-unsubstituierten Dipyrromethanen **16** hat sich in der Vergangenheit als ein nicht ganz unkomplizierte Synthese erwiesen und war nicht das kleinste Hindernis bei der Durchführung der modifizierten *MacDonald*-Kondensation. Es ist in der letzten Zeit gelungen; die Darstellung der Dipyrromethane folgte einem mehrstufigen Syntheseweg (**Abb. 20**). Erste Stufe ist ein passend substituierter Pyrrol-2-carbonsäureester **7**. Es gibt mehrere Synthesewege:

Ester **7** kann aus einfachen, billigen Startmaterialien hergestellt werden: 2-Pentanone **11** und Propionsäureanhydrid **12** reagieren in Anwesenheit von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zum Kondensationsprodukt **10** in einer guten Ausbeute. Die Reaktion von **10** mit der Base und der *Fischer-Knorr*-Kondensation mit Oximinomalonsäurediethylester **12** mit Zink und Essigsäure führt zum Trialkylpyrrol-2-carbonsäureethylester **7**^[19].



Die zweite Möglichkeit ist die Synthese aus 3-Oxovaleriansäureethylester **4** und Acetylaceton **5** nach einer Variante der *Knorr*-Synthese mit Zinkstaub, Natriumacetat, Natriumnitrit in Essigsäure. 3-Oxovaleriansäureethylester **4** wird leicht durch Alkohololyse der Acyl-Meldrumsäure **3** ^[1], die aus Meldrum Säure **1** mit Propionylchlorid **2** synthetisiert wurde, hergestellt. Das so erhaltene Pyrrol **6** enthält eine Acetyl-Funktion, die mit Natriumborhydrid unter Zusatz von Bortrifluorid-Etherat zur Ethylgruppe reduziert wird ^[3].

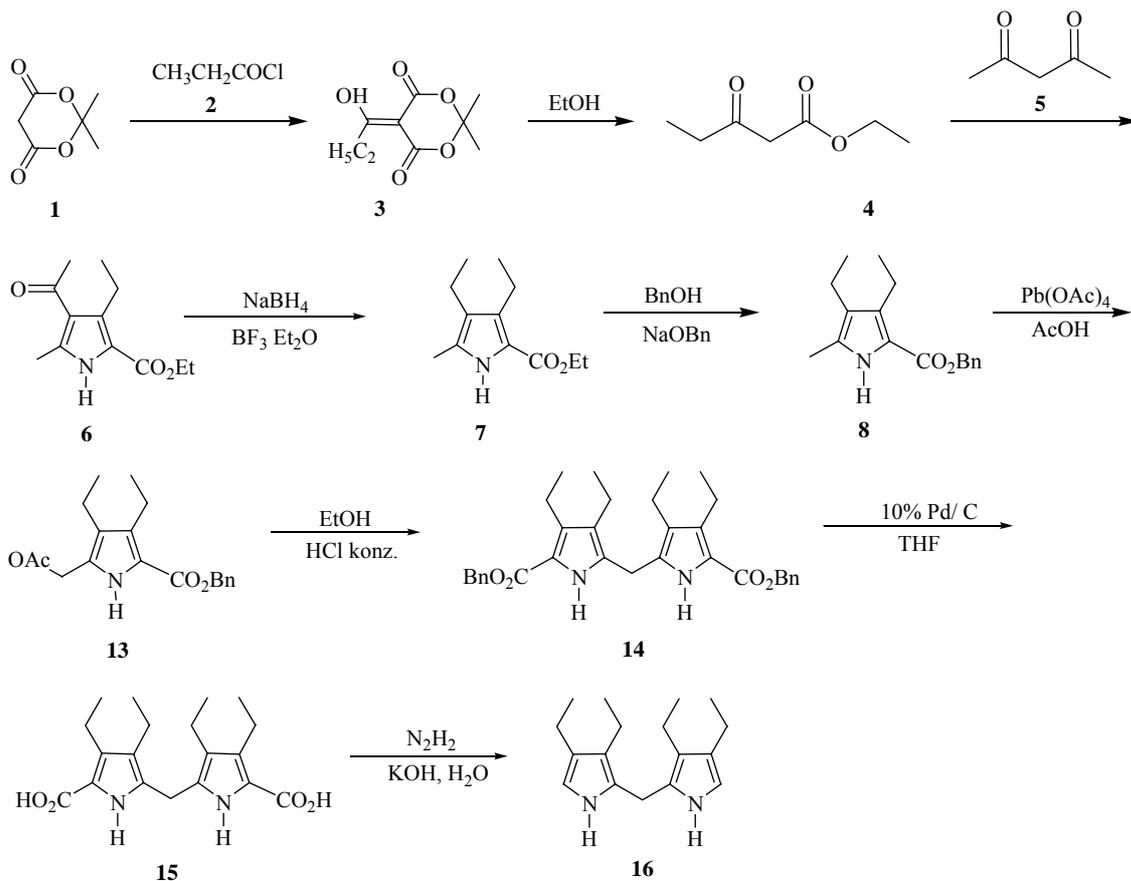


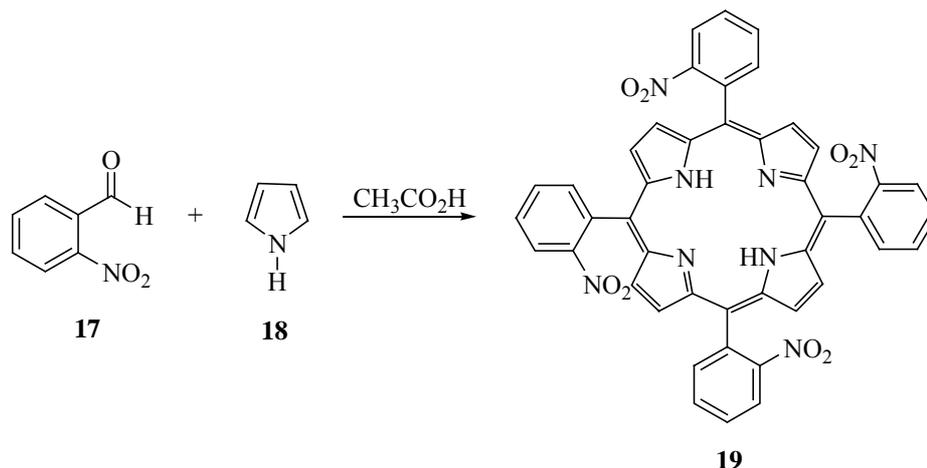
Abb 20: Darstellung von 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan **16**

Im weiteren Verlauf der Synthese wird **7** zunächst zum Benzylester **8** umgeestert und dann mit Bleitetraacetat in Essigsäure zum 5-Acetoxymethyl-2-benzyloxycarbonyl-3,4-diethylpyrrol **13** acetoxyliert, das nun durch Kochen in Ethanol unter Zusatz von Salzsäure zum 5,5'-Dibenzyloxycarbonyl-3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan **14** gekuppelt wird. **14** wird in Tetrahydrofuran an 10% Palladium auf Kohle hydrogenolytisch zur Dicarbonsäure **15** debenzyliert. Anschließend wird die Dicarbonsäure **15** in wässriger Natronlauge aufgenommen und durch Erhitzen unter Zusatz von Hydrazinhydrat zu 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan **16** decarboxyliert.

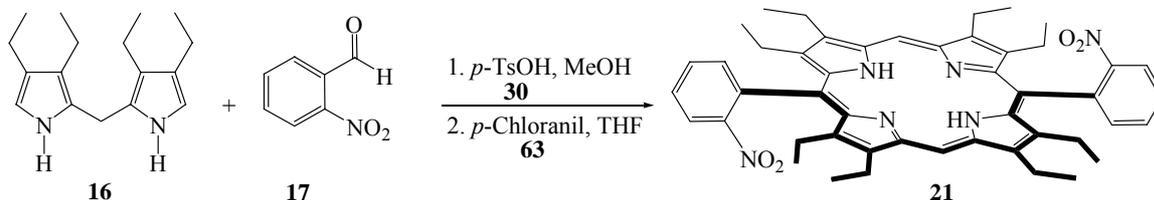
3.1.2 Synthese der Aminoporphyrine

Für die Synthese von Iminoporphyrinen werden im Rahmen dieser Arbeit auch Aminoporphyrine benötigt, zu denen man z.B. über die Reduktion der Nitroporphyrine gelangen kann. Die Synthese dieser Nitroporphyrine erfolgt auf verschiedenen Wegen.

Die Darstellung von Tetranitrophenylporphyrinen **19** gelingt nach *Collman* durch die Cyclokondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd **17** und Pyrrol **18** im Verhältnis 1:1 in Essigsäure. Nach dem Waschen mit eiskaltem Methanol bekommt man ein amorph violette Produktgemisch, das die vier Atropisomeren der Nitrophenylporphyrine **19** enthält. Bei diese Synthese laufen stark exotherme Reaktionen ab, so dass zur Vermeidung von Siedeverzügen Rückflusskühler und größere Reaktionsgefäße zu verwenden sind^[27].



Die Synthese von 5,15-Bis(*o*-nitrophenyl)-porphyrin **21** gelingt durch Umsetzung des *o*-Nitrobenzaldehyds **17** mit einem 2,2'-Dipyrrylmethan **16** nach der Methode von *Chang* [8]. Dazu löst man die jeweiligen Edukte in Methanol und gibt *p*-Toluensulfonsäure **30** als Katalysator hinzu, wobei im Verlauf von 16 Stunden das Porphyrinogen ausfällt. Dieses wird abgesaugt, in Tetrahydrofuran gelöst und mit *p*-Chloranil **63** in THF zum gewünschten Bis-(*o*-nitrophenyl)porphyrin **21** oxidiert.



Wegen der mäßigen Löslichkeit der Nitrophenylporphyrine **19** und **21** in Chloroform und anderen gängigen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Aceton, Toluol, Petrolether, Ethanol, Methanol) wird die erhaltene Mischung als Rohprodukt weiter umgesetzt. Die Reduktion zu Aminophenylporphyrin erfolgt mit Zinn(II)chloriddihydrat in konzentrierter Salzsäure Lösung bei einer Reaktionstemperatur von 60-70 °C.

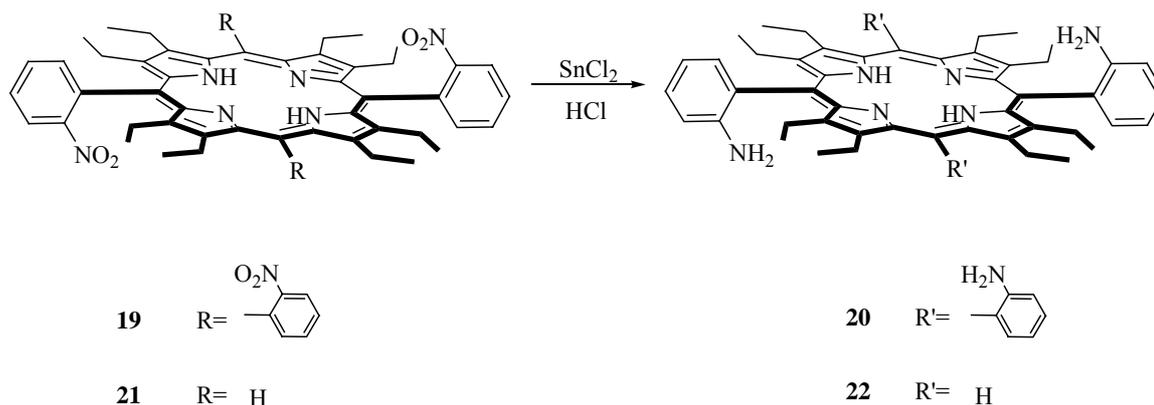


Abb. 21: Synthese der Aminoporphyrine

Es entstehen Atropisomere, wie sie von Biphenylen her bekannt sind. Aufgrund der unterschiedlichen Dipolmomente der Atropisomeren ist eine chromatographische Trennung möglich. Man erhält violette Kristalle, wobei die Produktausbeute (bezogen auf den eingesetzten Nitrobenzaldehyd) unter 15 % liegt.

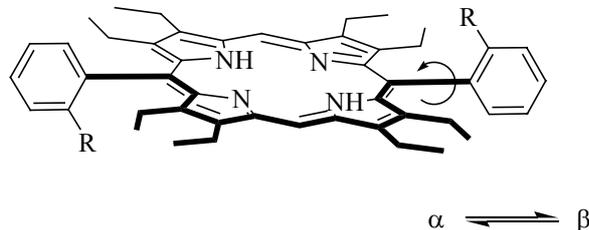
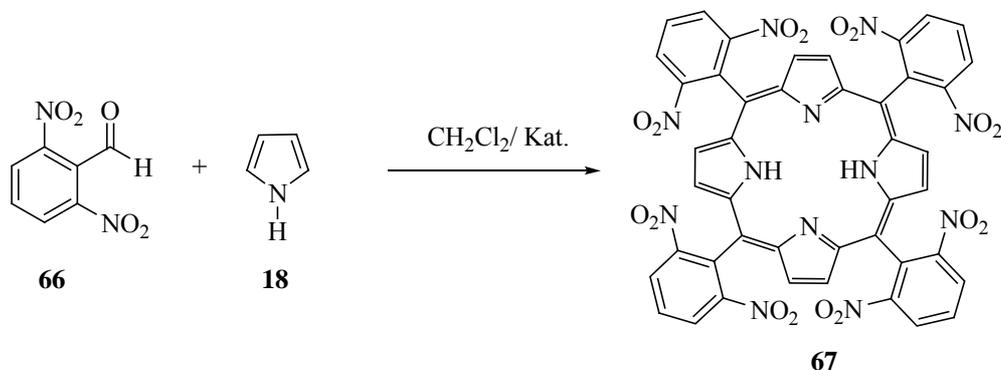


Abb. 22: Atropisomerie

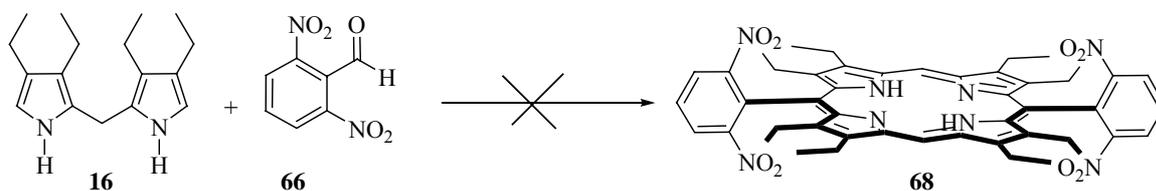
Die Atropisomerie ist ein dynamischer Rotationsprozess der Phenylsubstituenten, die seit den siebziger Jahren NMR-spektroskopisch untersucht werden. *Gottwald* und *Ullman* lieferten durch ihre Arbeiten an einigen Verbindungen ein Modell für diese Biphenyl-Typ-Atropisomerie. Die Phenyl-Gruppen stehen in einem definierten Winkel zur Porphyrin-Ringebene. Je nach Lage der Substituenten am Phenyl-Ring können diese nach „oben“ oder nach „unten“ stehen, so dass vom α - oder β -Isomeren gesprochen werden kann^[80].

Die Entstehung von Atropisomeren ist ein wichtiger Aspekt der Porphyrinsynthese. Diese treten im Allgemeinen nur bei Einsatz *ortho*-substituierter Benzaldehyde bei der

Synthese auf. Das gewünschte α -Isomer entsteht nach der Abtrennung von den anderen Isomeren nur in einer schlechten Ausbeute.



Eine offensichtliche Lösung dieses Problems könnte durch symmetrische Tetrakis(*o,o'*-dinitrophenyl)porphyrine **67** erreicht werden. In der Literatur werden zwei Ansätze zur Synthese dieser Substanz beschrieben, welche zeitgleich von zwei unterschiedlichen Arbeitsgruppen veröffentlicht wurden. Nach *Drain et al* wird 2,6-Dinitrobenzaldehyd **66** und Pyrrol **18** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ als Katalysator cyclocondensiert. Unter seinen Bedingungen wird Tetrakis(2,6-dinitrophenyl)porphyrin **67** nur mit einer Ausbeute von 0.75 % gewonnen ^[81]. Die Arbeitsgruppe um *Quintana* benutzt für dieselbe Kondensation $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ als Katalysator und kann die Ausbeute auf bis zu 12 % steigern ^[82]. Leider ist es mir und anderen nicht gelungen ^[83], die Synthese der interessanten Tetrakis(*o,o'*-dinitrophenyl)porphyrine (**67** und **68**) zu reproduzieren.



3.1.3 Synthese substituierter Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene

Substituierte Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene wurden auf verschiedene Arten synthetisiert: In den meisten Fällen wurde die *Diels-Alder*-Reaktion verwendet, aber es gibt auch andere Möglichkeiten zur Herstellung. Ein effizienter Weg zur Synthese von Norbornadien-Derivaten wurde von *Brandsma* et. al entwickelt. Das Norbornadien **58** wurde mit *Schlosser*-Base in absolutem Tetrahydrofuran bei -78 °C deprotoniert. Das resultierende Norbornadienyl-Anion wurde mit einem Überschuss an Dibromalkan **52** oder **55** umgesetzt. Das gewünschte Produkt wurde anschließend nach der Destillation im Vakuum erhalten^[14].

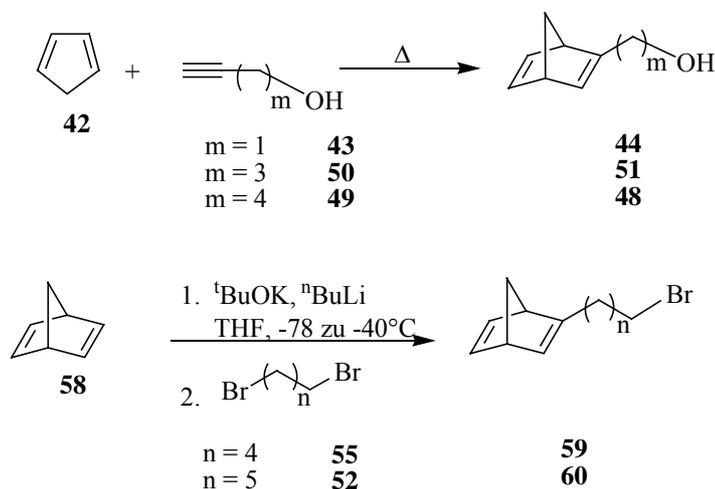


Abb. 23: Syntheseweg von Darstellung der substituierten Norbornadien

Mit guter Ausbeute wurden die Norbornadien-Derivate durch eine unkatalysierte *Diels-Alder*-Reaktion hergestellt. Dazu wurde die Cyclopentadien **42** mit 1.39 Äquivalenten der Alkynyl-Alkohole **43**, **50** oder **49** umgesetzt und 8 Stunden bei 170 - 180 °C in einem Glasautoklaven ohne Lösungsmittel erhitzt. Anschließend wurde das gewünschte Produkt nach der Destillation im Vakuum erhalten^[13].

3.1.4 Synthese der *o*-Alkylsalicylaldehyde

Zur Darstellung der *o*-Alkylsalicylaldehyde bieten sich zwei in der Literatur beschriebene Synthesewege an:

Eine Möglichkeit ist die Ether-Synthese nach *Williamson* (**Abb. 24**) aus Salicylaldehyd **29** und dem entsprechenden Bromalkan als „Eintopfreaktion“. Die nucleophile Substitution wird in Ethanol und Anwesenheit verdünnter wässriger Natronlauge durchgeführt und das Reaktionsgemisch 72 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen kann das Produkt abfiltriert und umkristalisiert werden. Bei der Verwendung des 1-Brom-4-(2'-norbornadienyl)butans **59** oder des 1-Brom-4-(2'-norbornadienyl)hexans **60** wurde das erwartete Produkt nicht isoliert^[23].

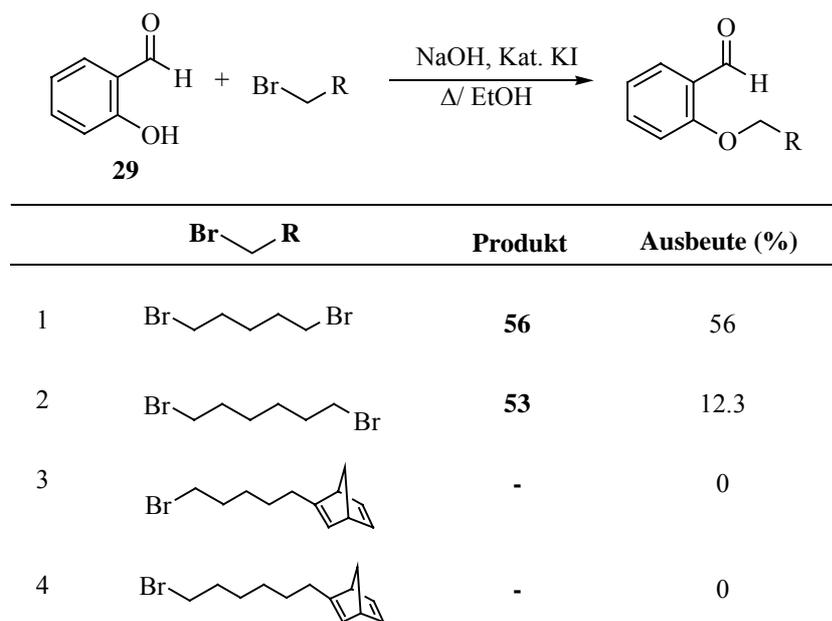
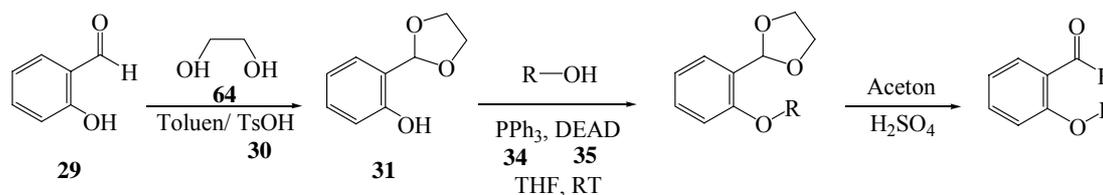


Abb. 24: Synthese der veretherten Salicylaldehyde nach Williamson

Der zweite in der Literatur beschriebene Syntheseweg (**Abb. 25**) geht von dem geschützten Salicylaldehyd **31** aus. Der Salicylaldehyd **29** wird zunächst mit Ethylenglykol **64** acetalisiert, indem man in Toluol unter Zugabe von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure **30** am Wasserabscheider erhitzt, bis sich kein

Reaktionswasser mehr bildet. Das überschüssige Ethylenglykol und die Säure werden ausgewaschen und das erhaltene Produkt umkristallisiert.

Die *Mitsunobu*-Reaktion ^[84] mit Triphenylphosphin **34** und Diethylazodicarboxylat (DEAD) **35** in Tetrahydrofuran ermöglicht die Synthese von *o*-Alkylsalicylaldehyden aus Alkohol. Die Reaktion verläuft unterhalb der Zimmertemperatur ^[12]. Der Aldehyd wird anschließend durch Spaltung des Acetals mit Schwefelsäure in Aceton freigesetzt. Das größte Problem der *Mitsunobu*-Reaktion, auch wenn sie erfolgreich verlaufen ist, war die Abtrennung der Nebenprodukte. Eine Reinigung gelang durch Säulenchromatographie. Leider bleibt die *Mitsunobu*-Reaktion bei der Verwendung des Hydroxybutylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens **48**, Hydroxypropylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens **51** und Vitamin A-Alkohol erfolglos oder führt nur zu sehr kleinen Ausbeuten.



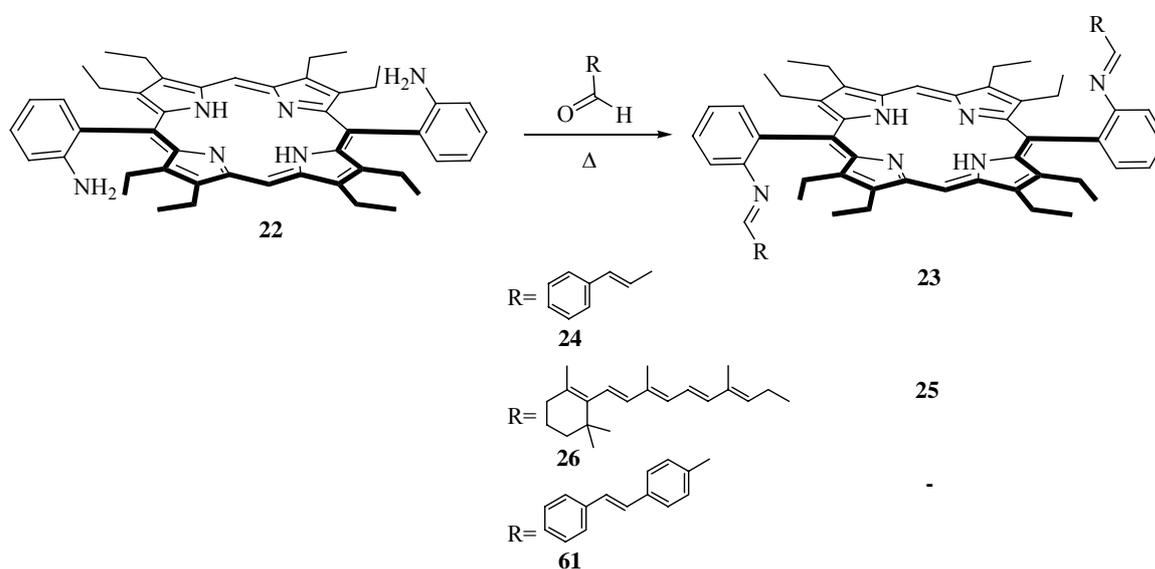
	R—OH	Produkt	Ausbeute (%)
1		46	40
2		-	0
3		-	0
4		36	50
5		40	63
6		-	0

Abb. 25: Synthese der *o*-Alkylsalicylaldehyde nach Mitsunobu

3.2 Synthese der Porphyrine

3.2.1 Darstellung der Iminoporphyrine

Iminoporphyrine bilden sich durch nucleophile Addition der Amino-Funktionen in den Porphyrinen **22** an Aldehyde. Die Ausbeute an gewünschtem Porphyrin hängt sehr stark von der Wahl des Lösungsmittel ab.



Die Darstellung des 5,15-Bis(*o*-3-styryliminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrins **23** gelingt durch Lösen von *o*-Aminophenylporphyrin **22** und Zimtaldehyd **24** in siedendem Ethanol und Zusatz einer katalytischen Menge Essigsäure ^[86]. Nach zwei Stunden Rühren unter Rückfluss wird bei RT abgekühlt, wobei das gewünschte Produkt ausfällt. Die Verwendung von Essigsäure als Katalysator in Toluol liefert das Diiminoporphyrin **28** mit besserer Ausbeute ^[85].

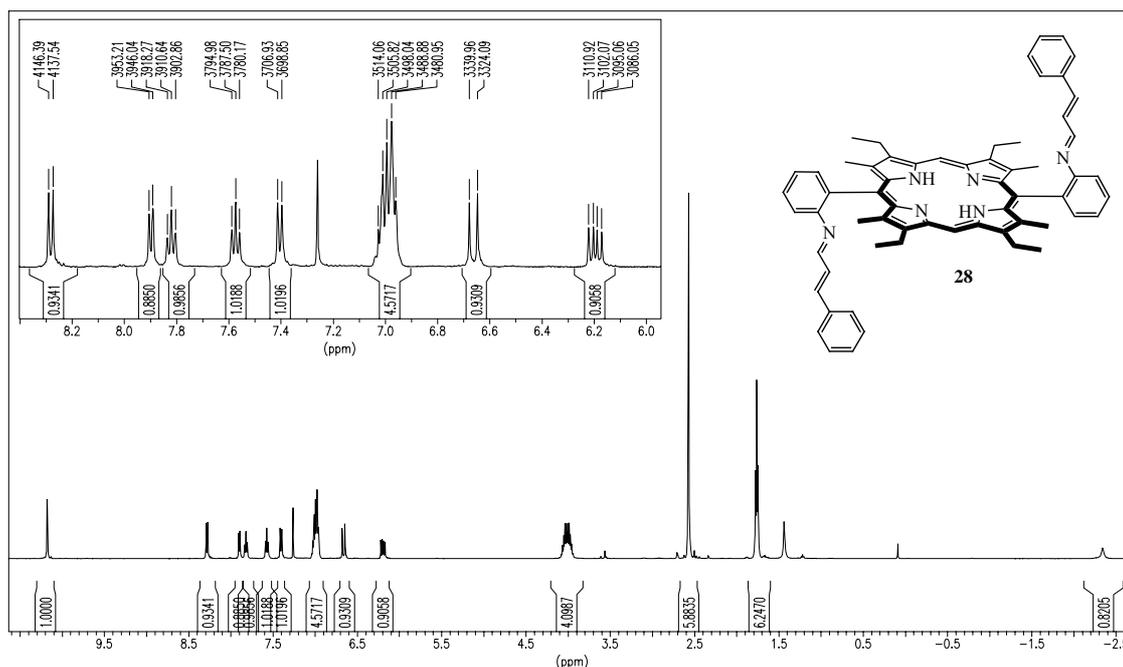


Abb. 26: ¹H-NMR-Spektrum des Diiminoporphyrins **28** (500 MHz, 25 °C, CDCl₃)

Mit Hilfe des NMR-Spektrums des Porphyrins kann man einige funktionelle Gruppen erkennen. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **28** in Form ihrer freien Basen wird in **Abb. 26** wiedergegeben. Der Ringstrom des aromatischen Systems ist beim *meso*-substituierten Porphyrin **28** durch die Verformung des Makrocyclus abgeschwächt und das Signal bei $\delta_{\text{H}} = -2.34$ der NH-Protonen deutlich tieffeldverschoben; üblicherweise liegt das Signal der NH-Protonen in Porphyrinen zwischen $\delta_{\text{H}} = -3$ und -4 . Die beiden *meso*-Protonen erscheinen als Singulett bei $\delta_{\text{H}} = 10.17$ und das Signal bei $\delta_{\text{H}} = 8.23$ mit der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{HH}} \sim 9$ Hz ist typisch für eine Imino-Doppelbindung. Die olefinischen Protonen $\delta_{\text{H}} = 6.18$ und $\delta_{\text{H}} = 6.64$ bilden ein AB-System; den Beweis für ein (*E*)-5,15-Bis(*o*-3-styryliminophenyl)-3,7,13,17-tetraethyl-2,8,12,18-tetramethylporphyrin (**28**) erbringt die *vicinale* Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} \sim 15.9$ Hz. Im ¹³C NMR-Spektrum des untersuchten Porphyrins **28** findet man für das Imino-C-Atom ein charakteristisches Signal bei $\delta_{\text{C}} = 161$.

Das 5,15-Bis-(Retinyliminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin **25** wird nach einer Vorschrift zur Darstellung des A2-E (ein Chromophor von Retinal) synthetisiert. Hierzu werden Bis-(*o*-aminophenyl)porphyrin **22** und Retinal **26** in Methylenchlorid gelöst und der Lösung langsam eine katalytische Menge an Essigsäure zugetropft^[88].

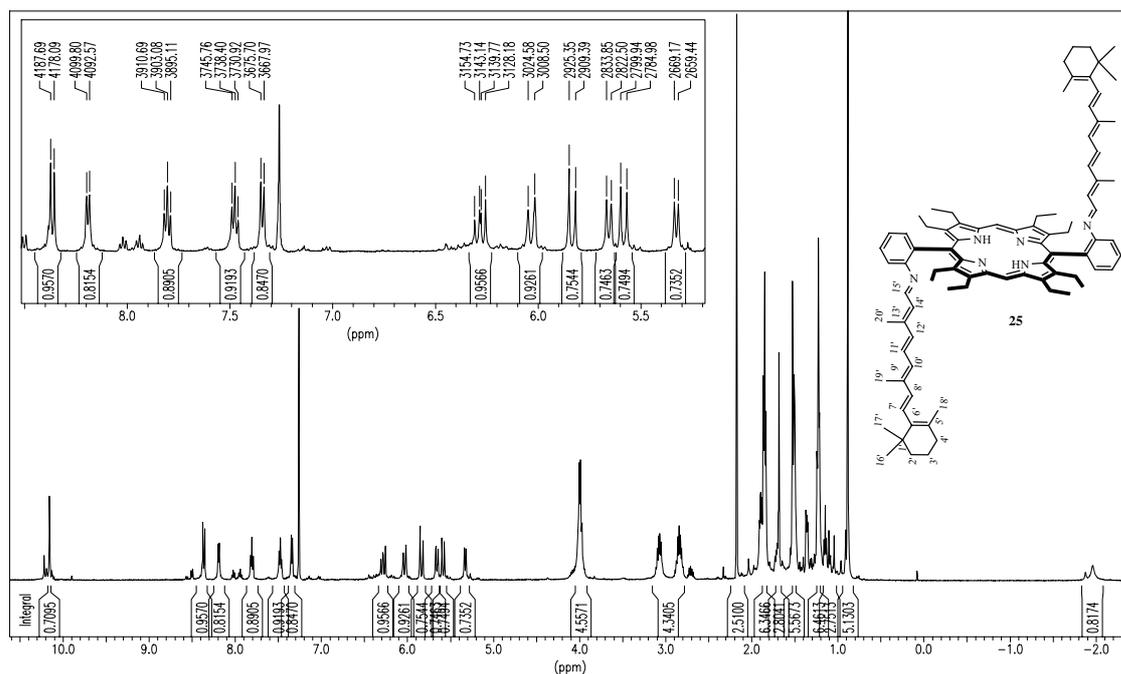


Abb. 27. ¹H-NMR-Spektrum des Diiminoporphyrins **25** (500 MHz, 25 °C, CDCl₃)

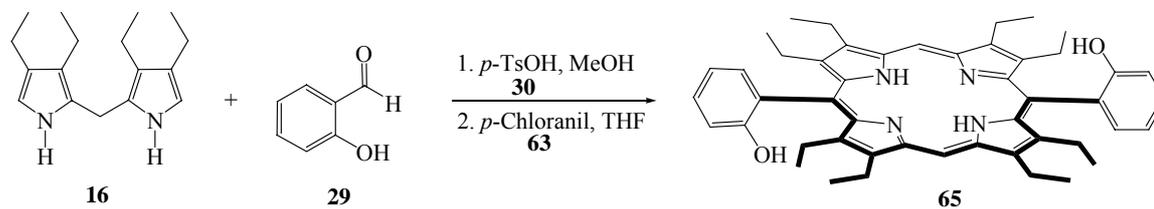
Für die Zuordnung der ¹H-NMR- und der ¹³C-NMR-Daten des 5,15-Bis-(Retinylimino-phenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrins **25** wurden zunächst die in der Literatur aufgeführten Daten von A2-E und PSB (protonierte Schiff-Base von Retinal) zur Hilfe genommen [87, 88]. Die Signale der Polykettenprotonen können in drei Gruppen mit teilweise erkennbaren oder verschmolzenen AB-Mustern eingeteilt werden. In den ¹H-NMR-Spektren (**Abb. 7**) liegen im ersten Bereich zwischen $\delta_{\text{H}} = 5.81$ -6.30 die 11'-, 8'- und 7'-H Signale mit den typischen *vicinalen* Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{HH}} \sim 16$ Hz für 8'- und 7'-CH und $^3J_{\text{HH}} \sim 15$ Hz für 11'-CH. Im zweiten Bereich zwischen $\delta_{\text{H}} = 5.30$ -5.66 liegen die 10'-, 12'- und 14'- H, die auch anhand ihrer typischen Kopplungskonstanten erkannt wurden. Der letzte Signalbereich mit den 16'-, 17'-, 18'-, 19'- und 20'-Protonen befindet sich zwischen $\delta_{\text{H}} = 0.9$ -2.17. Diese Zuordnung der Protonen wird durch HH-Korrelation (HH-COSY) bestätigt. Die äußeren *meso*-Protonen erscheinen bei $\delta_{\text{H}} = 10.17$, die inneren NH-Protonen verbreitert bei $\delta_{\text{H}} = -2.34$. Bei $\delta_{\text{H}} = 8.35$ ist das für eine Imino-Doppelbindung typische Signal mit der Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} \sim 9$ Hz zu sehen.

Die Porphyrine **25** und **28** zeigen ein charakteristisches UV/VIS-Spektrum, das durch eine sehr intensive Bande bei ca. 400-450 nm (B- oder *Soret*-Bande) und vier Banden (Q- und Schwingungs-Banden) bei 500-700 nm gekennzeichnet ist.

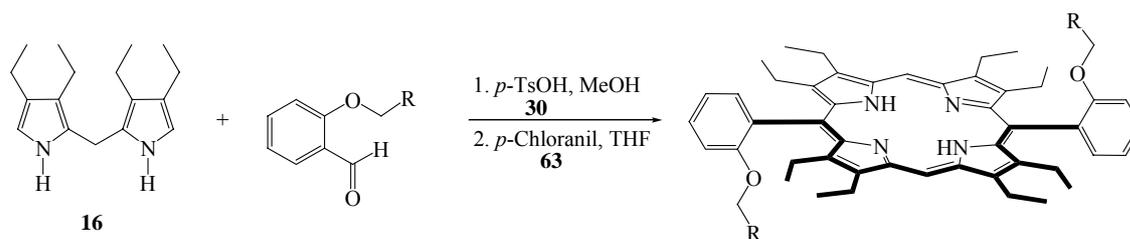
Zimtaldehyde und Retinal ergaben gute Ausbeuten an Iminoporphyrinen. Aus den Ansätzen mit 4-Styrylbenzaldehyden **61** konnten keine Produkte in brauchbaren Ausbeuten isoliert werden.

3.2.2 Porphyrine aus *O*-Alkylsalicylaldehyden

Zur Darstellung der Porphyrine sollten die entsprechenden Aldehyde in einer leicht modifizierten [2+2]-Kondensation mit 5,5'-unsubstituiertem 2,2'-Dipyrrylmethan **16** umgesetzt werden. Als Aldehyd wurden zuerst Salicylaldehyd **29** gewählt.



Man löst die Edukte in Methanol und fügt *p*-Toluolsulfonsäure **30** als Säure zu. Zunächst entstandenes Porphyrinogen wird *in situ* mit *p*-Chloranil **63** zum Porphyrin oxidiert, das sich auf diesem Weg mit einer Ausbeute von 12 % isolieren lässt. Bei der Darstellung des Alkoxyphenylporphyrins **65** entstehen zwei Atropisomere im Verhältnis 1:2 mit sehr ähnlichen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Ihre Trennung gelingt durch Säulenchromatographie, die Zuordnung der Isomeren durch den Vergleich der Polaritäten bei der Chromatographie.



	R	Produkt	Ausbeute (%)
1		37	8
2		41	45
3		47	12

Abb. 28: Porphyrine aus *O*-Alkylsalicylaldehyden

Der Darstellung der 5,15-Bis(*o*-hydroxyphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrine **65** folgend erhält man bei der Verwendung der *O*-Alkylsalicylaldehyde mit unsubstituiertem Dipyrromethan **16** die 5,15-*meso*-Bis-substituierten Porphyrine (**37**, **41** und **47**). Zur Struktursicherung der synthetisierten Porphyrine wurden spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt.

Die UV/VIS-Spektren der hergestellten Verbindungen entsprechen der Erwartungen. Dabei fällt die bathochrome Verschiebung der Soretbanden bei ~ 440 nm auf. Die NMR-Spektren zeigen Signale, die auf eine erfolgreiche Synthese der Porphyrine **37**, **41** und **47** hindeuten. Bei erster Betrachtung des ¹H-NMR-Spektrums zeigen sowohl die Signale der Alkylgruppen der Pyrrole im aliphatischen Bereich, als auch im aromatischen Bereich verbreiterte Signale.

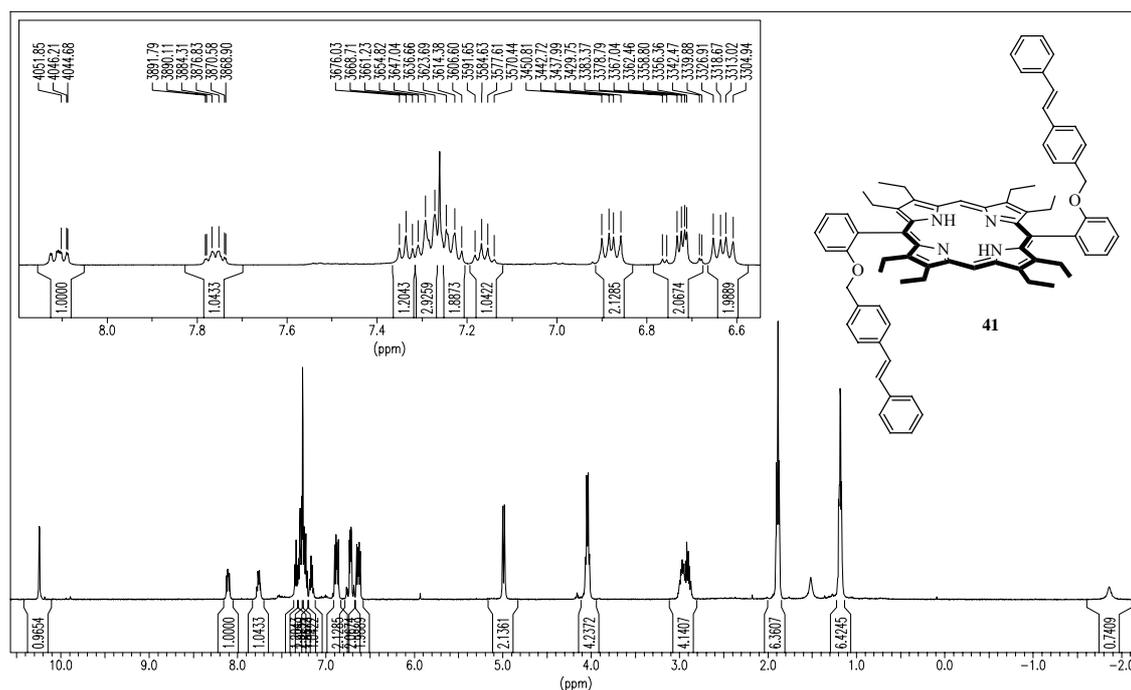


Abb. 29: ¹H-NMR-Spektrum von **41** (500 MHz, 25 °C, CDCl₃)

Im ¹H-NMR-Spektrum von **41** weist ein breites Singulett bei $\delta_{\text{H}} = -1.8$ auf ein Porphyrinderivat hin, welches den inneren NH-Protonen zugeordnet werden kann. Ein weiteres Singulett bei $\delta_{\text{H}} \sim 10.2$ für die äußeren freien *meso*-Protonen bestätigt das gebildete Porphyrin. Im ¹H-NMR-Spektrum sind auch die Wasserstoff-Atome von 2-(4-Stilbenyl-methoxy)phenyl zu erkennen. Die Signale der Methylenoxy-H-Atome erscheinen bei $\delta_{\text{H}} = 4.97$ mit den *geminalen* Kopplungskonstante ${}^2J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz. Die Alken-Protonen bei $\delta_{\text{H}} = 6.75$ und $\delta_{\text{H}} = 6.69$ bilden ein AB-System. Beide Dubletts weisen eine *trans* Kopplungskonstante von ${}^3J_{\text{HH}} \sim 16$ Hz auf.

3.3 Verbesserte Synthese der Porphyrine mit Mikrowellen

3.3.1 Einführung

Der Einsatz von Mikrowellen (MW) als Wärmequelle in der Synthesechemie bietet hier eine vielversprechende Alternative (Abb. 30). Mikrowellen unterscheiden sich von

konventionellen Wärmequellen dadurch, dass ohne Heizung des Reaktionsgefäßes, welches durch Konvektion die Wärme weiterleitet, Edukte und Lösungsmittel direkt erhitzt werden. Mikrowellen sind elektromagnetische Strahlen, welche den gleichen physikalischen Gesetzen unterliegen wie sichtbares Licht, Infrarot oder ultraviolette Strahlung^[89]. Sie verändern die molekulare Struktur nicht; vielmehr führt die Absorption der Mikrowellen zu einer verstärkten Polarisierung dipolarer Moleküle. Die angeregten Verbindungen werden im angelegten Mikrowellenfeld parallel zueinander ausgerichtet und durch die Oszillation des Feldes in rasche Rotation versetzt. Dies führt zu einer unmittelbaren Erhitzung von Reaktionsgemischen. Die unpolaren Verbindungen hingegen werden nur aufgrund ihrer Nachbarschaft zu dipolaren Molekülen und deren Rotationen erhitzt^[91].

Mit Mikrowellen kann man die eingesetzte Energie effizienter zum Heizen nutzen, eine verbesserte Temperaturhomogenität gewährleisten und somit die Reaktionsmischungen rascher aufheizen. Die erste Anwendung von Mikrowellenstrahlung in der Synthesechemie wurde 1986 beschrieben. Dabei ist es interessant, zu erwähnen, dass die ersten kommerziellen Haushaltsmikrowellengeräte bereits im Jahre 1954 auf den Markt gebracht wurden, die Mikrowellentechnologie aber erst deutlich später (seit den 80er Jahren) in den Chemielaboratorien Verwendung fand.

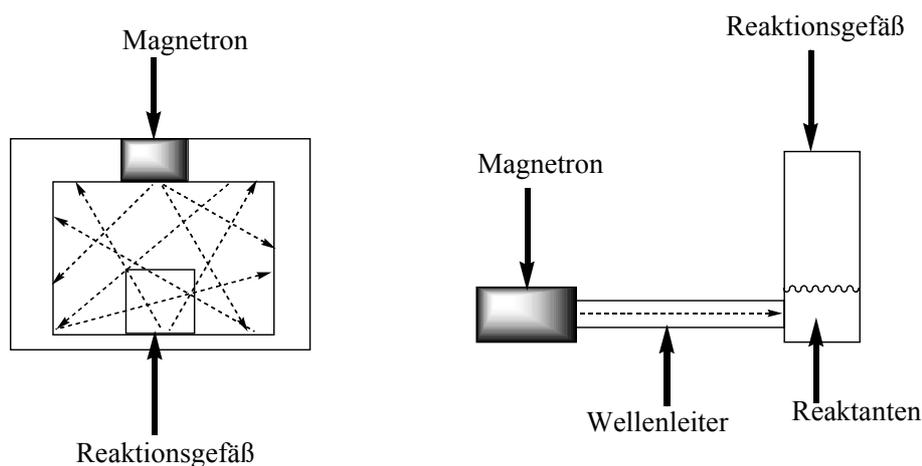


Abb. 30: Aufbau von Haushalts- und Synthesemikrowellenöfen^[90]

In typischen Mikrowellenöfen erzeugen die Magnetrons (Mikrowellengeneratoren) Mikrowellenstrahlung einer Wellenlänge von 12.25 cm, was einer Frequenz von 2.45

GHz entspricht. Die der Wechselwirkung zwischen Materie und Mikrowellenstrahlung zugrunde liegende Theorie wurde von *Hippel* und von *Mingos* formuliert^[90].

Die Mikrowellenerhitzung erfolgt unmittelbar und verkürzt dadurch die Reaktionszeiten signifikant. Für diese Beschleunigung ist hauptsächlich die Überhitzung der Reaktionsgemische verantwortlich. Die verkürzten Reaktionszeiten liefern bessere Ausbeuten, weil mögliche Nebenreaktionen in sehr vielen Fällen nicht im gleichen Maße beschleunigt werden. Mit moderneren Apparaten kann durch Temperatur- und Druckkontrolle die Leistung des Mikrowellengerätes jederzeit angepasst werden, so dass sich reproduzierbare Resultate erzielen lassen. Kurze Reaktionszeiten, verbesserte Ausbeuten und lösungsmittelfreie Anwendungen bieten zudem einen ökonomischen Vorteil, der auch zukünftigen ökologischen Ansprüchen gerecht werden kann^[91].

3.3.2 **Synthese der Porphyrine**

Beim Einsatz von Mikrowellenmethoden in der Synthesechemie werden häufig eine drastisch erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und höhere Ausbeuten beobachtet. *Loupy et. al* haben eine einfache und schnelle Synthese des Tetrapyrrolmacrocyclus unter trockenen Bedingungen durch Bestrahlung mit Mikrowellen durchgeführt. Pyrrol und Benzaldehyd, die auf Silicagel absorbiert werden, reagieren zu Tetraphenylporphyrin innerhalb von 10 Minuten, während die Reaktionszeit mit konventionellen Methoden 24 Stunden beträgt^[92]. *Chauhan et al* berichten über eine andere Art der Synthese der 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durch Cyclokondensation von Arenaldehyden mit Pyrrol mit einer minimalen Menge von Propionsäure in einem handelsüblichen Mikrowellenofen^[93].

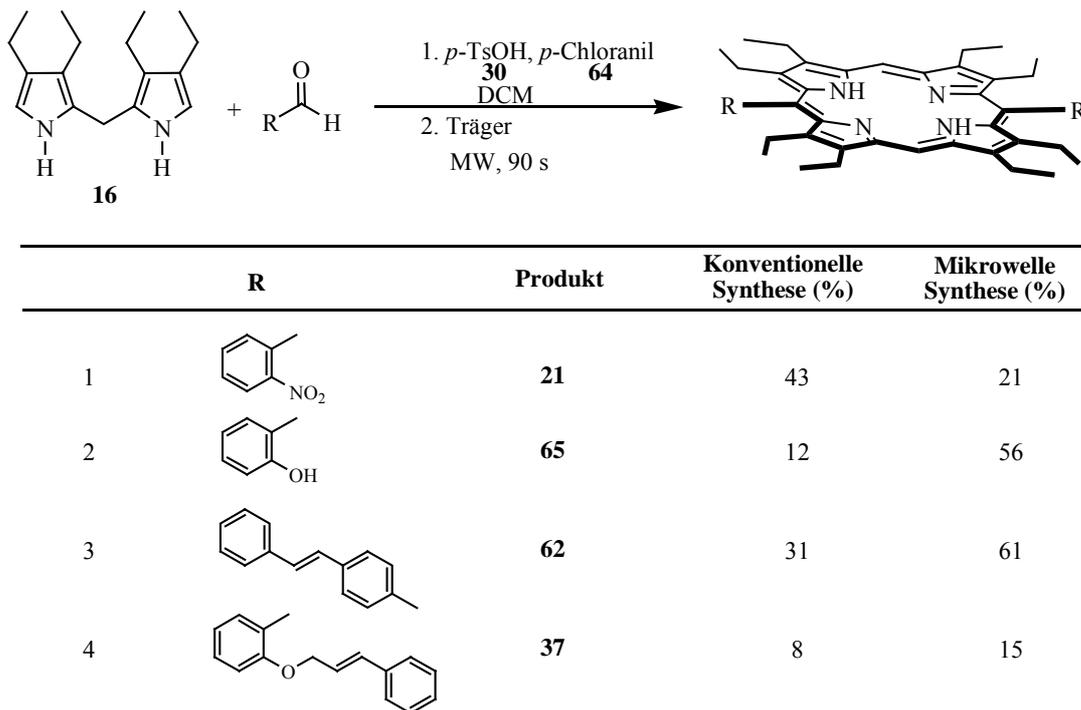


Abb. 31: Ausbeutevergleich zwischen konventioneller und Mikrowellen-Synthese von Porphyrinen

Bei der Reaktion von substituiertem Benzaldehyd mit Dipyrromethan **16** zu den 5,15-disubstituierten Porphyrinen (**21**, **37**, **62** und **65**) wurde die klassische Reaktionsführung mit alternativen Mikrowellenvarianten verglichen. Hierzu werden die beiden Edukte in wenig Dichlormethan gelöst und der Katalysator (*p*-Toluolsulfonsäure **30**) hinzugegeben. Zum Reaktionsgemisch wird *p*-Chloranil **63** hinzugefügt und anschließend auf einem Trägermaterial (Kieselgel, Aluminiumoxid oder Montmorillonit K-10) gut homogenisiert. Die erhaltene Mischung wird in der Mikrowelle (315 W) bestrahlt. Nach der Bestrahlung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan und Methanol extrahiert, das Solvens entfernt und durch Säulenchromatographie gereinigt. Die Reaktionsdauer verkürzte sich durch die Bestrahlung mit Mikrowellen von fast 21 h bei der klassischen Reaktionsführung auf 90 s und außerdem beobachtet man durch den Einsatz der Mikrowellenheizung meist einen signifikanten Anstieg der Ausbeute.

3.4 Bestrahlung von 5,15 *Meso*-bis-substituierten Porphyrinen

Eine der interessanten Aufgaben in der supramolekularen Chemie ist die indirekte Kopplung externer Energiequellen (z. B. Licht, Redox- oder Protonengradienten, exergonische Reaktionen) mit schaltbaren Molekülen ^[94], um einen Transport gegen einen Gradienten oder eine gerichtete mechanische Bewegung zu induzieren oder endergonische Reaktionen zu bewirken ^[95]. Grundlage der photoschaltbaren Systeme ist die reversible Isomerisierung von Norbornadien zu Quadricyclan.

Chernoivanov et al. beschreibt eine Untersuchung zur sonnenlichtinduzierten Valenzisomerisierung von 3-Phenylbicyclo[2.2.1]heptadien-2-carbaldehyd in Acetonitril. Aufbauend auf diesen Ergebnissen untersuchte *Ludley* in seiner Dissertation die Valenzisomerisierung von einigen substituierten Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-Systemen. Die Bestrahlung wurde ohne Sensibilisatoren unter Verwendung von UVW-55-Filtern in absolutem Acetonitril oder Benzen durchgeführt. Es wurden verschiedene Bestrahlungszeiten getestet ^[96].

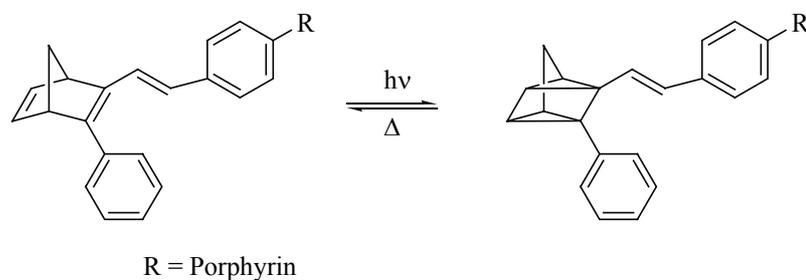


Abb. 32: Umwandlung von Norbornadien-Derivaten

Die hergestellten Porphyrine, die in ihren *meso*-Positionen verschiedene Substituenten tragen, können bei Bestrahlung mit Licht isomerisieren. Aufgrund ihrer günstigen optischen und elektronischen Eigenschaften sind diese Porphyrine vielversprechende Kandidaten als lichtsammelnde und -übertragende Moleküle. Die Elektronen werden durch Aufnahme eines Lichtquants, also von Lichtenergie, angeregt, und sie geben diese Anregung an den nächsten Baustein weiter.

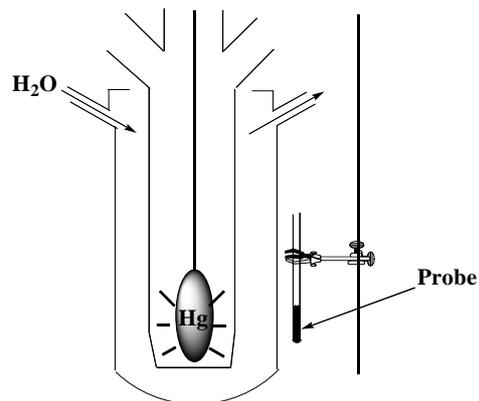


Abb. 33: Reaktionsapparatur zur Bestrahlung

Die hergestellten Porphyrine wurden in einem Normalglas-NMR-Röhrchen in deuteriertem Chloroform gelöst und mit einer Quecksilberlampe bei wechselnden Reaktionsdauern bestrahlt.

Die Bestrahlung von Verbindung **28**, **37**, **41** und **62** erfolgte ohne Filtervorsatz in Chloroform, dem einzigen Lösungsmittel, in dem sich diese Substanzen sehr gut lösen. Es wurden Versuche mit verschiedenen Bestrahlungszeiten durchgeführt. Leider wurde dabei entweder ausschließlich das Edukt nachgewiesen oder die Verbindungen zersetzen sich.

Das Norbornadien-Derivat **47** in Chloroform lässt sich durch Belichtung mit Quecksilberlampe quantitativ in das Quadricyclan-Isomer überführen. Nach 8 Stunden wird ein Umsatz von 77 %, der durch NMR-Spektroskopie detektiert wird, erreicht. Versuche mit verschiedenen Bestrahlungszeiten lieferten niedrigere Ausbeuten. Bei längerer Bestrahlung (8 h) ändert sich Norbornadien-Quadricyclan-Verhältnis nicht.

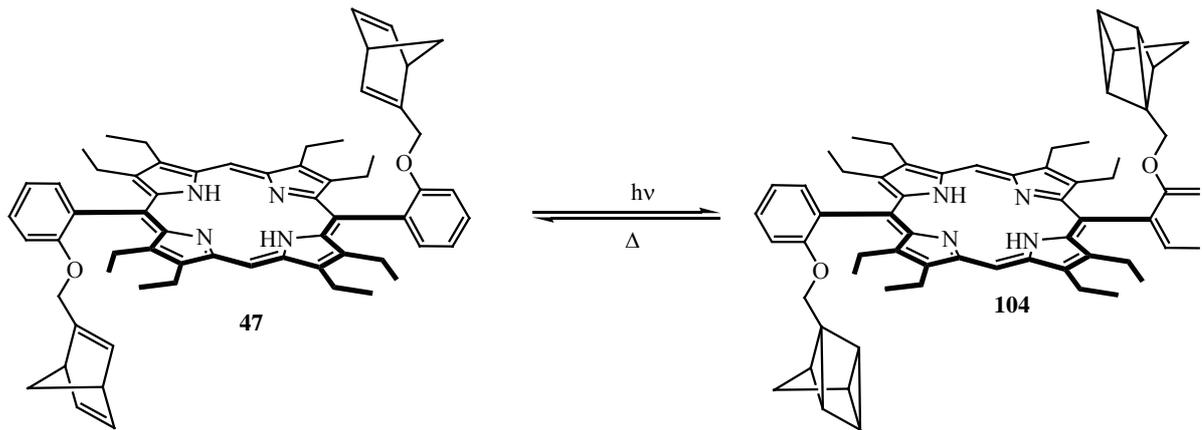


Abb. 34: Bestrahlung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-bis- $\{[o-(2\text{-bicyclo}[2.2.1]\text{hepta-2,5-dien-2-yl})\text{-methoxy}]\text{-phenyl}\}$ porphyrin (**47**)

Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergibt, dass das Norbornadien-Derivat **47** in ein Quadricyclan **104** umgewandelt wird. Die Unterscheidung zwischen den **47** und **104** gelingt dabei über das typische AB-System der olefinischen Protonen von **47**, das im Fall des Quadricyclans **104** fehlt. Dafür erscheinen im aliphatischen Bereich neue Signale für die CH-Fragmente des Teracyclus. Die NH-Protonen werden mit $\delta_{\text{H}} = -0.43$ erscheinen deutlich entschirmt. Bei $\delta_{\text{H}} = 9.98$ erscheinen die *meso*-Protonen als Singulett.

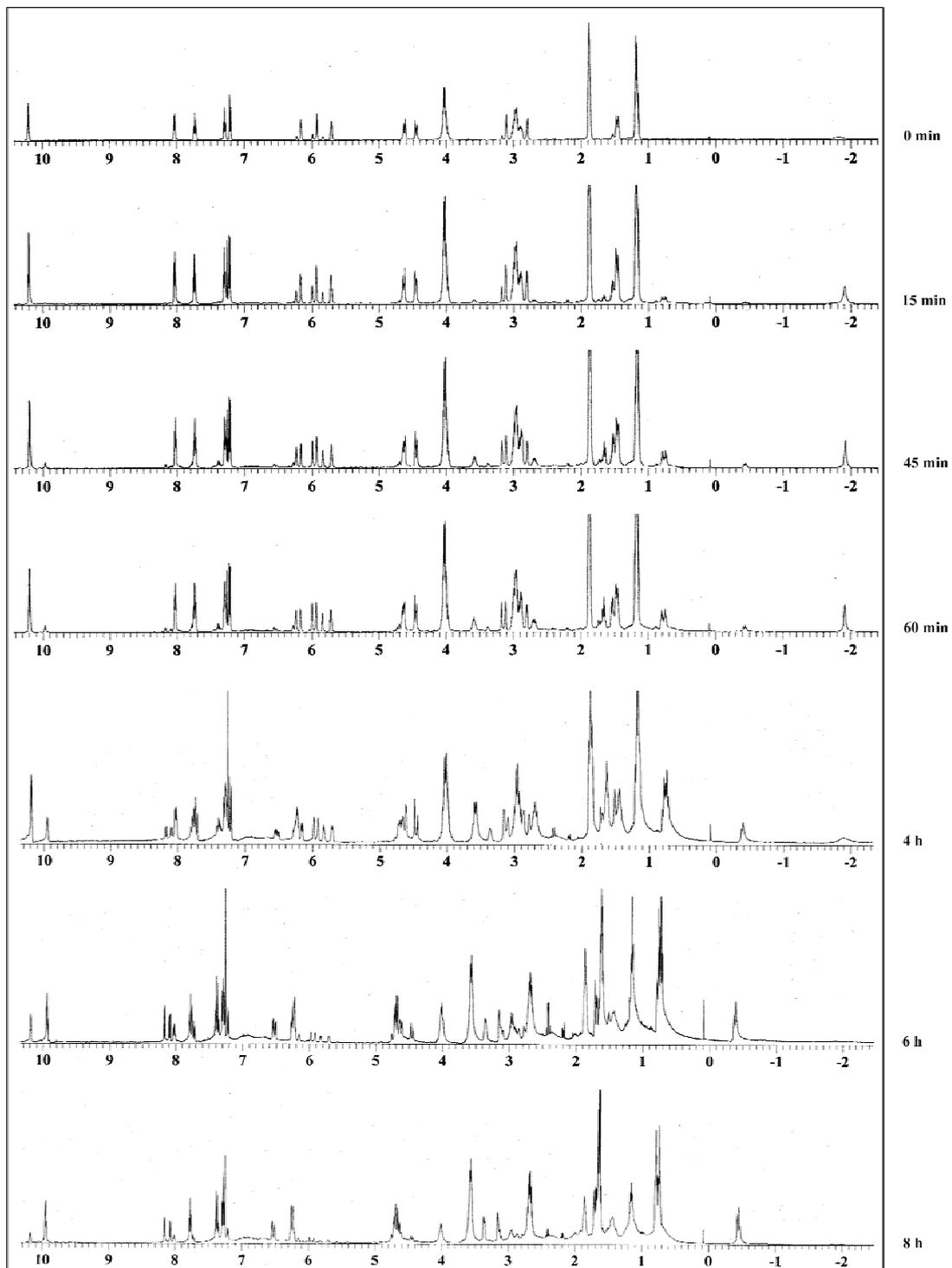


Abb. 35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 47 in (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) vor und nach der Bestrahlung

4 Präparativer und spektroskopischer Teil

4.1 Instrumentelle Analytik

4.1.1 NMR-Spektroskopie

^1H und ^{13}C -NMR Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker DRX 500 (^1H -NMR: 500 MHz; ^{13}C -NMR: 125 MHz), AM 400 (^1H -NMR: 400 MHz; ^{13}C -NMR: 100 MHz) und AC 300 (^1H -NMR: 300 MHz; ^{13}C -NMR: 75 MHz) bei Raumtemperatur aufgenommen (nach erster Ordnung ausgewertet). Chemische Verschiebungen δ_{H} und δ_{C} sind in *ppm* angegeben. Deuterierte Lösungsmittel dienten als interne Standards.

4.1.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit Spektrometern MS-50 (A.E.I., Manchester) für EI und Concept 1H (Kratos, Manchester) mit Matrix: *m*-Nitrobenzylalkohol für FAB aufgenommen.

4.1.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit Perkin-Elmer 1600 (KBr-Preßlinge) aufgenommen.

4.1.4 UV/VIS-Spektroskopie

Die Messungen wurden mit einem Beckman DU 600 durchgeführt.

4.1.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der Verbindungen wurden bei ToFSpecE (Micromass) bestimmt. Bei einigen Porphyrinen konnte trotz intensivem Trocknen keine Übereinstimmung mit den vorher berechneten Werten erzielt werden. Es lässt sich vermuten, dass in diesen Fällen Porphyrine Lösungsmittel eingeschlossen haben.

4.1.6 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte bis 230°C wurden mit einem Büchi SMP-20 gemessen und sind unkorrigiert.

4.2 Chromatographie

DC-Alufolien (Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0,2 mm) und DC-Alufolien (Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral (Typ E), Schichtdicke 0,2 mm) wurden zur Dünnschicht-Chromatographie benutzt und unter Verwendung von Licht der Wellenlänge 254 bzw. 366 nm ausgewertet. Für die Säulen-Chromatographie wurde neutrales Kieselgel 60 (Korngröße 0.040 – 0.063 mm) und Aluminiumoxid 90 (basisch und neutral) der Firma Merck verwendet.

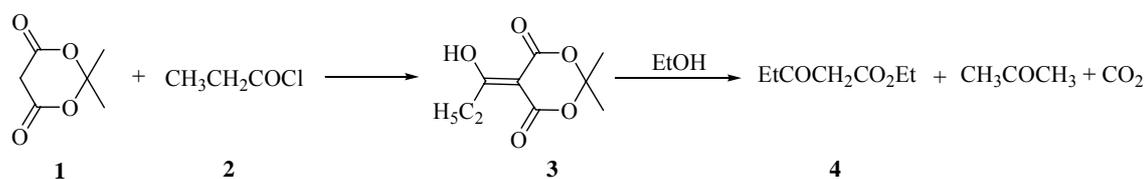
4.3 Lösungsmittel und Chemikalien

Alle Lösungsmittel und Chemikalien wurden vor dem Gebrauch gereinigt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach allgemeinen Vorschriften hergestellt. Die verwendeten Reagenzien sind bei Aldrich, Fluka oder Lancaster käuflich zu erwerben.

4.4 Arbeitsvorschriften

4.4.1 Darstellung des 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethans

4.4.1.1 Oxovaleriansäureethylester (4)

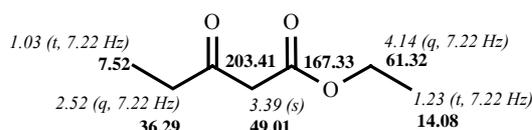


Malonsäure-cycl.-isopropylidenester **1** (Meldrum Säure, 55.74 g, 0.38 mol) wird in Dichlormethan (200 ml) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Pyridin (60.54 ml, 0.76 mol) versetzt. Man lässt die Lösung auf dem Eis-Kochsalz-Kältebad auf –5 bis –2 °C abkühlen und tropft unter weiterer Kühlung Propionylchlorid **2** (36.57 ml, 0.42 mol) so zu, dass die Temperatur zwischen –2 und 0 °C bleibt. Es wird 1 h bei RT weitergerührt. Danach wird die Reaktionsmischung dreimal mit 7 proz. Salzsäure (je 200 ml) und zweimal mit Wasser (je 200 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Die erhaltene Acyl-Meldrum Säure **3** wird in Ethanol gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dann werden die Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wird destilliert.

Ausbeute: 46.5 g (46 ml, 0.316 mol, 83.1 %; Lit. ^[1]: 58 %) farblose Flüssigkeit

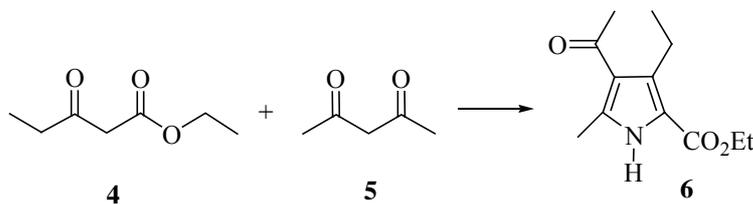
Siedepunkt: 182 °C

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



$\delta_{\text{H}}: \textit{kursiv}, \delta_{\text{C}}: \textbf{fett}$ in [ppm]

4.4.1.2 4-Acetyl-2-ethoxycarbonyl-3-ethyl-5-methylpyrrol (6)

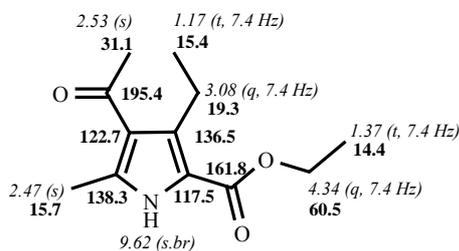


3-Oxovaleriansäureethylester **4** (46 ml, 0.316 mol) in Eisessig (175 ml) wird bei 0 - 5 °C tropfenweise mit einer Lösung von Natriumnitrit (31.37 g, 0.455 mol) in Wasser (70 ml) versetzt. Das Gemisch wird nun 3 h bei 0 °C gerührt und über Nacht bei 4 °C stehen lassen. Die Lösung wird dann zu einer Mischung aus Acetylaceton **5** (84.1 ml, 0.82 mol), Zinkstaub (51.23 g, 0.784 mol) und wasserfreiem Natriumacetat (41.82 g, 0.51 mol) so zuge tropft, dass diese unter Rückfluss siedet. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluss lässt man die Lösung etwas abkühlen und gießt diese dann unter ständigem Rühren in etwa 4 l eiskaltes Wasser. Das muss geschehen, ehe die Kristallisation im Kolben einsetzt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Man kristallisiert aus wenig Ethanol um.

Ausbeute: 30 g (0.134 mol, 42.5 %; Lit. ^[2]: 55 %) fester hell-gelber Stoff

Schmelzpunkt: 116.5-118 °C; Lit. ^[2]: 118.5 °C

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

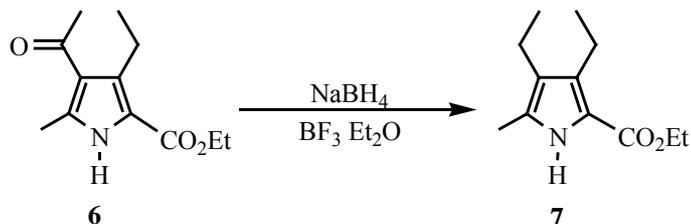


δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

4.4.1.3 2-Ethoxycarbonyl-3, 4-diethyl-5-methylpyrrol (7)

Variante A:

2-Ethoxycarbonyl-3, 4-diethyl-5-methylpyrrol (7)

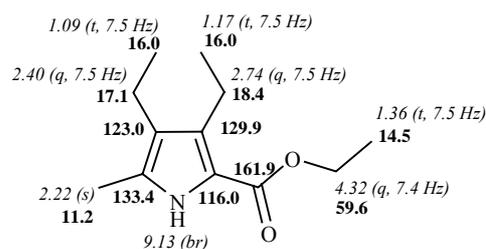


In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter und KPG-Rührer wird 4-Acetyl-2-ethoxycarbonyl-3-ethyl-5-methylpyrrol **6** (30 g, 134 mmol) in Tetrahydrofuran (200 ml) gelöst und auf 5 °C abgekühlt. Dann wird Natriumborhydrid (12 g, 31 mmol, fest) zugesetzt und anschließend unter starkem Rühren Bortrifluorid-etherat (50 ml, 420 mmol) so zugetropft, dass die Temperatur 10 °C nicht überschreitet. Es wird noch 1 h bei RT weiter gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 15 °C abgekühlt und tropfenweise mit verd. Salzsäure (1 N) versetzt. Die Temperatur sollte dabei 35 °C nicht überschreiten. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und dreimal mit Ether (je 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalz-Lösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Der Ether wird i. Vak. entfernt.

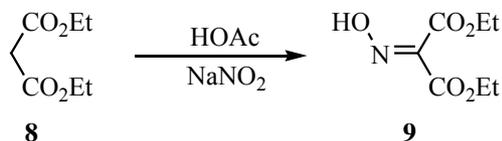
Ausbeute: 27.5 g (0.131 mol, 98.1 %; Lit. ^[3]:100 %) fester weißer Stoff

Schmelzpunkt: 75 °C; Lit. ^[3]: 74.4-75.5 °C

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



δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

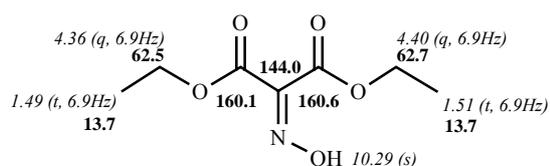
Variante B:**Oximinomalonsäurediethylester (9)**

In einem 1-Liter-Dreihalskolben wird Malonsäurediethylester **8** (80 g, 0.5 mol) in Essigsäure (90 ml) gelöst. Unter intensivem Rühren wird innerhalb von 5-6 h eine Lösung von 95 g Natriumnitrit (95 g) in Wasser (200 ml) zugetropft. Dann extrahiert man dreimal mit Diethylether (je 100 ml) die organische Phase. Die vereinigten Extrakte werden zuerst mehrfach mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat werden die Lösemittel i. Vak. entfernt und die verbleibende, gelblich ölige Flüssigkeit destilliert.

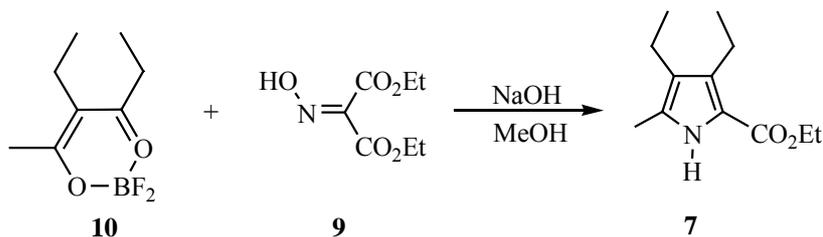
Ausbeute: 58.5 g (60 ml, 0.31 mol, 62 %; Lit.^[18]: 80 %) farbloses, viskoses Öl

Siedepunkt: 100-105 °C (bei 0.026 mbar); Lit.^[18]: 172 °C (bei 16 mbar)

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



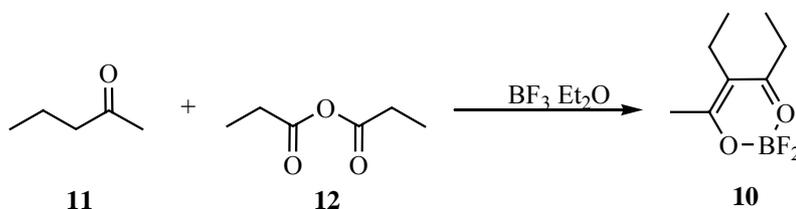
δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

5-Methyl-3,4-diethyl-2-carboethoxy-1H-pyrrol (7)

Zur Mischung aus 3-Ethyl-2,4-hexendion-O²,O⁴-difluoroboronat **10** (9 g, 47 mmol) in Methanol (25 ml) tropft man unter Rühren wässrige Natronlauge (50 proz), bis das Reaktionsgemisch einen pH-Wert ~ 9 erreicht. Nach 30 min. Erhitzen unter Rückfluss wird das Methanol im Rotationsverdampfer entfernt. Der feste Rest wird in Essigsäure (75 ml) gelöst und Diethyloximinomalonat **9** (17.5 g, 95 mmol) in einer Portion zugegeben. Zinkstaub (12.5 g) wird langsam so beigemischt, dass die Reaktionstemperatur zwischen 85 und 95 °C bleibt. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss lässt man diese Lösung etwas abkühlen und gießt sie unter ständigem Rühren in eiskaltes Wasser (etwa 4 l). Das ausgefallene Rohprodukt wird abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Methanol-Wasser wird das Produkt gereinigt.

Ausbeute: 8.5 g (40.6 mmol, 86.4%; Lit. ^[19]: 62%) fester weißer Stoff

Schmelzpunkt: 75.5 °C; Lit. ^[21]: 74-76 °C

3-Ethyl-2,4-hexendion-O²,O⁴-difluoroboronat (10)

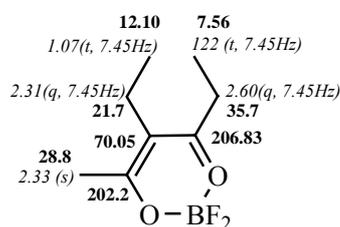
Bortrifluorid-Etherat (50 ml, 0.41 mol) und 2-Pentanon **11** (49 ml, 0.46 mol) werden in einem 1 L-Zweihalskolben mit Kühlung und Tropftrichter gemischt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei RT gerührt; danach wird Propionsäureanhydrid **12** (59

ml, 0.46 mol) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3,5 h unter Rückfluss und intensiven Rühren erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Lösung in Eiswasser (2 L) gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Das Produkt wird aus Methanol-Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 26 g (0.137 mol, 34%; Lit.^[19]: 38%) gelbe Kristalle

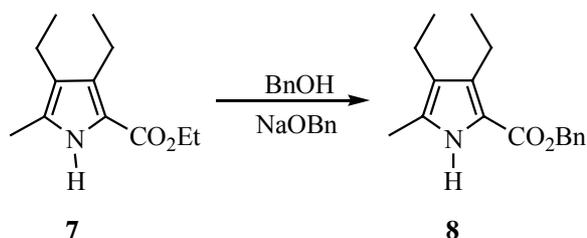
Schmelzpunkt: 76 °C (Lit.^[20]: 75-77 °C)

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



δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

4.4.1.4 2-Benzyloxycarbonyl-3,4-diethyl-5-methylpyrrol (8)



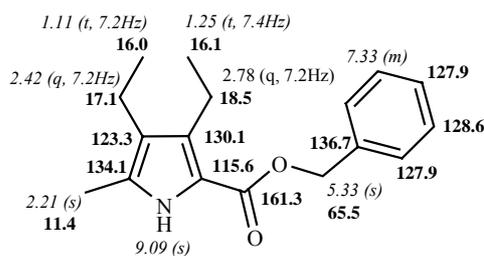
2-Ethoxycarbonyl-3,4-diethyl-5-methylpyrrol **7** (27.5 g, 65 mmol) wird in Benzylalkohol (50 ml) zum Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen einer frisch hergestellten Natriumbenzylat-Lösung (0.8 g Natrium in 20 ml Benzylalkohol) versetzt. Die Siedetemperatur fällt ab und erreicht nach Entweichen des Ethanols wieder 209 °C. Dann werden wiederum einige Tropfen Natriumbenzylat-Lösung zugesetzt und nochmals 10 min erhitzt. Die heiße, rote Reaktionsmischung wird einer 2 proz. methanolischen Essigsäure (200 ml) zugegeben. Anschließend wird zuerst mit wässrigem Methanol (1:1, 500 ml), dann mit Eiswasser (200 ml) versetzt. Das ausgefallene Rohprodukt wird

abgesaugt und mit wässrigem Methanol (30 %, 200 ml) gewaschen. Man kristallisiert aus wenig Methanol um.

Ausbeute: 27 g (100 mmol, 76 %; Lit. ^[5]: 83 %) fester weißer Stoff

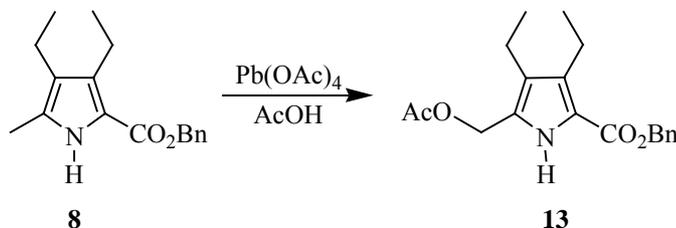
Schmelzpunkt: 72 °C; Lit. ^[5]: 72-73 °C

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



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

4.4.1.5 5-Acetoxymethyl-2-benzyloxycarbonyl-3,4-diethylpyrrol (13)

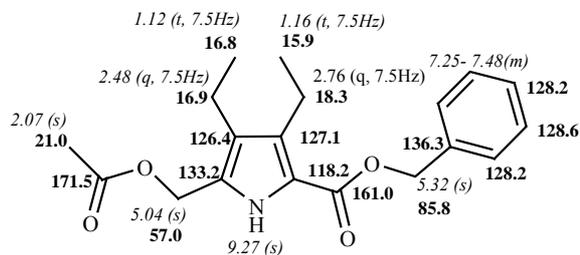


In einem Zweihalskolben wird 2-Benzyloxycarbonyl-3,4-diethyl-5-methylpyrrol **8** 27 g (100 mmol) in Eisessig (100 ml) und Acetanhydrid (5 ml) gelöst. Innerhalb von 20 min wird diese Lösung portionsweise mit Bleitetraacetat (48 g, 108 mmol) versetzt. Unter Wärmeentwicklung wird das Bleitetraacetat langsam aufgelöst. Der Ansatz wird über Nacht bei RT gerührt und dann mit Ethylenglykol (10 ml) versetzt. Danach wird die Lösung in Eiswasser gegeben. Das ausgefallene Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die filtrierte Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt, bis zur Trübung mit Petrolether verdünnt und zur Kristallisation über Nacht in den Kühlschrank gestellt.

Ausbeute: 27 g (85 mmol, 85 %; Lit. ^[5]: 53.4 %); hellgelber Feststoff

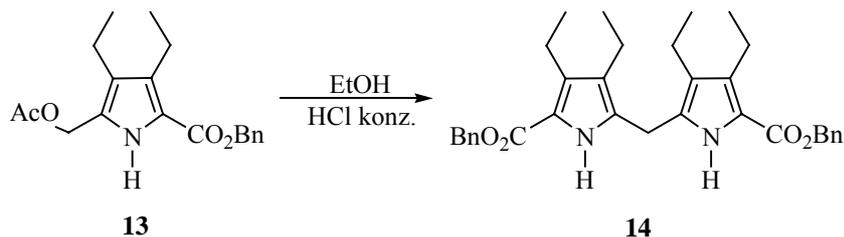
Schmelzpunkt: 116 °C; Lit. ^[5]: 113.5-116 °C

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



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

4.4.1.6 5,5'-Dibenzoyloxycarbonyl-3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-dipyrrolyl-methan (14)

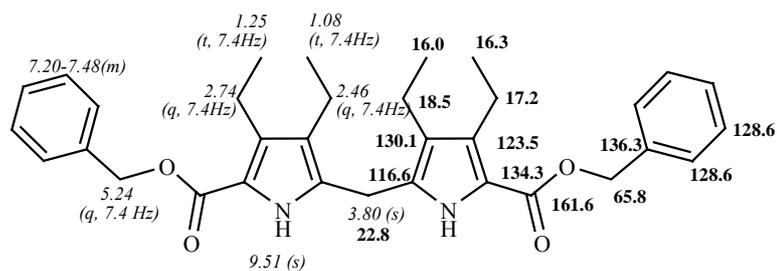


In einem 500 ml Kolben wird 5-Acetoxy-methyl-2-benzoyloxycarbonyl-3,4-diethylpyrrol **13** (27 g, 85 mmol) in Ethanol (200 ml) gelöst und bis zum Sieden erwärmt. Nach 1 h wird die Lösung mit konz. Salzsäure (2 ml) versetzt und weitere 90 min unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich langsam ein Niederschlag. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

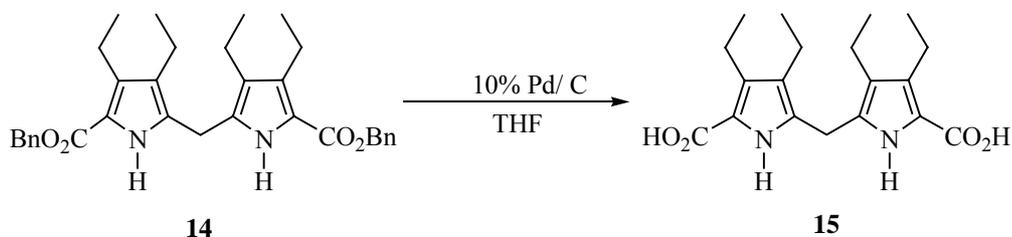
Ausbeute: 16 g (30.2 mmol, 80.5 %; Lit. ^[5]: 91.7 %); fester weißer Stoff

Schmelzpunkt: 120 °C; Lit. ^[5]: 119.5-120.5 °C

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



4.4.1.7 3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan-5,5'-dicarbonsäure (15)

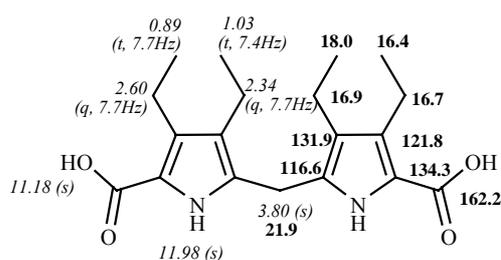


5,5'-Dibenzoyloxycarbonyl-3,3',4,4'-tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan **14** (5.26 g, 0.01 mol) wird in Tetrahydrofuran (150 ml) gelöst. Es wird unter Wasserstoffatmosphäre bei RT und in Anwesenheit von Pd/C (0.42 g 10 %) und Triethylamin (2 Tropfen) 3.5 h gerührt. Dann wird der Katalysator abfiltriert, mit Tetrahydrofuran gewaschen und die Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft.

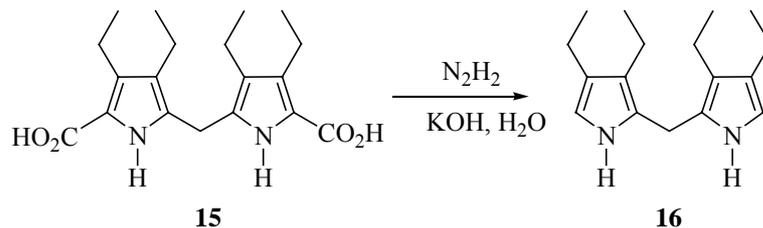
Ausbeute: 4.2 g (0.01 mmol, 100 %; Lit. ^[5]: 100 %), grünlichweiße Kristalle

Schmelzpunkt: 185 °C; Lit. ^[28]: 185-186 °C

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



4.4.1.8 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan (16)

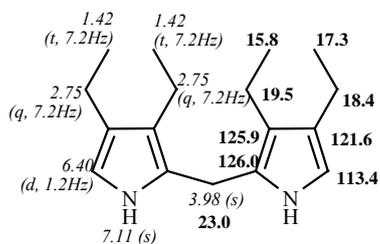


Zur Suspension von 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrylmethan-5,5'-dicarbonsäure **15** (4.2 g, 0.01 mol) in Wasser (50 ml) fügt man Hydrazinhydrat (3.87 ml) und versetzt mit Kaliumhydroxid (0.65 g). Das Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der Ansatz in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wird danach abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 2.5 g (9.67 mmol, 80.62 %), weißes Pulver,

Schmelzpunkt: 41 °C; Lit. ^[28]: 44-45 °C

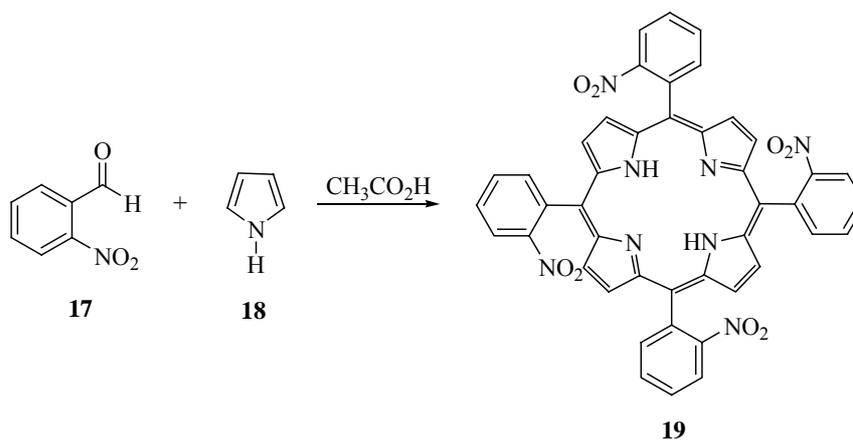
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz)



δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

4.4.2 Darstellung der Porphyrine

4.4.2.1 Meso-Terakis(2-nitrophenyl)porphyrin (19)

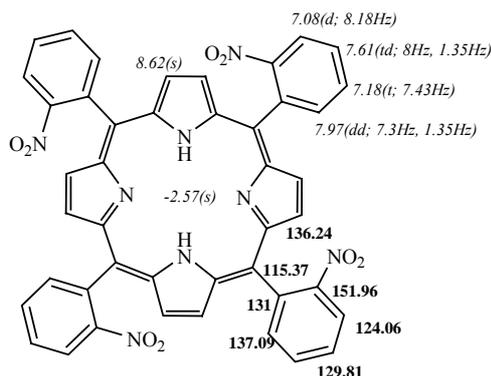


In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 12.5 g (82.5 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd **17** in siedendem Eisessig (250 ml) gelöst. Dann wird langsam 5.75 ml (82.5 mmol) frisch dest. Pyrrol **18** zugetropft. Nach Beenden des Zutropfens wird noch 30 min zum Sieden erhitzt. Nachdem sich Reaktionsmischung abgekühlt hat, gibt man 30 ml Chloroform zu, damit nicht die als Hauptprodukt entstandenen Polykondensate mit dem Produkt zusammen ausfallen. Das Porphyrin wird abfiltriert, solange mit eiskalten Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Man erhält violette Kristalle, die in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Ausbeute: 2 g (2.5 mmol, 12.12 %; Lit. ^[27]: 13.2 %) violett Kristalle

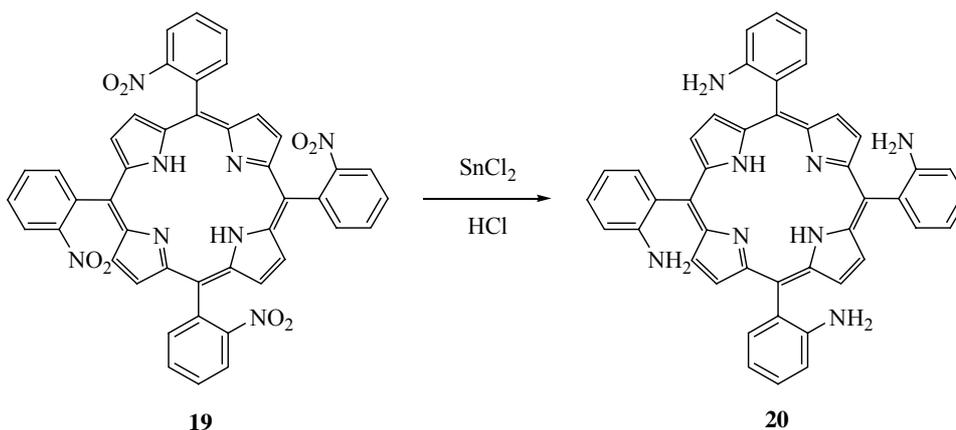
Schmelzpunkt: > 250 °C

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl_3 , 100 MHz)



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

4.4.2.2 Meso-Tetrakis-(2-aminophenyl)porphyrin (**20**)



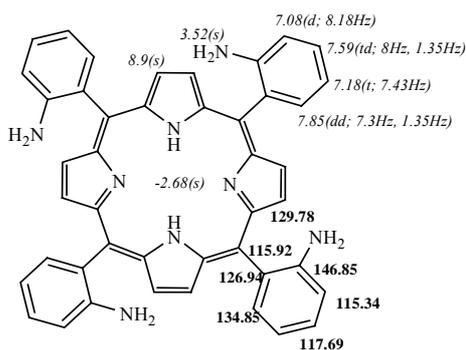
2 g (2.5 mmol) *Meso*-Tetrakis(2-nitrophenyl)porphyrin **19** (Gemisch von Atropisomeren) werden in einem 1L-Becherglas mit Thermometer in 100 ml konz. HCl gelöst. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 65-75 °C gerührt und dann auf RT abgekühlt. Nun wird vorsichtig mit 25 % proz. Ammoniaklösung neutralisiert. Das Ende der Neutralisation erkennt man am Farbumschlag von dunkelgrün nach braun. Nachdem sich die Reaktionsmischung abgekühlt hat, gibt man Chloroform (100 ml) zu, lässt 1 h rühren und trennt die organische Phase im Scheidetrichter ab. Die wässrige Phase wird dreimal (je 75 ml) mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden einmal mit 5 % proz. Ammoniaklösung (100 ml) sowie zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Chloroform i. Vak. Wird das

erhaltene Isomergemisch über eine Kieselgel-Säule mit Chloroform als Eluent chromatographiert.

Ausbeute: 1.45 g (2.1 mmol, 85%; Lit. ^[27]: 90 %) violette Kristalle

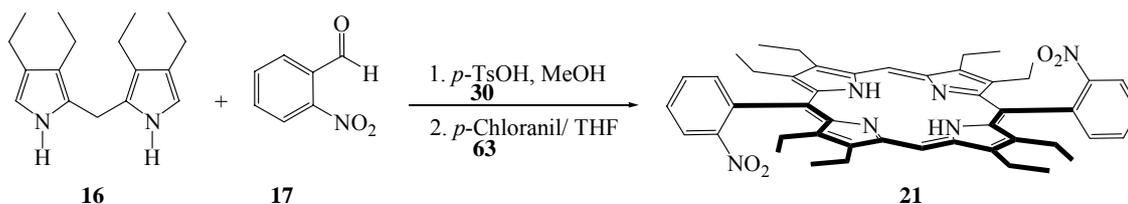
Schmelzpunkt: > 250 °C

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



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

4.4.2.3 5,15-Bis(o-nitrophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (21)



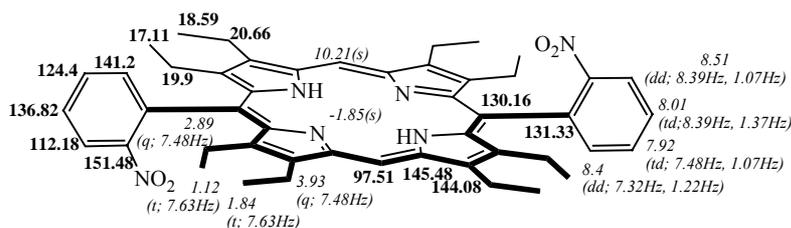
3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrolmethan **16** (2.18 g, 8.4 mmol) und *o*-Nitrobenzaldehyd **17** (1.3 g, 9 mmol) werden in Methanol (150 ml) gelöst. Unter Argon-Schutzgas wird die Reaktionsmischung in Dunkelheit mit einer Lösung von *p*-Toluensulfonsäure **30** (0.5 g, 3 mmol) in Methanol (10 ml) versetzt. Das Gemisch wird 3-6 h bei RT gerührt, über Nacht bei 4 °C stehen gelassen und danach i. Vak zur Trockne eingedampft. Das erhaltene rohporphyrinogen wird in Tetrahydrofuran (150 ml) gelöst und mit einer Lösung von *p*-Chloranil **63** (2.5 g) in Tetrahydrofuran (10 ml) versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei RT werden die Lösemittel i. Vak. entfernt und die Rückstände in wenig Dichlormethan

gelöst. Nach Zugabe einer Mischung von Methanol und Triethylamin (4:1, 50 ml) wird das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert.

Ausbeute: 1.4 g (1.8 mmol, 43%) violette Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

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

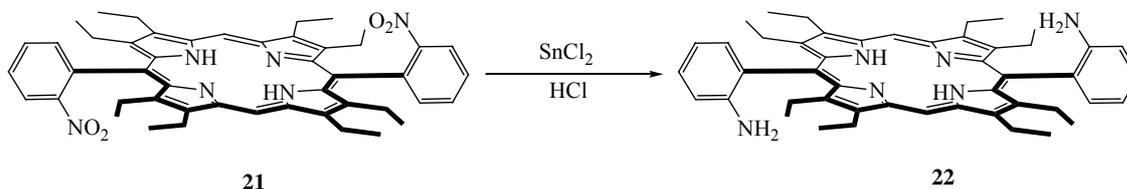


δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 777.3$; ber. ($\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_2$): 776.9643

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 2964, 2930, 2870$ (CH), 1606, 1524, 1467 (C=C, C=N), 772, 732, 668 (out of plane CH)

4.4.2.4 5,15-Bis(o-aminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (22)



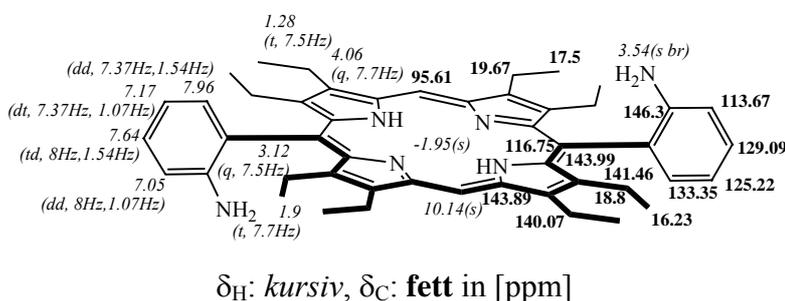
5, 15-Bis(o-nitrophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin **21** (1.4 g, 1.8 mmol) wird in HCl (12 N, 70 ml) gelöst. Nach Zugabe von Zinn(II)chlorid (3 g) wird die Mischung über Nacht (16 h) bei RT gerührt. Danach wird die Reaktionslösung mit Wasser (150 ml) verdünnt, mit Ammoniaklösung neutralisiert und dreimal mit Dichlormethan (je 50 ml) extrahiert. Nach Waschen mit Wasser (100 ml), gesätt. Natriumhydrogencarbonat (100 ml) und Trocknen mit Magnesiumsulfat wird der Extrakt

i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wird über eine Kieselgel-Säule mit Dichlormethan/ Methanol (50:1) als Eluent chromatographiert (Rf-Werte: 0.83 *trans*, 0.39 *cis*).

Ausbeute: 400 mg (0.56 mmol, 31 %);

Schmelzpunkt: > 250 °C

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

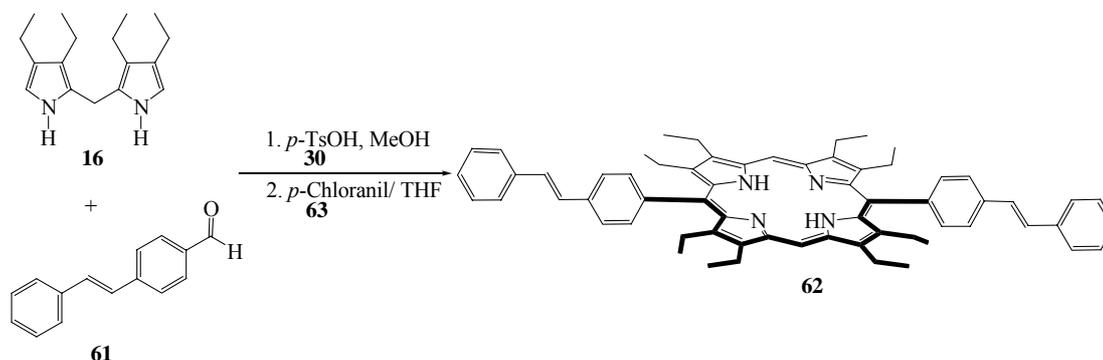


Massenspektrometrie: $m/z = 717.6$ (100 %); ber. (C₄₈H₅₆N₆): 716.9984

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3468, 3375$ (NH), 2962, 2928, 2868 (CH), 1609, 1525, 1448 (C=C, C=N), 775, 730, 674 (out of plane CH)

UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 513 (4.67), 545 (4.31), 578 (4.39), 629 (3.85)

4.4.2.5 5,15-Bis-(*trans*-stilben-4-yl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (62)



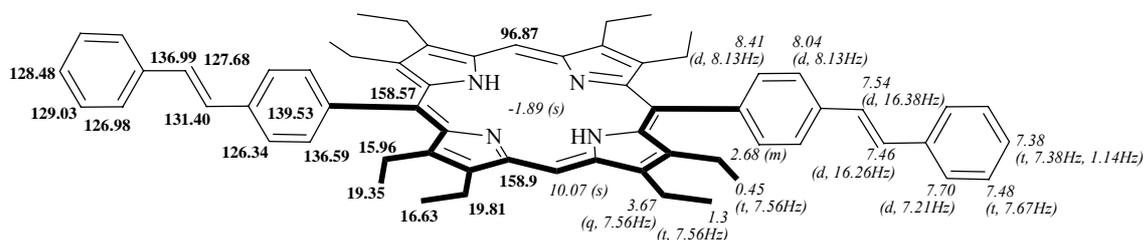
3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrolmethan **16** (130 mg, 0.5 mmol) und *trans*-Stilben-4-carboxaldehyd **61** (108 mg, 0.5 mmol) werden in Methanol (50 ml) gelöst. Unter Argon-

Schutzgas wird die Reaktionsmischung in Dunkelheit mit einer Lösung von *p*-Toluensulfonsäure **30** (32 mg, 0.17 mmol) in Methanol (1 ml) versetzt. Das Gemisch wird 3-6 h bei RT gerührt, über Nacht bei 4 °C stehen gelassen und danach i. Vak zur Trockne eingedampft. Das erhaltene roh-Porphyrinogen wird in Tetrahydrofuran (50 ml) gelöst und mit einer Lösung von *p*-Chloranil **63** (246 mg, 1 mmol) in Tetrahydrofuran (3 ml) versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei RT werden die Lösemittel i. Vak. entfernt und die Rückstände in wenig Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe einer Mischung von Methanol und Triethylamin (4:1, 50 ml) wird das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und säulenchromatographisch gereinigt (auf Kieselgel, mit Dichlormethan/ Methanol 20/1 als Eluent)

Ausbeute: 60 mg (31 %), rot-violette Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

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



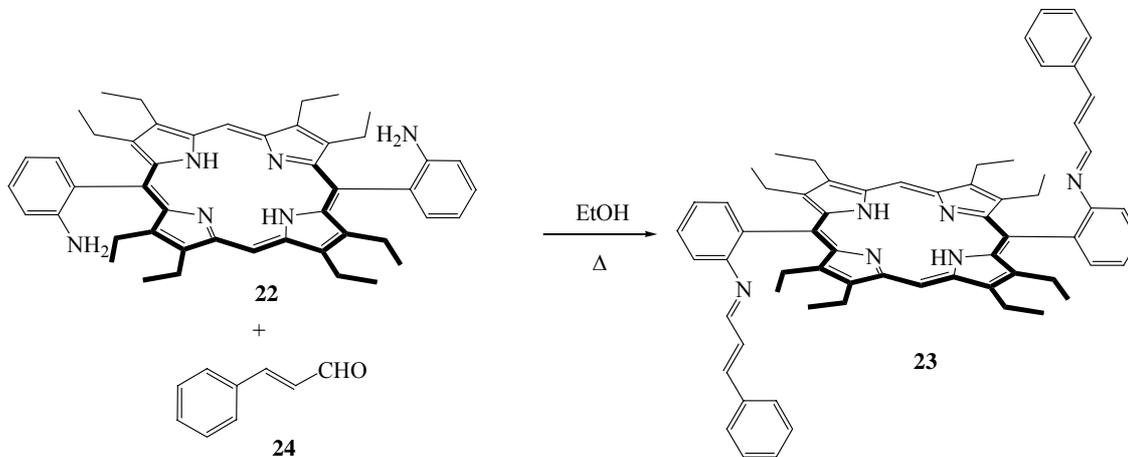
δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 891.6$ (90 %); ber. ($\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{N}_4$): 891.2356

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3022$ (NH), 2962, 2927, 2868 (CH), 1590, 1510, 1447 (C=C, C=N), 776, 720, 688 (out of plane CH)

UV-Vis ($\text{EtOH}_{(1n \text{ HCl})}$): λ_{max} (log ϵ) 451 (4.46), 580 (3.41), 578 (4.39), 629 (3.48)

4.4.2.6 (*E*)-5,15-Bis(*o*-3-styryliminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (**23**)

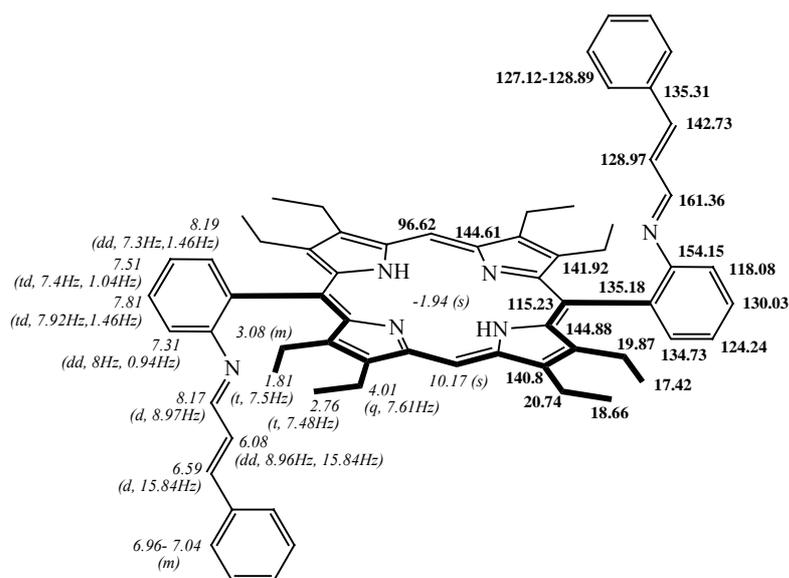


Zur siedenden Lösung von 5,15-Bis-(*o*-aminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin **22** (50 mg, 0.069 mmol) in Ethanol (30 ml) tropft man langsam unter intensivem Rühren *trans*-Zimtaldehyd **24** (2 g, 15 mmol). Nach einigen min. beginnt die Kristallisation des Produkts; man setzt das Erhitzen unter Rückfluss und Rühren noch 2 h fort. Nach dem Abkühlen bei RT wird über Nacht im Kühlschrank stehen lassen. Das rote Kristallinat wird abfiltriert und zweimal mit kaltem Ethanol (je 50 ml) gewaschen und getrocknet. Man kristallisiert aus wenig Ethanol um.

Ausbeute: 36 mg (0.038 mmol, 55.2 %), rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

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

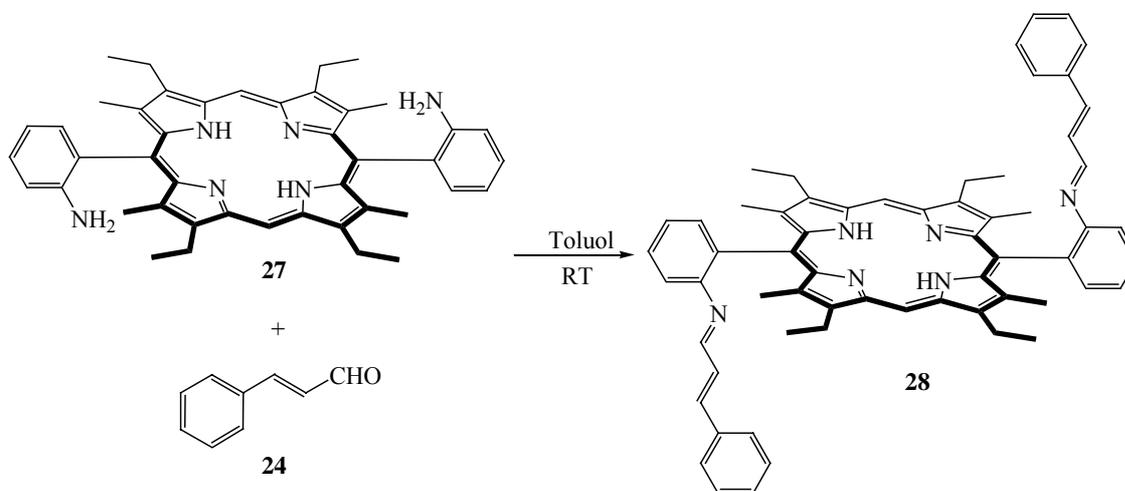


Massenspektrometrie: $m/z = 944.4$ (100 %); ber. ($\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{N}_6$): 944.5505

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3440$ (NH), 2963, 2927, 2868 (CH), 1625, 1605, 1585, 1565, 1445 (C=C, C=N), 773, 731, 687 (out of plane CH)

UV-Vis ($\text{EtOH}_{(\text{in HCl})}$): λ_{max} (log ϵ) 431 (4.74), 575 (3.72), 578 (3.44)

4.4.2.7 (*E*)-5,15-Bis(*o*-3-styryliminophenyl)-3,7,13,17-tetraethyl-2,8,12,18-tetramethyl-porphyrin (**28**)

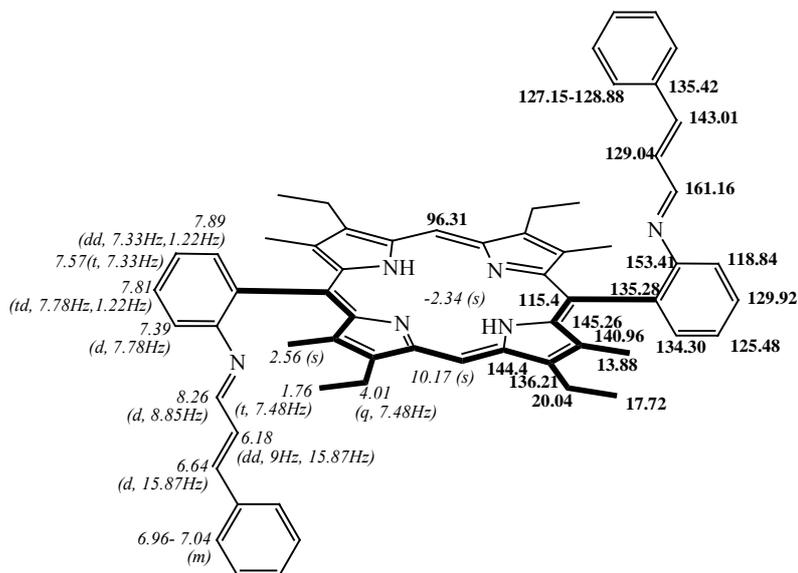


Eine Mischung aus 5,15-Bis-(*o*-aminophenyl)-3,7,13,17-tetraethyl-2,8,12,18-tetramethyl-porphyrin **27** (40 mg, 0.06 mmol) und Magnesiumsulfat (25 mg) wird in Toluol (10 ml) gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung aus Zimtaldehyd **24** (16 mg, 0.12 mmol) in 2 ml Toluol langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird ca. 2 h bei RT gerührt. Danach wird abfiltriert und das Solvens i. Vak. abgezogen. Umkristallisation aus Methanol ergibt das Produkt.

Ausbeute: 46 mg (0.045 mmol, 75 %), rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

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

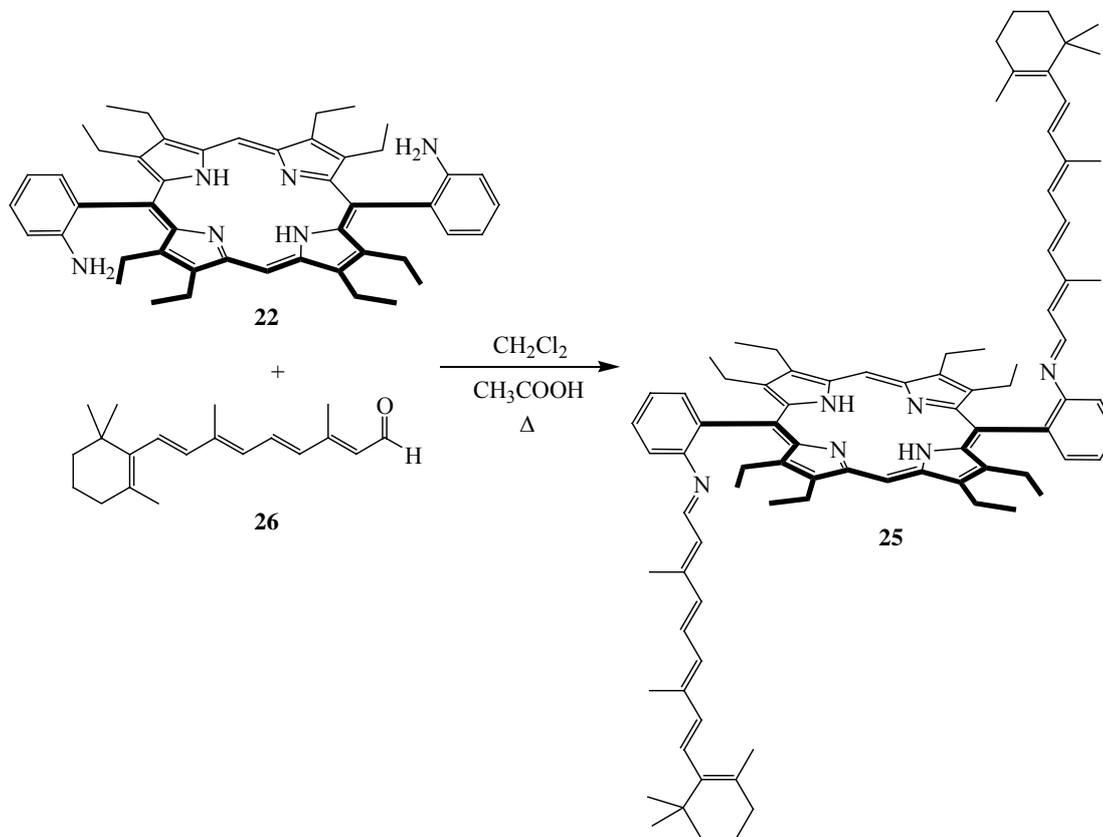


δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Elementaranalyse für $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_6$: gef.: C 82.99 %, H 6.75 %, N 9.43 %; ber.: C 83.75 %, H 6.80 %, N 9.45 %;

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu=3465$ (NH), 2960, 2927, 2867 (CH), 1609, 1495, 1451 (C=C, C=N), 848, 755, 687 (out of plane CH)

4.4.2.8 5,15-Bis-(Retinyliminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (**25**)

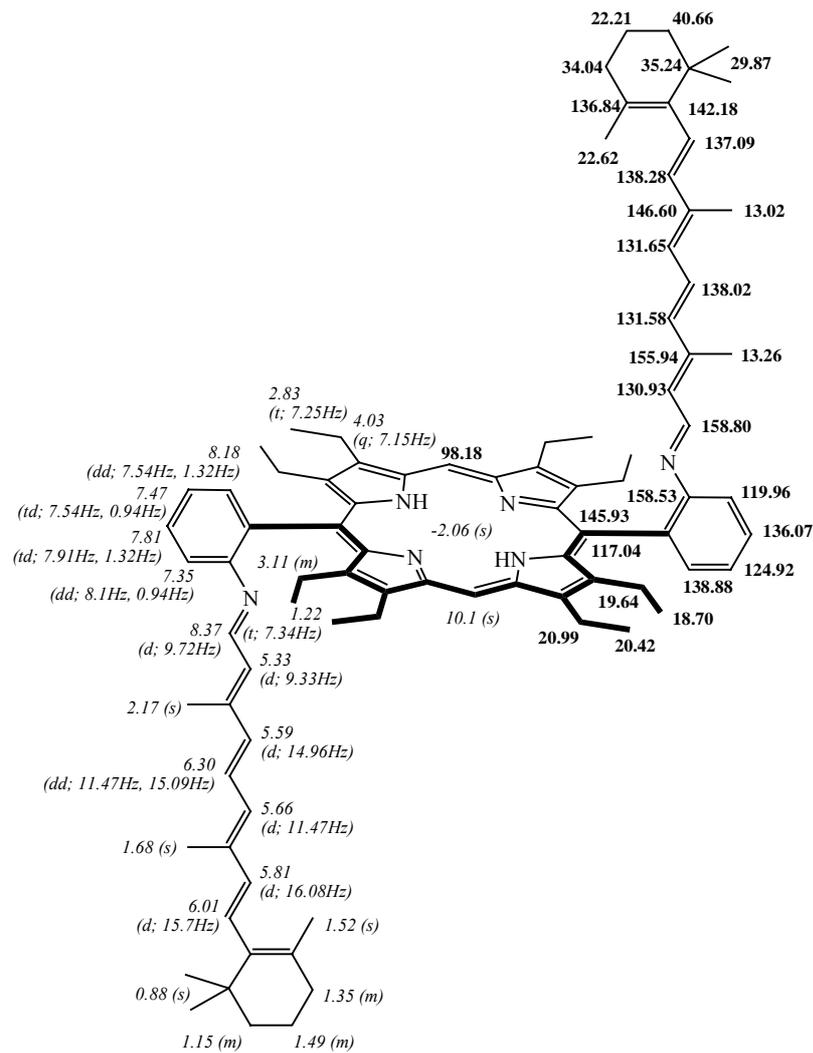


Zur siedenden Lösung von 5,15-Bis-(*o*-aminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin **22** (50 mg, 0.069 mmol) und Magnesiumsulfat (50 mg) in Dichlormethan (30 ml) tropft man langsam unter intensivem Rühren eine Lösung von Retinal **26** (70 mg, 0.245 mmol) in Dichlormethan (5 ml). Es wird unter Rückfluss und Rühren noch 2 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird Essigsäure (1 ml) zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Danach wird abfiltriert und das Solvens i. Vak. abgezogen. Es wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 40 mg (0.032 mmol, 46.38 %), rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

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



δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 1250.8$; ber. ($\text{C}_{88}\text{H}_{108}\text{N}_6$): 1249.84

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3431$ (NH), 2962, 2927, 2867 (CH), 1560, 1525, 1441 (C=C, C=N), 770, 732 (out of plane CH)

UV-Vis ($\text{EtOH}_{(\text{in HCl})}$): λ_{max} (log ϵ) 437 (4.63), 535 (3.87), 573 (3.86)

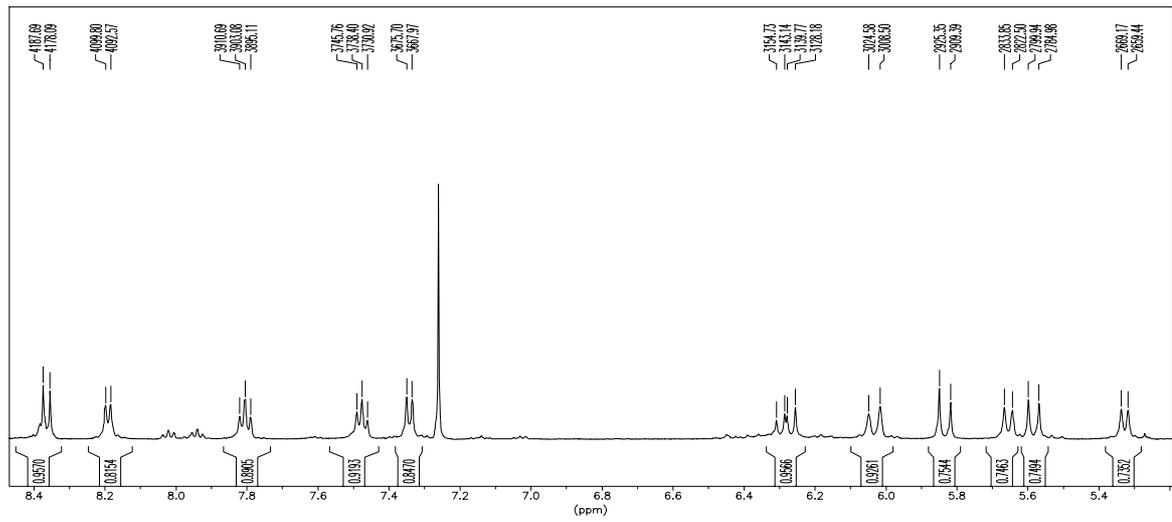


Abb. 38: ^1H -NMR Spektrum (aromatische Bereich) von **25** (CDCl_3 , 500MHz)

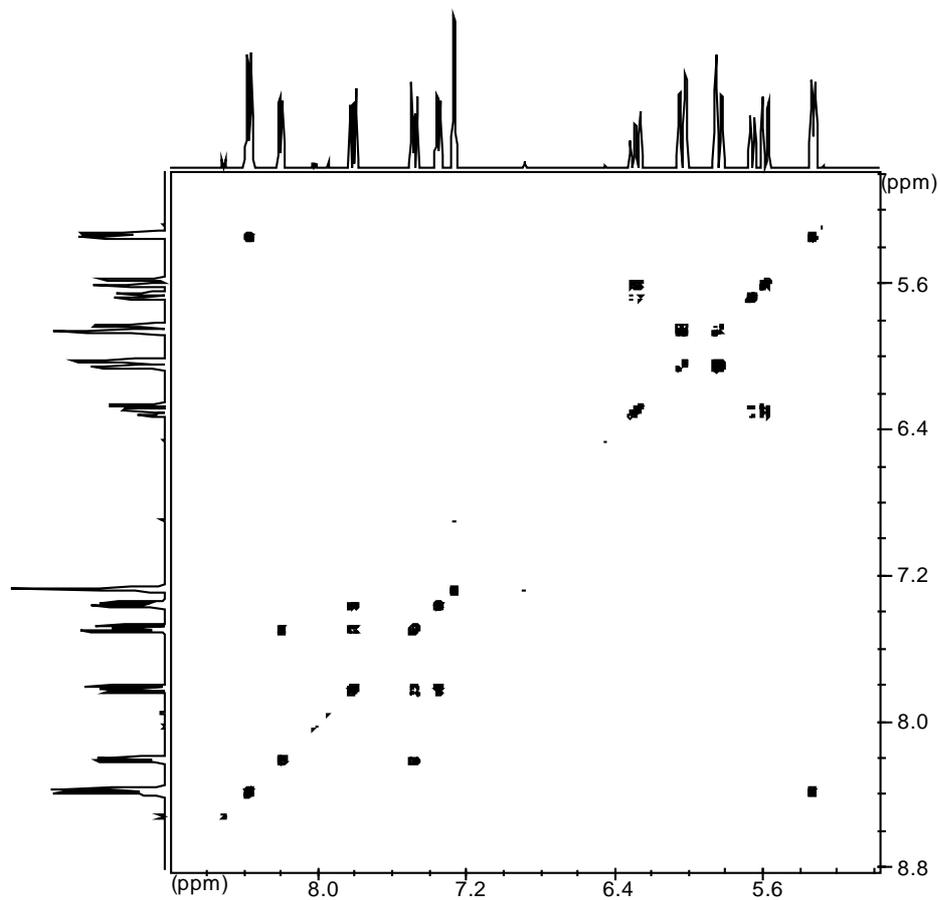
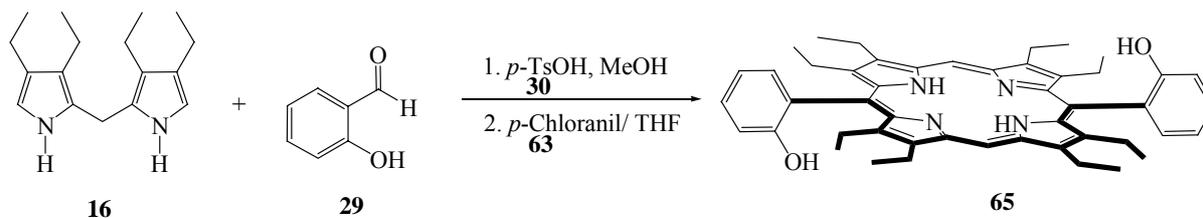


Abb. 39: HH-COSY Diagramm (aromatische Bereich) von **25** (CDCl_3 , 500MHz)

4.4.3 Darstellung der Salicylaldehyd-Ether nach Mitsunobu

4.4.3.1 5,15-Bis(o-hydroxyphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (65)

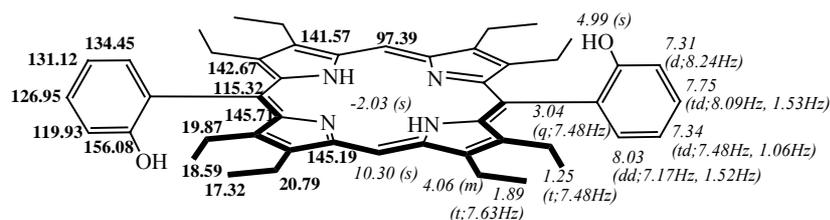


3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrromethan **16** (2.18 g, 8.4 mmol) und Salicylaldehyd **29** (1.1 g, 9 mmol) werden in Methanol (150 ml) gelöst. Unter Argon-Schutzgas wird die Reaktionsmischung in Dunkelheit mit einer Lösung von *p*-Toluensulfonsäure **30** (0.5 g, 3 mmol) in Methanol (10 ml) versetzt. Das Gemisch wird 3-6 h bei RT gerührt, über Nacht bei 4 °C stehen gelassen und danach i. Vak zur Trockne eingedampft. Das erhaltene roh-Porphyrinogen wird in Tetrahydrofuran (150 ml) gelöst und mit einer Lösung von *p*-Chloranil **63** (2.5 g) in Tetrahydrofuran (10 ml) versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei RT werden die Lösemittel i. Vak. entfernt und die Rückstände in wenig Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe einer Mischung von Methanol und Triethylamin (4:1, 50 ml) wird das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert.

Ausbeute: 120 mg (0.167 mmol, 12 %; Lit. ^[24]: 27 %) rotes Pulver

Schmelzpunkt: > 250 °C

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

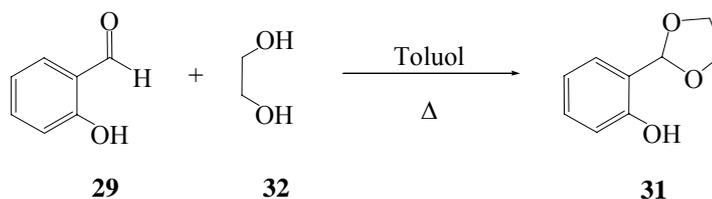


δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 719.4$; ber. $(C_{48}H_{54}N_4O_2)$: 718.4247

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3525$ (NH), 3465 (OH), 2962, 2928, 2868 (CH), 1576, 1450 (C=C, C=N), 755 (out of plane CH)

4.4.3.2 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenol (**31**)

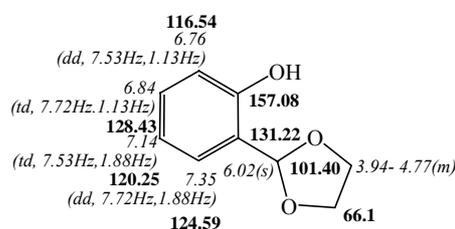


Salicylaldehyd **29** (25 g, 0.2 mol) wird mit reinem Ethylenglykol **32** (16 g, 0.24 mol) und *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat **30** (0.02 g) in Toluol (150 ml) im Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Reaktionslösung mit Natronlauge (50 %, 100 ml) und mit Wasser (250 ml) gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Produkt wird durch Umkristallisieren aus Petrolether gereinigt.

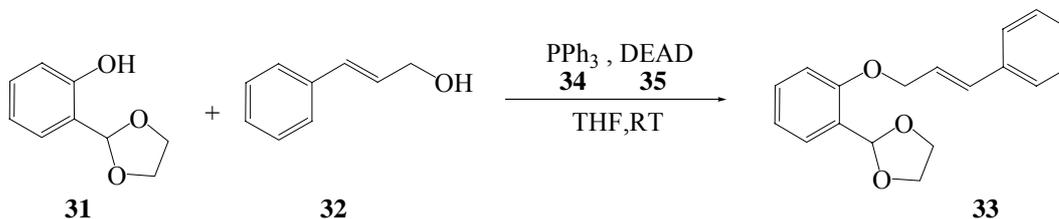
Ausbeute: 26.5 g (0.16 mol, 80 %; Lit. ^[25]: 75 %), weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 68-70 °C; Lit. ^[25]: 66-68 °C

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



4.4.3.3 2-[2-(3-Phenylallyloxy)phenyl]-1,3-dioxolan (33)

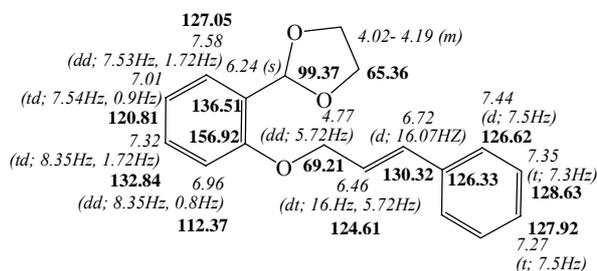


Die Lösung von 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenol **31** (2.4 g, 10 mmol), Triphenylphosphin **34** (3.4 g, 13 mmol) und Cinnamylalkohol **32** (1.4 g, 10 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (30 ml) wird unter Argon-Atmosphäre bei RT 10 min stark gerührt. Nach Zutropfen einer Lösung von Diethylazodicarboxylat **35** (5 ml) in Tetrahydrofuran (5 ml) wird der Ansatz bei RT über Nacht gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in Dichlormethan (50 ml) gelöst. Die organische Lösung wird zweimal mit gesätt. Natriumcarbonat (je 50 ml) und Wasser (je 50 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalz-Lösung (100 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel) mit Hexan/Ethylacetat (2:1) als Eluent gereinigt.

Ausbeute: 1.5 g (5 mmol 50 %); weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 66 °C

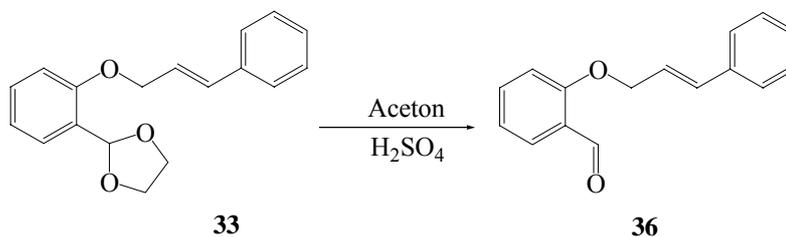
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz)



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 282.19$; ber. ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$): 282.3337

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 2871$ (CH), 1238 (CO), 848, 749, 692 (out of plane CH)

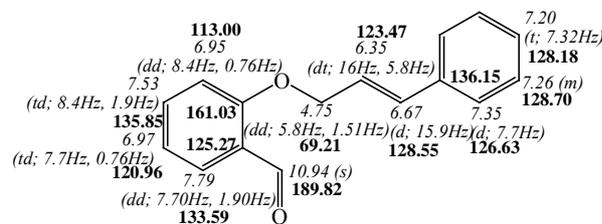
4.4.3.4 2-(3-Phenylallyloxy)benzaldehyd (**36**)

2-[2-(3-Phenylallyloxy)phenyl]1,3-dioxolan **33** (1.25 g, 4.44 mol) wird in Aceton (75 ml) gelöst und die Lösung mit verd. Schwefelsäure (0.2 M, 37.5 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei 50 °C gerührt. Danach wird die Mischung neutralisiert und filtriert. Das Produkt wird in Dichlormethan (100 ml) gelöst und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird i. Vak eingedampft.

Ausbeute: 0.250 g (1.05 mmol, 24 %); weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 48 °C; Lit. ^[26]: 49.5-51 °C

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

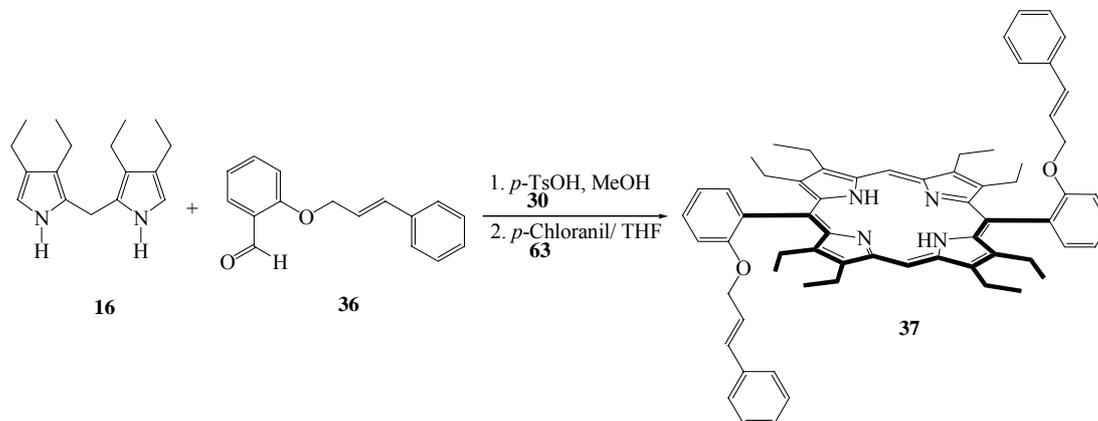


δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z=238.1$; ber.(C₁₆H₁₄O₂): 238.0994

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu=2871$ (CH), 1683 (C=O), 1238 (CO), 848, 749, 692 (out of plane CH)

4.4.3.5 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-bis-[2-(3-phenylallyloxy)phenyl]-porphyrin (**37**)

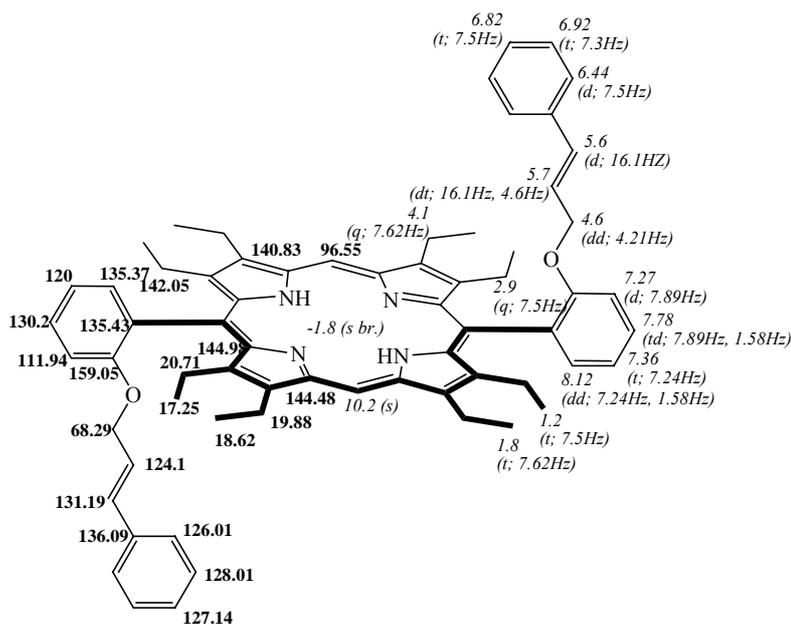


2-(3-Phenyl-allyloxy)-benzaldehyd **36** (238 mg, 1 mol) wird zu einer Lösung von 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrolmethan **16** (258 mg, 1 mmol) in Methanol (10 ml) gegeben. Nach 10 min Argon-Begasung wird die Mischung unter Lichtausschluss mit einer Lösung von *p*-Toluensulfonsäure **30** (54 mg, 0.284 mmol) in Methanol (5 ml) versetzt, bei RT 15 h gerührt und dann 6 h im Kühlschrank stehen gelassen. Nach Eindampfen i. Vak wird das roh-Porphyrinogen in Tetrahydrofuran (7.5 ml) gelöst und mit einer Lösung von *p*-Chloranil **63** (95 mg) in Tetrahydrofuran (1 ml) versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei RT wird i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Rohprodukt wird in Dichlormethan (5 ml) gelöst und über eine Kieselgel-Säule mit Chloroform/Aceton (25:1) als Eluent chromatographiert

Ausbeute: 40 mg (0.04 mmol, 8 %); dunkelrote Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

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



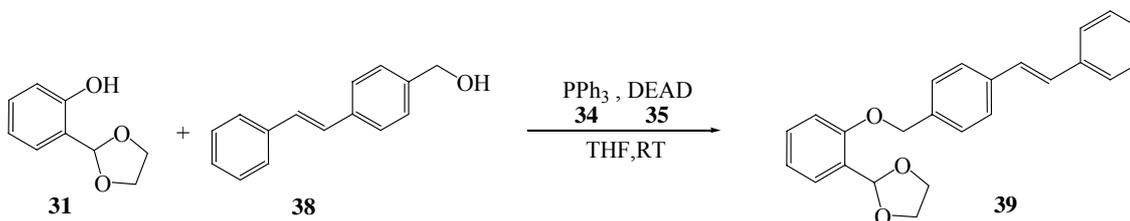
δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 951.3$; ber. ($\text{C}_{66}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2$): 950.5499

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3430$ (NH), 2962, 2928, 2867 (CH), 1596, 1446 (C=C, C=N), 1219 (CO), 751, 690 (out of plane CH)

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 406 (5.75), 505 (4.79), 572 (4.51), 624 (4.12)

4.4.3.6 (E)-2-[2-(4-Stilbenylmethoxy)phenyl]1,3-dioxolan (39)



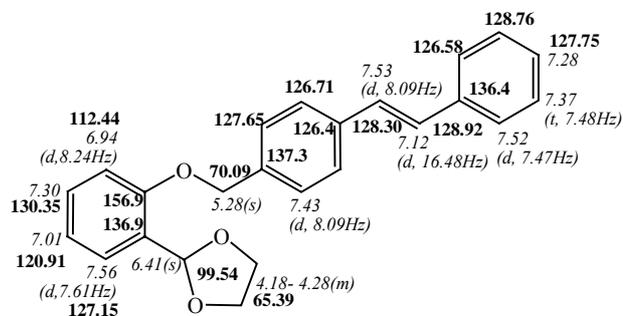
Eine Mischung von 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)-phenol **31** (380 mg, 2 mmol), Triphenylphosphin **34** (635 mg, 2.6 mmol) und 4-Hydroxymethyl-*trans*-stilben **38** (420 mg, 2 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) wird unter Argon 10 Minuten stark gerührt. Eine Lösung von Diethylazodicarboxylat **35** (0.8 ml) in Tetrahydrofuran (1 ml) wird langsam zur Reaktionsmischung getropft. Das Gemisch wird bei RT über Nacht gerührt.

Danach wird die Mischung i. Vak. konzentriert und in Dichlormethan (50 ml) gelöst. Die organische Lösung wird mit Natriumcarbonat-Lösung (gesätt., 100 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Kochsalz-Lösung (250 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Gereinigt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/ Ethylacetat, 2:1).

Ausbeute: 0.450 g (1.26 mmol, 63 %); weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 108-110 °C

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



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Massenspektrometrie (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 358.1562; ber. ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3$): 358.1569

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3026, 2879$ (CH), 1239 (CO), 803, 755, 692 (out of plane CH)

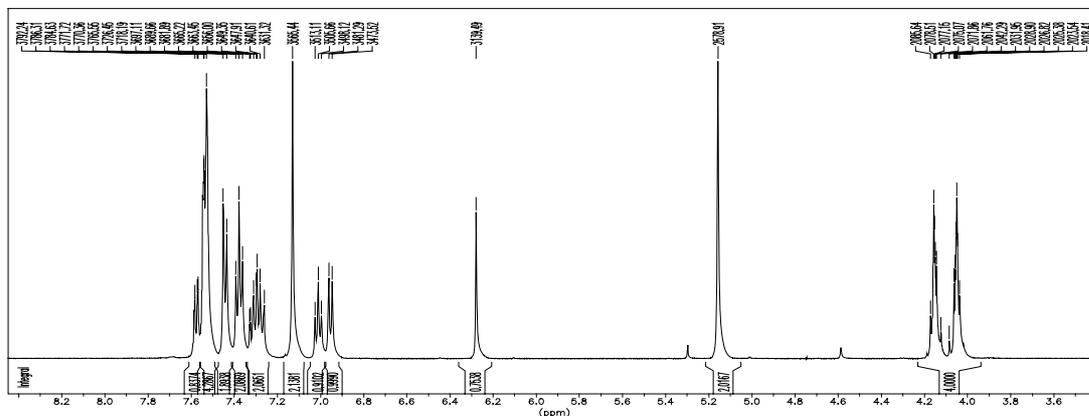
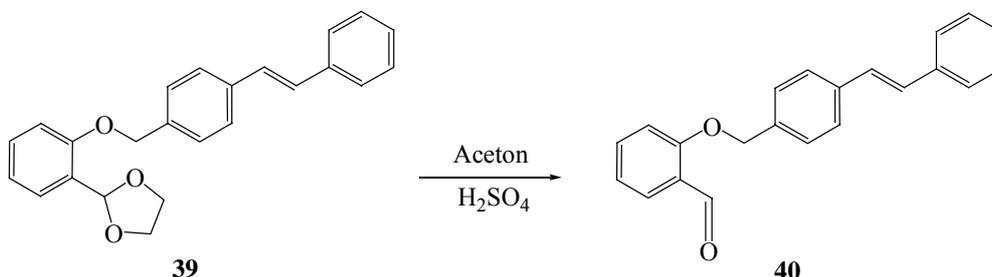


Abb. 40: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (aromatische Bereich) von 39 (CDCl_3 , 500MHz)

4.4.3.7 (E)-2-(4-Stilbenylmethoxy)benzaldehyd (40)



(E)-2-[2-(4-Stilbenylmethoxy)phenyl]1,3-dioxolan **39** (420 mg, 1.17 mol) wird in Aceton (18 ml) suspendiert und die Suspension mit verd. Schwefelsäure (0.2 M, 18 ml) versetzt. Der Ansatz wird 3 h bei 50 °C gerührt, danach neutralisiert und abfiltriert. Das Produkt wird in Dichlormethan (50 ml) gelöst und die Lösung nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. eingedampft.

Ausbeute: 350 mg (1.11 mmol; 95 %); weiße Kristalle

Schmelzpunkt: 91-93 °C

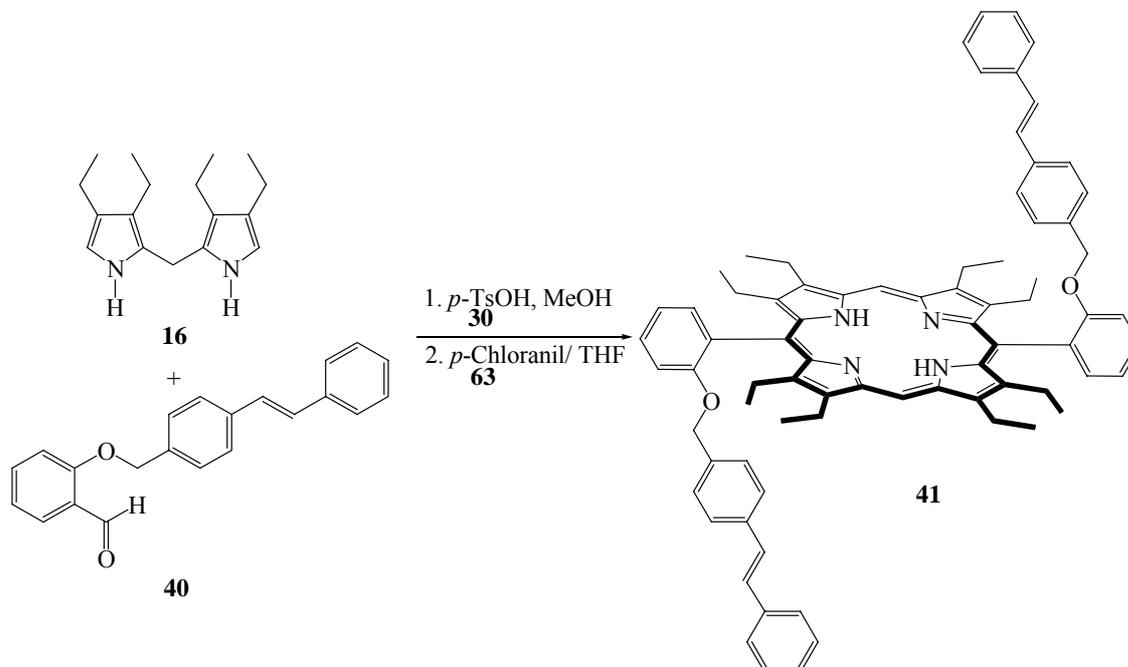
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) und ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz)



Massenspektrometrie (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 314.1307; ber.(C₂₂H₁₈O₂): 314.1312

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu =$ 3022, 2863 (CH), 1683 (C=O) 1241 (CO), 809, 755, 692 (out of plane CH)

4.4.3.8 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-bis-[2-(4-Stilbenylmethoxy)phenyl]porphyrin (**41**)

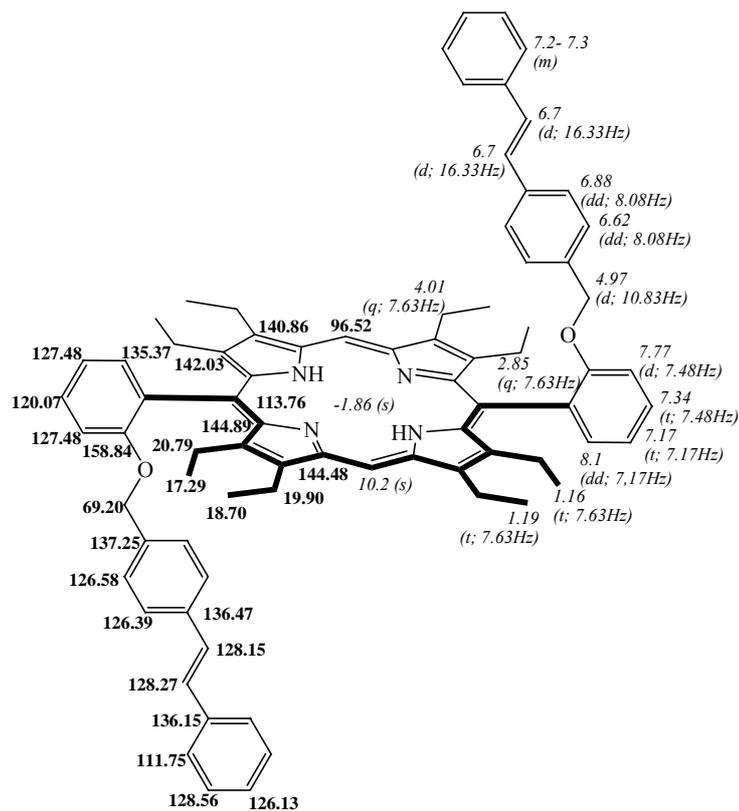


3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrromethan **16** (258 mg, 1 mol) und (*E*)-2-(4-Stilbenylmethoxy)benzaldehyd **40** (350 mg, 1.1 mol) werden in Methanol (15 ml) gelöst. Nach 10 min Argon-Begasung wird der Ansatz bei Dunkelheit mit einer Lösung von *p*-Toluensulfonsäure **30** (59 mg, 0.31 mol) in Methanol (5 ml) versetzt, bei RT 30 h gerührt, 6 h bei 4 °C (im Kühlschrank) stehen gelassen und danach i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das erhaltene roh-Porphyrinogen wird in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst und mit einer Lösung von *p*-Chloranil **63** (345 mg, 1.4 mmol) in Tetrahydrofuran (3 ml) versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei RT wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan (5 ml) gelöst und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/ Aceton 25:1,)gereinigt.

Ausbeute: 250 mg (0.226 mmol; 45.34%); dunkelrote Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

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



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 1103.7$; ber. ($\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_2$): 1103.4795

Elementaranalyse: gef.: C 83.26 %, H 6.82 %, N 5.1 %; ber.: C 84.9 %, H 7.12 %, N 5.08 %;

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3421$ (NH), 2960, 2925, 2866 (CH), 1595, 1445 (C=C, C=N), 1231 (CO), 749, 687 (out of plane CH)

UV-Vis (EtOH_(1nHCl)): λ_{max} (log ϵ) 443 (4.74), 581 (3.59), 627 (3.37)

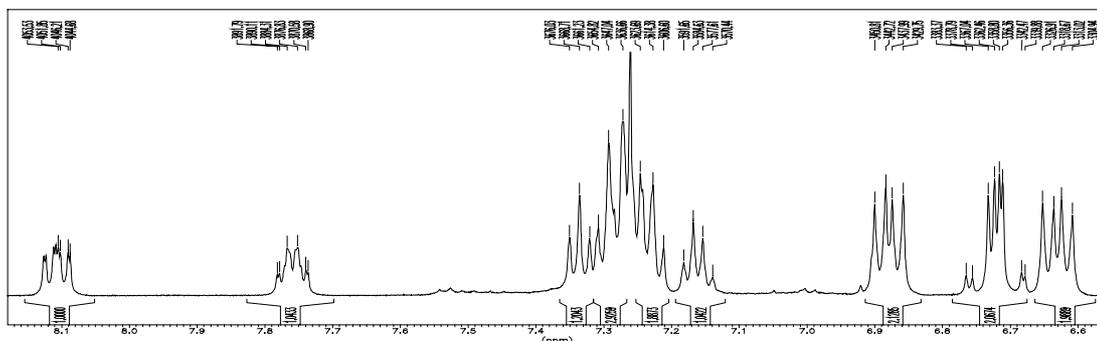


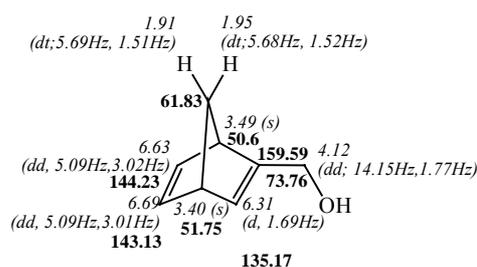
Abb. 41: Ausschnitt von ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz) der Verbindung **41** in CDCl_3

dickwandigen Kolben 8 h bei 170 °C erhitzt. Das erhaltene Gemisch wird i. Vak. fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 2.72 g (22.33 mmol, 19 %; Lit. ^[13] 25 %); hellgelbe Flüssigkeit

Siedepunkt: 65-70 °C; Lit. ^[13]: 65-67 °C

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

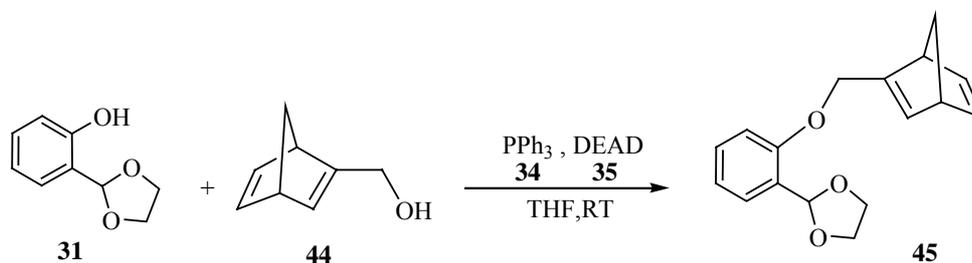


δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

Massenspektrometrie (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 122.0733; ber.(C₈H₁₀O): 122.0732

IR- Spektroskopie: ν = 3334, (OH), 3064, 2970, 2866 (CH)

4.4.3.10 2-[o-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenoxy]methyl]bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (45)

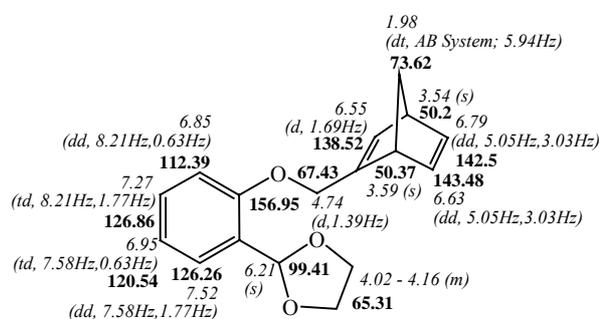


2-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenol **31** (720 mg, 4 mmol), Triphenylphosphan **34** (1.27 g, 5.2 mmol) und 2-Hydroxymethylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **44** (500 mg, 4 mmol) werden in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst und 10 min bei RT gerührt. Eine Lösung von Diethylazodicarboxylat **35** (1.7 g, 5.2 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) wird unter

starken Rühren langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 16 h unter Argon und bei RT gerührt. Danach wird sie i. Vak. konzentriert, in Dichlormethan (100 ml) gelöst und mit einer Lösung von Natriumcarbonat (gesätt., 50 ml) und Wasser (100 ml) gewaschen. Die vereinigte organische Lösung wird mit einer Lösung von Natriumchlorid (gesättigt, 50 ml) geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Gereinigt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/ Ethylacetat, 2:1; Rf: 0.46)

Ausbeute: 1.3 g (4.77 mmol; 40 %); farbloses Öl

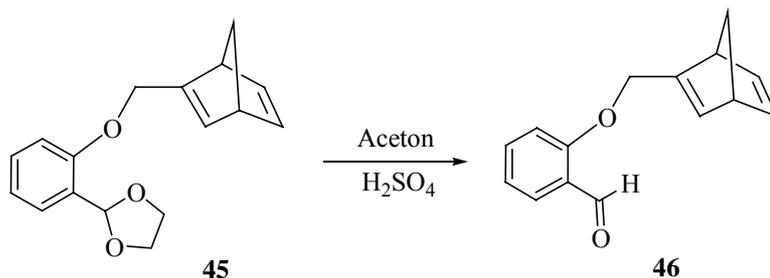
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz)



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

Massenspektrometrie (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 270.1265; ber. ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$):
270.1256

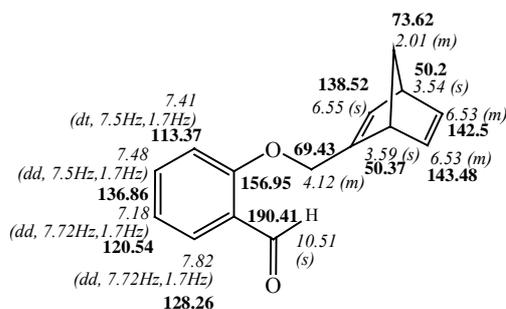
IR- Spektroskopie: $\nu = 3065, 2975, 2869$ (CH), 1603 (), 1242 (CO), 755, 699 (CH out of plane)

4.4.3.11 2-(*o*-Formylphenoxy)methyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (46)

2-[*o*-(1,3-Dioxolan-2-yl)phenoxy)methyl]bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **45** (970 mg, 3.59 mmol) wird in Aceton (54 ml) gelöst. Nach langsamem Zutropfen von verd. Schwefelsäure (2 N; 36 ml) wird das Gemisch 3 h bei 50 °C gerührt. Danach wird mit verd. Natronlauge (50 %, 50 ml) neutralisiert und dreimal mit Dichlormethan (50 ml) extrahiert. Der Extrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft.

Ausbeute: 711.14 mg (2.2 mmol, 61 %); farbloses Öl

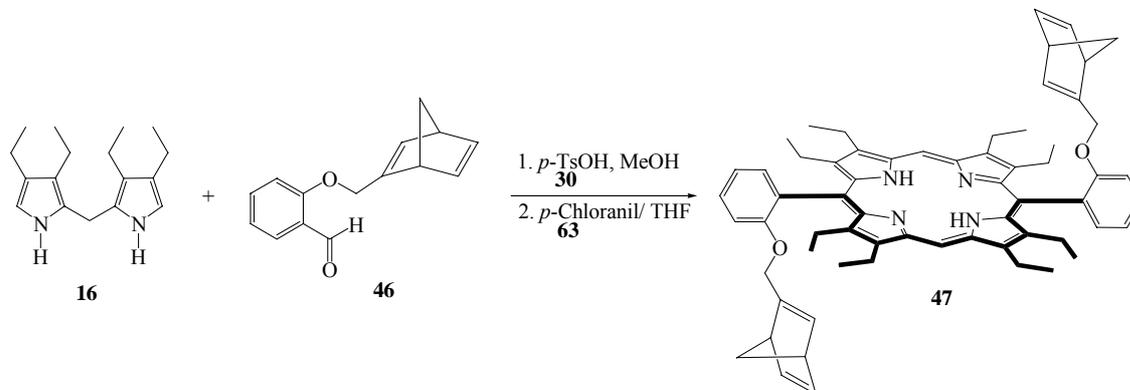
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz)



δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

MS-Daten: Hochauflösung: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ber.: 226.0994 gef.: 226.0993

4.4.3.12 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-bis-*o*-(2-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-yl)methoxy-phenyl}porphyrin (**47**)

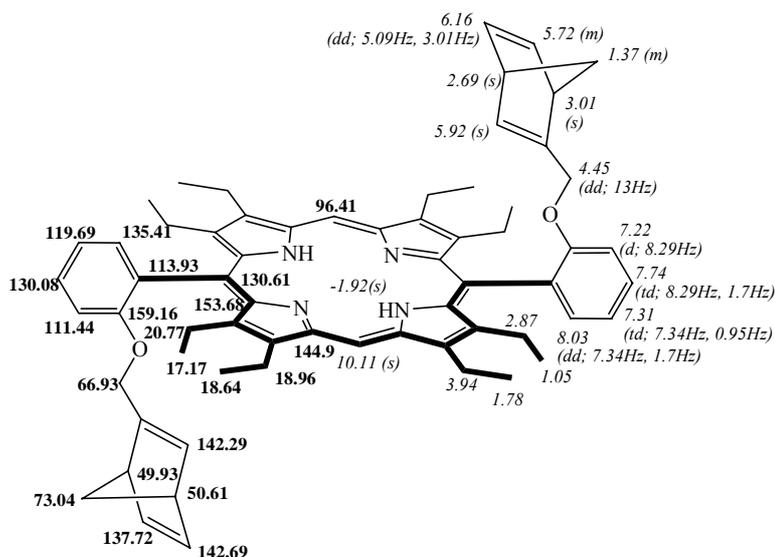


In einem Dreihalskolben werden 3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrolmethan **16** (517 mg, 2 mmol) und 2-(*o*-Formylphenoxy)methyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (711.14 mg, 2.2 mmol) **46** in Methanol (20 ml) gelöst. Nach 10 min Argon-Begasung wird unter Lichtausschluß eine Lösung von *p*-Toluensulfonsäure **30** (120 mg,) in Methanol (10 ml) zugegeben. Der Ansatz wird bei RT 30 h gerührt, anschließend 6 h bei 4 °C (im Kühlschrank) stehen gelassen und dann i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das erhaltene roh-Porphrinogen wird in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst, mit einer Lösung von *p*-Chloranil **63** (690 mg, 2.8 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) versetzt und nach 1 h Weiterrühren bei RT zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan (5 ml) gelöst und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform/ Aceton, 25:1) gereinigt.

Ausbeute: 120 mg (0.12 mmol, 12 %); violette Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

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



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 926.6$; ber. ($\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_2$): 926.5499

Elementaranalyse: gef.: C 81.51 %, H 7.34 %, N 5.97 %; ber.: C 82.9 %, H 7.61 %, N 6.04 %;

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3062$ (NH), 2962, 2928, 2867 (CH), 1577, 1445 (C=C, C=N), 1222 (CO), 754, 695 (out of plane CH)

UV-Vis (EtOH_(1nHCl)): λ_{max} (log ϵ) 413 (5.4), 447 (4.76), 508 (4.4)

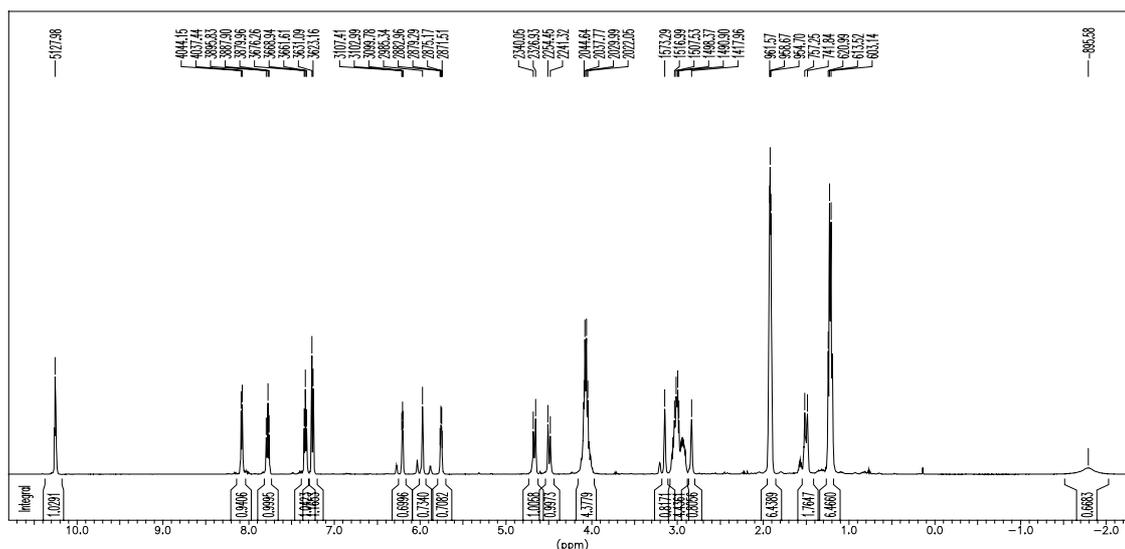


Abb. 39: ^{13}C -NMR-Spektrum von **28** (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)

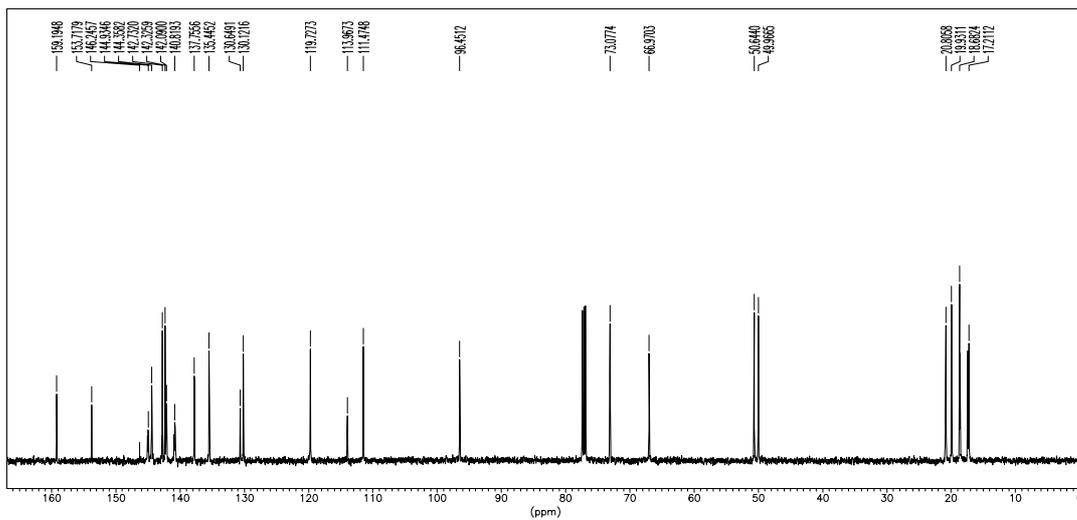


Abb. 40: ^{13}C -NMR-Spektrum von **28** (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)

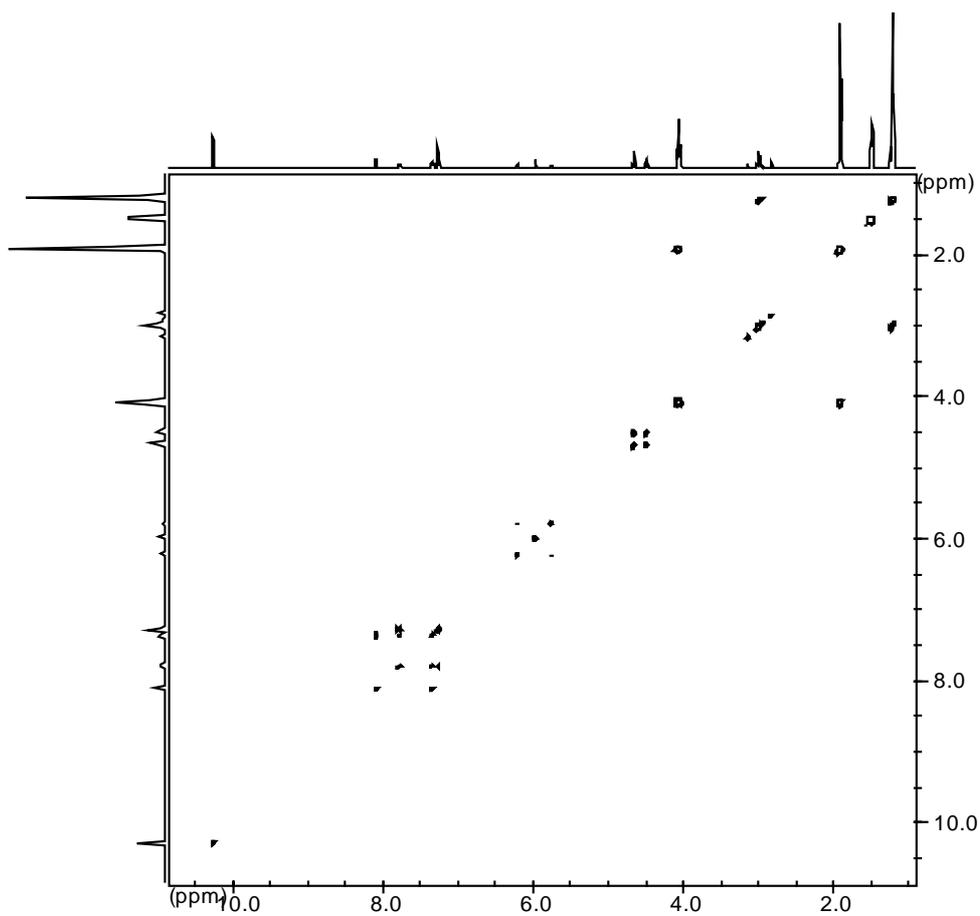
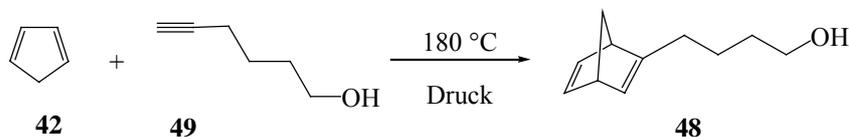


Abb 44: HH-COSY Diagramm von **28** (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)

4.4.3.13 4-Hydroxybutylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (48)

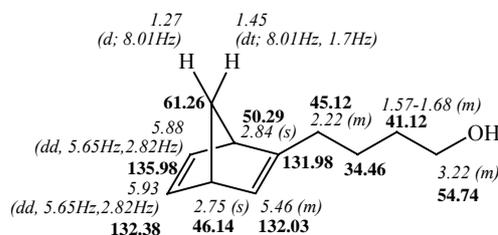


Zu einer Mischung von 5-Hexin-1-ol **49** (5 g, 50 mmol) und 1, 3-Cyclopentadien **42** (2.5 g, 36 mmol, frisch hergestellt durch destillative Spaltung des Dimeren) fügt man eine Spatelspitze Hydrochinon zu. Das Reaktionsgemisch wird unter Druck in einem dickwandigen Kolben 7 h bei 180 °C erhitzt. Das erhaltene Gemisch wird i. Vak. fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 2 g (35 %); farbloses Öl

Siedepunkt: 28 °C (bei 0.16 mbar; Lit.^[14]: 90 °C bei 0.3 mbar)

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

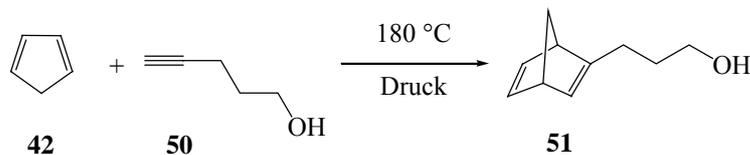


δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Massenspektrometrie (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 150.1044; ber.(C₁₀H₁₄O):
150.1045

IR- Spektroskopie: $\nu=3307$ (OH), 3047, 2961 (CH), 1512, 1447 (C=C)

4.4.3.14 3-Hydroxypropylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (51)

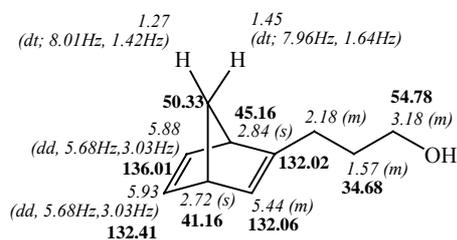


Eine Mischung von 4-Pentin-1-ol **50** (5 g, 59 mmol), 1,3-Cyclopentadien **42** (2.36 g, 35 mmol, frisch hergestellt durch destillative Spaltung des Dimeren) und eine Spatelspitze Hydrochinon wird unter Druck in einem dickwandigen Kolben 6.5 h bei 180 °C erhitzt. Das erhaltene Gemisch wird i. Vak. fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 1.58 g (30 %); farbloses Öl

Siedepunkt: 32 °C (bei 0.21 mbar; Lit. ^[14]: 80°C bei 0.33 mbar)

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

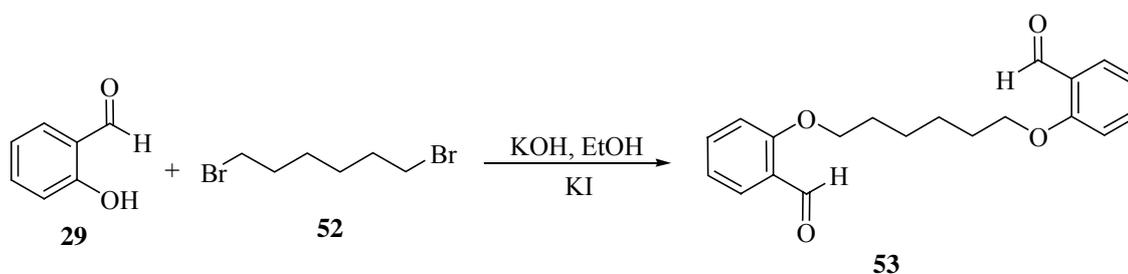


δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Massenspektrometrie (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 150.1044; ber.(C₁₀H₁₄O):
150.1045

IR- Spektroskopie: $\nu=3308$ (OH), 3045, 2957 (CH), 1512, 1447 (C=C)

4.4.4 Darstellung der Salicylaldehyd-Ether nach Williamson

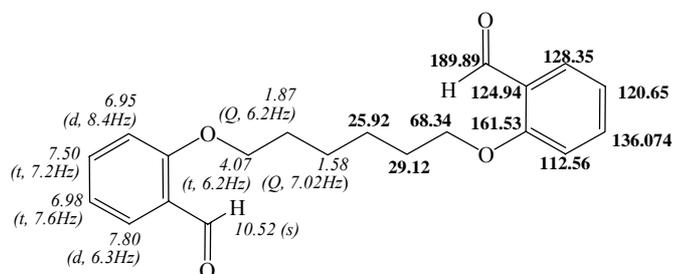
4.4.4.1 1,6-Diphenoxyhexan-o,o'-dialdehyd (**53**)

Zu eine Lösung aus Kaliumhydroxid in Ethanol wird Salicylaldehyd **29** zugetropft, so dass langsam ein Niederschlag ausfällt. Zur Reaktionsmischung wird unter starken Rühren Dibromhexan **52** und Kaliumiodid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 32 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird auf RT gekühlt und das Solvens wird i.Vak. entfernt. Ethylacetat und Wasser werden zugegeben und das Produkt wird mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit einer 2M Natronlauge und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Gereinigt wird durch Umkristallisierung aus Ethanol.

Ausbeute: 2 g (6.13 mmol, 12.3 %; Lit. ^[23]: 23 %); weiße Kristalle

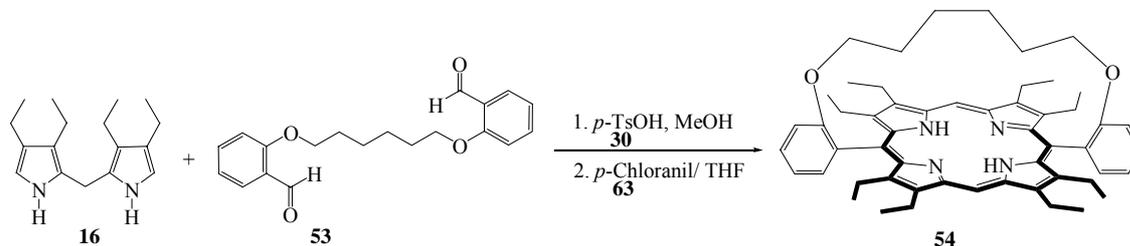
Schmelzpunkt: 80 °C; Lit. ^[23]: 77-79 °C

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



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

4.4.4.2 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-(1,6-diphenoxyhexan-2,2'-diyl)-porphyrin (54)

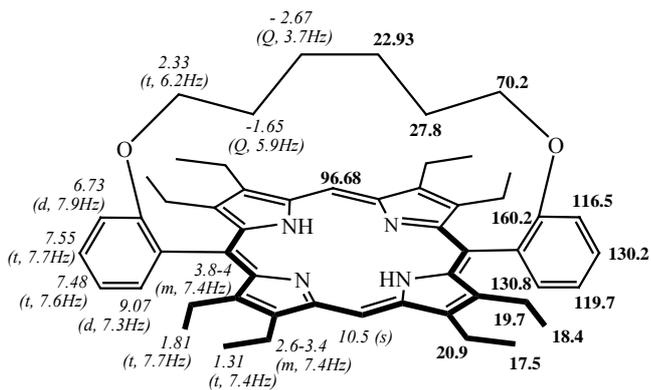


3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrromethan **16** (390 mg, 1.5 mmol) und 1,6-Diphenoxyhexan-*o,o'*-dialdehyd **53** (280 mg, 0.82 mmol) werden in Methanol (15 ml) gelöst. Nach 10 min Argon-Begasung wird der Ansatz unter Lichtausschluss mit einer Lösung von *p*-Toluensulfonsäure **30** (90 mg, 0.47 mmol) in Methanol (5 ml) versetzt. Nach 30 h Rühren bei RT wird die Reaktionsmischung im Kühlschrank über Nacht stehen gelassen. Anschließend wird es i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das erhaltene roh-Porphyrinogen wird in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst und durch Zugabe von einer Lösung aus *p*-Chloranil **63** (518 mg, 2.1 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) oxidiert. Nach 1 h Nachrühren bei RT wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittel: Chloroform/ Aceton, 30:1) vorgereinigt. Der enthaltende rot-fluoreszierende Feststoff wird dann nochmals über Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan/ Aceton, 7:1) säulenchromatographisch (Rf-Wert: 0.58) gereinigt.

Ausbeute: 120 mg (0.15 mmol, 20 %); rot-violette Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

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



δ_{H} : *kursiv*, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Massenspektrometrie: $m/z = 800.7$; ber. ($\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_2$): 800.5

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3387$ (NH), 2960, 2928, 2866 (CH), 1597, 1446 (C=C, C=N), 1201 (CO), 766, 725 (out of plane CH)

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 418 (5.39), 516 (5.23), 552 (5.01), 637 (4.68)

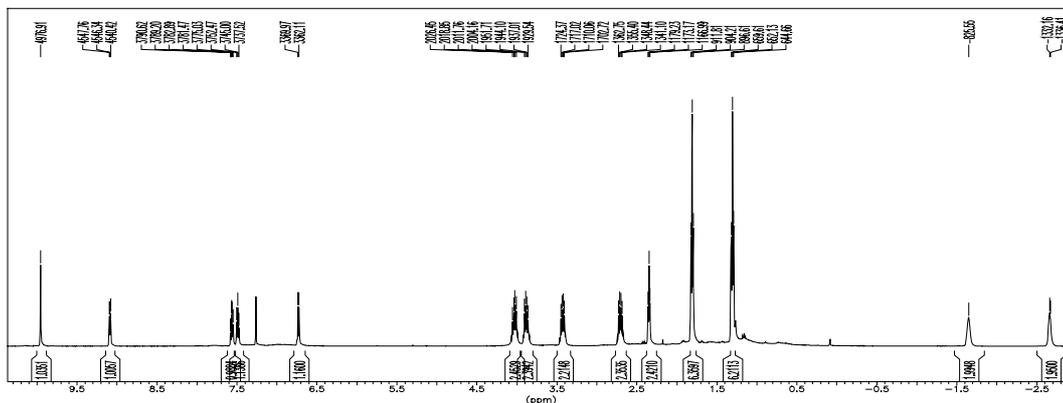


Abb. 45: ^1H -NMR-Spektrum von **54** (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)

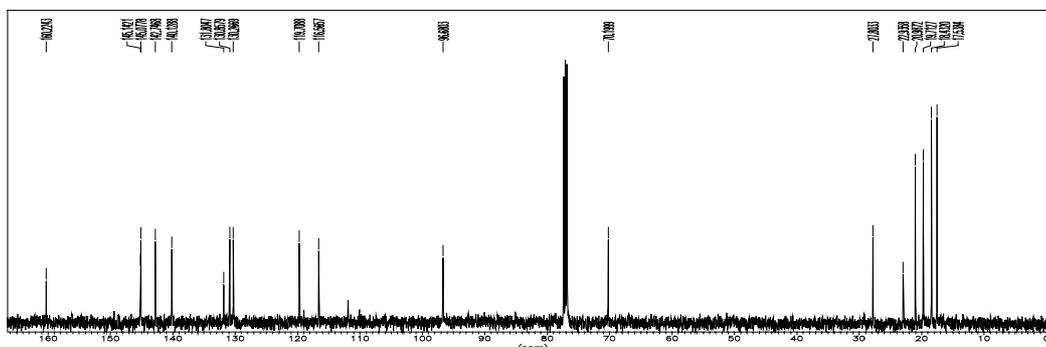


Abb. 46: ^{13}C -NMR-Spektrum von **54** (500 MHz, 25 °C, CDCl_3)

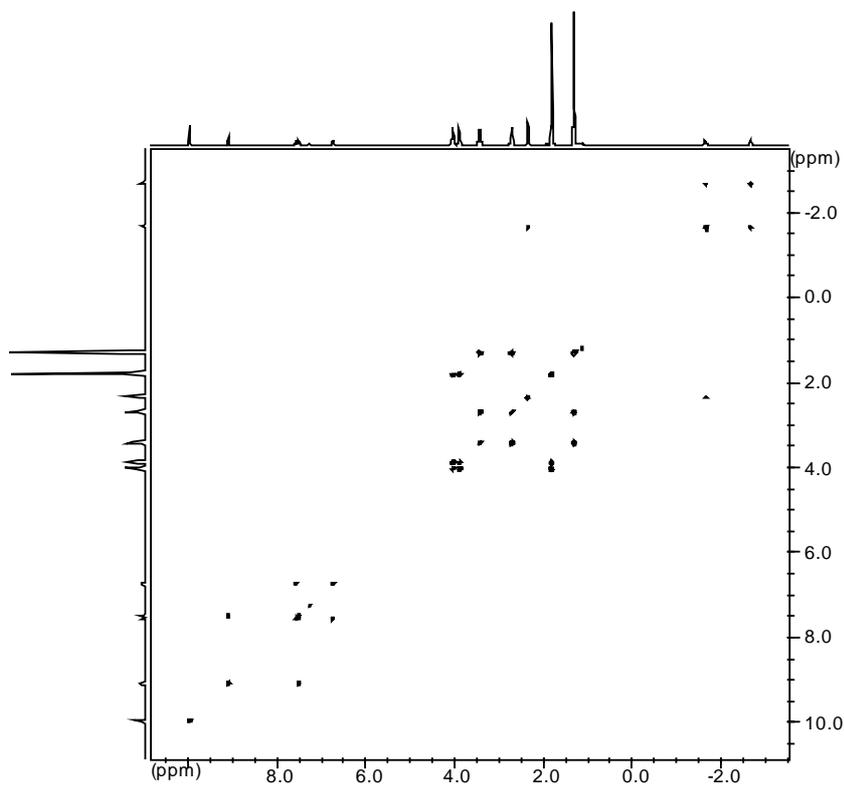


Abb. 47: HH-COSY Diagramm von **54** (500 MHz, 25 °C, CDCl₃)

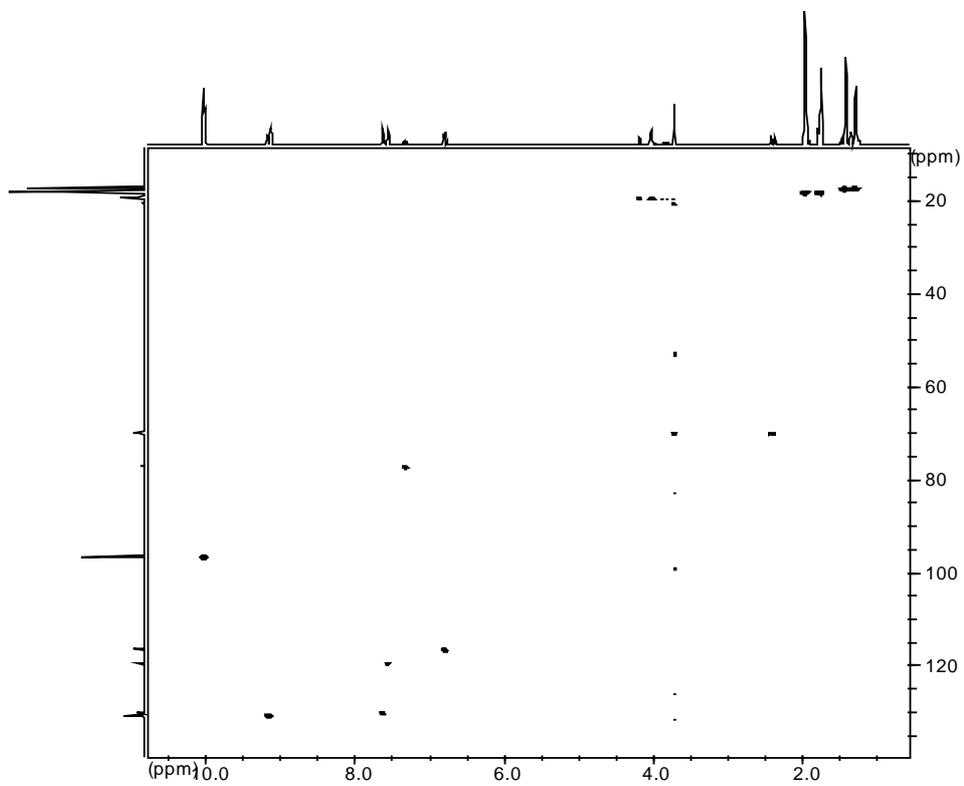
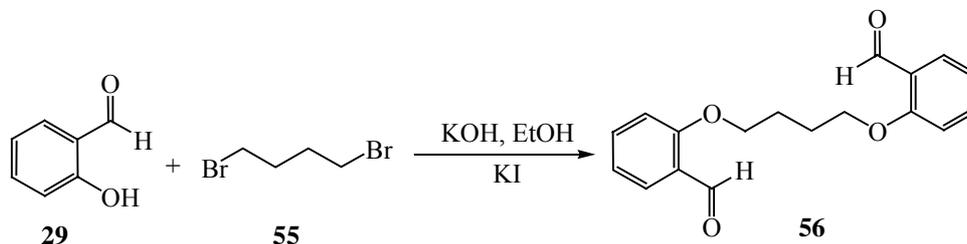


Abb. 48: HC-HMQC Diagramm von **54** (500 MHz, 25 °C, CDCl₃)

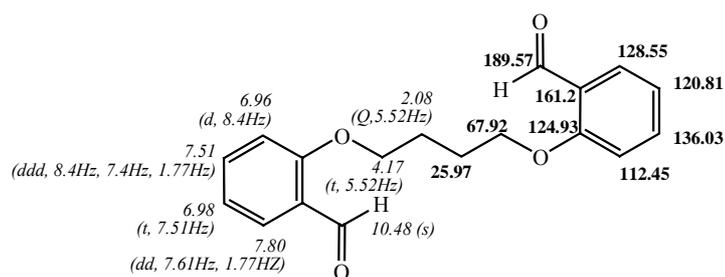
4.4.4.3 1,4-Diphenoxybutan-o,o'-dialdehyd (**56**)

In einem 500ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler wird Salicylaldehyd **29** (12.2 g, 100 mmol) in 10 ml Ethanol und 200 ml 2 proz. Natronlauge (0.1 mol NaOH) gerührt. Nach 15 Min wird eine Lösung aus 1,4-Dibrombutan **55** (21.6 g, 100 mmol) in 100 ml Ethanol in einer Portion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 72 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird langsam gekühlt und 24 h in Kühlschrank stehen gelassen. Der Dialdehyd kristallisiert aus. Die Kristalle werden abgesaugt und man kristallisiert aus wenig Ethanol um.

Ausbeute: 8.34 g (28 mmol, 56 %; Lit. ^[23]: 64 %); weiße Kristalle

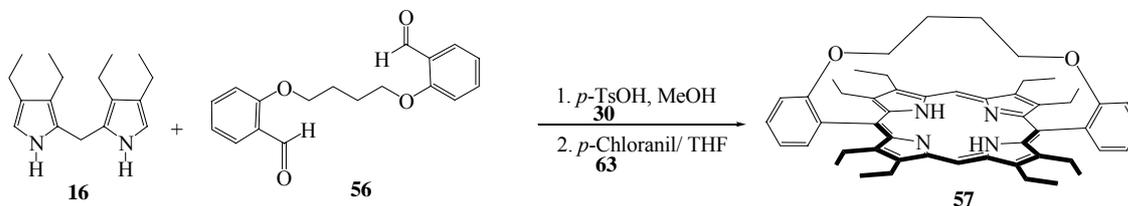
Schmelzpunkt: 110 °C; Lit. ^[23]: 112.5-113.5 °C

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



δ_{H} : kursiv, δ_{C} : fett in [ppm]

4.4.4.4 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-(1,4-diphenoxybutan-*o,o'*-diyl)-porphyrin (**57**)

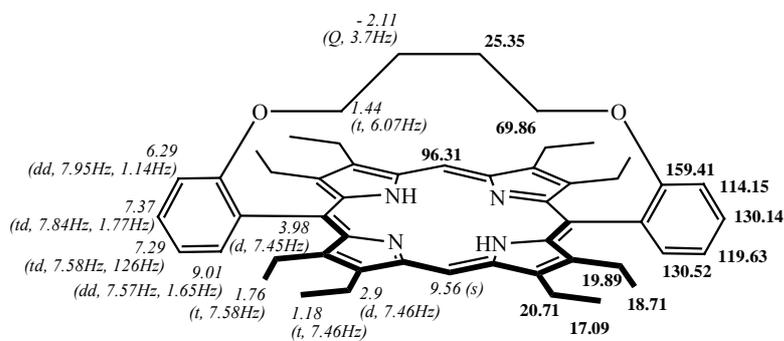


3,3',4,4'-Tetraethyl-2,2'-dipyrrolmethan **16** (390 mg, 1.5 mmol) und 1,4-Diphenoxybutan-*o,o'*-dialdehyd **56** (245 mg, 0.82 mmol) werden in Methanol (15 ml) gelöst. Nach 10 min Argon-Begasung wird der Ansatz bei Dunkelheit mit einer Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure **30** (90 mg) in Methanol (5 ml) versetzt, bei RT 30 h gerührt, im Kühlschrank über Nacht stehen gelassen und danach i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das erhaltene roh-Porphyrinogen wird in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst und mit einer Lösung von *p*-Chloranil **63** (518 mg) in Tetrahydrofuran (5 ml) versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei RT wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan (10 ml) gelöst und durch Säulenchromatographie (Kieselgel; Dichlormethan/ Aceton, 25:1) gereinigt.

Ausbeute: 104 mg (0.135 mmol, 18 %); dunkelrote Kristalle

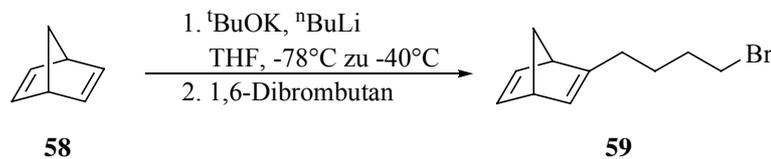
Schmelzpunkt: > 250 °C

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



Massenspektrometrie: m/z= 772.4; ber.(C₅₂H₆₀N₄O₂): 772.47

4.4.4.5 1-Brom-4-(2'-norbornadienyl)butan (59)

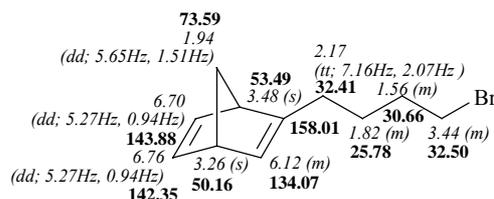


9 ml (83 mmol) Norbornadien **58** wird in einem sehr trockenen 250 ml Dreihalskolben hinzugefügt, der 8.85 g (79 mmol) Kalium-*t*-butylat und 30 ml abs. THF enthält. Danach wird die Reaktionsmischung auf -78°C (Cryobad) abgekühlt. Zur Reaktionslösung wird 30 ml (75 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M) langsam über 1 h zugetropft, so dass die Temperatur unten -65°C bleibt. Die Reaktionsmischung wird bei -65°C für 30 min und noch weitere 30 min bei -40°C gerührt. In einem Zweihalskolben, der 38 ml (163 mmol) 1,4-Dibrombutan **55** in 30 ml THF an -65°C enthält, wird über eine Kanüle über 30 min die enthaltene hellbraune Lösung zugetropft, nachdem sie zu -78°C abgekühlt wurde. Das Reaktionsgemisch wird 2h bei -40°C und noch weiter 2h bei 0°C gerührt. Danach wird die Reaktion mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung in Wasser unterbrochen. Die organische Lösung wird dreimal (je 50 ml) mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden danach mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne i. Vak. destilliert.

Ausbeute: 4.37 g (80 %); farbloses Öl

Siedepunkt: $32\text{-}35^\circ\text{C}$ (bei 0.22 mbar; Lit. ^[14]: $65\text{-}70^\circ\text{C}$ bei 0.8 mbar)

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

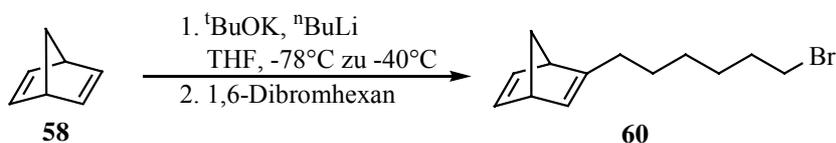


δ_{H} : kursiv, δ_{C} : **fett** in [ppm]

Massenspektrometrie (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 226.0352; ber.(C₁₁H₁₅Br):
226.0357

IR- Spektroskopie: ν =3064, 2967, 2865, 1556, 1256

4.4.4.6 1-Brom-4-(2'-norbornadienyl)hexan (60)

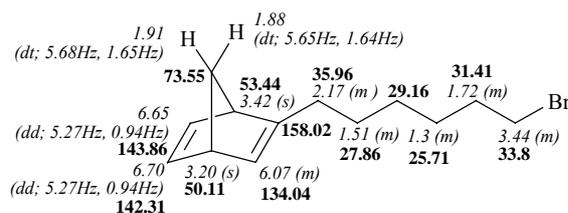


In einem sehr trockenen 250 ml Dreihalskolben, der 3.42 g (30.5 mmol) Kalium-*t*-butylat und 40 ml abs. THF enthält wird 4.5 ml (41.7 mmol) Norbornadien **58** hinzuge tropft. Danach wird die Reaktionsmischung auf -78°C (Cryobad) abgekühlt. Zur Reaktionslösung wird 12.2 ml (30.5 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M) langsam über 1 h zugetropft so, dass die Temperatur unter -65°C bleibt. Die Reaktionsmischung wird bei -65°C für 30 min gerührt und noch 30 min bei -40°C . In einem Zweihalskolben, der 15 ml (97.6 mmol) 1,4-Dibromhexan **52** in 30 ml THF an -65°C enthält, wird aus einer Kanüle über 30 min die enthaltene hellbraune Lösung zugetropft, nachdem sie auf -78°C abgekühlt wurde. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei -40°C und noch 2 h bei 0°C gerührt. Danach wird die Reaktion mit gesätt. Ammoniumchlorid in Wasser unterbrochen. Die organische Lösung dreimal (je) mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden danach mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. Verdampft und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne i.Vak. destilliert.

Ausbeute: 5.2 g (49 %); farbloses Öl

Siedepunkt: $65\text{--}88^\circ\text{C}$ (bei 0.8 mbar; Lit. ^[14]: $90\text{--}100^\circ\text{C}$ bei 1.33 mbar)

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



Massenspektrometrie (hochaufgelöste Molmasse): gef.: 254.0671; ber.(C₁₃H₁₉Br):
254.067

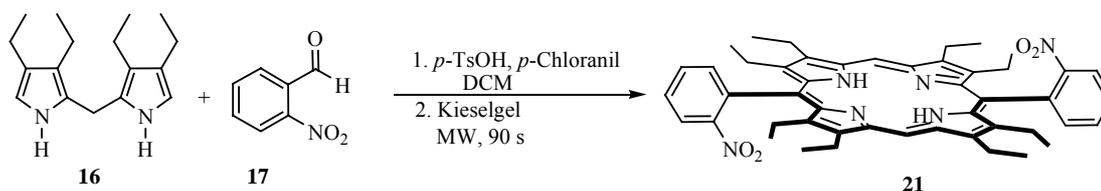
IR- Spektroskopie: ν = 2965, 2857, 1555, 1463, 1256

4.5 Darstellung der Porphyrine durch Bestrahlung mit Mikrowellen

4.5.1 Allgemeine Verfahren

In einem Becherglas werden Pyrrol (oder 3,3',4,4'-Tetraethylpyrrolmethan) (1 äq), Aldehyd (1 äq) und *p*-Toluolsulfonsäure **30** (0.34 äq) in Dichlormethan (5 ml) gelöst. Zum Reaktionsgemisch wird *p*-Chloranil **63** (2 äq) zugegeben und anschließend auf einem Träger (Kieselgel, Aluminiumoxid oder Montmorillonit K-10) gut homogenisiert. Die erhaltene Mischung wird in der Mikrowelle (315 W, 90 s) bestrahlt. Nach der Bestrahlung wird das Rohprodukt mit Dichlormethan und Methanol extrahiert. Das Solvens wird entfernt und danach durch Säulechromatographie gereinigt.

4.5.1.1 5,15-Bis(*o*-nitrophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (**21**)

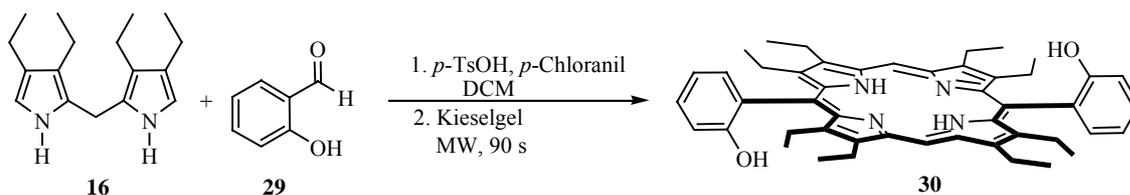


3,3',4,4'-Tetraethylpyrrylmethan **16** (130 mg, 0.5 mmol), *o*-Nitrobenzaldehyd **17** (78 mg, 0.5 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure **30** (32 mg, 0.17 mmol) werden in Dichlormethan (5 ml) gelöst. *p*-Chloranil **63** (246 mg, 1 mmol) wird zur Mischung zugegeben und mit Kieselgel (5 g) gemischt. Das erhaltene Gemisch wird in der Mikrowelle (315 W, 90 s) bestrahlt. Nach der Extraktion wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (auf Kieselgel, mit Dichlormethan als Eluent; Rf-Werte: 0.41)

Ausbeute: 40 mg (21 %), rot-violette Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

4.5.1.2 5,15-Bis(*o*-hydroxyphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (**30**)

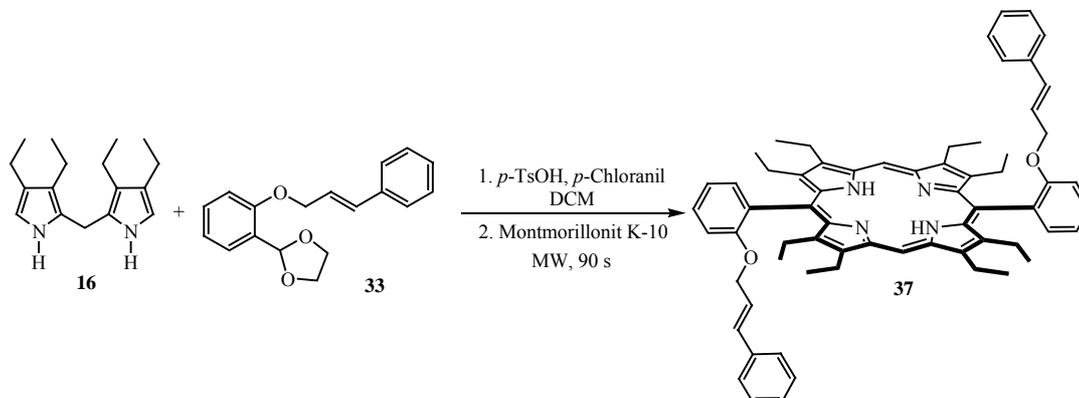


3,3',4,4'-Tetraethylpyrrylmethan **16** (130 mg, 0.5 mmol), Salicylaldehyd **29** (62 mg, 0.5 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure **30** (32 mg, 0.17 mmol) werden in Dichlormethan (5 ml) gelöst. *p*-Chloranil **63** (246 mg, 1 mmol) wird zur Mischung zugegeben, mit Kieselgel (5 g) gemischt und in der Mikrowelle (315 W, 90 s) bestrahlt. Nach der Extrahierung wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (auf Kieselgel, mit Dichlormethan/Methanol 20/1 als Eluent)

Ausbeute: 100 mg (56 %), rot-violette Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

4.5.1.3 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,15-bis-[2-(3-phenylallyloxy)phenyl]-porphyrin (37)

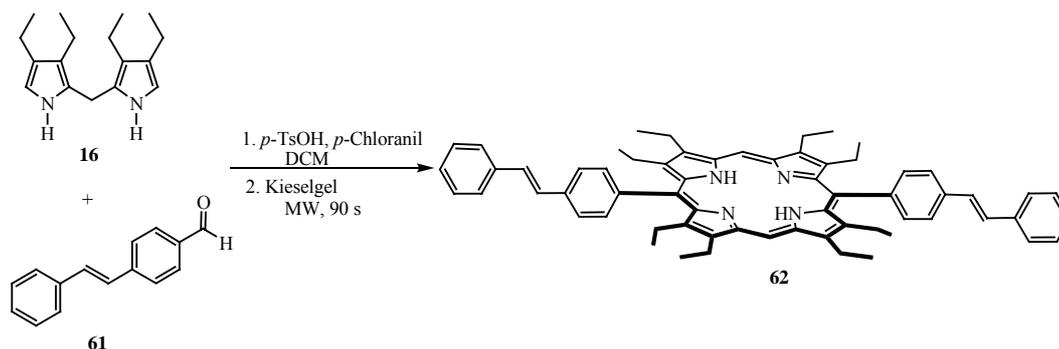


3,3',4,4'-Tetraethylpyrrylmethan **16** (130 mg, 0.5 mmol), 2-[2-(3-Phenylallyloxy)phenyl]-1,3-dioxolan **33** (134 mg, 0.5 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure **30** (32 mg, 0.17 mmol) werden in Dichlormethan (5 ml) gelöst. *p*-Chloranil **63** (246 mg, 1 mmol) wird zur Mischung gegeben, mit Montmorillonit K-10 (3.5 g) gemischt und in der Mikrowelle (315 W, 90 s) bestrahlt. Nach der Extraktion wird das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (auf Kieselgel, mit Dichlormethan/Methanol 20/1 als Eluent)

Ausbeute: 70 mg (15 %), rot-violette Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

4.5.1.4 5,15-Bis(stylbenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (62)



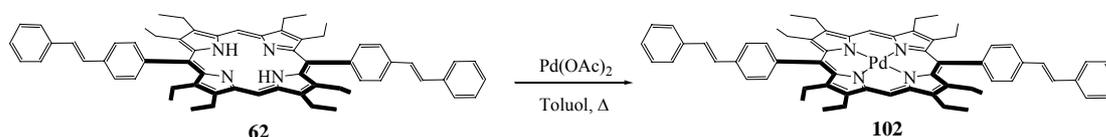
3,3',4,4'-Tetraethylpyrrylmethan **16** (130 mg, 0.5 mmol), *trans*-4-Stilbencarboxaldehyd **61** (108 mg, 0.5 mmol) und *p*-Toluolsulfonsäure **30** (32 mg, 0.17 mmol) werden in Dichlormethan (5 ml) gelöst. *p*-Chloranil **63** (246 mg, 1 mmol) wird zur Mischung gegeben und mit Kieselgel (4 g) homogenisiert. Nach der Bestrahlung in der Mikrowelle (315 W, 90 s) wird das Rohprodukt extrahiert und säulenchromatographisch gereinigt (auf Kieselgel, mit Dichlormethan/ Methanol 20/1 als Eluent)

Ausbeute: 120 mg (61 %), rot-violette Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

4.6 Darstellung der Metallkomplexe

4.6.1 Palladiumeinbau nach der Acetat-Methode in Toluol



Porphyrine **62** (14 mg, 0.016 mmol) in 20 ml Toluol wurde mit 36 mg (0.16 mmol) Palladium^{II}-Acetat für 3 h bis zum vollständigen Umsatz am Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle). Das Solvent wurde nach dieser Zeit entfernt, anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Aluminiumoxid aufgearbeitet (Eluent: Dichlormethan).

Ausbeute: 14 mg (89 %), violette Kristalle

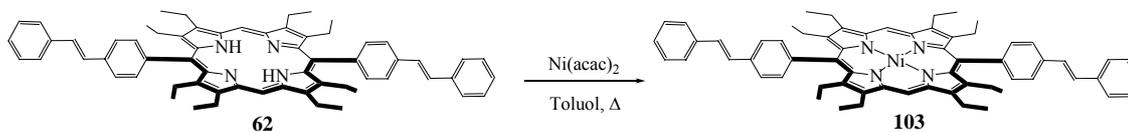
Schmelzpunkt: > 250 °C

Massenspektrometrie: $m/z = 995.4$; ber.(C₆₄H₆₄N₄Pd): 995.4166

IR- Spektroskopie (KBr): $\nu = 3422$ (NH), 2963, 2927, 2868 (CH), 1593, 1511, 1448 (C=C, C=N), 777, 689 (out of plane CH)

UV-Vis (EtOH_(ln HCl)): λ_{\max} (log ϵ) 406 (4.21), 521 (3.27), 553 (3.39)

4.6.2 Nickeleinbau nach der Acetat-Methode in Toluol



Zu einer Lösung aus Porphyrine 62 (14 mg, 0.016 mmol) in 20 ml Toluol wurde 36 mg (0.14 mmol) Nickel^{II}-Acetylacetonat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bis zum vollständigen Umsatz bei 80 °C erhitzt (DC-Kontrolle). Das Solvent wurde nach dieser Zeit entfernt und in 30 ml Dichlormethan und 20 ml Essigsäure gelöst und für weitere 30 Minuten gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einer Lösung von NaHCO₃ (50 ml) und Wasser (50 ml) 2-3 mal gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand dann säulenchromatographisch an Aluminiumoxid aufgearbeitet (Eluent: Dichlormethan).

Das freie Porphyrin (~14 μmol) wird in einer ausreichenden Menge Toluol (20 ml) unter Rückfluss erhitzt. Zur siedenden Lösung wird ~1.5 ml einer gesättigten methanolischen Metallacetatlösung gegeben. Die Reaktion wird dünnschicht-chromatographisch verfolgt. Wenn die Umsetzung nicht quantitativ erfolgt, muss weitere Metallacetatlösung nachgegeben werden. Die Reaktionszeit kann durch einen großen Überschuss an Metallacetatlösung verkürzt werden. Die Isolierung und Reinigung der Metallkomplexe erfolgt durch Kristallisation oder Säulenchromatographie.

Ausbeute: 14 mg (99 %), magenta Kristalle

Schmelzpunkt: > 250 °C

Massenspektrometrie: m/z= 947.7; ber.(C₆₄H₆₄N₄): 947.9132

IR- Spektroskopie (KBr): ν=3023 (NH), 2962, 2927, 2868 (CH), 1592, 1510, 1449 (C=C, C=N), 776, 688 (out of plane CH)

UV-Vis (EtOH_(ln HCl)): λ_{max} (log ε) 450 (4.58), 580 (3.59), 629 (3.66)

5 Ausblick und Zusammenfassung

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden neue 5,15-*meso*-disubstituierte Porphyrine dargestellt. Als Bausteine für die Porphyrine wurden Aren-Aldehyde eingesetzt, deren elektronische Eigenschaften durch verschiedene Substituenten modifiziert werden konnten.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese des Dipyrromethan-Derivats **16** beschrieben. Die Umsetzung der Aldehyde mit **16** lieferte nach der Methode von *Chang* die symmetrischen Porphyrine **22**, **65**, **37**, **41**, **47** und **62**. Zur Synthese der Iminophenylporphyrine **23**, **25** und **28** bewährte sich die Umsetzung geeigneter Aminophenylporphyrine mit Aldehyden in Gegenwart einer katalytischen Menge Essigsäure. Die für die Synthese der substituierten Porphyrine **37**, **41** und **47** notwendigen *o*-Alkylsalicylaldehyde **36**, **40** und **46** wurden aus dem geschützten Salicylaldehyd **31** durch *Mitsunobu*-Reaktion hergestellt. Die Darstellung von Diphenoxyalkan-*o,o'*-dialdehyd **53** und **56** gelang ausgehend von Salicylaldehyd **29** nach der *Williamson*-Synthese in sehr guten Ausbeuten.

Die substituierten Bicyclo[2.2.1]heptadiene wurden entweder direkt durch *Diels-Alder*-Reaktion des Cyclopentadiens mit passenden Alkinol-Dienophilen oder aus Norbornadien **58** durch Deprotonierung mit *Schlosser*-Base und Alkylierung mit einem Überschuss an Dibromalkan **52** oder **55** hergestellt.

Da sich der Einsatz von Mikrowellenstrahlung besonderes bei empfindlichen Substraten, die bei längerer Reaktionszeit zu Nebenreaktionen neigen, bewährt hat, wurden die Porphyrine **21**, **65**, **62** und **37** alternativ in einem Mikrowellen-Reaktor hergestellt.

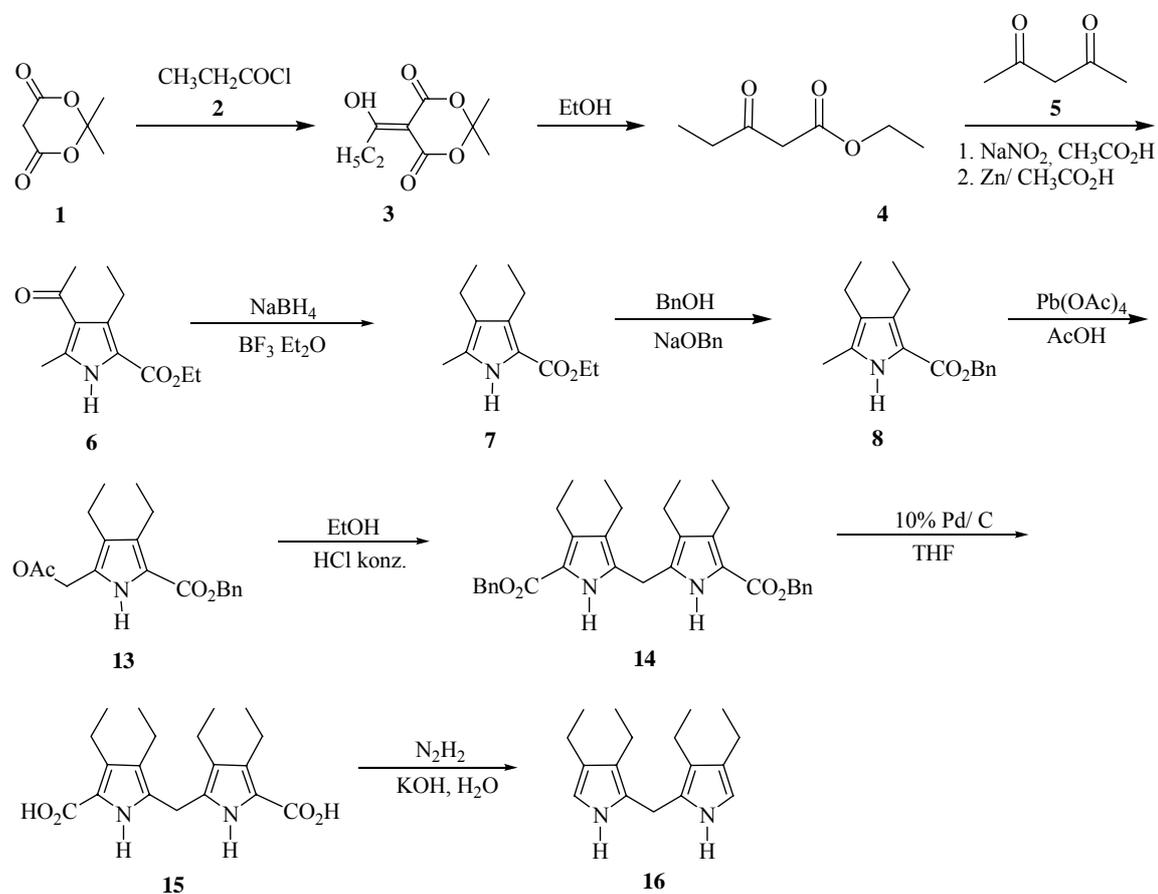
Erwartungsgemäß wurden gegenüber konventionellen Reaktionsbedingungen bei kürzeren Reaktionszeiten deutlich bessere Ausbeuten erreicht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die hergestellten Porphyrine, die in ihren *meso*-Positionen verschiedene Substituenten tragen, mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Bei Bestrahlung mit Licht ohne Filtervorsatz wurde leider keine Isomerisierung dieser Porphyrin-Derivate nachgewiesen. Einzig das Norbornadien-substituierte Porphyrin **47** isomerisiert bei UV-Belichtung nach 8 Stunden Bestrahlungszeit zum Quadricyclan.

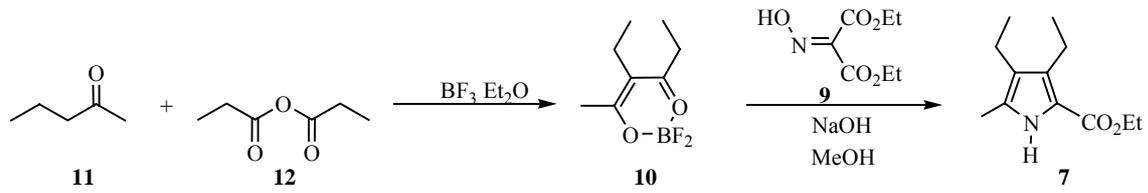
5.2 Überblick der durchgeführten Synthesen

5.2.1 Synthese der 3,3',4,4'-Tetraethylpyrrole

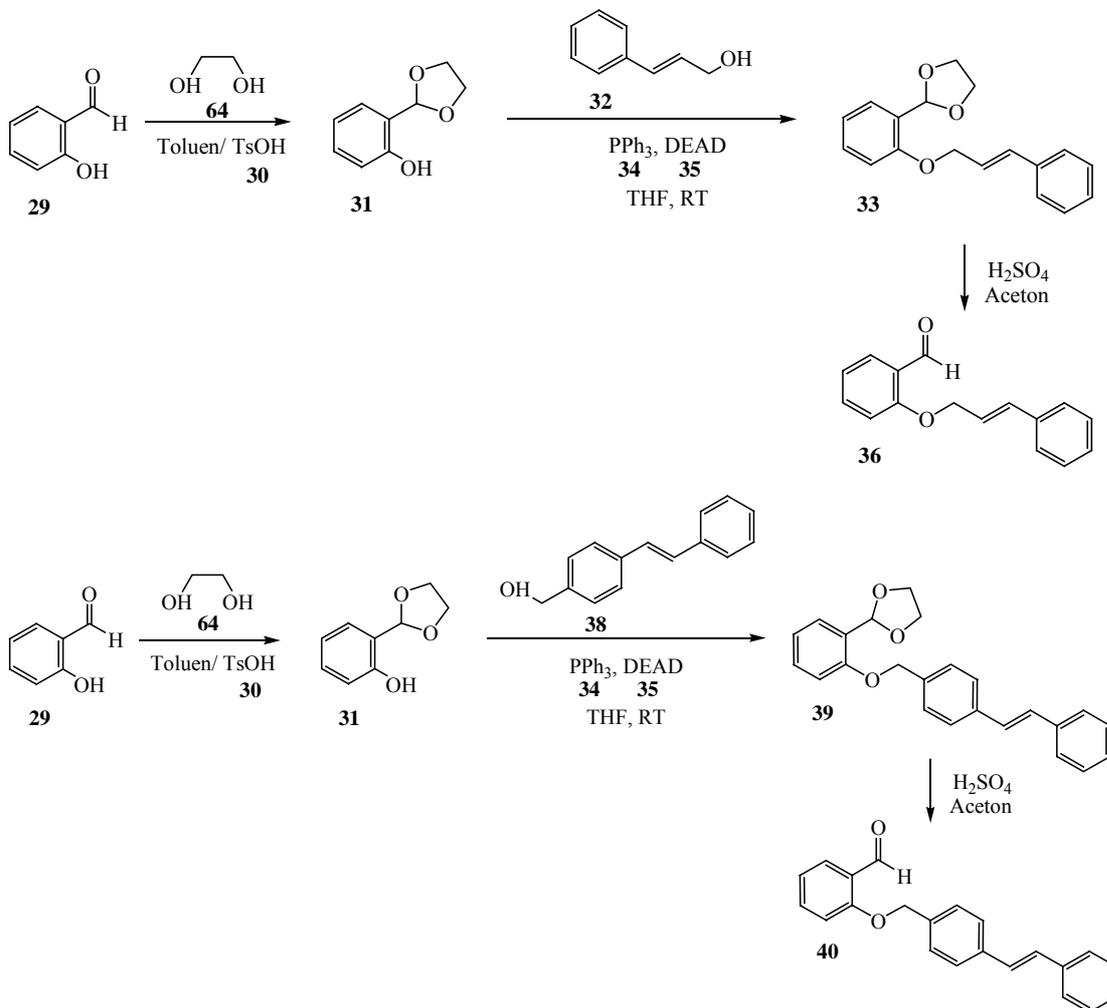
Variante A:

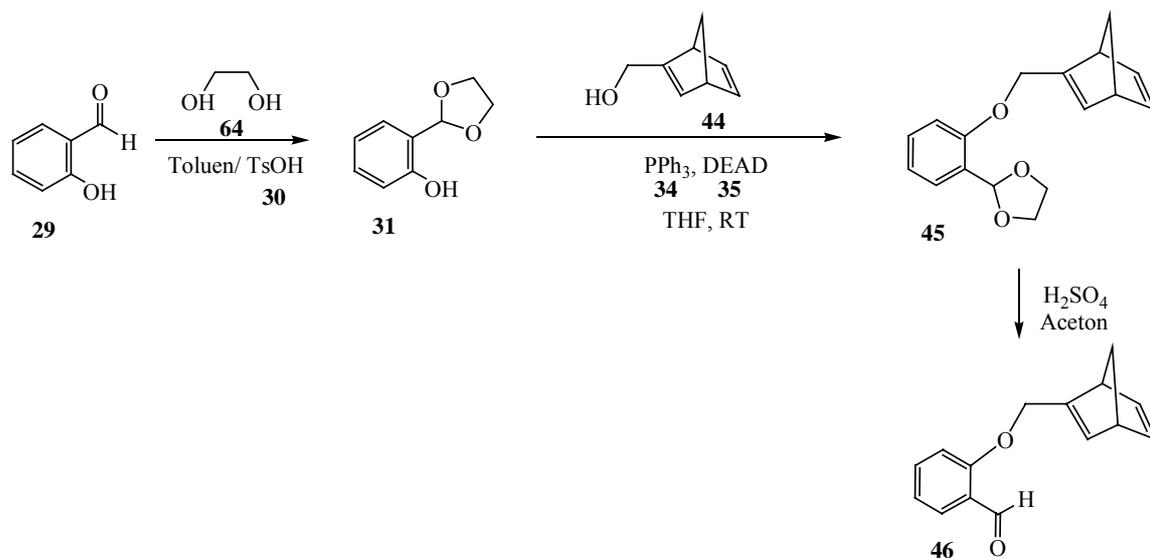


Variante B:

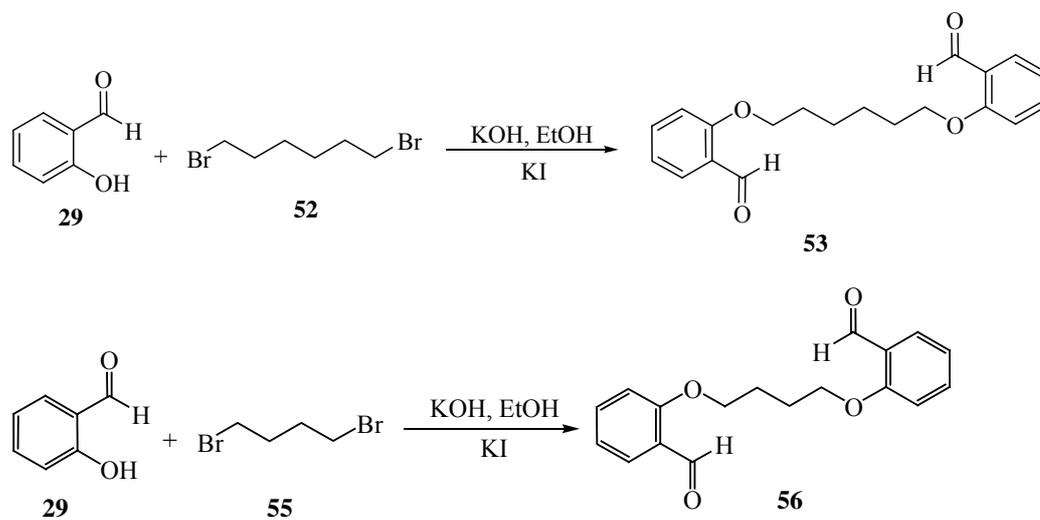


5.2.2 Synthese der veretherten Salicylaldehyde nach Mitsunobu

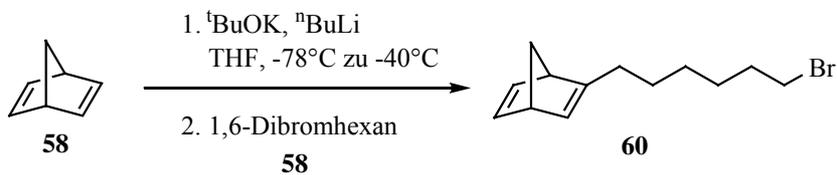
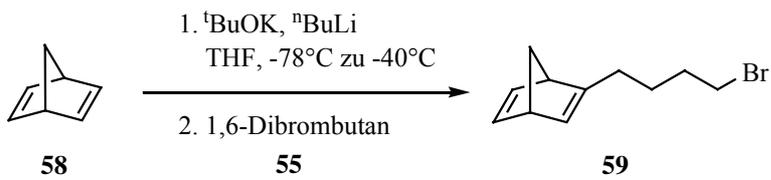
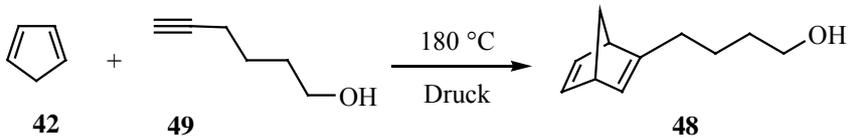
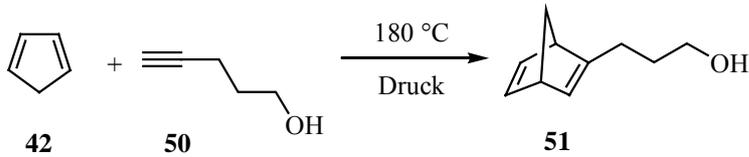
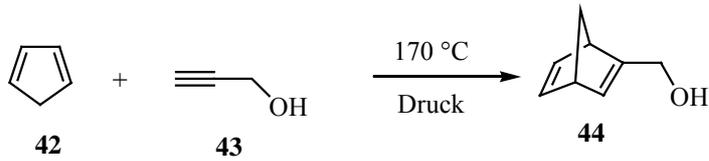




5.2.3 Synthese der veretherten Salicylaldehyde nach Williamson

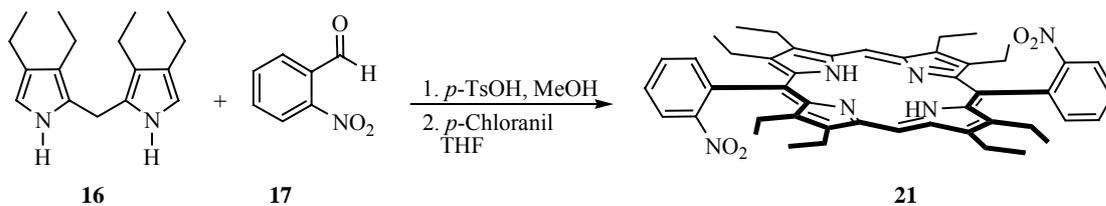


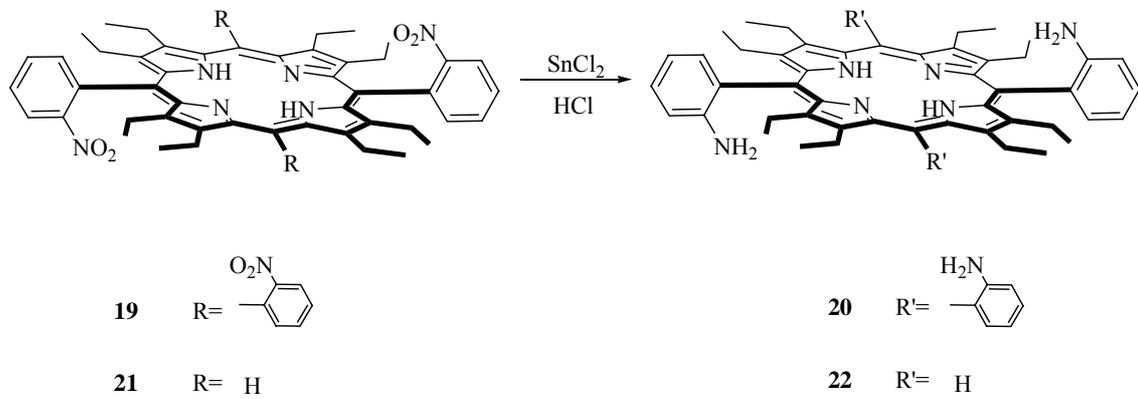
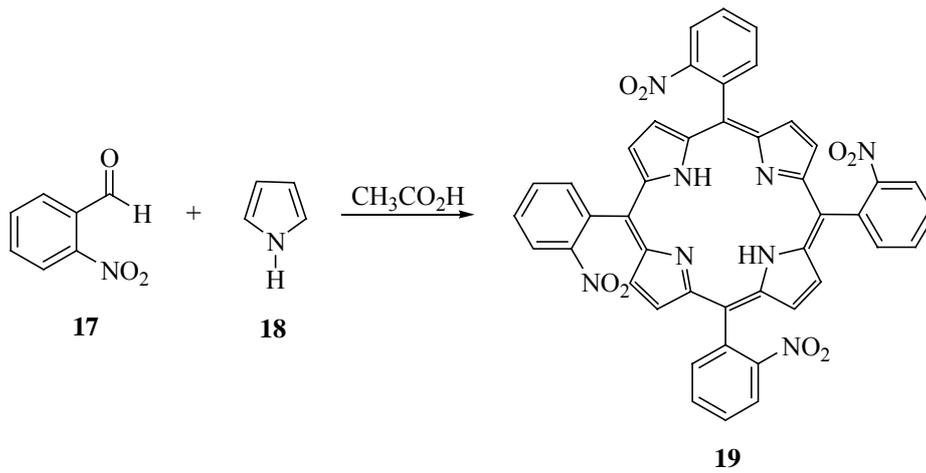
5.2.4 Synthese von Norbornadien-Derivaten



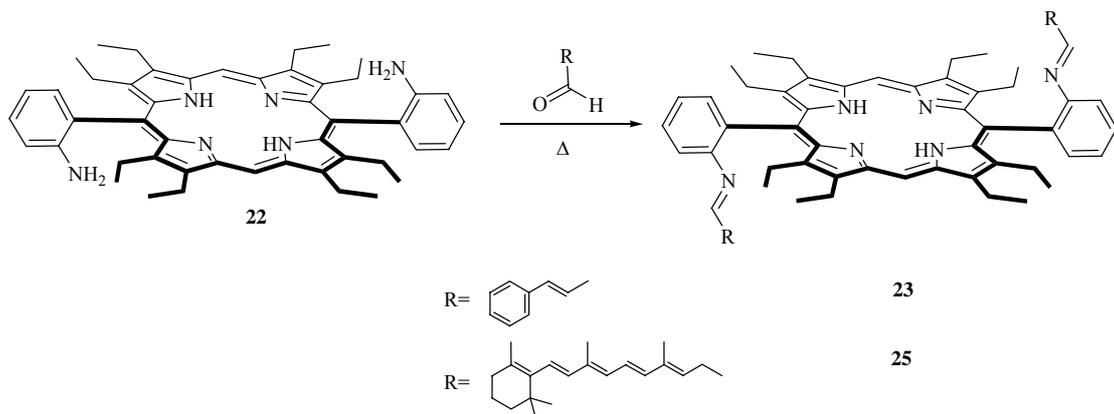
5.2.5 Synthese der Porphyrine

5.2.5.1 Darstellung von Aminophenylporphyrinen

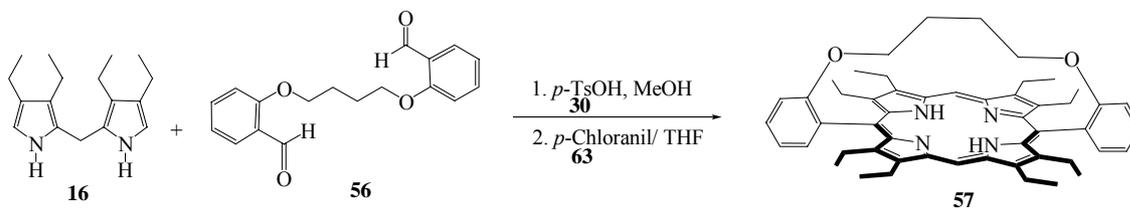
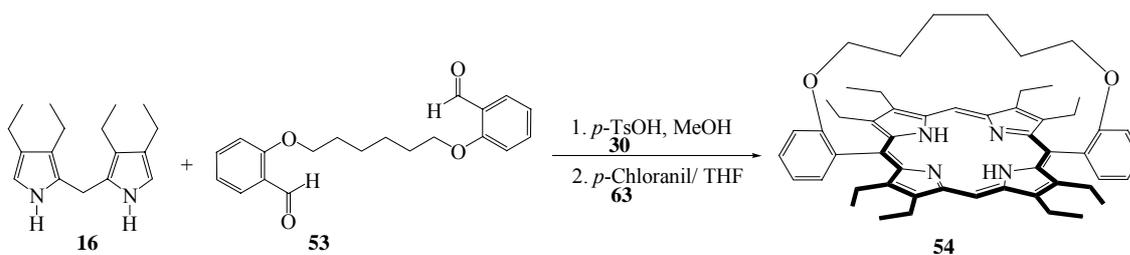
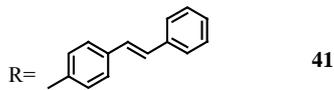
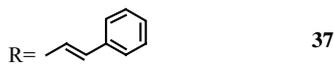
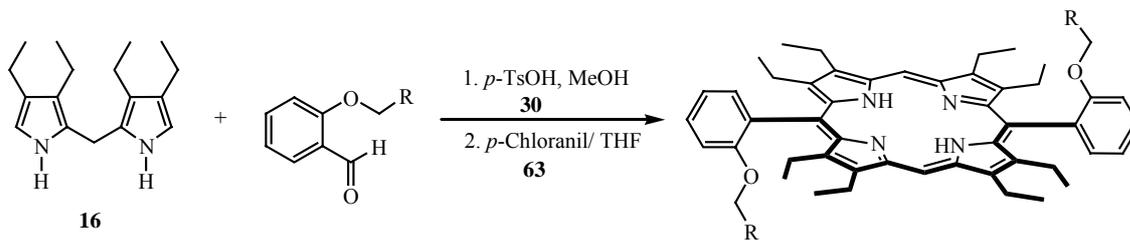




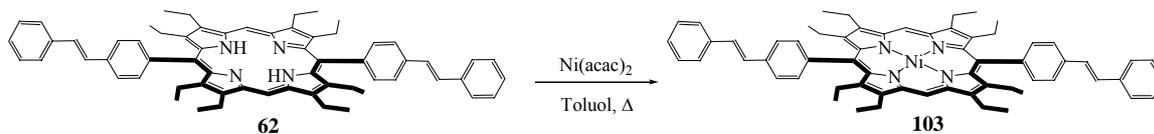
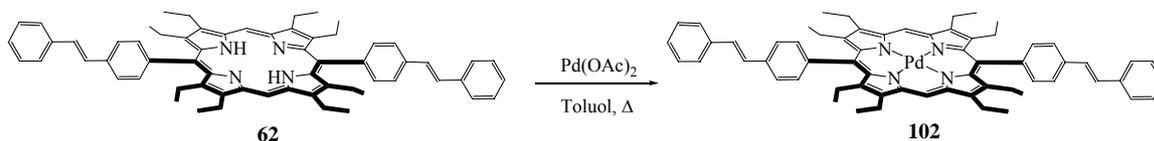
5.2.5.2 Darstellung von Iminophenylporphyrinen



5.2.5.3 Darstellung von Porphyrinen aus O-Alkylsalicylaldehyden



5.2.5.4 Metallierungen von Porphyrinen nach der Acetat-Methode



6 Literaturverzeichnis

1. Y. Oikawa, K. Sugano, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43* (10), 2087-2088
2. U. Eisner, A. Lichtarowicz, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 733
3. H. W. Whitlock, R. Hanauer, *J. Org. Chem.*, **1968**, *33*, 2169
4. S. Witt, Dissertation, Universität Bonn, **1993**
5. J. B. Paine III, R. B. Woodward, D. Dolphin, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41* (17), 2826-2835
6. R. Rusch, Dissertation, Universität Bonn, **1990**; E. Bullock, R. Grigg, A. W. Johnson, R. W. F. Wasly, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2326
7. N. Sacai, J. Decatur, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*(6), 1559-1560
8. R. Young, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107* (4), 898-909
9. C. Y. Wong, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (2), 325-334.
10. J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 6989-6992
11. T. Mizutani, T. Kurahashi, T. Murakami, N. Matsumi, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119* (38), 8991-9001
12. P. Langer, T. Eckardt, M. Stoll, *Org. Lett.*, **2000**, *2* (19), 2991-2993
13. F. Ludley, Dissertation, Universität Bonn, **1993**; M. G. Veliev, M. M. Guseinov, *Tetrahedron*, **1985**, *41* (4), 749-761; C. Tanyeli, G. Celikel, M. Akhmedov, *Tetrahedron Asymmetry*, **2001**, *12*, 2305-2308
14. C. Yip, S. Handerson, R. Jordan, W. Tam, *Org. Lett.*, **1999**, *1* (5), 791-794; M. Lautens, W. Tam, J. Craig Lautens, L. G. Edwards, C. M. Crudden, A. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117* (26), 6863-6879.
15. Y. Uto, A. Hirata, T. Fujita, S. Takubo, H. Nagasawa, H. Hori, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67* (7), 2355-2357.
16. S. K. Rajaraman, W. A. Mowers, J. V. Crivello, *Macromolecules*, **1999**, *32* (1), 36-47
17. O. Akopova, S. Zolanovich, *Macromolecules*, **2000**, 797-808
18. M. V. Cerchez, *Bull. Chim. Soc. France*, **1930**, *47*, 1279

19. M. T. Huggins, D. A. Lightner, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 1797-1810
20. C. B. Wang, C. K. Chang, *Synthesis*, **1979**, 548-549
21. D. A. Lightner, *Photochem. Photobiol.*, **1977**, *26*, 427-436; D. A. Lightner, Y. T. Park, *Tetrahedron*, **1979**, *35*, 463-471; A. A. Lamola, S. E. Schaffner, D. A. Lightner, *Photochem. Photobiol.*, **1977**, *26*, 427-436; G. L. Landen, Y. T. Park, D. A. Lightner, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 1893-1907; A. F. Mc.donagh, D.A. Lightner, G. Agati, *Montash. Chem.*, **1998**, *129*, 649-660
22. M. D. Turnbull, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, *8*, 1241-1248
23. C. Simion, A. Simion, Y. Mitoma, S. Nagashima, T. Kawaji, I. Hashimoto, M. Tashiro, *Heterocycles*, **2000**, *53 (11)*, 2459-2470
24. H. Ogoshi, K. Saita, K. Sakurai, T. Watanabe, H. Toi, Y. Aoyama, Y. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27 (52)*, 6365-6368
25. C. J. Jameson, S. E. Hilgen, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30 (13)*, 1609-1612
26. D. L. Boger, W. L. Corbett, , *J. Org. Chem.*, **1993**, *58 (8)*, 2068-2074; N. Monteiro, G. Balme, *Syn. Lett.*, **1998**, *7*, 746-747; D. Franco, E. Dunach, *Tetrahedron*, **2002**, *58 (45)*, 9289-9296
27. J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1427-1439
28. www.fh-bochum.de
29. J. Kurreck, D. Niethammer, H. Kurreck, *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, *33 (2)*, 73-83; H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 929-947
30. G. Renger, *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, *28 (3)*, 118-130
31. P. J. Graham, E. L. Buhle, N. Pappas, *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, 4658-4662; D. J. Fife, W. M. Moore, K. W. Morse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7077-7083
32. L. A. Paquette, J. H. Barrett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88 (8)*, 1718-1722; G. Jones II, B. R. Ramachandran, , *J. Org. Chem.*, **1976**, *41 (5)*, 798-801
33. G. Calzaferri, L. Forss, W. Spahni, *Chemie in unserer Zeit*, **1987**, *21 (5)*, 161-174; W. Vielstich, *Chemie in unserer Zeit*, **1977**, *11(5)*, 131-141
34. G. Maier, *Chemie in unserer Zeit*, **1968**, *2 (2)*, 35-41
35. D. L. Officer, A. K. Burrell, D. C. W. Reid, *Chem. Commun.*, **1996**, 1657-1658
36. International Union of Pure and Applied Chemistry, International Union of Biochemistry. Joint Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, *59*, 779-832

-
37. M. O. Senge, *The Porphyrin Handbook* Ed. (K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard; Academic Press, New York) **2000**, *Vol. 1*, 239-347
 38. M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von Rague Schleyer, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 187-190
 39. L. E. Webb, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87* (3), 667-669
 40. C. B. Strom, Y. Teklu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94* (5), 1745-1747
 41. J. Braun, C. Hasenfratz, R. Schwesinger, H. H. Limbach, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 2302-2304
 42. E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, **2001**
 43. W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 1156-1159; M. O. Senge, X. Feng, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 3615-3621
 44. A. Nishinaga, T. Itahara, T. Matsuura, *Angew. Chem.*, **1975**, *87*, 386-389; D. A. Shultz, H. Lee, R. K. Kumar, K. P. Gwaltney, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64* (25), 9124-9136; K. M. Shea, L. Jaquinod, K. M. Smith, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63* (20), 7013-7021; R. W. Boyle, C. W. Johnson, D. Dolphin, *Chem. Commun.*, **1995**, 527-528
 45. H. L. Anderson, *Chem. Commun.*, **1999**, 2323-2330
 46. A. K. Burrell, D. L. Officer, P. G. Plieger, D. C. W. Reid, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2751-2796
 47. H. Fischer, J. Klarer, *Liebigs Ann. Chem.*, **1926**, *448*, 178-193; H. Fischer, B. Walach, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1926**, *450*, 164-181
 48. P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, *57*, 2010-2011; P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, 2912-2915; P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 267-270
 49. A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, *86*, 3145-3149; A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, *32*, 476
 50. G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4384-4389
 51. J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 827-836; J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 4969-4970
 52. M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.*, **1971**, 3681-3690

-
53. www.aesthetic.lumenis.com/pdf/Clearlight_German.pdf
 54. www.medizin-netz.de/science/pdt.htm; A. Hirth, H. Michelsen, D. Wöhrle, *Chemie in unserer Zeit*, **1999**, 33(2), 84-94; V. Chaleix, V. Sol, Yi-Ming Huang, M. Guilloton, R. Granet, J. C. Blais, P. Krausz, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 1486-1493
 55. J. Basu, K. K. R. Mukherjee, B. B. Bohwmick, *Solar Energy Materals and Solar Cells*, **1995**, 39 (1), 39-47; R. C. Cogdell, J. G. Lindsay, *Tibtech*, **1998**, 16, 521-527
 56. K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 77, 347-414
 57. K. Araki, L. Angnes, C. M. N. Azevedo, H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 397, 205-210; S. Cosnier, C. Gondran, R. Wessel, F. P. Mentforts, M. Wedel, *Sensors*, **2003**, 3, 213-222
 58. A. R. Battersby, K. Frobel, *Chemie in unserer Zeit*, **1982**, 16 (4), 124-134
 59. H. K. Hombrecher, C. Schell, J. Thiem, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1996**, 6 (11), 1199-1202; P. Maillard, C. Hery, M. Momenteau, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3731-3734; P. Maillard, J. L. Guerquin-Kern, C. Huel, M. Momenteau, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58 (10), 2774-2780; T. Mizutani, T. Ema, T. Tomita, Y. Kuroda, H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4240-4250; Y. Furusho, T. Kimura, Y. Mizuno, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5267-5268
 60. C. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 2475-2532
 61. H. Meier, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 1903-1905
 62. C. D. Berweger, W. F. van Gunsteren, F. Müller-Plathe, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2771-2773
 63. D. H. Waldeck, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 415-436; U. Mazzucato, F. Momicchioli, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 1679-1719; H. Tatewaki, T. Mizutani, J. Hayakawa, T. Arai, M. Terazima, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 6515-6521
 64. R. Störmer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1909**, 42, 4865-4871
 65. J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1036-1037
 66. R. E. Buckles, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1040-1041
 67. G. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.*, **1902**, 35, 4128-4135
 68. J. Quenneville, T. J. Martinez, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 829-837
 69. R. S. H. Liu, A. E. Asato, *Tetrahedron*, **1984**, 40, 1931-1969

-
70. T. Vreven, F. Bernardi, M. Garavelli, M. Olivucci, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 12687-12688; M. H. Lee, J. Kim, C. J. Kim, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 6549-6559
71. W. Gärtner, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 3065-3069
72. R. D. Bach, I. L. Schilke, H. B. Schlegel, *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 4845-4847; R. Herges, F. Starck, T. Winkler, M. Schmittel, *Chem. Eur. J.*, **1995**, *5*, 2965-2970
73. J. Mattay, *Chemie in unserer Zeit*, **2002**, *36*, 98-106
74. H. D. Roth, *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 1220-1234
75. G. Maier, *Chemie in unserer Zeit*, **1968**, *2*, 35-41
76. O. Diels, K. Alder, *Ann.*, **1928**, *460*, 98-122
77. T. Zincke, W. Pfaffendorf, *Ann.*, **1912**, *394*, 3-22
78. Y. Kobuke, T. Fueno, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 6548-6553
79. P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4436-4437
80. D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1238-1256
81. L. K. Gottwald, E. F. Ullman, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, *36*, 3071
82. C. M. Drain, B. B. Corden, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4374-4376
83. C. A. Quintana, R. A. Assink, J. A. Shelnut, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3421-3425
84. E. Rose, A. Kossanyi, M. Quelquejeu, M. Soleihavoup, F. Duwavran, N. Bernard, A. Lecas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1567-1568
85. H. Shiono, Y. Mochizuki, H. Tsutsui, Y. Mikami, T. Morohoshi, O. Mitsunobu, *Synlett*, **2003**, *6*, 894-898
86. K. Tomioka, Y. Shioya, Y. Nagaoka, Ken-ichi Yamada, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66* (21), 7051-7054
87. C. Y. Wong, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (2), 325-334
A. Aharoni, M. Ottolenghi, M. Sheves, *Biochemistry*, **2001**, *40*, 13310-13319
88. N. Sakai, J. Decatur, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1559-1560
89. F. Fischer, *Chemie in unserer Zeit*, **2002**, *36* (4), 240-244
90. N. Kuhnert, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 1943-1947
91. P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9225-9283
92. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, P. Jacquault, D. Mathe, *Synthesis*, **1998**, 1213-1234
93. S. M. S. Chauhan, B. B. Sahoo, K. A. Srinivas, *Syn. Comm.*, **2001**, *31*, 33-37

94. B. E. Feringa, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 504-513
95. T. Winkler, I. Dix, P. G. Jones, R. Herges, , *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 3665-3668
96. F. Ludley, E. Breitmaier, *Synthesis*, **1994**, *9*, 949-952; E. E. Bonfantini, D. L. Officer, *Chem Comm.*, **1994**, 1445-1446

7 Danksagung

Hier möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke vor allem Herrn Prof. Dr. K. H. Dötz für die Möglichkeit, am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie sein zu dürfen und Herrn Prof. Dr. E. Breitmaier für die Überlassung des interessanten Themas und für die Betreuung, seine Anregung und Unterstützung während der gesamten Zeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Frau U. Dahmen für ihre Hilfe und Unterstützung bei den Aufnahmen von den UV- und IR-Spektren. Für die Vermessung meiner NMR-Proben danke ich Frau Dr. Böhme und Herr D. Franke. Dank gebührt ebenso Herrn Dr. Eckhardt und seinem Team für die Anfertigung meiner Massenspektren.

Den Kollegen aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Gansäuer danke ich für die erhaltene Unterstützung und für eine schöne Zeit.

Meinen Kollegen Frau Dr. Böhme und Herrn D. Franke danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die stets vorhandene Hilfsbereitschaft.

Herrn Konstantin Borchert danke ich sehr herzlich für seine Geduld, seine Hilfe und das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Eltern und Kostas danke ich für die Ermöglichung meines Studiums und für die vielfältige Unterstützung.

8 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, im März 2004

9 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Alina-Ruxandra Tenea
Geburtsdatum	15.02.1977
Familienstand	ledig
Geburtsort	Cluj-Napoca (Rumänien)
Staatsangehörigkeit	Rumänisch

Studium

seit 04/2001	Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn Institut für Organische Chemie Doktorandin bei Prof. Dr. E. Breitmaier
06/2000 bis 03/2001	Universität Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (Rumänien) Aufbaustudium
Abschluss	Diplom-Chemikerin
06/2000	Diplomhauptprüfung und Diplomarbeit unter dem Thema „Synthese von Diinen mit Palladium(0) als Katalysator“
10/1996 bis 06/2000	Universität Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (Rumänien) Studiengang Chemie
04/1999 bis 10/1999	Universität Würzburg (Deutschland) Auslandsaufenthalt im Rahmen des Socrates-Programms der EU Forschungsprojekt in der Gruppe Prof. Dr. Malisch

Schulausbildung

Schulabschluss	Abitur
09/1991 bis 06/1995	Lyceum „George Cosbuc“, Cluj-Napoca (Rumänien)
09/1987 bis 06/1991	Gymnasium „George Cosbuc“, Cluj-Napoca (Rumänien)
09/1983 bis 06/1987	Grundschule Scoala Generala nr. 5, Cluj-Napoca (Rumänien)