

10. EXPERIMENTELLER TEIL

10.1 Allgemeine Angaben

10.1.1 Spektroskopische Methoden und Instrumentelle Analytik

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten BRUKER AC 250 (250 MHz), BRUKER WC 270 (270 MHz) oder BRUKER AMX 500 (500 MHz) mit Tetramethylsilan oder Deuteriochloroform ($\delta = 7.25$) als Standard gemessen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur angefertigt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Bei der Charakterisierung der Signale fanden folgende Abkürzungen Verwendung: **s** - Singulett, **d** - Dublett, **t** - Triplett, **q** - Quartett, **quin** - Quintett, **m** - Multipllett. Zur Bestimmung des Deuterierungsgrades diente der Vergleich von Intensitäten im ¹H-NMR-Spektrum.

¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten BRUKER AC 250 (63 MHz), BRUKER WC 270 (68 MHz) oder BRUKER AC (125 MHz) gemessen. Als interner Standard diente Deuteriochloroform ($\delta = 77.0$).

Zur Strukturaufklärung wurden folgende **²D-NMR-Experimente** mit dem Gerät BRUKER AMX 500 durchgeführt: ¹H/¹³C-korrelierte Spektren (COSY).

Massenspektren wurden mittels Elektronenstoßionisation (EI, Ionisierungsenergie, 80 eV) auf den Massenspektrometern der Firma VARIAN, MODELL MAT 771 bzw. MAT 112 S aufgezeichnet. Die FAB (Fast Atom Bombardment) Spektren wurden mit einem CH-5 DF-Gerät der Firma VARIAN aufgenommen.

Elektronische Absorptionsspektren im Bereich von 250 – 1000 nm wurden mit einem UV/Vis Specord S10 Spektrometer (CARL ZEISS) aufgenommen. Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten wurden zwischen 3 – 10 mg (absoluter Einwaagefehler ± 0.05 mg) der Probe eingewogen und auf eine Konzentration von 10^{-7} – 10^{-5} mol⁻¹ verdünnt (Extinktion der zu bestimmenden Bande ≈ 1). Der Fehler der bestimmten Extinktionskoeffizienten ist mit maximal 10 % anzunehmen. Zur Untersuchung der Reaktionsintermediate wurden die Messungen unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurden 10 μ l nach jedem Reaktionsschritt der Reaktionslösung entnommen und in eine mit engastem, absolutiertem

THF gefüllte Küvette gegeben. Anschließend wurden die entsprechenden Spektren aufgenommen.

IR-Spektren wurden mit einem 5 SXC NICOLET FT-IR-Spektrometer mit DTOS-Detektor aufgenommen.

Elementaranalysen wurden mit einem 2400 CHN ELEMENTAL-ANALYSER der Firma PERKIN-ELMER bestimmt.

Schmelzpunktbestimmungen erfolgten an einem BÜCHI SMP 510 bzw. mit einem RECHER THERMOVAR-Gerät und sind nicht korrigiert.

Die **pH-Werte** für die mechanistischen Untersuchungen wurden mit einem pH-Meter E 603 von METROHM HERISAN bestimmt.

Röntgenkristallographische Untersuchungen wurden mit einem Diffraktometer SIEMENS P4/R4 (Ni-gefilterte Cu-K α Strahlung $\lambda = 1.541784 \text{ \AA}$) durchgeführt.

10.1.2 Chromatographische Verfahren

Die Anfertigung von **Dünnschichtchromatogrammen** erfolgte auf DC-Fertigkarten der Firma MERCK, Kieselgel 60 F₂₅₄, Kieselgel 60 bzw. Alox 60 der Firma MACHEREY-NAGEL.

Zur **präparativen Säulenchromatographie** wurde neutrales Kieselgel 60 (230 – 400 mesh, Korngröße 40 – 64 μm) von MERCK und basisches sowie neutrales Aluminiumoxid 60 (60 mesh, aktiviert) von ALFA bezogen. Das Aluminiumoxid wurde normalerweise vor Gebrauch mit Wasser desaktiviert (Brockmann Grad III = 7 % Wasserzusatz).

Zur **Hochdruckflüssigkeitschromatographie** (HPLC) dienten Geräte der Firma KNAUER (MPLC Pump, Schreiber, Variable Wavelength Monitor, HPLC Pump 64), als Trägermaterial wurde Nukleosil 50-5 verwendet.

10.1.3 Lösungsmittel, Chemikalien, synthetische Methoden

Die verwendeten **Lösungsmittel** wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt und getrocknet. *N*-Hexan, Ethylacetat, Toluol, Methanol und Ethanol wurden als technische Chargen von SCHERING bezogen, diese wurden vor Gebrauch in der Säulenchromatographie oder Kristallisation über den Rotationsverdampfer destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach allgemeinen Vorschriften hergestellt, Dichlormethan wurde nach Behandlung mit P₂O₅ abdestilliert. Kleine Mengen von *n*-Hexan und Diethylether wurden über basisches Aluminiumoxid der Aktivität I getrocknet und, falls erforderlich, entgast. Tetrahydrofuran und *n*-Pentan wurden frisch von Natrium/Benzophenon abdestilliert. Diethylether wurde über Natriumhydrid abdestilliert. Methanol wurde nach vollständiger Alkoholatbildung mit Magnesium abdestilliert. Für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie wurden Deuteriochloroform (CDCl₃), CF₃COOD der Firma ALDRICH, D₆-DMSO der Firma MERCK und D₆-Pyridin der Firma JANSSEN CHIMICA verwendet. Außerdem wurden im Rahmen der Deuteriummarkierungsexperimente DCI (37 %) und D₂O (99.8 %) der Firma MERCK benutzt. Alle käuflich erworbenen **Chemikalien** wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Reagenzien wurden bei LANCASTER, ALDRICH, MERCK, ACROS oder RIEDEL DE HÄEN käuflich erworben. Pyrrol und Benzaldehyd wurden frisch unter Argon abdestilliert.

Die Handhabung hydrolyse- oder oxidationsempfindlicher Substanzen ist den allgemeinen Vorschriften zu entnehmen. Reaktionen mit empfindlichen Substanzen wurden mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Argonatmosphäre in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Zugabe der Reagenzien erfolgte mit PE-Spritzen. Die Beschreibung „unter inerten“ oder „absoluten Bedingungen“ bedeutet ein genereller Ausschluss von Wasser und Sauerstoff.

10.2 Standardvorschriften für Metallierungen und Demetallierungen

10.2.1 Standardvorschrift I: Metalleinbau nach der Acetat-Methode in Dichlormethan¹

Zur Synthese der Metallkomplexe der Porphyrine wurden jeweils 100 mg der freien Porphyrinbase (ca. 0.1 mmol) in Dichlormethan bei RT gelöst; anschließend wurden 5 ml getrocknetes Methanol und 1g Metallacetat hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bis zum vollständigen Umsatz bei RT (ca. 30 min) gerührt. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde dünschichtchromatographisch verfolgt. Überschüssiges Metallacetat und Essigsäure

wurden durch Extraktion mit Wasser (dreimal 50 ml) entfernt. Die Porphyrinlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte dann chromatographisch an Aluminiumoxid.

10.2.2 Standardvorschrift II: Metalleinbau nach der Acetat-Methode in DMF

Die Porphyrine (100 mg, ca. 0.1 mmol) wurden in 20 ml DMF aufgenommen. Zur Reaktionslösung wurde 1 g des Metallacetates hinzugegeben und diese wurde unter Rückfluß erhitzt. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Der Ausgangsstoff hat sich normalerweise nach ca. 30 – 60 min nahezu vollständig umgesetzt. DMF-Reste konnten durch Abdestillation von Wasser unter Vakuum aus dem Rohprodukt azeotrop entfernt werden. Die anschließende Aufarbeitung erfolgte wie in der Standardvorschrift I (siehe oben).

10.2.3 Demetallierung nach der BBr₃-Methode^{2,3}

Die Metallkomplexe der Porphyrine oder Porphodimethene (ca. 0.1 mmol) wurden in 20 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf –70 °C abgekühlt. Unter Argon wurde zu der Lösung 3 – 5 ml BBr₃ hinzugegeben. Nach der Entfernung des Kältebades wurde die Reaktionsmischung 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Hydrolyse wurden 5 ml Wasser langsam hinzugetropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz dreimal mit Wasser bzw. wässriger K₂CO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Dichlormethans wurde der Rückstand über Aluminiumoxid oder Kieselgel gereinigt.

10.2.4 Demetallierung nach der HCl-Methode

Die Metallkomplexe der Porphyrine oder Porphodimethene (ca. 0.1 mmol) wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst. Unter starkem Rühren wurde HCl (15 – 20 %, 5 ml) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 30 – 40 min wurde die Reaktionslösung in verdünnter wässriger Natriumacetat-Lösung aufgenommen und im Scheidetrichter extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser bzw. wässriger K₂CO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Dichlormethans wurde der Rückstand über Aluminiumoxid oder Kieselgel gereinigt.

10.3 Porphyrinedukte

10.3.1 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin 18⁴

Vorgelegt wurden 2 l Toluol und in dieses 30 min lang Argon eingeleitet. Nach dem Zusatz von 5 g (40.5 mmol) 3,4-Diethylpyrrol, 3.65 ml (44.5 mmol) einer 37 %igen Formaldehydlösung und 0.15 g (8.5 mmol) *p*-TsOH wurde die Lösung unter Verwendung eines Wasserabscheiders für 12 h erhitzt. Anschließend wurde die Lösung für weitere drei Tage gerührt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Laufmittel. Umkristallisierung aus Dichlormethan und Methanol ergab 4.4 g violette Kristalle (80 % der theor. Ausbeute⁴).

10.3.2 2,3:7,8:12,13:17,18-Tetrakis{bicyclo(2,2,2)okteno}porphyrin 67⁵

Zur Synthese des Porphyrins wurden 0.163 g (4.41 mmol) Lithiumalanat in 6 ml THF vorgelegt. Tropfenweise wurden 0.4 g (1.16 mmol) des in 12 ml THF gelöstem Ethyl-4,7-ethan-4,7-dihydro-2H-isoindol-1-carboxylates **66** hinzugegeben.⁵⁻⁹ Die Temperatur wurde zwischen 0 und 5 °C gehalten und für zwei Stunden gerührt. Zur Vernichtung des überschüssigen Lithiumalanates zu vernichten wurde solange Ethylacetat hinzugefügt bis die Blasenbildung aufhörte. Anschließend wurde die Reaktionslösung in eine gesättigte Ammoniumchloridlösung gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wurde 0.1 g *p*-TsOH zu der Lösung des decarboxyliertem Pyrrol gegeben und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0.15 g (0.58 mmol) *p*-Chloranil ließ man für weiter 24 h rühren. Abschließend wurde über Aluminiumoxid filtriert und das Porphyrin säulenchromatographisch gereinigt. Hierbei wurde als Elutionsgemisch Dichlormethan und *n*-Hexan (3:1, v/v) verwendet Umkristallisierung aus Dichlormethan und Methanol ergab 44 mg der isomeren Porphyrinmischung (78 % der theoret. Ausbeute⁶).

10.3.3 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-diphenylporphyrin 89^{10,11}

Zur Synthese des Porphyrins wurden 0.19 g (1.8 mmol) Benzaldehyd und 0.6 g (1.8 mmol) Bis(3,4-diethyl-2-ethoxycarbonyl-pyrroly)methan wurden in 20 ml Acetonitril gelöst. Anschließend wurde 50 mg TFA hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für 5 h bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Zur Oxidation zum Porphyrin wurden 720 mg *p*-Chloranil in 20 ml THF hinzugefügt und die Reaktionsmischung wurde für weitere 3 h

gerührt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt war, wurde das Rohprodukt in CH_2Cl_2 gelöst und mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (3:1, v/v) an einer Kieselgelsäule und ergab 0.59 g (0.99 mmol, 55 %) der Titelverbindung.

10.3.4 (Tetrabenzoporphyrinato)zink(II) 109¹²

Zur Synthese des Benzoporphyrins wurden 20 g (0.12 mol) 2-Acetylbenzoesäure, 30 g (0.16 mol) Zink(II)acetat und 1 g (17 mmol) Natriumhydroxid in 130 ml (8 mmol) konz. Ammoniak vorgelegt. Nach dem Zusatz von 10 g Molekularsieb (4 Å, Merck) wurde der Kolben auf ca. 400 °C für 1.5 h unter Argonatmosphäre erhitzt und anschließend wurde unter laufendem Argonstrom abgekühlt. Der Rückstand wurden mehrmals mit jeweils 100 ml heißem Pyridin versetzt. Die vereinigten Lösungen werden abgekühlt, mit 2 l THF versetzt und nach 1 h abfiltriert. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid. Zur Eluierung dient eine Gemisch aus Pyridin/THF (2:8, v/v). Das Eluat wurde eingengt und anschließend mit Methanol versetzt. Es wurden 2.9 g (17 %) dunkelblaue Kristalle (100 % der theor. Ausbeute¹²) erhalten.

10.4 Umsetzung der Tetrapyrrole mit lithiumorganischen Reagenzien

10.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung β -oktaethylsubstituierter Porphyrine mit LiR

- **Standardvorschrift A: Umsetzung mit Alkylolithium**

Zur Umsetzung von 100 mg (ca. 0.15 mmol) β -alkylsubstituiertem Porphyrin mit drei bis sechs Äquivalenten Alkylolithium-Reagenz wurden die Porphyrine in 20 – 80 ml abs. THF vorgelegt. Erst nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf -70 bis -100 °C erfolgte die tropfenweise Zugabe der Alkylolithiumverbindung. Bei gleicher Temperatur wurde die Reaktionsmischung für 5 – 20 min gerührt und dann 1 ml H_2O hinzugegeben. Nun wurde für weitere 5 min bei -60 °C bis -80 gerührt und anschließend zur Oxidation mit 7 ml einer 0.06 molaren DDQ-Lösung (THF oder CH_2Cl_2) versetzt. Nachdem die Porphyrinlösung sich auf Raumtemperatur erwärmt hat, wurde sie durch neutrales Aluminiumoxid (Brockmann Grad I) filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die säulenchromatographische

Aufreinigung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III). Anschließend wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

- **Standardvorschrift B: Umsetzung mit LiPh**

Zur Umsetzung mit Aryllithium Reagenzien wurden 100 mg (ca. 0.15 mmol) oktaethylsubstituiertes Porphyrin in 20 – 80 ml absolutem THF gelöst. Nach Zugabe von 0.5 ml (0.9 mmol) einer 1.8 M Phenyllithium-Lösung in Cyclohexan wurde die Reaktionslösung innerhalb von ca. 10 min auf 40 °C erwärmt. Nach Entfernung der Heizquelle wurde für weitere 5 min gerührt. Die auf 0 °C abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 1 ml H₂O hydrolysiert und zum Schluß mit 7 ml einer 0.06 molaren Lösung aus DDQ in THF versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte entsprechend der Umsetzung mit Alkylolithium Reagenzien (siehe oben).

10.4.2 Reaktion β -oktaethylsubstituierter Porphyrine mit lithiumorganischen Reagenzien zu Porphyrinen mit verschiedenem *meso*-Substitutionsgrad

(5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10-phenylporphyrinato)nickel(II) 12: Zur Synthese von **12** wurden 100 mg (0.15 mmol) **74** in 60 ml THF mit 0.3 ml LiⁿBu (0.6 mmol) nach der Standardvorschrift A umgesetzt, gefolgt von einer säulenchromatographischen Aufreinigung an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan (7:1, v/v) als Laufmittel. Es wurden zwei Fraktionen erhalten, die erste grüne bestand aus dem 5,10-disubstituiertem Porphyrin **12** und die zweite, grüne Fraktion aus der 5,15-disubstituierten Verbindung **89**. Nach der Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol wurde **12** in einer Ausbeute von 71 % (76 mg, 0.11 mmol) als violette Kristalle erhalten, daneben wurde die Bildung von 15 mg (0.02 mmol violette Kristalle, 14 %) **89** beobachtet. Alternativ wurde diese Verbindung durch Phenylierung von **55** mit LiPh synthetisiert. Die Umsetzung von 100 mg (0.15 mmol) **55** mit 0.5 ml LiPh (1.8 M, 0.9 mmol) in 40 ml THF erfolgte nach der Standardvorschrift B. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung mit *n*-Hexan/Dichlormethan (4:1, v/v) als Laufmittel und Umkristallisierung ergaben 72 mg (0.1 mmol, 67 %) **12**.

Fp.: 237 °C.

R_f: 0.48 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.49 (3 H, t, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.60 (3 H, t, ³J = 7.7 Hz, CH₂CH₃), 0.90 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.62–1.85 (18 H, m, 6 x CH₂CH₃), 1.86 (3 H, t, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 2.53 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.60 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 4.20 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.58 (5 H, m, H_{Ph}), 9.09, 9.24 ppm (2 H, je s, 15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 418 (5.17), 548 (3.62), 582 nm (2.54).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 722 (100) [M⁺], 679 (8) [M⁺ – C₃H₇], 361 (12) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₆H₅₆N₄Ni 722.3858; gef. 722.3815.

(5,10-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) 56: Die Porphyrinlösung (200 mg, 0.34 mmol) von **54** in 120 ml THF wurde auf -70 ° abgekühlt und mit 0.8 ml LiⁿBu (2.5 M, 2 mmol) behandelt. Nachdem die Reaktionslösung für 25 min bei gleicher Temperatur gerührt wurde, wurden 15 ml einer 0.06 M Lösung von DDQ in abs. THF hinzugefügt. Das Kältebad wurde entfernt und nun für weitere 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad I) gefiltert. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit *n*-Hexan/Dichlormethan als Laufmittel (1:5, v/v). Die Bildung von vier verschiedenen Produkten wurde beobachtet. Nach dem Edukt (9 %) wurde als zweite Fraktion das monobutylierte Porphyrin **55** (83 mg, 0.13 mmol, 38 %) erhalten. Als dritte Fraktion wurde der 5,10-dibutylierte Nickel(II)komplex **56** (62 mg, 0.082 mmol, 24 %) isoliert. Als erste und zweite Fraktion wurde jeweils eine Mischung von Porphodimethenen (13 %) isoliert. Trotz einer weiteren Säule mit *n*-Hexan als Elutionsmittel konnten die Porphodimethene nicht aufgetrennt werden. Die analytischen Daten des Porphyrins **56** entsprachen denen des Produktes der zweistufigen Umsetzung (2 × LiⁿBu/H₂O/DDQ) von **54** mit LiⁿBu.¹³

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10-diphenylporphyrinato)nickel(II) 70: Der Nickel(II)komplex wurde nach der Standardvorschrift I durch Metallierung aus 200 mg (0.29 mmol) der freien Base **86** dargestellt. Die säulenchromatographische Aufreinigung wurde an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (2:1, v/v) als Elutionsmittel durchgeführt. Anschließende Umkristallisierung mit Dichlormethan/Methanol ergab 205 mg (0.28 mmol, 97 %) violetter Kristalle von **70**. Alternativ wurde dieses Porphyrin durch Umsetzung von **74** mit LiPh präpariert. Bei dieser Synthese bildete sich neben dem Produkt **70** eine Mischung nicht trennbarer Nebenprodukte und die Ausbeute ist mit 43 % vergleichsweise niedrig.

Fp.: 260 °C.

R_f: 0.45 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.49, 0.60, 1.46, 1.60 (24 H, je t, ³J = 7 Hz, 8 x CH₂CH₃), 2.23, 2.48, 3.61, 3.72 (16 H, je q, ³J = 7.5 Hz, 8 x CH₂CH₃), 7.59 (4 H, m, H_{Ph}), 7.64 (2 H, m, H_{Ph}), 8.02 (4 H, d, ³J = 4 Hz, H_{Ph}), 9.32 ppm (2 H, s, 15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 412 (5.08), 533 (3.91), 568 nm (3.05).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 742 (100) [M⁺], 371 (35) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₈H₅₂N₄Ni 742.3545; gef. 742.3584.

EA: [C₄₈H₅₂N₄Ni•½H₂O, 752.43 g mol⁻¹]: ber. C 76.60, H 7.10, N 7.44; gef. C 76.80, H 7.13, N 7.25.

(5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 71: 100 mg (0.13 mmol) **93** wurden in 80 ml THF gelöst und die Porphyrinlösung wurde auf -80 °C gekühlt. Nun wurden 0.4 ml (2 M, 0.8 mmol) der LiⁿBu-Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 20 min gerührt und es wurde 1 ml H₂O in 10 ml THF hinzugefügt und für weitere 10 min gerührt. Das Kältebad wurde entfernt und es wurden 9 ml einer 0.06 M Lösung von DDQ in die noch kalte Reaktionsmischung gegeben. Die folgenden Schritte wurden entsprechend der Standardvorschrift A durchgeführt. Zur weiteren Aufreinigung wurde eine Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:15, v/v) als Elutionsgemisch durchgeführt. Die erste, schwache, rote Bande wurde anhand ihres charakteristischen UV/Vis-Spektrums als ein Porphodimethen identifiziert. Die zweite, grüne Bande war das Hauptprodukt **71** und ergab 62 mg (0.078 mmol, 60 %) violette Kristalle nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 265 °C.

R_f: 0.40 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.68 (3 H, t, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.05 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.66, 0.70, 1.59, 1.66 (24 H, je t, ³J = 7.5 Hz, 8 x CH₂CH₃), 2.45 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃) 3.48, 3.57 (8 H, je m, 4 x CH₂CH₃), 4.08 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.50 (4 H, m, br., H_{Ph}), 7.62 (2 H, m, H_{Ph}), 8.04 (4 H, m, br., H_{Ph}), 9.03 ppm (1 H, s, 20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 423 (4.90), 543 (3.81), 579 nm (3.85).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 798 (100) [M⁺], 755 (9) [M⁺ - C₃H₇], 741 (2) [M⁺ - C₄H₉], 399 (17) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₂H₆₀N₄Ni 798.4171; gef. 798.4188.

EA: [C₅₂H₆₀N₄Ni•1/5H₂O, 802.02 g mol⁻¹]: ber. C 78.15, H 7.57, N 7.02, gef. C 78.12, H 7.62, N 7.01.

(5-sec-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) 75: Eine Lösung von **54** (100 mg, 0.17 mmol) in 60 ml THF wurde auf -35 °C gekühlt und anschließend 0.3 ml einer 1.4 M Lösung (0.55 mmol, 3 equiv.) Li^sBu langsam zugetropft. Die Reaktion wurde analog zur Standardvorschrift A für Alkylolithium Reagenzien durchgeführt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:6, v/v) als Laufmittel. Die erste Fraktion wurde als monosubstituiertes Porphyrin **75** (violette Kristalle, 87 mg, 0.14 mmol, 82 %) identifiziert. Bei der zweiten Fraktion handelte es sich um Edukt **54** (11 %).

Fp.: 234 °C.

R_f: 0.55 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.29 {3 H, m, CH(CH₃)(CH₂CH₃)}, 1.68 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 1.75 (12 H, t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 2.26 {3 H, d, ³J = 3.4 Hz, CH(CH₃)(CH₂CH₃)}, 3.75 (16 H, m, 8 x CH₂CH₃), 4.01 {3 H, m, CH(CH₃)(CH₂CH₃)}, 9.22 (1 H, s, 15-H), 9.25 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 412 (5.19), 538 (4.05), 573 nm (4.14).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 646 (100) [M⁺], 617 (88) [M⁺ - C₂H₅], 590 (24) [M⁺ - C₄H₉], 323 (8) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₀H₅₂N₄Ni 646.3545; gef. 646.3572.

EA: [C₄₀H₅₂N₄Ni•1/5 H₂O, 649.96 g mol⁻¹]: ber. C 74.26, H 8.11, N 8.67, gef. C 73.85, H 8.13, N 8.62.

5-(*p*-Aminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrin 80: Zur Synthese des lithiumorganischen Reagenzes wurde 1 g *p*-Bromanilin (5 mmol) in 15 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr gelöst. Innerhalb 1 h wurden 6 ml LiⁿBu (2.5 M in *n*-Hexan, 15 mmol) bei 0 °C und unter Argon zu der Reaktionslösung getropft. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und die gelbe Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. 100 mg (0,19 mmol) **18** wurde in 60 ml THF gelöst und auf -40 °C gekühlt. Die kalte Porphyrinlösung wurde unter Argonatmosphäre zum Reaktionsgemisch des lithiumorganischen Reagenzes gegeben und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach der Standardvorschrift A. Die Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan (6:1, v/v) ergab

drei Fraktionen. Die polarste Bande wurde als das Hauptprodukt **80** identifiziert. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol wurden 85 mg (0,14 mmol, 72 %) **81** als violette Kristalle erhalten. Die zwei weiteren Fraktionen wurden durch eine zweite Säule voneinander getrennt, wobei als Elutionsgemisch *n*-Hexan/Dichlormethan (9:1, v/v) verwendet wurde. Die erste Fraktion bestand aus dem Edukt (~5 %) **18** und als Nebenprodukt wurde 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-phenylporphyrin **74** (analytische Daten¹³) erhalten.

Fp.: 259 °C.

R_f: 0.24 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -3.05, 2.99 (2 H, je s, NH), 1.19 (6 H, t, ³J = 7.3 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.89 (6 H, t, ³J = 7.4 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.95 (12 H, t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 2.94 (4 H, q, ³J = 7.4 Hz, 2 x CH₂CH₃), 3.95 (2 H, s, phenyl-NH₂), 4.08 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 6.96 (2 H, d, ³J = 3.8 Hz, H_{Ph}), 7.95 (2 H, d, ³J = 3.8 Hz, H_{Ph}), 9.95 (1 H, s, 15-H), 10.19 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂ + 1 % Net₃): λ_{max} (lg ε) = 406 (5.45), 505 (4.39), 537 (4.07), 573 (3.99), 625 nm (3.49).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 625 (100) [M⁺], 610 (6) [M⁺ - CH₃], 596 (4) [M⁺ - C₂H₅], 313 (11) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₂H₅₁N₄ 625.4144; gef. 625.4172.

{5-(*p*-Aminophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato}nickel(II) **81: Zur Synthese des lithiumorganischen Reagenzes wurde 1g *p*-Bromanilin (5 mmol) in 15 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr gelöst. Innerhalb 1 h wurden 6 ml LiⁿBu (2.5 M in *n*-Hexan, 15 mmol) bei 0 °C und unter Argon zu der Reaktionslösung getropft. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und die gelbe Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. 100 mg (0.17 mmol) **54** wurden in 60 ml THF gelöst. Die folgenden Schritte erfolgten wie bei der Synthese der freien Base **80**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan (4:1, v/v) und ergab zwei Fraktionen. Die erste, rote Bande bestand aus **54** und die zweite, rote Bande wurde als das Produkt **81** identifiziert. Die Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol ergab 68 mg (0.10 mmol) violette Kristalle.**

Fp.: 263 °C.

R_f: 0.35 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.83 (6 H, t, ³J = 7.3 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.60 (6 H, t, ³J = 7.3 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.69 (12 H, t, ³J = 7.4 Hz, 4 x CH₂CH₃), 2.67 (4 H, q, ³J = 7.4 Hz, 2 x CH₂CH₃), 3.67 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.70 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 6.79 (2 H, d, ³J = 4.0 Hz, H_{Ph}), 7.62 (2 H, d, ³J = 4.0 Hz, H_{Ph}), 9.41 (1 H, s, 15-H), 9.46 (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 403 (5.21), 525 (4.02), 559 nm (4.28).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 681 (100) [M⁺], 666 (6) [M⁺ - CH₃], 638 (4) [M⁺ - C₃H₇], 341 (10) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₂H₄₉N₄Ni 681.3341; gef. 681.3372.

5-(*p*-Acetylenphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10-phenylporphyrin 82: Zur Synthese des lithiumorganischen Reagenzes wurde in einem 250 ml Schlenkrohr 1 g *p*-Bromphenylethin (5.4 mmol) in 20 ml abs. Diethylether gelöst. Zur Lösung wurde innerhalb von 30 min 4 ml LiⁿBu (2 M, 8 mmol, -78 °C) unter Argonatmosphäre hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -40 °C erwärmt und 1 ml abs. THF langsam zugegeben. Es bildete sich eine weiße Suspension, die nach Entfernung des Kältebades für 15 min gerührt wurde. Zur Bereitstellung der Porphyrinlösung wurden 100 mg **18** (0.19 mmol) in 40 ml THF gegeben und auf -20 °C gekühlt. Unter Argonatmosphäre wurde die Porphyrinlösung innerhalb von 10 min zu dem lithiumorganischen Reagenz hinzugegeben und es wurde wie in der Standardvorschrift A fortgeführt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid. Zuerst wurde mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1, v/v) als Elutionsgemisch ein gelber Vorlauf eluiert. Die Polarität wurde langsam erhöht und mit Dichlormethan als Laufmittel wurde eine zweite, rote Bande isoliert. Diese Fraktion wurde als das Edukt **18** (35 %) identifiziert. Weitere Chromatographie mit Dichlormethan/Methanol (99:1, v/v) als Laufmittel lieferte nach Umkristallisierung mit Dichlormethan/Methanol 82 mg (0.12 mmol, 61 %) des Produktes **82** als violette Kristalle.

Fp.: 265 °C.

R_f: 0.25 (Dichlormethan/*n*-Hexan: 3:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.82 (2 H, s, NH), 1.11 (12 H, t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.57 (6 H, t, ³J = 7.3 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.79 (6 H, t, ³J = 7.3 Hz, 2 x CH₂CH₃), 2.64 - 2.76 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 3.37 (1 H, s, C≡CH), 3.80 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.91 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 7.67 (2 H, m, H_{Ph}), 7.77 (1 H, m, H_{Ph}), 7.83 (2 H, d, ³J = 4.3 Hz, H_{Ph}), 8.27 (4 H, d, ³J = 4.3 Hz, H_{Ph}), 9.64, 9.65 (2 H, je s, 15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂ + 1 % Net₃): λ_{max} (lg ε) = 424 nm (5.15), 520 nm (4.12), 592 nm (3.79).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 710 (100) [M^+], 681 (4) [$M^+ - C_2H_5$], 355 (10) [M^{2+}].

HRMS: ber. $C_{50}H_{54}N_4$ 710.4348; gef 710.4384.

15-(4-Bromophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrin 83: Zur Darstellung von *p*-Bromphenyllithium wurde 1 g (4.24 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 20 ml absolutem THF gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Zur kalten Lösung wurden 2.12 ml (4.24 mmol) einer 2 M Lösung von Li^iBu innerhalb 30 min getropft. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionslösung wurde 1 h gerührt. Eine Lösung von 100 mg **18** (0.19 mmol) in 50 ml THF wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Porphyrinlösung wurde unter Argonatmosphäre zu dem lithiumorganischen Reagenz gegeben und man ließ für 30 min bei Raumtemperatur rühren. Die folgenden Schritte folgten der Standardvorschrift A. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1, v/v) als Elutionsgemisch aufgearbeitet. Es wurden zwei, rote Fraktionen erhalten. Die Umkristallisierung aus Dichlormethan/*n*-Hexan ergab 73 mg (0.11 mmol, 56 %) violetter Kristalle der Titelverbindung **83**. Die erste Fraktion wurde als das Edukt **18** (28 %) identifiziert.

Fp.: $248\text{ }^\circ\text{C}$.

R_f: 0.37 (Dichlormethan: Kieselgel, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = -3.24, -3.11$ (2 H, je s, br., NH), 1.09 (6 H, m, 2 x CH_2CH_3), 1.80 (18 H, m, 6 x CH_2CH_3), 2.72 (4 H, m, 2 x CH_2CH_3), 3.98 (12 H, m, 6 x CH_2CH_3), 7.72 (2 H, d, $^3J = 4.3\text{ Hz}$, H_{Ph}), 8.01 (2 H, d, $^3J = 4.3\text{ Hz}$, H_{Ph}), 9.85 (1 H, s, 15-H), 10.10 (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 424 nm (5.15), 520 nm (4.12), 592 nm (3.79).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 690 (100) [$C_{42}H_{49}N_4^{81}Br^+$], 688 (80) [$C_{42}H_{49}N_4^{79}Br^+$], 611 (21) [$M^+ - ^{81}Br$, $M^+ - ^{79}Br$], 591 (13) [$M^+ - C_6H_5Br$], 534 (69) [$M^+ - C_5H_9$], 345 (10) [$C_{42}H_{49}N_4^{81}Br^{2+}$], 344 (10) [$C_{42}H_{49}N_4^{79}Br^{2+}$].

HRMS: ber. $C_{42}H_{49}N_4^{79}Br$ 688.3141; gef. 688.3168. Ber. $C_{42}H_{49}N_4^{81}Br$ 690.3120; gef. 690.3165.

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-(5-pentenyl)-porphyrin 84: Zur Synthese des lithiumorganischen Reagenzes wurde 1.2 ml (8 mmol) 5-Brom-1-penten mit 9 ml (15 mmol) Li^iBu in 30 ml abs. Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ behandelt. Die Lösung wurde 10 min gerührt. 100 mg **18** (0.19 mmol) wurden in 50 ml THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Die kalte Porphyrinlösung wurde innerhalb einer Stunde unter Argonatmosphäre zu dem lithiumorganischen Reagenz gegeben und es wurde weiter wie in der Standardvorschrift A verfahren. Die

säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:1, v/v) als Elutionsgemisch ergab zwei rote Fraktionen. Als erste Fraktion wurde in einer Ausbeute von 42 % das Edukt isoliert. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan und Methanol wurden von der Titelverbindung **84** 54 mg (0.09 mmol, 48 %) violette Kristalle erhalten.

Fp.: 262 °C.

R_f: 0.44 (Dichlormethan: Kieselgel, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.96, -2.90 (2 H, je s, NH), 1.80 (26 H, m, 8 x CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 2.15 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 3.97 (16 H, m, 8 x CH₂CH₃), 4.90, 4.98 (4 H, je m, CH₂CH₂CH₂CH=CH₂, CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 5.77 (1 H, m, CH₂CH₂CH₂CH=CH₂), 9.73 (1 H, s, 15-H), 9.96 (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 406 (5.19), 507 (4.03), 541 (3.62), 576 nm (3.58).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 602 (100) [M⁺], 547 (21) [M⁺ - C₄H₇], 533 (9) [M⁺ - C₅H₉], 301 (6) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₁H₅₄N₄ 602.4348; gef. 602.4385.

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10-diphenylporphyrin 86: Laut Standardvorschrift B wurde 100 mg (0.19 mmol) von **73** in 60 ml THF gelöst und mit LiPh umgesetzt. Nach der chromatographischen Aufreinigung an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:14, v/v) wurden zwei, regioisomere Fraktionen erhalten und 3 % des Eduktes **73**. Die erste, rote Bande ergab 4 mg **89** (0.0058 mmol, 3 %, violette Kristalle) und die dritte, braungrüne Bande wurde als das Hauptprodukt **86** identifiziert (105 mg violette Kristalle, 0.16 mmol, 84 %).

Fp.: 223 °C.

R_f: 0.35 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.68 (2 H, s, br., NH), 0.40, 0.61, 1.52, 1.79 (24 H, je t, ³J = 7.5 Hz, 8 x CH₂CH₃), 2.20, 2.66 (8 H, je m, 4 x CH₂CH₃), 3.79, 3.91 (8 H, je q, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 7.59, 7.64 (6 H, je m, H_{Ph}), 8.33 (4 H, d, ³J = 4.3 Hz, H_{Ph}), 9.62 ppm (2 H, s, 15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂ + 1 % Net₃): λ_{max} (lg ε) = 448 (5.22), 581 (3.86), 637 nm (3.42); (CH₂Cl₂ + 1 % TFA): λ_{max} (lg ε) = 456 (5.38), 642 nm (3.78).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 686 (100) [M⁺], 671 (5) [M⁺ - CH₃], 657 (10) [M⁺ - C₂H₅], 609 (6) [M⁺ - C₆H₅], 534 (14) [M⁺ - 2 x C₆H₅], 343 (18) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₈H₅₄N₄ 686.4348; gef. 686.4379.

EA: [$C_{48}H_{54}N_4 \bullet CH_2Cl_2$, 771.92 g mol⁻¹]: ber. C 76.24, H 7.31, N 7.26; gef. C 76.21, H 7.16, N 7.26.

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-diphenylporphyrin 89: Bei der Synthese von **86** wurde **89** in einer Ausbeute von 3 % als Nebenprodukt erhalten.

UV/Vis. (CH_2Cl_2): λ_{max} = 411, 511, 544, 577, 629 nm, (Lit. **UV/Vis.** (CH_2Cl_2): λ_{max} = 411, 510, 543, 577, 629 nm)¹⁰.

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexyl-10-phenylporphyrinato)nickel(II) 87: Eine Lösung von 100 mg (0.15 mmol) (2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexylporphyrinato)nickel(II) **85** in THF wurde mit 1 ml Phenyllithium (1.8 mmol) bei Raumtemperatur behandelt. Die Reaktionsmischung wurde auf 40 °C erhitzt und für 15 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 0 °C abgekühlt, gefolgt von einer Behandlung mit 1 ml Wasser und für 5 min gerührt. In die noch kalte Reaktionslösung wurden 10 ml 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (0.06 M) in Dichlormethan hinzugegeben und für weitere 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Aluminiumoxidsäule (Brockmann Grad I) gefiltert. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:8, v/v) als Laufmittel. Als erste Fraktion wurden 11 % des Eduktes **85** zurückerhalten. Die zweite, langsamere laufende, braune Bande wurde als die Titelverbindung **87** identifiziert. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan und Methanol wurden 71 mg (0.095 mmol, 63 %) violette Kristalle erhalten.

Fp.: 248 °C.

R_f: 0.51 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 0.49 (3 H, t, ³*J* = 7.3 Hz, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 0.55-1.05 (14 H, m, 2 x CH_2CH_3 , $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.60-1.92 (18 H, m, 6 x CH_2CH_3), 2.49 (4 H, m, 2 x CH_2CH_3), 3.70 (12 H, m, 6 x CH_2CH_3), 4.23 (2 H, m, $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 7.52 (1 H, s, br., H_{Ph}), 7.52 (2 H, m, H_{Ph}), 7.64 (2 H, m, H_{Ph}), 9.10, 9.23 ppm (2 H, je s, 15,20-H).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 416 (5.10), 545 (4.91), 575 nm (3.92).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 750 (100) [M^+], 679 (11) [$M^+ - C_5H_{11}$], 375 (17) [M^{2+}].

HRMS: ber. $C_{48}H_{60}N_4Ni$ 750.4171; gef. 750.4139.

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10-diphenylporphyrinato)zink(II) 88: Der Zink(II)-komplex wurde nach der Standardvorschrift I synthetisiert. Zur Metallierung wurden 200 mg (0.29 mmol) der entsprechenden freien Base **18** eingesetzt. Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Dichlormethan/*n*-Hexan, 1:1, v/v) wurden 195 mg (0.26 mmol, 90 %) **88** in Form violetter Kristalle erhalten.

Fp.: 234°C.

R_f: 0.49 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.61, 0.75, 1.63, 1.82 (24 H, je t, ³J = 7 Hz, 8 x CH₂CH₃), 2.42, 2.60 (8 H, je q, ³J = 7 Hz, 4 x CH₂CH₃), 3.90 (8 H, m, ³J = 7 Hz, 4 x CH₂CH₃), 7.59 (4 H, t, ³J = 7 Hz, H_{Ph}), 7.70 (2 H, d, ³J = 4 Hz, H_{Ph}), 8.26 (4 H, d, ³J = 4 Hz, H_{Ph}), 9.76 ppm (2 H, s, 15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 419 (5.33), 548 (3.76), 582 nm (3.52).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 748 (100) [M⁺], 374 (9) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₈H₅₂N₄Zn 748.34834; gef. 748.34399.

EA: [C₄₈H₅₂N₄Zn, 748.35 g mol⁻¹]: ber. C 76.97, H 7.00, N 7.48; gef. C 77.09, H 7.02, N 7.43.

(5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-15-phenylporphyrinato)nickel(II) 90: Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **12** durch Umsetzung von **74** mit LiⁿBu erhalten.

Fp.: 252 °C.

R_f: 0.39 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 2:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.58 (3 H, t, ³J = 7.4 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.78 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.90 (6 H, t, ³J = 7.4 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.60 (12 H, t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.81 (6 H, t, ³J = 7.3 Hz, 2 x CH₂CH₃), 2.60 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.51–3.84 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 4.30 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.35–7.69 (5 H, m, H_{Ph}), 9.18 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 418 (5.25), 535 (4.02), 572 nm (3.82).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 722 (100) [M⁺], 679 (11) [M⁺ – C₃H₇], 665 (4) [M⁺ – C₄H₉], 361 (13) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₆H₅₆N₄Ni 722.3858; gef. 722.3823.

EA: [C₄₆H₅₆N₄Ni•1/5H₂O, 725.99 g mol⁻¹]: ber. C 76.41, H 7.81, N 7.75; gef. C 76.03, H 7.83, N 7.72.

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-10,15,20-triphenylporphyrin 92: 100 mg (0.15 mmol) **89** wurden in 50 ml THF gelöst, die weitere Synthese erfolgte analog der Standardvorschrift B. Die Auftrennung der Produktmischung wurde durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:5, v/v) als Elutionsgemisch erreicht. Die grüne Bande wurde als das gewünschte Hauptprodukt **92** identifiziert, anschließende Umkristallisierung mit Dichlormethan/Methanol ergab 80 mg (0.10 mmol, 70 %) violette Kristalle.

Fp.: 219 °C.

R_f: 0.29 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.11 (2 H, s, br., NH), 0.42, 0.50, 0.76, 1.55 (24 H, je t, ³J = 7.6 Hz, 8 x CH₂CH₃), 2.23 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.74, 3.75 (8 H, je q, ³J = 7.6 Hz, 4 x CH₂CH₃), 7.66 (9 H, m, H_{Ph}), 8.33 (4 H, d, ³J = 4.2 Hz, H_{Ph}), 8.38 (2 H, d, ³J = 4.3 Hz, H_{Ph}), 9.39 ppm (1 H, s, 20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 450 (5.17), 534 (3.18), 580 (3.32), 635 nm (2.45).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 762 (100) [M⁺], 733 (15) [M⁺ - C₂H₅], 685 (10) [M⁺ - C₆H₅], 381 (14) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₄H₅₈N₄ 762.4661; gef. 762.4638.

(5,15-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10-phenylporphyrinato)nickel(II) 93: Eine Lösung von 100 mg (0.14 mmol) **12** in 45 ml THF wurde auf -100 °C gekühlt und dann mit 0.3 ml LiⁿBu-Lösung (2.5 M, 0.75 mmol) behandelt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 20 min gerührt, dann wurde eine Mischung von 1 ml H₂O in 10 ml THF hinzugefügt. Nachdem für weitere 10 min gerührt worden war, wurde das Kältebad entfernt und in die noch kalte Reaktionslösung wurden 8 ml einer 0.06 M Lösung von DDQ in THF gegeben. Anschließend wurde 10 min gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte entsprechend der Standardvorschrift A. Säulenchromatographische Aufreinigung mit *n*-Hexan als Laufmittel ergab drei Fraktionen. Die erste Fraktion wurde als eine Mischung von Porphodimethenen identifiziert, welche nicht trennbar war. Die grüne Hauptbande ergab 72 mg (0.092 mmol, 65 %) **93** nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol. Die letzte, grüne Fraktion wurde nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol als die regioisomere Verbindung **95** (5 mg, 6.4 μmol, 4 %, siehe unten) identifiziert. Alternativ wurde das Porphyrin **93** durch Phenylierung der 5,15-Dibutyl-vorläuferverbindung **57** synthetisiert. Hierfür wurden 100 mg (0.15 mmol) **57** in 100 ml THF gelöst und mit LiPh nach der Standardvorschrift B umgesetzt. Abschließende Aufreinigung wurde durch

Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) erreicht, wobei als Laufmittel reines *n*-Hexan verwendet wurde. Es wurden 64 mg (0.082 mmol, 54 %) violette Kristalle der Titelverbindung **93** erhalten.

Fp.: 238 °C.

R_f: 0.31 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.55, 0.80, 1.65, 1.71, 1.80 (24 H, je t, ³J = 7.5 Hz, 8 x CH₂CH₃), 0.82 (6 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.00 (8 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.35 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.62 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 4.11 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.30 (2 H, m, H_{Ph}), 7.66 (3 H, m, H_{Ph}), 8.80 ppm (1 H, s, 20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 432 (4.91), 562 (3.71), 607 nm (3.36).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 778 (100) [M⁺], 735 (12) [M⁺ - C₃H₇], 389 (33) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₀H₆₄N₄Ni 778.4484; gef. 778.4445.

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)nickel(II) 94: Diese Verbindung wurde durch Metallierung von 100 mg (0.13 mmol) **92** mit Nickel(II)acetat in DMF synthetisiert (siehe Standardvorschrift II). Die Aufreinigung wurde durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:3, v/v) als Laufmittel erreicht. Es wurden 68 mg (0.083 mmol, 64 %) violette Kristalle der Titelverbindung **94** isoliert.

Fp.: 235 °C.

R_f: 0.42 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.38 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 0.64, 1.40 (12 H, je t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 2.19 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.22, 3.54 (8 H, je q, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 7.60 (6 H, m, H_{Ph}), 8.05 (9 H, d, ³J = 4 Hz, H_{Ph}), 9.22 ppm (1 H, s, 20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 418 (4.92), 543 (3.78), 579 nm (3.73).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 818 (100) [M⁺], 409 (16) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₄H₅₆N₄Ni 818.3859; gef. 818.3813.

(5,10-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-15-phenylporphyrinato)nickel(II) 95: Diese Verbindung wurde bei der Synthese von **95** als Nebenprodukt erhalten. Ausbeute: 5 mg violette Kristalle (6.4 μmol, 5 %) von **95**.

Fp.: 236 °C.

R_f: 0.29 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.59 (6 H, t, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.78 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.13 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.71–1.98 (24 H, m, 8 x CH₂CH₃), 2.39 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.57 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 4.08 (4 H, m, 2 vx CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.46 (2 H, m, H_{Ph}), 7.56 (3 H, m, H_{Ph}), 8.84 ppm (1 H, s, 20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 434 (5.90), 562 (4.47), 606 nm (3.97).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 778 (100) [M⁺], 735 (21) [M⁺ – C₃H₇], 389 (8) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₀H₆₄N₄Ni 778.4484; gef. 778.4473.

(5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,15-diphenylporphyrinato)nickel(II) 96:

Entsprechend der Standardvorschrift A wurden 100 mg (0.13 mmol) **71** mit 0.3 ml LiⁿBu-Lösung (2.5 M, 0.75 mmol) in 30 ml THF behandelt. Die Reaktionslösung wurde für 10 min gerührt, dann wurde 1 ml H₂O in 10 ml THF hinzugegeben. Nachdem für weitere 5 min gerührt worden war, wurde das Kältebad entfernt und es wurden 9 ml einer 0.06 M Lösung von DDQ in THF hinzugefügt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit *n*-Hexan als Elutionsmittel ergab drei Fraktionen. Die zweite, grüne Hauptfraktion wurde als das gewünschte Produkt **96** (59 mg, 0.074 mmol, 57 %, violette Kristalle aus Dichlormethan/Methanol) identifiziert. Die polarste Bande bestand aus 6 mg (6 %) zurückerhaltenen Edukt. Die erste rote Fraktion zeigte das charakteristische UV/Vis-Spektrum eines Porphodimethens (443, 557 nm). Umkristallisierung dieses Produktes ergab 22 mg schwarzbraune Kristalle. ¹H-NMR- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen wiesen darauf hin, dass es sich um ein Produktgemisch unterschiedlicher Porphodimethene handelte. Diese wurde chromatographiert (neutrales Aluminiumoxid, *n*-Hexan) und lieferte drei Hydroporphyrine. Die Ausbeute der ersten, sehr schwachen Bande war zu gering zur Identifizierung. Die zweite rote Fraktion wurde als **99** (0.8 %) und die dritte, rote Bande wurde als **98** (12 %) identifiziert (analytische Daten siehe unten). Verbindung **96** wurde ebenso als Hauptprodukt bei der Butylierung von **70** unter Verzicht der Zugabe von Wasser erhalten. Hierfür wurden 100 mg (0.13 mmol) **70** in 30 ml THF gelöst und mit 1 ml LiⁿBu (2.5 M, 2.5 mmol) bei -80 °C zur Reaktion gebracht. Nach 10 min rühren wurde das Kältebad entfernt und 9 ml einer 0.06 M Lösung von DDQ hinzugefügt. Die säulenchromatographische Aufreinigung mit neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit *n*-Hexan als Elutionsmittel ergab drei Fraktionen. Die zweite Fraktion wurde in einer Ausbeute von 61 % als das Hauptprodukt **96** (63 mg, 0.079 mmol, violette Kristalle aus Dichlormethan/Methanol) charakterisiert. Die schwache, erste und die

dritte, rote Fraktionen bestand aus Porphodimethenen. Eine vollständige Charakterisierung dieser Nebenprodukte war nicht möglich. Analytische Daten von **96** sind wie folgt:

Fp.: 260 °C.

R_f: 0.27 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.34, 0.47, 0.75, 0.80, 0.90 (15 H, t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.16, 1.30 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.46, 1.59, 1.68, 1.77 (12 H, je t, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 2.23 – 2.48 (8 H, m, CH₂CH₃), 3.33–3.45 (2 H, m, CH₂CH₃), 3.46 – 3.60 (4 H, m, CH₂CH₃), 3.65 (2 H, q, ³J = 7.3 Hz, CH₂CH₃), 4.21 (2 H, m, br., CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.50 (4 H, m, H_{Ph}), 7.62 (2 H, m, H_{Ph}), 7.96 (4 H, m, br., H_{Ph}), 9.00 ppm (1 H, s, 20–H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 426 (4.87), 551 (3.79), 590 nm (3.78).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 798 (100) [M⁺], 755 (15) [M⁺ – C₃H₇], 399 (35) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₂H₆₀N₄Ni 798.4171; gef. 798.4126.

EA: [C₅₂H₆₀N₄Ni•1/5H₂O, 802.02 g mol⁻¹]: ber. C 78.15, H 7.57, N 7.02; gef. C 78.12, H 7.62, N 7.01.

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexyl-10,15-diphenylporphyrinato)nickel(II) 97: Zu einer Lösung (0.13 mmol) von **70** in 30 ml THF wurde 0.25 ml LiⁿHex (2 M, 0.5 mmol) entsprechend der Standardvorschrift A hinzugegeben. Nachdem die Reaktionslösung für 10 min gerührt wurde, wurde mit 1 ml Wasser hydrolysiert. Das Kältebad wurde entfernt und es wurden 9 ml einer 0.06 M Lösung von DDQ in THF wurde hinzugegeben. Die Endreinigung erfolgte durch eine neutrale Aluminiumoxidsäule mit *n*-Hexan als Laufmittel und lieferte zwei Fraktionen. Die zweite, grüne Hauptfraktion in einer Ausbeute von 62 % wurde als die Titelverbindung **97** (67 mg, 0.081 mmol, violette Kristalle von Dichlormethan/Methanol) identifiziert. Die schwache, erste Bande bestand aus einem nicht näher charakterisierbaren Gemisch mehrerer Porphodimethene (UV/Vis-Spektrum). Bei der analogen Umsetzung unter Verzicht auf den Hydrolyseschritt bildete sich 60 % **97** und zwei nicht näher charakterisierbare Porphodimethene. Die analytischen Daten für **97** sind wie folgt:

Fp.: 260 °C.

R_f: 0.28 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.29, 0.40, 0.65, 0.72, 0.83 (15 H, t, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, 4 x CH₂CH₃), 1.00 – 1.40 (8 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.40, 1.52, 1.63, 1.80 (12 H, je t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 2.21 – 2.55 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 3.41 (2 H, m, CH₂CH₃), 3.55 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.69 (2 H, m, CH₂CH₃), 4.22

(2 H, m, br., $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.50 (4 H, m, H_{Ph}), 7.63 (2 H, m, H_{Ph}), 7.80 – 8.13 (4 H, m, br., H_{Ph}), 9.00 ppm (1 H, s, 20–H).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 426 (4.87), 551 (3.79), 590 nm (3.78).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 826 (100) [M^+], 755 (9) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$], 742 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 413 (24) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Ni}$ 826.4484; gef. 826.4440.

(5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-5,15-dihydro-10,15-diphenylporphyrinato)-

nickel(II) 98: Die Verbindung **98** wurde während der Synthese von **96** erhalten. Abschließende Aufreinigung der Porphodimethenfraktionen benötigte eine zweite säulenchromatographische Auftrennung (Aluminiumoxid, Brockmann Grad III, *n*-Hexan). Diese ergab drei Fraktionen von Hydroporphyrinen. Die polarste, rote Bande wurde als **98** identifiziert und nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol wurden 12 mg schwarzbraune Kristalle (0.015 mmol, 12 %) erhalten.

Fp.: 211 °C.

R_f: 0.36 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.51 (3 H, t, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.01 – 1.50 (28 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 8 x CH_2CH_3), 2.13 (4 H, m, 2 x CH_2CH_3), 2.29 (4 H, m, 2 x CH_2CH_3), 2.49 (8 H, m, 4 x CH_2CH_3), 3.00 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.75 (1 H, t, $^3J = 7.5$ Hz, 5–H), 5.22 (1 H, s, 15–H), 6.61 (1 H, s, 20–H), 7.38 – 7.54 (6 H, m, H_{Ph}), 7.96 ppm (4 H, d, $^3J = 3.9$ Hz, H_{Ph}).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 443 (4.61), 546 nm (4.23).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 800 (71) [M^+], 743 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 714 (28) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 400 (5) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{Ni}$ 800.4328; gef. 800.4328.

(5,10-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-5,10-dihydro-10,15-diphenyl-porphyrinato)-

nickel(II) 99: Die Verbindung **99** wurde bei der Synthese von **96** (siehe oben) erhalten. Die erste, rote Bande wurde isoliert, nachdem die Porphodimethenfraktion ein weiteres Mal mit *n*-Hexan als Elutionsmittel chromatographiert wurde. Die schwarz-braunen Kristalle wurden identifiziert als **96** (9 mg, 0.01 mmol, 0.8 %).

Fp.: 211 °C.

R_f: 0.39 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.53 (6 H, t, ³J = 7.5 Hz, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.95 (18 H, m, 6 x CH₂CH₃), 1.10 (6 H, m, 2 x CH₂CH₃), 1.50 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.82 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.13 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 2.27 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.60 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.02 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.77 (2 H, t, ³J = 7.5 Hz, 5,10-H), 7.41 – 7.60 (6 H, m, H_{Ph}), 8.50 ppm (4 H, d, ³J = 3.8 Hz, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 449 (4.60), 548 nm (3.79).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 856 (91) [M⁺], 799 (100) [M⁺ – C₄H₉], 428 (5) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₆H₇₀N₄Ni 856.4554; gef. 856.4461.

(5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)nickel(II) 100:

Eine Lösung von 100 mg (0.11 mmol) **94** in 20 ml THF wurde bei -100 °C mit 0.25 ml LiⁿBu (2 M, 0.5 mmol) entsprechend der Standardvorschrift A umgesetzt. Die Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III, *n*-Hexan) ergab ~28 % einer Mischung von Porphodimethenen und 47 % (48 mg, 5.3 μ mol) des gewünschten Produktes **100** nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 258 °C.

R_f: 0.25 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.49 (9 H, m, 2 x CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.81 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 1.11 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.38 (6 H, m, 2 x CH₂CH₃), 2.20 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 3.10 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.72 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.40 – 7.99 ppm (15 H, m, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 435 (4.93), 553 (3.72), 595 (3.64) nm.

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 834 (100) [M⁺], 792 (17) [M⁺ – C₃H₇], 777 (59) [M⁺ – C₄H₉], 417 (16) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₈H₆₄N₄Ni 874.4484; gef. 874.4453.

EA: [C₅₈H₆₄N₄Ni•1/5H₂O, 878.05 g mol⁻¹]: ber. C 79.27, H 7.39, N 6.38, gef. C 79.21, H 7.38, N 6.37.

(5,10-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-15,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 101:

Eine Lösung von 100 mg (0.13 mmol) **96** in 35 ml THF wurde auf -100 °C abgekühlt und zu der Porphyrinlösung wurden 0.25 ml LiⁿBu (2.5 M, 0.5 mmol) entsprechend der Standardvorschrift A hinzugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 10 min gerührt hatte, wurde eine Mischung von 1 ml H₂O in 10 ml THF hinzugefügt und für weitere 5 min gerührt. Das Kältebad wurde entfernt, anschließend wurden 8 ml einer 0.06 M Lösung von DDQ in

THF zugegeben. Die weitere Aufarbeitung folgte nach der Standardvorschrift A. Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit *n*-Hexan als Elutionsmittel ergab als erstes eine rote Fraktion, gefolgt von einer grünen Hauptfraktion und Edukt (5 %). Das UV/Vis-Spektrum der roten Fraktion zeigte die charakteristischen Banden von Porphodimethenen. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lag eine Mischung von Porphodimethenen vor, die chromatographisch nicht voneinander getrennt werden konnten. Die Umkristallisierung der Hauptfraktion aus Dichlormethan/Methanol ergab 53 mg violette Kristalle (0.062 mmol, 48 %) **101**.

Fp.: 243 °C.

R_f: 0.33 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.53 (12 H, m, 2 x CH_2CH_3 , 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.80 (8 H, m, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.36, 1.50, 1.60 (18 H, m, 6 x CH_2CH_3), 2.23, 2.36, 3.29, 3.40 (16 H, m, 8 x CH_2CH_3), 4.01 (4 H, m, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.50 (4 H, m, H_{Ph}), 7.55 (2 H, m, H_{Ph}), 7.88 ppm (4 H, m, br., H_{Ph}).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 438 (4.90), 562 (3.85), 601 nm (3.68).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 854 (100) [M^+], 826 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 811 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 799 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$], 427 (21) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Ni}$ 854.4797; gef. 854.4764.

(5,15-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 102: 100 mg (0.13 mmol) **71** wurden in 30 ml THF gelöst, auf -100 °C abgekühlt und zu der Porphyrinlösung 0.2 ml (0.4 mmol) einer 2 M Li^nBu -Lösung hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmischung für 5 min gerührt wurde, wurde 1 ml H_2O in 10 ml THF hinzugegeben und für weitere 5 min gerührt. Als nächstes wurde das Kältebad entfernt und 10 ml einer 0.6 M Lösung von DDQ zugegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgte entsprechend der Standardvorschrift A. Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wurde neutrales Aluminiumoxid als Sorbens und *n*-Hexan als Elutionsmittel benutzt. Die erste Fraktion enthielt eine geringe Menge Porphodimethen **104**, während die zweite grüne Bande aus dem Hauptprodukt bestand. Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol ergab 51 % des gewünschten Produktes (56 mg, 0.066 mmol). Die folgende, dritte Fraktion wurde als das cyanosubstituierte Porphodimethen **105** identifiziert. In einem zweiten Experiment wurde auf die Zugabe von Wasser verzichtet. Hierbei wurde das dodekasubstituierte Porphyrin **102** (32 %), nicht identifizierbares Porphodimethengemisch (15 %) und die cyanosubstituierte Verbindung **107** erhalten. Abschließende Aufreinigung der Fraktion, die das

dodekasubstituierte Porphyrin **102** und die Verbindung **107** beinhaltet, wurde durch eine zweite Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:12, v/v) als Laufmittel erreicht. Die erste, grüne Bande wurde nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol als das Porphyrinprodukt **102** (36 mg, 0.042 mmol, 32 %) identifiziert.

Fp.: 282 °C.

R_f: 0.31 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.55 (18 H, m, 4 x CH₂CH₃, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.01 (8 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.52 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.30, 3.34 (16 H, m, 8 x CH₂CH₃), 3.92 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.53 (4 H, m, H_{Ph}), 7.60 (2 H, m, H_{Ph}), 7.85 ppm (4 H, m, br., H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 438 (4.90), 568 (3.88), 617 nm (3.71).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 854 (100) [M⁺], 811 (11) [M⁺ - C₃H₇], 427 (17) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₆H₆₈N₄Ni 854.4797; gef. 854.4785.

(5,10,15-Tributyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-20-phenylporphyrinato)nickel(II) 103:

Zur Synthese der Verbindung **103** wurden 100 mg (0.13 mmol) **93** in 20 ml THF gelöst und bis auf -100 °C abgekühlt und entsprechend der Standardvorschrift A wurden 0.25 ml LiⁿBu (2.5 M, 0.5 mmol) hinzugegeben. Zur Endreinigung wurde eine neutrale Aluminiumoxidsäule verwendet (Brockmann Grad III), wobei *n*-Hexan als Elutionsmittel diente. Es wurden drei Fraktionen erhalten. Die Umkristallisierung mit Dichlormethan/Methanol lieferte violette Kristalle des Produktes **103** in einer Ausbeute von 54 % (zweite Fraktion, 55 mg, 0.07 mmol), daneben wurden 11 % des Eduktes (dritte Fraktion) zurückerhalten und als erste Fraktion mit einer Mischung von zwei unterschiedlichen Porphodimethenen (~ 23 %). Davon konnte eines **106** erfolgreich identifiziert werden (siehe unten).

Fp.: 268 °C.

R_f: 0.35 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.59 (9 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.79, 0.86 (12 H, je t, ³J = 7.6 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.10 (12 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.61, 1.78 (12 H, je t, ³J = 7.4 Hz, 4 x CH₂CH₃), 2.48 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 3.40 – 3.67 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 3.91 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.02 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.34 (4 H, m, H_{Ph}), 7.55 (1 H, m, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 450 (4.94), 579 (4.32), 627 nm (4.44).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 834 (100) [M^+], 792 (17) [$M^+ - C_3H_7$], 777 (59) [$M^+ - C_4H_9$], 417 (16) [M^{2+}].

HRMS: ber. $C_{54}H_{72}N_4Ni$ 834.5153; gef. 834.5111.

(5,15-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-5,15-dihydro-10,20-diphenylporphyrinato)-nickel(II) 104: Die Verbindung **104** (siehe oben) wurden als Nebenprodukt in der Synthese von **102** gebildet. Die unpolaren Porphodimethenfraktionen wurden an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit *n*-Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. Die erste, rote Bande wurde als das erwartete Porphodimethen **104** identifiziert, welches man nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol in Form schwarz-brauner Kristalle (23 mg, 0.025 mmol, 19 %) erhielt.

Fp.: 225 °C.

R_f: 0.45 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.47 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 0.83 (18 H, 4 x CH₂CH₃; 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.22 – 1.43 (16 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃, 4 x CH₂CH₃), 2.14 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 3.74 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.72 (2 H, m, 5,15-H), 7.20 – 7.40 (2 H, m, H_{Ph}), 7.60 ppm (8 H, m, br., H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 447 (4.61), 550 nm (3.73).

MS (FAB, 80 eV); m/z (%): 856 (60) [M^+], 799 (100) [$M^+ - C_4H_9$], 742 (39) [$M^+ - 2 \times C_4H_9$], 428 (9) [M^{2+}].

(5,15-Dibutyl-5-cyano-15-hydro-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,20-diphenyl-porphyrinato)nickel(II) 105: Verbindung **105** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **102** erhalten. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol erhielt man 9 mg (0.011 mmol, 10 %) schwarz-braune Kristalle.

Fp.: 201 °C.

R_f: 0.27 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.55 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 0.93 (12 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃, 2 x CH₂CH₃), 1.12 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.29 (6 H, m, 2 x CH₂CH₃), 1.45 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.65 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 1.81 (2 H, m, CH₂CH₃), 2.00 (2 H, m, CH₂CH₃), 2.10 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 2.26 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 2.61 (2 H, m, 5-CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.52 (2 H, m, 15-CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.69 (1 H, t, ³*J* = 7.2 Hz, 15-H), 7.29 (4 H, m, H_{Ph}), 7.40 (4 H, m, H_{Ph}), 7.60 ppm (2 H, m, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 450 (4.67), 551 nm (3.81).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 881 (46) [M^+], 854 (11) [$M^+ - \text{HCN}$], 824 (100) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 797 (16) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9^+ - \text{HCN}$], 441 (13) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{57}\text{H}_{69}\text{N}_5\text{Ni}$ 881.4906; gef. 881.4979.

(5,10,15-Tributyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,20-dihydro-20-phenylporphyrinato)-nickel(II) 106: Diese Verbindung **106** wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **103** erhalten. Die Reinigung der Porphodimethenfraktion erfolgte durch eine neutrale Aluminiumoxidsäule mit *n*-Hexan als Elutionsmittel. Es wurden zwei rote Fraktionen erhalten, von denen nur die unpolarere erfolgreich charakterisiert werden konnte. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol erhielt man 15 mg (0.018 mmol, 14 %) schwarz-braune Kristalle.

Fp.: 195 °C.

R_f: 0.43 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.70 – 1.11 (27 H, m, 3 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 6 x CH_2CH_3), 1.32 – 1.51 (12 H, m, 3 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.81 (6 H, m, 2 x CH_2CH_3), 2.30 (4 H, m, 2 x CH_2CH_3), 2.42 (4 H, m, 2 x CH_2CH_3), 2.60 (8 H, m, 4 x CH_2CH_3), 2.83 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.92 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.71 (1 H, t, $^3J = 7.2$ Hz, 10-H), 5.22 (1 H, s, 20-H), 7.20 (1 H, m, H_{Ph}), 7.40 (2 H, m, H_{Ph}), 8.33 ppm (2 H, d, H_{Ph}).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 450 (4.67), 551 nm (3.81).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 836 (12) [M^+], 779 (48) [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 418 (3) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{Ni}$ 836.5267; gef. 836.5225.

(5-Butyl-10-cyano-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-15,20-diphenylporphyrinato)nickel(II)

107: Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Synthese der Verbindung **102** erhalten. Im Unterschied zur Standardvorschrift wurde hier auf die Zugabe von Wasser verzichtet. Wie oben erwähnt, wurde als Hauptprodukt das dodekasubstituierte Porphyrin **102** (32 %) erhalten, neben einem nicht näher charakterisierbaren Porphodimethen (15 %) und Verbindung **107**. Die Endreinigung der Fraktion, die die beiden Verbindungen **102** und **107** enthielt, wurde durch eine zweite neutrale Aluminiumoxidsäule mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:12, v/v) als Laufmittel erreicht. Die polare, grüne Bande wurde nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol als das cyanosubstituierte Nebenprodukt identifiziert. Analytische HPLC (*n*-Hexan/Dichlormethan, 7:3) bestätigte die Reinheit des cyanosubstituierten Porphyrins **107** Ausbeute: 21 mg (0.025 mmol, 23 %).

Fp.: 228 °C.

R_f: 0.48 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.48, 0.60 (12 H, je t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 0.83 (3 H, t, ³J = 7.3 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.40 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃) 1.49 (12 H, t, ³J = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 2.25, 2.42, 3.30, 3.69 (16 H, je q, ³J = 7.5 Hz, 8 x CH₂CH₃), 4.06 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.52 (4 H, m, H_{Ph}), 7.62 (2 H, t, ³J = 7 Hz, H_{Ph}), 7.91 ppm (4 H, s, br., H_{Ph}).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 14.02 (CH₃-butyl), 17.00 (CH₃-ethyl), 17.10 (CH₃-ethyl), 120.00 (CH₂-ethyl), 20.03, 20.20 (CH₂-ethyl), 21.02 (CH₂-ethyl), 29.98 (CH₂-butyl), 32.01 (CH₂-butyl), 37.18 (CH₂-butyl), 119.97, 120.05, 122.00 (5-,10-,15-,20-C), 126.04, 128.02, 132.07, 138.06 (C_{Ph}), 139.09, 142.10 (1-,4-,6-,9-,11-,14-,16-,19-), 142.41 (CN), 144.46, 146.02, 146.73, 148.37 (2-,3-,7-,8-,12-,13-,17-,18-C).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 436 (4.82), 633 nm (3.70).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 823 (100) [M⁺], 780 (15) [M⁺ - C₃H₇], 412 (14) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₃H₅₉N₅Ni 823.4124; gef. 823.4137.

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-phenoxyppyryrin 109: Während der Versuche 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-phenylppyryrin **73** analog der Standardvorschrift B zu synthetisieren, führte die Verwendung einer älteren Flasche LiPh (Aldrich, ungefähr 6 Monate geöffnet) zu einer Abnahme der Ausbeute von 98 % (frisch geöffnete Flasche) auf 63 %. Säulenchromatographische Aufreinigung mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:10, v/v) lieferte das Nebenprodukt **109** als zweite Fraktion, polarer als das monophenylierte Produkt. Die Ausbeute betrug 35 % (0.06 mmol, 37 mg) violette Kristalle nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 223 °C.

R_f: 0.41 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -3.31 (2 H, s, br., NH), 1.73, 1.78, 1.89 (24 H, je t, ³J = 7.5 Hz, 8 x CH₂CH₃), 3.75 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 4.00 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 6.69 (2 H, d, ³J = 4.5 Hz, H_{Ph}), 6.90 (1 H, t, ³J = 7.2 Hz, H_{Ph}), 7.12 (2 H, t, ³J = 7.6 Hz, H_{Ph}), 9.82 (1 H, s, 15-H) 10.01 ppm (2 H, s, 10,20-H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃); δ = 14.10, 16.78, 17.25, 18.48, 19.63, 19.73, 19.76, 20.62, 21.61, 24.10, 29.72 (CH₂CH₃, CH₂CH₃), 96.36, 96.83, 115.16, 129.56 (C_{Ph}), 116.18, 118.91, 121.41, 123.58 (5-,10-,15-,20-C), 139.92, 140.74, 151.00, 142.14, 142.31, 142.58, 143.02, 143.34, 145.71 (1-,2-,3-,4-,6-,7-,8-,9-,11-,12-,13-,14-,16-,17-,18-,19-C).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 405 (5.56), 502 (4.54), 536 (4.17), 572 (4.55), 625 nm (3.52).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 626 (100) [M⁺], 611 (5) [M⁺ – CH₃], 549 (6) [M⁺ – C₆H₅], 313 (17) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₂H₅₀N₄NiO 626.3985; gef. 626.3984.

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-phenoxy-10,15,20-triphenylporphyrin 108: Während der Versuche 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,10,15,20-phenylporphyrin **15** aus dem Porphyrin **92** analog der Standardvorschrift B zu synthetisieren, wurde die phenoxylierte Verbindung **108** als Produkt erhalten. Hierbei wurden 100 mg (0.15 mmol) **92** mit LiPh aus einer älteren Flasche behandelt. Die weitere Reinigung erfolgte chromatographisch mittels einer neutralen Aluminiumoxidsäule mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:16, v/v) als Laufmittel. Eine grüne Bande bestand aus zurückerhaltenem Ausgangsstoff (66 %) und eine polarere, schwache, Fraktion wurde als **108** identifiziert. Nach Umrüstallisation aus Dichlormethan/Methanol wurden 27 mg (0.03 mmol, 20 %) violette Kristalle erhalten.

Fp.: 245 °C.

R_f: 0.27 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 3:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.40 (12 H, t, ³*J* = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 0.90 (6 H, t, ³*J* = 7.5 Hz, 2 x CH₂CH₃) 1.40 (6 H, t, ³*J* = 7.5 Hz, 2 x CH₂CH₃), 2.19 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 3.26 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 7.35 (2 H, m, H_{Oph}), 7.52 (2 H, m, H_{Oph}), 7.63 (9 H, m, H_{Ph}), 8.29 ppm (6 H, m, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 446 (5.09), 528 (3.08), 574 (3.25), 629 nm (2.40).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 854 (100) [M⁺], 427 (22) [M²⁺].

HRMS: ber. C₆₀H₆₂N₄NiO 854.4924; gef. 854.4924.

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-phenoxy-10,15,20-triphenylporphyrinato)nickel(II) 110:

Der Nickel(II)komplex wurde nach der Standardvorschrift I synthetisiert, indem 100 mg (0.12 mmol) der freien Base **108** metalliert wurden. Die säulenchromatographische Reinigung an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:4, v/v) als Laufmittel lieferte 90 mg (0.10 mmol, 87 %) violette Kristalle nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 256 °C.

R_f: 0.41 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 3:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.50 (12 H, t, ³*J* = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.26 (6 H, t, ³*J* = 7.3 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.31 (6 H, t, ³*J* = 7.1 Hz, 2 x CH₂CH₃), 2.22 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃),

3.13 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 6.61 (1 H, m, H_{Oph}), 6.99 (2 H, m, H_{Oph}), 7.21 (2 H, m, H_{Oph}), 7.52 (9 H, m, H_{Ph}), 8.07 ppm (6 H, m, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 448 (4.80), 581 (3.78), 637 nm (3.41).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 910 (100) [M⁺], 833 (4) [M⁺ - C₅H₆], 455 (26) [M²⁺].

HRMS: ber. C₆₀H₆₀N₄Oni 910.4121; gef. 910.4102.

2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-dihydro-5,15-diphenylporphyrin 111: Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-diphenylporphyrin **89** analog zur Vorschrift von OGOSHI et al erhalten.¹⁰ Als Oxidationsmittel wurden 4 Äquivalente DDQ hinzugegeben. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Rückstandes an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:6, v/v) ergab vier Fraktionen. Als zweite, rosafarbene Hauptfraktion wurde das gewünschte Porphyrin **89** in einer Ausbeute von 32 % isoliert, als nächstes folgten zwei schwache Porphyrinbanden. Von diesen wurde die erste rote Fraktion als ein monophenyliertes Tetrapyrrol **73** (2.5 %) and die polarste grünbraune Fraktion als das 5,10-diphenyliertes Porphyrin **86** (2.5 %) identifiziert. Das Titelporphodimethen wurde als unpolarste, rote Fraktion erhalten. Die Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol lieferte 62 mg (0.090 mmol, 5 %) schwarz-braune Kristalle.

Fp.: 204 °C.

R_f: 0.59 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.07, 1.20 (24 H, je t, ³J = 7.6 Hz, 8 x CH₂CH₃), 1.55 (2H, s, br, NH), 2.60 (16 H, q, ³J = 7.8 Hz, 8 x CH₂CH₃), 5.39 (2 H, s, 5,15-H), 6.63 (2 H, s, 10,20-H), 7.20 (6 H, m, H_{Ph}), 7.63 ppm (4 H, d, ³J = 4 Hz, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 428 nm (4.95).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 688 (100) [M⁺], 673 (3) [M⁺ - CH₃], 659 (5) [M⁺ - C₂H₅], 611 (16) [M⁺ - C₆H₅], 344 (11) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₈H₅₆N₄ 688.4505; gef. 688.4552.

10.5 Synthese *meso*-substituierter Benzoporphyrine mit LiR

5-Hexyltetrabenzoporphyrin 126: Zur Synthese der Titelverbindung wurden 100 mg **109** (0.17 mmol) in 150 ml THF suspendiert und auf -30 °C gekühlt. Nach Zugabe von 0.6 ml LiⁿHex (1.5 M, 0.9 mmol) änderte sich die grünblaue Farbe der Reaktionssuspension über

H, 2 H, je m, $2^1,2^4,7^1,7^4,12^1,12^4,17^1,17^4$ -H_{Benzo}), 9.00, 9.20, 9.43 (2 H, 4 H, 2 H, je m, $2^2,2^3,7^2,7^3,12^2,12^3,17^2,17^3$ -H_{Benzo}), 10.17 ppm (2 H, s, 15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 397 (4.57), 422 (5.14), 435 (5.12), 528 (3.46), 568 (3.98), 608 (4.57), 665 nm (4.34).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 679 (84) [M⁺+H], 678 (59) [M⁺], 607 (26) [M⁺ - C₅H₁₁].

HRMS: ber. C₄₈H₄₆N₄ 678.3743; gef. 678.3722.

5-Butyltetrabenzoporphyrin 128: Zur Synthese der Titelverbindung wurden 100 mg **109** (0.17 mmol) in 150 ml THF suspendiert und auf -30 °C gekühlt. Nach Zugabe von 0.6 ml (2.5 M, 1.5 mmol) LiⁿBu ließ man die Suspension für 30 min rühren. Es wurde 1 ml Wasser hinzugegeben. Das Kältebad wurde entfernt und nach 10 min erfolgte die Zugabe von 9 ml einer 0.6 M Lösung von DDQ. Polare Verunreinigungen wurden über eine Aluminiumoxidsäule mit THF (versetzt mit 10 % Pyridin) als Elutionsmittel abgetrennt. Nach DC-Kontrolle konnten drei grüne Banden oberhalb der vergleichsweise aufgetragenen Eduktfraktion beobachtet werden. Mit einer Kieselgelsäule unter Verwendung von *n*-Hexan/Essigsäureethylester (6:1, v/v) als Laufmittel wurde die erste Fraktion als das dibutylierte Benzoporphyrin **129** (analytische Daten siehe unten) identifiziert. Zur Auftrennung der zweiten und dritten Fraktion wurde eine zweite Kieselgelsäule mit THF/Pyridin (99:1, v/v) entwickelt. Als zweite Fraktion wurden 40 mg (0.07 mmol, 42 %, blaue Kristalle) der Titelverbindung **128** erhalten. Die dritte Fraktion bestand aus 9 mg (0.17 mmol, 10 %, blaue Kristalle) demetalliertem Benzoporphyrin **13**.

Alternativ wurde zur Synthese der Titelverbindung 100 mg (0.16 mmol) der isomeren Norbornenvorstufe **67** in 100 ml gelöst und auf -80 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.3 ml LiⁿBu (2 M, 0.6 mmol) hinzugegeben und die weiteren Arbeitsschritte erfolgten analog zur Standardvorschrift A für oktaalkylsubstituierte Porphyrine (siehe Kapitel 8.4.1). Die anschließende Retro-DIELS-ALDER Reaktion verlief nahezu quantitativ. Die zweimalige säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an einer Kieselgelsäule mit THF, wobei nach Elution der ersten grünen Bande die Polarität durch Zugabe von ca. 1 % Pyridin erhöht wurde. Man erhielt 39 mg (0.069 mmol, 43 %, bezogen auf **67**, blaue Kristalle) des monobutylierten Benzoporphyrins **128**.

Fp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃ + 10 % CF₃COOD, TMS): δ = 1.00–1.75 (5 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.77 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.45 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 8.27,

8.43 (4 H, je m, $2^1,2^4,7^1,7^4,12^1,12^4,17^1,17^4$ -H_{Benzo}), 9.31, 9.41, 9.50 (1 H, 1 H, 2 H, je m, $2^2,2^3,7^2,7^3,12^2,12^3,17^2,17^3$ -H_{Benzo}), 10.78 (1 H, s, 15-H), 10.98 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 398 (4.12), 421(4.73), 434 (4.79), 568 (3.49), 603 (4.08), 609 (4.09), 664 nm (3.77).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 566 (21) [M⁺], 523 (16) [M⁺ - C₃H₇], 283 (7) [M²⁺], 261 (20) [M - C₃H₇²⁺].

HRMS: ber. 566.2449; gef. 566.2470.

5,10-Dibutyltetrabenzoporphyrin 129: Bei der Synthese von **128** aus **109** wurde das dialkylierte Benzoporphyrin als Nebenprodukt erhalten. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan und *n*-Hexan wurden 14 mg (0.022 mmol, 13 %) blaue Kristalle erhalten.

Ebenso wurde die Titelverbindung **129** als Nebenprodukt bei der Synthese von **128** aus **67** erhalten. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan und *n*-Hexan wurden 7 mg (0.011 mmol, 7 %) blaue Kristalle erhalten.

Fp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.39 – -2.10 (2 H, s, br., NH), 0.80 – 2.10 (6 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.31 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.90 – 8.12 (8 H, m, $2^1,2^4,7^1,7^4,12^1,12^4,17^1,17^4$ -H_{Benzo}), 8.92-9.40 (8 H, m, $2^2,2^3,7^2,7^3,12^2,12^3,17^2,17^3$ -H_{Benzo}), 10.30 ppm (2 H, s, 15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 406 (4.54), 435 (5.08), 447 (5.10), 574 (4.33), 621 (4.51), 679 nm (4.34).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 622 (15) [M⁺], 537 (17) [M²⁺ - C₆H₁₃].

5-Phenyltetrabenzoporphyrin 130: Zur Synthese der Titelverbindung wurden 100 mg der Norbornenvorstufe **67** (0.16 mmol) in 100 ml THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von 0.5 ml LiPh (1.8 M, 0.9 mmol) änderte sich die Farbe der rotbraunen Suspension zu braun. Innerhalb von 15 min wurde die Reaktionsmischung auf 30 °C mit einem Wasserbad erwärmt und für weitere 15 min bei dieser Temperatur rühren gelassen. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und 1 ml Wasser hinzugegeben, daraufhin färbte sich die Reaktionsmischung grün. Zur Oxidation wurde die Reaktionsmischung für 18 h an der Luft gerührt, wobei die Farbe der Lösung zu braun umschlug. Die DC-Kontrolle zeigte zahlreiche nicht trennbare Banden. Polare Verunreinigungen wurden über eine kurze Aluminiumoxidsäule mit Dichlormethan als Elutionsmittel abgetrennt. Nach ¹H-NMR- und

massenspektrometrischen Untersuchungen lag ein Gemisch der isomeren Verbindungen der mono- und diphenylierten Porphyrine vor. Retro-DIELS-ALDER Reaktion der Produktmischung auf dem Startfleck des DC`s (Heissluftfön) machte deutlich, dass die zwei Produkte auf der Stufe des Benzoporphyrins leichter zu trennen sind. Der Kolben der Produktmischung wurde mit Argon durchspült und für 1 h unter Vakuum auf 200 °C erhitzt. Nach DC-Kontrolle konnten zwei grüne Banden neben einem schwachen, braunen Rückstand auf der Startlinie beobachtet werden. Mit einer Aluminiumoxidsäule unter Verwendung von Dichlormethan/*n*-Hexan (2:1, v/v) wurde die erste Fraktion (**137**, weitere Aufreinigung und analytische Daten siehe unten) isoliert. Die zweite Fraktion wurde als das monophenylierte Benzoporphyrin **130** (48 mg, 0.083 mmol, 52 % bezogen auf **67**, blaue Kristalle) identifiziert. **Fp.**: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃ + 10 % CF₃COOD, TMS): δ = 7.57, 7.86, 8.03, 8.12, 8.20, 8.39, 8.49, 9.38, 9.62 (2 H, d, ³J = 4.1 Hz, 2 H, t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, t, ³J = 7.6 Hz, 1 H, t, ³J = 7.6 Hz, 2 H, t, ³J = 7.3 Hz, 2 H, d, ³J = 3.5 Hz, 4 H, m, 2 H, m, 4 H, m; 5 H_{Ph}, 16 H_{Benzo}), 10.97 (1 H, s, 15-H), 11.09 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 389 (4.11), 420 (4.75), 433 (4.68), 558 (3.39), 599 (3.96), 608 (4.02), 664 nm (3.79).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 586 (100) [M⁺], 293 (14) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₂H₂₆N₄ 586.2157; gef. 586.2159.

5,10-Diphenyltetrabenzoporphyrin 137: Die bei der Synthese von **130** erhaltene erste, grüne Fraktion wurde durch präparative HPLC unter Verwendung von Dichlormethan/*n*-Hexan (2:3, v/v) als Elutionsgemisch aufgereinigt. Nach Umkristallisierung von Dichlormethan und Methanol wurden 9 mg (0.013 mmol, 8 % bezogen auf **67**) der Titelverbindung **137** erhalten.

Fp.: >300 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃ + 10 % CF₃COOD, TMS): δ = 7.37, 7.56, 7.89, 7.67, 7.99, 8.15, 9.56 (4 H, d, ³J = 4.0 Hz, 4 H, m, 4 H, t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, t, ³J = 7.5 Hz, 4 H, m, 4 H, d, ³J = 3.4 Hz, 4 H, d, ³J = 3.8 Hz; 5 H_{Ph}, 16 H_{Benzo}), 10.99 ppm (2 H, s, 15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 395 (3.99), 424 (4.83), 438 (4.91), 569 (3.52), 602 (4.07), 610 (4.16), 666 nm (3.89).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 662 (100) [M⁺], 331 (19) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₈H₃₀N₄ 662.2470; gef. 662.2459.

10.6 Reaktion β -substituierter Porphyrine mit LiR und Alkyljodiden zu Porphodimethenen

10.6.1 Standardvorschrift für die Reaktion β -substituierter Porphyrine mit LiR und Alkyljodiden zu Porphodimethenen

Zu einer Porphyrinlösung von 100 mg des entsprechenden Nickel(II)komplexes (0.17 mmol) in 40 – 60 ml THF wurden drei bis vier Äquivalente von LiⁿBu-Lösung (2.5 M oder 2 M) oder LiPh-Lösung (1.8 M) oder LiⁿHex-Lösung (1.5 M) bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach 2 – 15 min wurde die Reaktionsmischung dann mit ca. 8 Äquivalenten der Alkyljodide behandelt. Anschließend ließ man die Lösung für 2 – 12 h rühren. Nach Trocknen im Hochvakuum erfolgte die säulenchromatographische Aufreinigung an neutralem Aluminiumoxid unter Verwendung des Elutionsgemisches Dichlormethan/*n*-Hexan.

10.6.2 Synthesen hochsubstituierter Porphodimethene

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexylporphyrinato)nickel(II) 85: Diese Verbindung wurde als Nebenprodukt in der Synthese von **145** erhalten. Die zweite, rote Bande ergab 21 mg (0.031 mmol, 18 %) violette Kristalle.

Fp.: 258 °C.

R_f: 0.51 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.56 (3 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.70 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.81 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.88 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.95 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.65 (6 H, t, ³J = 7.28 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.74 (12 H, m 4 x CH₂CH₃), 1.78 (6 H, t, ³J = 7.26 Hz, 2 x CH₂CH₃), 3.79 (16 H, m, br., 8 x CH₂CH₃), 4.35 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 9.27 ppm (3 H, s, 10,15,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 411 (5.22), 533 (4.06), 571 nm (4.09).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 750 (100) [M⁺], 375 (13) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₂H₆₀N₄Ni 750.4138; gef. 750.4171.

(5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-15-hexyl-5,15-syn-dihydroporphyrinato)nickel(II)

140: Zu einer Lösung von 100 mg **54** (0.17 mmol) in 60 ml THF wurden 0.15 ml (2 M, 0.3

mmol) Li^nBu hinzugegeben. Nach 5 min wurde die Reaktionslösung mit 0.2 ml Hexyliodid (1.36 mmol) behandelt und für 12 h gerührt. Die Aufreinigung wurde mit einer Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:8, v/v) als Laufmittel erreicht. Die erste, rote Bande wurde als 62 mg 5,15-Dihydroporphyrin **140**, (0.085 mmol, 50 %) identifiziert und die zweite, rosafarbene Bande als Edukt **54** (35 mg, 0.052 mmol, 30 %).

Fp.: 178 °C.

R_f: 0.60 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): 0.89 (6 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.01 (12 H, t, $^3J=7.55$, 4 x CH_2CH_3), 1.10 (12 H, t, $^3J=7.25$, 4 x CH_2CH_3), 1.45 (12 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.30 (8 H, m, 4 x CH_2CH_3), 2.45 (8 H, m, 4 x CH_2CH_3), 2.80 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.84 (2 H, m, 5,15-*H*), 6.59 ppm (2 H, s, 10,20-*H*).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 438 (4.85), 546 nm (4.44).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 732 (89) [M^+], 675 (88) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 647 (90) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 590 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_{13} - 2 \times \text{C}_2\text{H}_5$], 366 (4) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{Ni}$ 732.4641; gef. 732.4600.

(5,15-Dibutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-5,15-syn-dihydroporphyrinato)nickel(II) 141:

Zu einer Lösung von 100 mg **54** (0.17 mmol) in 60 ml THF wurden 0.3 ml (2 M, 0.60 mmol) Li^nBu hinzugegeben. Nach 5 min wurde die Reaktionslösung mit 0.2 ml *n*-Butyliodid (1.22 mmol) behandelt. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h gerührt. Das überschüssige Alkyliodid wurde im Hochvakuum entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:3, v/v) als Laufmittel chromatographiert. Die erste, rote Bande wurde als 5,15-Dihydroporphyrin **141** identifiziert. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol wurden 58 mg (0.082 mmol, 48 %) schwarzbraune Kristalle erhalten. Eine zweite, rosafarbene Bande bestand aus 32 mg (0.053 mmol, 32 %) Edukt **54**.

Fp.: 230 °C.

R_f: 0.62 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.92 (6 H, t, $^3J = 7.3$ Hz, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.03 (12 H, t, $^3J = 7.26$ Hz, 4 x CH_2CH_3), 1.10 (12 H, t, $^3J = 7.16$ Hz, 4 x CH_2CH_3), 1.44 (8 H, m, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.30 (8 H, m, 4 x CH_2CH_3), 2.46 (8 H, m, 4 x CH_2CH_3), 2.78 (4 H, m, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.80 (2 H, t, $^3J = 6.97$ Hz, 5,15-*H*), 6.60 ppm (2 H, s, 10,20-*H*).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 438 (5.08), 545 nm (4.62).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 704 (85) [M^+], 647 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 590 (74) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_6\text{H}_5$], 352 (6) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{Ni}$ 704.4328; gef. 704.4372.

{2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexyl-5,15-syn-dihydro-15-(4-iod-butyl)-porphyrinato}-nickel(II) 142: Zu einer Lösung von 100 mg **54** (0.17 mmol) in 60 ml THF wurden 0.3 ml *n*-Hexyllithium (1.5 M, 0.45 mmol) hinzugegeben. Nach 5 min wurde die Reaktionslösung mit 0.2 ml 1,4-Diiodbutan (1 mmol) behandelt und für 12 h gerührt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:6, v/v) als Laufmittel. Die erste, rote Bande bestand aus dem 5,15-Dihydrporphyrin **142** (66 mg, 0.077 mmol, 45 %, schwarze Kristalle). Die zweite, rosafarbene Bande wurde als Edukt **54** (15 %) identifiziert.

Fp.: 198 °C.

R_f: 0.57 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.81 (3 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.02 (12 H, m, 4 x CH_2CH_3), 1.09 (12 H, t, $^3J = 7.46$ Hz, 4 x CH_2CH_3), 1.29 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.39 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.49 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.60 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$), 1.93 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$), 2.30 (8 H, m, 4 x CH_2CH_3), 2.47 (8 H, m, 4 x CH_2CH_3), 2.79 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.22 (2 H, t, $^3J = 7.13$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$), 3.78 (2 H, m, 5,15-*H*), 6.59 ppm (2 H, s, 10,20-*H*).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 438 (4.82), 646 nm (4.31).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 858 (49) [M^+], 773 (37) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 731 (17) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 675 (59) [$\text{M}^+ - \text{I} - \text{C}_4\text{H}_8$], 646 (23) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{I}$], 590 (100) [[$\text{M}^+ - \text{I} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_6\text{H}_{13}$, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{I} - \text{C}_4\text{H}_8$] 429 (4) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{N}_4\text{INi}$ 858.3602; gef. 858.3606.

{5-(3-Cyanopropyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-15-hexyl-5,15-syn-dihydro-porphyrinato}nickel(II) 143: Zur Synthese der Titelverbindung wurden 100 mg **54** (0.17 mmol) in 60 ml THF gelöst und 0.2 ml (2 M, 0.4 mmol) *n*-Hexyllithium hinzugefügt. Nach 5 min wurde die Lösung mit 0.2 ml (1 mmol) 4-Iodovaleronitril behandelt. Die Reaktionsmischung wurde für 5 h gerührt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:6, v/v) als Laufmittel. Die erste, rote Bande wurde als Edukt (12

%) identifiziert. Die zweite, langsamer laufende rote Bande bestand aus dem Hauptprodukt **143**. Man erhielt 72 mg (0.010 mmol, 57 %) schwarze Kristalle.

Fp.: 187 °C.

R_f: 0.45 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.85 (3 H, t, ³J = 6.93 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.01 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 1.09 (12 H, t, ³J = 7.55 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.27 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.37 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.02 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CN), 2.29 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.43 (10 H, m, CH₂CH₂CH₂CN, 4 x CH₂CH₃), 2.74 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.83 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CN), 3.79 (1 H, t, ³J = 7.16 Hz, 15-H), 3.83 (1 H, t, ³J = 6.93 Hz, 5-H), 6.60 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 438 (5.05), 546 nm (4.60).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 743 (93) [M⁺], 675 (60) [M⁺ - C₄H₆N], 658 (74) [M⁺ - C₆H₁₃], 646 (10) [M⁺ - C₄H₆N - C₂H₅], 629 (7) [M⁺ - C₆H₁₃ - C₂H₅], 590 (100) [M⁺ - C₄H₆N - C₆H₁₃, M⁺ - C₆H₁₃ - C₄H₆N], 372 (7) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₆H₆₃N₅Ni 743.4430; gef. 743.4437.

{5-Butyl-15-(4-ethoxycarbonylbutyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-5,15-syn-dihydroporphyrinato}nickel(II) 144: Eine Lösung von 100 mg **54** (0.17 mmol) in 60 ml THF wurde mit 0.15 ml (2.5 M, 0.4 mmol) LiⁿBu behandelt. Nach 3 min wurde zu der Reaktionsmischung 0.2 ml 5-Iodethylvalerat (2 mmol) hinzugefügt und für 5 h gerührt. Zur abschließenden Aufreinigung wurde eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule und Dichlormethan/*n*-Hexan (1:8, v/v) als Laufmittel verwendet. Die erste, rote Bande wurde als Edukt **54** (11 %) identifiziert, die folgende rote Bande als 5,15-Dihydroporphyrin **144** (83 mg schwarze Kristalle, 0.11 mmol, 63 %).

Fp.: 208 °C.

R_f: 0.45 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.92 (3 H, t, ³J = 7.16 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.00 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 1.09 (12 H, t, ³J = 7.48 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.19 (3 H, t, ³J = 7.16 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃), 1.40 – 1.49, 1.74 (8 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃), 2.29 (10 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃, 8 x CH₂CH₃), 2.44 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.77 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.78 (2 H, m, 5,15-H), 4.07 (2 H, q, ³J = 7.16 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃), 6.59 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 438 (5.01), 545 nm (4.60).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 776 (100) [M⁺], 719 (66) [M⁺ – C₄H₉], 690 (10) [M⁺ – C₄H₈O₂], 647 (70) [M⁺ – C₄H₉ – C₄H₈O₂ – C₄H₉], 590 (92) [M⁺ – C₄H₉ – C₄H₈O₂ – C₄H₉ – C₄H₉], 388 (9) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₇H₆₆N₄O₂Ni 776.4539; gef. 776.4548.

{2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexyl-5,15-syn-dihydro-15-(3-iodo-propyl)-porphyrinato}nickel(II) 145: Zu einer Lösung von 100 mg **54** (0.17 mmol) in 60 ml THF wurde 0.3 ml *n*-Hexyllithium (2 M, 0.6 mmol) hinzugegeben. Nach 5 min wurde die Lösung mit 0.2 ml 1,3-Diodpropan (1 mmol) behandelt und für weitere 12 h gerührt. Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:6, v/v) als Laufmittel lieferte das 5,15-Dihydroporphyrin **145** (31 mg schwarze Kristalle, 0.036 mmol, 22 %) und monohexyliertes Porphyrin **86** (18 %) als zweite, rote Bande (analytische Daten siehe unten).

Fp.: 178 °C.

R_f: 0.55 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.89 (3 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.01 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 1.09 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 1.30–1.42 (8 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.22 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂I), 2.47 (16 H, m, 8 x CH₂CH₃), 2.72 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂I), 2.85 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂I), 3.51 (2 H, t, ³J = 7.4 Hz, CH₂CH₂CH₂I), 3.86 (2 H, m, 5,15-H), 6.60 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 437 (4.80), 546 nm (4.33).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 846 (19) [M⁺], 718 (17) [M⁺ – HI], 675 (82) [M⁺ – HI – C₃H₇], 590 (100) [M⁺ – HI – C₃H₇ – C₆H₁₃].

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexyl-5,15-syn-dihydro-15-phenylporphyrinato)-nickel(II) 146: Nach Behandlung einer Lösung von 100 mg **54** (0.17 mmol) in 60 ml THF mit 1 ml einer 1.8 M Lösung von Phenyllithium in Cyclohexan wurde 10 min später 0.5 ml Hexyliodid (3 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 12 h gerührt und nach Trocknen im Hochvakuum wurde das Rohprodukt an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:6, v/v) als Laufmittel chromatographiert. Als Hauptprodukt wurden 48 mg schwarzbraune Kristalle (0.064 mmol, 37 %) des Porphodimethens **146** erhalten, neben dem polareren Edukt **54** (35 %).

Fp.: 211 °C.

R_f: 0.58 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.99 (9 H, m, 2 x CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.10 (18 H, t, ³J = 7.16 Hz, 6 x CH₂CH₃), 1.32–1.49 (8 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.31 (4 H, m, 2 x CH₂CH₃), 2.47 (12 H, m, 6 x CH₂CH₃), 2.81 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.80 (1 H, t, ³J = 7.26 Hz, 5-*H*), 5.21 (1 H, t, ³J = 6.97 Hz, 15-*H*), 6.61 (2 H, s, 10,20-*H*), 7.51 (1 H, m, H_{Ph}), 7.59 (2 H, m, H_{Ph}), 8.70 ppm (2 H, d, J = 3.51 Hz, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 438 (4.90), 545 nm (4.42).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 752 (66) [M⁺], 667 (100) [M⁺ - C₆H₅], 376 (12) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₈H₆₂N₄Ni 752.4378; gef. 752.4320.

{5-Butyl-10-(3-cyanopropyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-20-hexyl-10,20-syn-dihydro-porphyrinato}nickel(II) 147: Eine Lösung von 100 mg (0.15 mmol) (5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **55** in 50 ml THF wurde mit 0.15 ml (2 M, 0.3 mmol) *n*-Hexyllithium behandelt. Nach 5 min wurde zu der Reaktionslösung 0.2 ml (1 mmol) 4-Iodvaleronitril hinzugegeben, anschließend wurde für 2 h gerührt. Die weitere Reinigung erfolgte über eine Aluminiumoxidsäule mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2, v/v) als Elutionsgemisch. Die rote Bande wurde als 5,15-Dihydroporphyrin **147** identifiziert und ergab 88 mg (0.11 mmol, 65 %) schwarzbraune Kristalle.

Fp.: 208 °C.

R_f: 0.42 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS) δ = 0.85, 0.95 (6 H, je t, ³J = 6.78 Hz, ³J = 7.28 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.01 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 1.10 (12 H, t, ³J = 7.46 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.29, 1.40, 1.47, 1.57, 1.79, 1.98 (14 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CN), 2.28 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.42–2.58 (10 H, m, CH₂CH₂CH₂CN, 4 x CH₂CH₃), 2.93 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CN, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.04 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.78 (1 H, t, ³J = 6.75 Hz, 20-*H*), 3.80 (1 H, t, ³J = 6.75 Hz, 10-*H*), 6.58 ppm (1 H, s, 15-*H*).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 15.55, 15.62 (10⁶-,20⁶-C), 17.35, 17.52 (2²-,3²-,7²-,8²-,12²-,13²-,17²-,18²-C), 18.05 (2¹-,3¹-,7¹-,8¹-,12¹-,13¹-,17¹-,18¹-C), 22.01, 24.10, 25.78, 28.23, 30.31, 32.10 (10¹-,10²-,10³-,10⁴-,10⁵-,20¹-,20²-,20³-C, 5-C_{butyl}), 37.99 (5-,15-C), 41.12 (5-C_{butyl}), 126.09 (10²-,20²-C), 127.05 (10³-,20³-C), 122.48 (10-,20-C) 127.07, 128.02, 130.06, 134.01, 134.13, (α-C, β-C, 20⁴-C), 142.79, 144.34 (5-,15-C), 146.06 (β-C), 159.83 (α-C).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 444 nm (4.75), 545 nm (4.31).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 799 (100) [M⁺], 731 (74) [M⁺ - C₄H₆N], 714 (93) [M⁺ - C₆H₁₃], 646 (52) [M⁺ - C₆H₁₃ - C₄H₆N], 603 (16) [M⁺ - C₆H₁₃ - C₄H₆N - C₃H₇], 590 (11) [M⁺ - C₆H₁₃ - C₄H₆N - C₃H₇ - CH₃], 400 (17) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₀H₇₁N₅Ni 799.5063; gef. 799.5067.

(5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-15-hexyl-5,15-syn-dihydro-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 148: Zu einer Lösung von 100 mg **91** (0.13 mmol) in 50 ml THF wurde 0.15 ml (2 M, 0.3 mmol) LiⁿBu-Lösung gegeben. Nach 5 min wurde die Reaktionsmischung mit 0.5 ml Hexyliodid (2 mmol) behandelt und für 12 h gerührt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:8, v/v) als Elutionsgemisch. Die rote Bande wurde als das Produkt **148** identifiziert von dem 94 mg (0.11 mmol, 82 %) als schwarze Kristalle erhalten wurden.

Fp.: 183 °C.

R_f: 0.41 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 2:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.60 (12 H, t, ³*J* = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.01 (12 H, t, ³*J* = 7.5 Hz, 4 x CH₂CH₃), 0.94, 1.05 (6 H, je t, ³*J* = 7.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.33, 1.51 (12 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.63 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.22 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 3.40 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.79 (2 H, m, 5,15-*H*), 7.34, 7.41 (8 H, je m, H_{Ph}), 7.63 ppm (2 H, m, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 438 (5.05), 646 nm (4.60).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 884 (100) [M⁺], 827 (30) [M⁺ - C₄H₉], 799 (37) [M⁺ - C₆H₁₃], 741 (34) [M⁺ - C₄H₉ - C₆H₁₃], 442 (14) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₈H₇₄N₄Ni 884.5268; gef. 884.5266.

{5-Butyl-15-(4-ethoxycarbonylbutyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-5,15-syn-dihydro-10,20-diphenylporphyrinato}nickel(II) 148: Zu einer Lösung von 100 mg **91** (0.13 mmol) in 50 ml THF wurde 0.5 ml LiⁿBu hinzugefügt. Nach 3 min wurde die Reaktionsmischung mit 0.15 ml 4-Iodethylbutylat (1 mmol) behandelt und für 85 min gerührt. Die abschließende säulenchromatographische Aufreinigung wurde an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:10, v/v) als Laufmittel erreicht. Die zweite, rot-braune Bande wurde als (5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **71** identifiziert, und

ergab 19 mg (0.02 mmol, 15 %) violette Kristalle.¹⁴ Die erste, rote Bande bestand aus 93 mg (0.10 mmol, 78 %) schwarzer Kristalle des Porphyrins **148**.

Fp.: 188 °C.

R_f: 0.51 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.50 (12 H, t, ³J = 7.28 Hz, 4 x CH₂CH₃), 0.87 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 0.92 (3 H, t, ³J = 7.29 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.17 (3 H, t, ³J = 7.16 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃), 1.20-1.50, 1.82 (6 H, m, 2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃), 1.52 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.10 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 2.36 (3 H, t, ³J = 7.40 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃), 3.30 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.66 (2 H, m, 5,15-*H*), 4.05 (2 H, q, ³J = 7.16 Hz, CO₂CH₂CH₃), 7.24 (4 H, m, H_{Ph}), 7.32 (4 H, m, H_{Ph}), 7.52 ppm (2 H, m, H_{Ph}).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 446 (4.69), 556 nm (4.13).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 928 (100) [M⁺], 871 (28) [M⁺ - C₄H₉], 799 (34) [M⁺ - C₇H₁₃O₂], 742 (35) [M⁺ - C₇H₁₃O₂ - C₄H₉], 464 (20) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₉H₆₄N₄O₂Ni 928.5165; gef. 928.5184.

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 151: Diese Verbindung wurde in der Synthese von **152** als Nebenprodukt erhalten. Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol ergab 19 mg (0.023 mmol, 18 %) violetter Kristalle.

Fp.: 265 °C.

R_f: 0.38 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.61 (6 H, t, ³J = 7.26 Hz, 2 x CH₂CH₃), 0.63 (3 H, t, ³J = 6.77 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.75 (6 H, t, ³J = 7.46 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.01 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.19 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.52 (6 H, t, ³J = 7.54 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.57 (6 H, t, ³J = 7.37 Hz, 2 x CH₂CH₃), 2.39, 3.45 (16 H, je m, 8 x CH₂CH₃), 4.02 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.46 (4 H, t, ³J = 7.46 Hz, H_{Ph}), 7.57 (2 H, m, H_{Ph}), 8.01 (4 H, m, br., H_{Ph}), 8.99 ppm (1 H, s, 20-*H*).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 426 (4.89), 545 (3.88), 594 nm (3.86).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 826 (100) [M⁺], 751 (58) [M⁺ - C₄H₉], 413 (5) [M²⁺].

HRMS: ber. C₅₄H₆₄N₄Ni 826.4484; gef. 826.4438.

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5,15-dihexyl-5,15-syn-dihydro-5,15-diphenylporphyrinato)nickel(II) 152: Zur Synthese der Titelverbindung wurden 100 mg **91** (0.13 mmol) in 50 ml THF bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und mit 0.6 ml (2.5 M, 1.5 mmol) *n*-Hexyllithium behandelt. Unter Verzicht auf die Zugabe von Wasser wurden 9 ml (0.06 M) DDQ zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Die Abtrennung des nichtpolaren Porphodimethens erforderte eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule und *n*-Hexan als Elutionsmittel. Von dem dodekasubstituierten Porphodimethen **152** wurden 89 mg (0.098 mmol, 57 %) schwarze Kristalle erhalten. Die zweite, braune Bande wurde als das undekasubstituierte Porphyrin **151** (18 %, analytische Daten siehe oben) identifiziert. Eine Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur ergab ähnliche Resultate (65 % **152**, 12 % **151**).

Fp.: 176 $^{\circ}\text{C}$.

R_f: 0.53 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.60 (12 H, t, 3J = 7.17 Hz, 4 x CH₂CH₃), 0.98 (12 H, t, 3J = 7.46 Hz, 4 x CH₂CH₃), 1.05 (6 H, t, 3J = 6.93 Hz, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.30–1.60 (24 H, m, 4 x CH₂CH₃, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.21 (8 H, m, 4 x CH₂CH₃), 3.40 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.78 (2 H, m, 10,20-*H*), 7.36 (4 H, m, H_{Ph}), 7.42 (4 H, m, H_{Ph}), 7.63 ppm (2 H, m, H_{Ph}).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 14.08 (5⁶,15⁶-C), 16.01, 16.09 (3²,7²,13²,17²,2²,8²,12²,18²-C), 17.07, 19.05 (3¹,7¹,13¹,17¹,2¹,8¹,12¹,18¹-C), 21.03 (5⁵,15⁵-C), 29.08 (5⁴,15⁴-C), 32.04 (5³,15³-C), 37.03 (5²,15²-C), 38.00 (5,15-C), 42.04 (5¹,15¹-C), 126.09 (10²-,20²-C), 127.05 (10³-,20³-C), 127.08 (10¹-,20¹-C), 129.06 (10⁴-,20⁴-C), 129.09 (10²-,20²-C), (C), 131.00 (1,9,11,19-C), 136.05, 140.04 (10,20-C), 130.02, 143.06 (3,7,13,17,2,8,12,18-C), 156.03 (4,6,14,16-C).

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 446 (4.66), 559 nm (4.10).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 912 (100) [M⁺], 827 (81) [M⁺ - C₄H₉], 742 (38) [M⁺ - C₆H₁₃], 456 (15) [M²⁺].

HRMS: ber. C₆₀H₇₈N₄Ni 912.5576; gef. 912.5580.

EA: [C₆₀H₇₈N₄Ni, 912.56 g mol⁻¹]: ber. C 78.90, H 8.61, N 6.14, gef. C 78.45, H 8.50, N 5.94.

(2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-hexyl-15-phenylporphyrinato)nickel(II) 155: Zur Synthese der Titelverbindung wurden 100 mg (0.13 mmol) des Porphodimethens **146** in 35 ml DMF gelöst, anschließend wurde 1 ml DBU (6 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min auf 120 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach Zugabe von 15 ml 0.06 M DDQ-Lösung wurde die Reaktionsmischung für 50 min gerührt bis bei der DC-Kontrolle das Edukt vollständig

verschwunden war. Zur Abtrennung der polaren Verunreinigungen wurde eine mit Aluminiumoxid beschickte Säule (Brockmann Grad III, 5 x 30 cm) verwendet. Das Rohprodukt wurde mit 50 ml Dichlormethan aufgenommen und intensiv mit gesättigter MgSO_4 -Lösung und Wasser gewaschen. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:8, v/v) als Elutionsgemisch. Neben zahlreicher polaren, blauen Banden, wurde nur die erst rotbraune Fraktion isoliert. Es wurden 8 mg **155** (0.009 mmol, 5 %) als violette Kristalle erhalten.

F.p.: 248 °C

R_f: 0.47 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.48 (3 H, t, 3J = 7.3 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.78 (14 H, m, 2 x CH_2CH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.90 (6 H, t, 3J = 7.5 Hz, 2 x CH_2CH_3), 1.65 (12 H, t, 3J = 7.5 Hz, 4 x CH_2CH_3), 1.83 (6 H, t, 3J = 7.5 Hz, 2 x CH_2CH_3), 2.63 (4 H, m, 2 x CH_2CH_3), 3.49–3.82 (12 H, m, 6 x CH_2CH_3), 4.30 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.38–7.71 (5 H, m, H_{Ph}), 9.19 ppm (2 H, s, 15,20–H).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 418 (5.15), 548 (4.95), 582 (3.95).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 750 (100) [M^+], 679 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$], (6) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Ni}$ 750.4171; gef. 750.4138.

10.7 Mechanistische Untersuchungen

10.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften zu den Deuterium-Markierungsexperimenten

- **Hydrolyse mit D_2O**

Wie in den oben angegebenen Standardvorschriften A und B wurden die Porphyrine **54** und **18** mit Li^nBu oder Phenyllithium umgesetzt, wobei zur Hydrolyse D_2O anstatt von H_2O verwendet wurde. Die Reaktionen verliefen nahezu quantitativ. Nach den spektroskopischen Daten der isolierten Produkte erfolgte unter diesen Bedingungen keine Deuteriummarkierung und es wurden die Porphyrine **55** (aus **54**) und **73** (aus **18**) erhalten. Die isolierten Verbindungen stimmen in ihren UV/Vis-, massenspektrometrischen und kernresonanzspektroskopischen Daten mit Literaturangaben überein.¹³

- **Hydrolyse mit DCl**

Die Umsetzungen der Porphyrine **54**, **74** und **18** wurden mit LiⁿBu oder LiPh nach den Standardvorschriften A und B durchgeführt. Zur Hydrolyse wurde verd. DCl eingesetzt. Die Umsetzungen erfolgten zum Teil bei unterschiedlichen pH-Werten.

10.7.2 Deuterierte Verbindungen und Nebenprodukte

5-Butyl-15-deutero-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrin 160: Die freie Base **18** (100 mg, 0.19 mmol) wurde in 50 ml THF gelöst und bis auf -70 °C gekühlt. Anschließend wurden 0.5 ml (1 mmol) einer 2 M Lösung von LiⁿBu hinzugefügt und für 20 min gerührt. Nach Zugabe von 1 ml einer DCl-Lösung (4 %) wurde die Reaktionslösung für weitere 20 min gerührt. Zur Oxidation wurden 10 ml einer 0.06 M Lösung von DDQ in THF zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Das Kältebad wurde entfernt und die Reaktionslösung wurde für weitere 20 min gerührt. Mit einer Aluminiumoxidsäule (Brockmann Grad I) wurden die polaren Verunreinigungen abgetrennt. Die weitere Reinigung erfolgte chromatographisch über eine Aluminiumoxidsäule (Brockmann Grad III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan (1:1, v/v) als Elutionsgemisch. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol wurden violette Kristalle der deuterierten Verbindung **160** in einer Ausbeute von 43 % (49 mg, 0.082 mmol, 100 % deuteriert) erhalten, neben 18 % des Eduktes **18**.

Fp.: 213 °C.

R_f: 0.39 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.80, -2.72 (2 H, je s, br., NH), 0.89 (3 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.59 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.88 (24 H, m, 8 x CH₂CH₃), 4.10 (16 H, m, 8 x CH₂CH₃), 5.12 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 10.11 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂ + 1 % NEt₃): λ_{max} (lg ε) = 407 (5.43), 508 (4.37), 543 (4.04), 625 nm (3.58).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 591 (100) [M⁺], 548 (25) [M⁺ - C₃H₇], 295 (15) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₀H₅₃DN₄ 591.4411; gef. 591.4443.

5-Deutero-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethyl-10,15-diphenylporphyrin 161: Zur Synthese der deuterierten Titelverbindung wurden 100 mg (0.16 mmol) 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethyl-5-phenylporphyrin **73** in 40 ml THF gelöst und mit 1 ml (1.8 mmol) Phenyllithium behandelt. Nachdem die Reaktionslösung auf 40 °C erhitzt wurde und für 15 min gerührt wurde, wurde

diese auf 0 °C abgekühlt und 1 ml DCI-Lösung (4 %) hinzugefügt. Anschließend wurden 10 ml 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) in THF (0.06 M) dazugegeben und die Reaktionsmischung wurde für weitere 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Die säulenchromatographische Aufreinigung an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:4, v/v) als Elutionsgemisch ergab eine grüne Fraktion. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan und Methanol wurden 97 mg (88 %, 0.14 mmol, 100 % deuteriert) violette Kristalle der Titelverbindung **161** erhalten.

Fp.: 243 °C.

R_f: 0.33 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 4:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2.63 (2 H, s, br., *NH*), 0.46, 0.65, 1.57, 1.84 (24 H je t, ³*J* = 7.5 Hz, 8 x CH₂CH₃), 2.24, 2.71 (8 H, je m, 4 x CH₂CH₃), 3.84, 3.96 (8 H, je m, 4 x CH₂CH₃), 7.86 (6 H, m, H_{Ph}), 8.38 (4 H, d, ³*J* = 4.3 Hz, H_{Ph}), 9.67 ppm (1 H, s, 20-H).

UV/Vis (CH₂Cl₂ + 1 % NEt₃): λ_{max} (lg ε) = 424 (5.19), 520 (3.98), 592 (3.71), 655 nm (2.97).

MS (EI, 80 eV); *m/z* (%): 687 (100) [M⁺], 658 (7) [M⁺ - C₂H₅], 610 (5) [M⁺ - C₆H₅], 344 (8) [M²⁺].

HRMS: ber. C₄₈H₅₃DN₄ 687.4411; gef. 687.4432.

(5-Butyl-15-deutero-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) 163: Zur Synthese der Titelverbindung wurden 100 mg (0.17 mmol) von **54** und 60 ml THF in ein Schlenkrohr gegeben und 0.3 ml LiⁿBu wurden bei -70 °C hinzugefügt. Nach 10 min wurde das Kältebad entfernt die Reaktionsmischung mit 1 ml DCI-Lösung (2 %) behandelt. Nach einer Rührzeit von 30 min wurden 10 ml einer 0.06 M Lösung DDQ in THF zugegeben. Die säulenchromatographische Aufreinigung an neutralem Aluminiumoxid (Brockmann Grad III) mit Dichlormethan/*n*-Hexan (1:6, v/v) und ergab drei Fraktionen. Die erste, rote Hauptbande bestand aus (5-Butyl-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) **55**, welches nur teilweise deuteriert vorlag. Nach Umkristallisierung aus Dichlormethan/Methanol wurden 75 mg violette Kristalle (0.11 mmol, 68 %, 10 % deuteriert) erhalten, die dritte Bande enthielt 13 % Edukt **54** und die zweite Bande ergab 24 mg (0.038 mmol, 23 %) eines chlorierten Nebenproduktes **163**.

Fp. 242 °C.

R_f: 0.53 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 1:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.44 (3 H, t, ³*J* = 7.38 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.75-0.83 (4 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.60 (6 H, t, ³*J* = 7.38 Hz, 2 x CH₂CH₃), 1.67 (12 H, m, 4 x CH₂CH₃), 1.75 (6 H, t, ³*J* = 7.45 Hz, 2 x CH₂CH₃), 3.71 (16 H, s, br., 8 x CH₂CH₃), 4.34 (2 H,

t, $^3J = 7.63$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 9.25 (2 H, s, 10,20-H), 9.26 ppm (1 H, s, 15-H, 10 % deuteriert).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 410 (5.20), 534 (3.93), 573 nm (4.00).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 647 (47) [M^+], 602 (11) [$\text{M}^+ \text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Ni} - \text{C}_3\text{H}_7$], 323 (16) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{40}\text{H}_{51}\text{DN}_4\text{Ni}$ 647.3608; gef. 647.3611.

(5-Chloro-2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)nickel(II) 164: Bei der Synthese von **163** wurde nach Umkristallisierung aus Dichlormethan und Methanol eine chlorierte Verbindung als Nebenprodukt **164** erhalten.

Fp.: 258 °C.

R_f: 0.50 (*n*-Hexan/Dichlormethan: 6:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS) $\delta = 0.81$ (18 H, m, 6 x CH_2CH_3), 1.73 (6 H, m, 2 x CH_2CH_3), 3.78 (12 H, m, 6 x CH_2CH_3), 3.99 (4 H, q, $^3J = 4.5$, 2 x CH_2CH_3), 9.37 (1 H, s, 15-H), 9.40 ppm (2 H, s, 10,20-H).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 407 (5.42), 530 (4.17), 566 nm (4.27).

MS (EI, 80 eV); m/z (%): 624 (100) [M^+], 609 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 590 (32) [$\text{M}^+ - \text{Cl} + \text{H}$], 312 (8) [M^{2+}].

HRMS: ber. $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{ClN}_4\text{Ni}$ 624.2530; gef. 624.2578.

10.8 Literaturverzeichnis zum Kapitel 10

- 1) Falk, J. E. in *Porphyrins and Metalloporphyrins*; (Ed: Smith, K. M.); Academic Press: Amsterdam, London, New York, **1965**; Vol.2, pp. 138-140.
- 2) Runge, S.; Senge, M. O. *Z. Naturforsch.* **1998**, *55*, 10375-10390.
- 3) Senge, M. O.; Runge, S. *Tetrahedron* **1999**, *56*, 8927-8932.
- 4) Sessler, J. L.; Mozaffari, A.; Johnson, M. R. *Org. Synth.* **1992**, *70*, 68-78.
- 5) Ito, S.; Murashima, T.; Uno, H.; Ono, N. *Chem. Commun.* **1998**, 1661-1664.
- 6) Ito, S.; Murashima, T.; Ono, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1997**, 3161-3165.
- 7) Ono, N.; Kamimura, K. A.; Kaji, A. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2139-2141.
- 8) Ono, N.; Kamimura, K. A.; Kaji, A. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 251-258.
- 9) Ono, N.; Kamimura, K. A.; Kaji, A. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1595-1598.
- 10) Ogoshi, H.; Sugimoto, H.; Yoshida, Z.-I.; Kobayashi, H.; Sakai, H.; Maeda, Y. *Chem. Lett.* **1978**, *30*, 29-34.
- 11) Osuka, A.; Nagata, T.; Kobayashi, F.; Maruyama, K. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 1657-1659.
- 12) Vogler, A.; Kunkely, H. *Angew. Chem.* **1978**, *10*, 808; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 760.
- 13) Senge, M. O.; Kalisch, W. W.; Bischoff, I. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2721-2738.
- 14) Senge, M. O.; Bischoff, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1735-1751.