

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine experimentelle Daten

Kernmagnetische Resonanzspektren (NMR) wurden mit einem Bruker AM 250 – Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden deuteriertes Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), Dimethylsulfoxid ( $\text{DMSO} - d_6$ ), Aceton –  $d_6$  bzw. Methanol –  $d_4$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) verwendet. Die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  [ppm] beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) oder Lösungsmittelsignale als interne Standards.

Massenspektroskopische Messungen (MS) erfolgten bei der Elektronenstoß – Massenspektroskopie (electron impact, EI) mit einem Mat 711 und bei der FAB – Spektroskopie (fast atom bombardment) mit einem CH 5 DF Finnigan Mat der Firma Varian.

Elektronenspektren (UV/VIS) wurden mit einem LAMBDA 16 Spektrometer von Perkin – Elmer unter Verwendung von 10 mm Quarzküvetten der Firma Hellmann erstellt.

Fluoreszenzuntersuchungen in Lösung wurden an einem Spektrometer der Firma Perkin – Elmer unter Verwendung von quadratischen 10 mm Quarzküvetten durchgeführt.

Die Fluoreszenzmessungen an den Goldelektroden wurden mit einer gekühlten CCD – Matrix mit einem Spektrometer des Typs Oriol L. O. T. Intraspec IV aufgenommen. Die Anregung erfolgte durch einen  $\text{Ar}^+$  Laser ( 5 – 50 mW, 30  $\mu\text{m}$  Punktdurchmesser auf der Probe) bei 514,5 nm. Das gestreute Anregungslicht wurde durch einen Kantenfilter mit einer Kantenwellenlänge von 580 nm unterdrückt. Der zunächst gemessene Signaluntergrund wurde von den anschließend gemessenen Fluoreszenzkurven abgezogen. Das emittierte Licht wurde senkrecht zur Probenoberfläche gemessen. Eine fünfsichtige Positionierungsapparatur wurde zur Orientierung der Proben verwendet.

Um die Lösungsversuche durchzuführen, wurden die Goldelektroden in eine 20ml Kunststoffküvette gestellt und mit 10 ml Lösungsmittel gefüllt. Anschließend wurde der Fluoreszenzlöscher mittels einer Mikrospritze vorsichtig in die Lösung hineingespritzt.

Elementaranalysen wurden mit dem gaschromatographischen Verbrennungsanalysegerät Perkin – Elmer 240 Elementar Analyzer angefertigt.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde auf mit Kieselgel oder Aluminiumoxid beschichteten Aluminiumfolien der Firma Merck durchgeführt. Zur Detektion farbloser Substanzen wurden mit einem Fluoreszenzindikator (F<sub>254</sub>) versehene Beschichtungen benutzt und mit UV – Licht (254 nm) bestrahlt. Bei den farbigen Porphyrinen wurden die Platten mit längerwelligem UV – Licht (366 nm) bestrahlt.

Präparative Säulenchromatographie wurde an Kieselgel 60 (230 – 400 mesh) ohne Indikator durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind bei den Synthesevorschriften angegeben.

Feinwägungen wurden mit einer 2001 MP Digital – Mikrogrammwaage der Firma Sartorius durchgeführt.

Die MALDI – TOF – Spektren wurden mit einem Kratos MALDI 3 von Shimadzu aufgenommen.

## 5.2 Verwendete Abkürzungen

Ber.	berechnet
Gef.	gefunden
MS	Massenspektroskopie
EI	Elektronenstoßionisation
FAB	fast atom bombardment
Rel. Int.	relative Intensität
NMR	Kernresonanzspektroskopie
RT	Raumtemperatur
abs.	absolutiert
DBU	1,8 – Diazabicyclo[5,4,0] – undec-7-en
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	Dimethylformamid
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
MNBA	meta – Nitrobenzylalkohol

Abkürzung bei der Beschreibung von NMR – Spektren

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
dt	Dublett vom Triplett
m	Multiplett

### 5.3 Synthesen

#### 6 – (N - tert. – butoxycarbonyl) – aminohexanol 1

10 g (85 mmol) 6 – Aminohexanol wurden in 150 ml THF und 100 ml Wasser gelöst und mit 50 ml einer 1M NaOH – Lösung versetzt. Unter Eiskühlung und Rühren dann 21,8 g (100 mmol) Di – tert. – butyldicarbonat langsam zugegeben. Anschließend wurde noch 2 h bei RT gerührt. Dann wurde das THF am Rotationsverdampfer entfernt und wiederum 250 ml Essigester zugegeben. Folgend wurde der pH – Wert auf 2 –3, mit einer Lösung aus 10 g Kaliumhydrogensulfat in 100 ml Wasser, eingestellt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und als Rohprodukt ein gelbliches Öl erhalten. Dieses wurde in ca. 50 ml Essigester gelöst und mit Hexan versetzt. Nach einer Nacht bei – 18°C konnte das Produkt abgesaugt und getrocknet werden.

$C_{11}H_{23}NO_3$  (217 g / mol)

Ausbeute: 14,1 g (76,5%) weißer kristalliner Feststoff

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,23 ( m, 4 H,  $CH_2$  ); 1,36 ( s, 9 H,  $C - (CH_3)_3$  ); 1,47 ( m, 4 H,  $CH_2$  ); 3,04 ( dt, 2 H, BocNH –  $CH_2$  ); 3,55 ( t, 2 H,  $O - CH_2$  ); 4,62 ( s, 1 H, BocNH )

MS ( EI, 100 °C, m/z, Rel. Int. ):

217 (  $[M]^+$ , 0,3 % ); 202 (  $[M - CH_3]^+$ , 0,21 % ); 161 (  $[M - C(CH_3)_3] + H^+$ , 25,95 % ); 144 (  $[M - OC(CH_3)_3]^+$ , 12,16 % ); 116 (  $[M - OCOC(CH_3)_3]^+$ , 19,42 % )

Elementaranalyse:  $C_{11}H_{23}NO_3$  (217 g / mol)

Ber. C 60,83 %	H 10,60 %	N 6,45 %
Gef. C 60,29 %	H 10,46 %	N 6,28 %

**6 – (N – tert. – butoxycarbonyl) – aminohexanal 2**

8,1 g (37,5 mmol) Pyridiniumchlorochromat wurden in 50 ml abs. Methylenchlorid suspendiert. Dazu wurde eine Lösung von 5,4 g (25 mmol) 1 in 30 ml abs. Methylenchlorid in einer Portion gegeben. Die Suspension wurde 2 h gerührt. Anschließend wurden 100 ml Diethylether zugegeben, kurz gerührt und dann abdekantiert. Der Feststoffrückstand wurde noch dreimal mit Diethylether gewaschen. Die Lösung wurde durch Filtration mit Florisil gereinigt. Zum Schluß wurde das Lösungsmittel entfernt.

$C_{11}H_{21}NO_3$  (215 g / mol)

Ausbeute: 3,95g (73%) gelbes Öl

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,29 ( m, 13 H,  $CH_2 + C - (CH_3)_3$  ); 1,51 ( m, 2 H,  $CH_2$  ); 2,34 ( t, 2 H,  $CH_2 - CHO$  ); 3,01 ( dt, 2 H, BocNH –  $CH_2$  ); 4,66 ( s, 1 H, BocNH ); 9,63 ( s, 1 H, CHO )

MS ( EI, 80 °C, m/z, Rel. Int. ):

215 (  $[M]^+$ , 0,57 % ); 200 (  $[M - CH_3]^+$ , 0,17 % ); 159 (  $[M - C(CH_3)_3] + H^+$ , 10,34 % ); 142 (  $[M - OC(CH_3)_3]^+$ , 15,70 % )

IR ( KBr, ?,  $cm^{-1}$  ):

2976 (  $CH_3$  ); 1712 ( CHO ); 1392, 1367 ( C-  $CH_3$  )

Elementaranalyse:  $C_{11}H_{21}NO_3$  (215 g / mol)

Ber. C 61,40 %	H 9,77 %	N 6,51 %
Gef. C 61,32 %	H 9,89 %	N 6,39 %

**9 - (N-tert. – butoxycarbonyl) – amino – 3 - nitro – nonan – 4 – ol 3**

9,9 g (46 mmol) 2 wurden in 150 ml Toluol gelöst und mit 16,6 ml (184 mmol) Nitropropan versetzt. Zu der Lösung wurden unter Rühren 0,5 ml DBU in 10 ml Toluol langsam zugespritzt. Anschließend wurde über Nacht weitergerührt. Dann wurde die organische Phase zweimal mit 150 ml 0,1 M Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische

Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, und das dabei erhaltene Öl wurde noch einer säulenchromatischen Trennung unterzogen. Als Laufmittel diente ein Gemisch von Chloroform / Methanol 97:3.

$C_{14}H_{28}N_2O_5$  (304 g / mol)

Ausbeute: 10,85 g (77,6%) gelbes Öl

$^1H$ -NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

0,88 ( t, 3 H,  $CH_3$  ); 1,34 ( m, 17 H,  $CH_2 + C - (CH_3)_3$  ); 1,90 ( m, 2 H,  $CH_2 - CH_3$  ); 3,05 ( dt, 2 H, BocNH -  $CH_2$  ); 3,92 ( m, 1 H,  $CH - OH$  ); 4,34 ( m, 1 H,  $CH - NO_2$  ); 4,52 ( s, 1 H, BocNH )

MS ( EI, 150 °C, m/z, Rel. Int. ):

273 (  $[M - NO]^+ - H^+$ , 2,06 % ); 257 (  $[M - NO_2]^+ - H^+$ , 1,27 % ); 231 (  $[M - OC(CH_3)_3]^+$ , 4,12 % ); 203 (  $[M - OCOC(CH_3)_3]^+$ , 6,60 % )

IR ( KBr, ?,  $cm^{-1}$  ):

2984 (  $CH_3$  ); 1691 ( C=O Urethan ); 1556 (  $NO_2$  ); 1393, 1368 ( C-  $CH_3$  )

Elementaranalyse:  $C_{14}H_{28}N_2O_5$  (304 g / mol)

Ber. C 55,26 %	H 9,21 %	N 9,21 %
Gef. C 54,76 %	H 9,13 %	N 8,98 %

### **9 - (N-tert. - butoxycarbonyl) - amino - 3 - nitro - non - 3 - en 4**

Methode A:

2,8 g (9,2 mmol) 3 wurden in 30 ml Pyridin gelöst und im Eisbad auf 0°C temperiert. Dann wurde tropfenweise mit 2,2 ml (19,4 mmol) Acetanhydridversetzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt und im Anschluß für 3h auf 60°C erwärmt. Danach wurden 200 ml Essigester hinzugegeben und mit 300 ml 1M Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule mit Chloroform / Methanol 99:1 chromatographiert.

Ausbeute: 0,6 g (22,8%) gelbes Öl

Methode B:

2,4 g (7,9 mmol) 3 wurden in 25 ml Pyridin gelöst und im Eisbad gekühlt. Dann wurden 2,25 g (11,85 mmol) Tosylchlorid portionsweise dazugegeben. Erst wurde über Nacht weitergerührt und anschließend für 3h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml Essigester hinzugegeben und mit 1M Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels säulenchromatographischer Trennung gereinigt. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Chloroform / Methanol 99:1 benutzt.

$C_{14}H_{26}N_2O_4$  (286 g / mol)

Ausbeute: 0,75 g (29,5%) gelbes Öl

$^1H$ -NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,04 ( t, 3 H,  $CH_3$  ); 1,36 ( m, 15 H,  $CH_2 + C - (CH_3)_3$  ); 2,19 ( q, 2 H,  $CH_2 - CH = C$  ); 2,51 ( q, 2 H,  $CH_2 - CH_3$  ); 3,05 ( dt, 2 H, BocNH -  $CH_2$  ); 4,56 ( s, 1 H, BocNH ); 6,95 ( t, 1 H,  $CH = C$  )

MS ( pos. FAB,  $CH_2Cl_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

287 (  $[M + H]^+$ , 3,56 % ); 271 (  $[M - CH_3]^+$ , 0,85 % ); 213 (  $[M - OC(CH_3)_3]^+$ , 5,77 % )

**4 – Ethyl – 3 – (5 – (N – tert. – butoxycarbonyl) – aminopentyl) – 1H – pyrrol – 2 – carbonsäureethylester 5**

2,3 g (8mmol) 4 wurde in 100 ml abs. THF gelöst und mit 0,91 g (8mmol) Isocyanoessigester versetzt. Bei RT wurden langsam 1,23 g (8mmol) DBU in 30 ml abs. THF hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und zweimal mit verd. Salzsäure und einmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel wieder entfernt.

$C_{19}H_{32}N_2O_4$  (352 g / mol)

Ausbeute: 2,6 g (92,5%) eines orangenen Öls

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

1,14 ( t, 3 H, Ethyl -  $CH_3$  ); 1,29 ( t, 3 H, Ester -  $CH_3$  ); 1,39 ( m, 15 H,  $CH_2 + C - (CH_3)_3$  ); 2,39 ( q, 2 H, Ethyl -  $CH_2$  ); 2,65 ( t, 2 H, Pyrrol -  $CH_2 - CH_2$  ); 3,05 ( dt, 2 H, BocNH -  $CH_2$  ); 4,26 ( q, 2 H, Ester -  $CH_2$  ); 4,58 ( s, 1 H, BocNH ); 6,64 ( d, 1 H, 5 - Pyrrol -  $H$  ); 8,92 ( s, 1 H, Pyrrol -  $NH$  )

**2,7,12,17 – Tetraethyl – 3,8,13,18 – tetrakis – (5 – (N – tert. – butoxycarbonyl) – aminopentyl) – 21,23 – dihydro – porphyrin 6**

2,6 g (7,3 mmol) 5 wurden in 50 ml abs. THF gelöst und bei 0°C zu einer Suspension von 0,83 g (22 mmol) LAH in 100 ml abs. THF langsam zugetropft. Anschließend wurde noch für 90 Minuten bei RT gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Essigester wurde das Gemisch in 400 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung gegeben. Danach wurde mit 300 ml Essigester ausgeschüttelt und die organische Fraktion zuerst mit Wasser gewaschen und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein farbloses Öl erhalten. Der erhaltene Alkohol wurde dann ohne weitere Reinigung umgesetzt. Das Öl wurde in 250 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 1 g p – Toluolsulfonsäure und 2 ml (26,5 mmol) Dimethoxymethan wurde über Nacht gerührt. Danach wurde 1 g Kaliumhexacyanoferrat (III) hinzugegeben und für weitere 4 Stunden gerührt. Dann wurde das Methylenchlorid entfernt und der Rückstand wieder in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde zuerst mit Wasser, dann 2x mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und zum Schluß nochmals 2x mit Wasser gewaschen. Die Chloroformphase wurde dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein violetter Feststoff erhalten. Anschließend wurde zweimal eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel wurde in beiden Fällen ein Gemisch aus Chloroform / Methanol 95:5 verwandt. Durch Umkristallisieren mit Hexan aus Chloroform wurde ein violetter kristalliner Feststoff erhalten.

$C_{68}H_{106}N_8O_8$  (1162 g / mol)

Ausbeute: 120 mg (6%)



$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

- 3,76 ( s, 2 H, Pyrrol – NH ); 1,45 ( s, 36 H, C –  $(\text{CH}_3)_3$  ); 1,74 ( m, 16 H,  $\text{CH}_2$  );  
1,92 ( t, 12 H, Ethyl –  $\text{CH}_3$  ); 2,33 ( m, 8 H, Pyrrol –  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_2$  ); 3,19 ( m, 8 H,  
BocNH –  $\text{CH}_2$  ); 4,06 ( m, 16 H, Pyrrol –  $\text{CH}_2$  ); 4,57 ( s, 4 H, BocNH ); 10,07 ( t,  
8 H, Methin – CH )

MS ( EI, 250 °C, m/z, Rel. Int. ):

1163 (  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 0,02 % ); 1062 (  $[\text{M} - (\text{BOC}) + \text{H}]^+$ , 0,01 % ); 963 (  $[\text{M} -$   
 $(\text{BOC})_2 + \text{H}]^+$ , 0,06 % )

IR ( KBr, ?,  $\text{cm}^{-1}$  ):

3306 ( NH ); 1711 ( C=O Urethan ); 1636, 1599, 1548 ( C=C, C=N ); 1393,  
1360 ( C-  $\text{CH}_3$  )

UV / VIS (  $\text{CHCl}_3$ , e,  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ):

129600 ( 400 ); 11400 ( 499 ); 8600 ( 535 ); 5600 ( 567 ); 3800 ( 620 )

Elementaranalyse:  $\text{C}_{68}\text{H}_{106}\text{N}_8\text{O}_8$  (1162 g / mol)

Ber. C 70,22 %	H 9,12 %	N 9,64 %
Gef. C 69,13 %	H 8,37 %	N 9,05 %

**2,7,12,17 – Tetraethyl – 3,8,13,18 – tetrakis – (5 – aminopentyl) – 21,23 – dihydro –  
porphyrin 7**

100 mg (86  $\mu\text{mol}$ ) 6 wurden mit 1 ml Trifluoressigsäure versetzt. Die Lösung wurde 10 Minuten stengelassen und dann mit 50 ml Wasser verdünnt. Dann wurde Natronlauge zugesetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Danach wurde das Aminoporphyrin mit Salzsäure in das Hydrochlorid überführt und das Wasser entfernt. Es blieb ein violetter Feststoff zurück.

$\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{N}_8\text{Cl}_4$  (908 g / mol)

Ausbeute: 75 mg (96,1%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,75 ( m, 16 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,83 ( t, 12 H, Ethyl –  $\text{CH}_3$  ); 2,23 ( m, 8 H, Pyrrol -  $\text{CH}_2$  –  $\text{CH}_2$  ); 2,85 ( m, 8 H,  $\text{CH}_2$  –  $\text{NH}_2$  ); 4,34 ( m, 16 H, Pyrrol –  $\text{CH}_2$  ); 11,07 ( s, 4 H, Methin -  $\text{CH}$  )

UV / VIS ( EtOH, e,  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ):

57300 ( 397 ); 5300 ( 498 ); 4100 ( 531 ); 3100 ( 566 ); 2200 ( 620 )

(  $\text{H}_2\text{O}$  ( pH 1 ), e,  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ):

101000 ( 402 ); 3900 ( 550 ); 1300 ( 590 )

### **1 – Methoxy – 3 – (2 – nitrobut – 1 – enyl) – benzol 8**

50 g (367 mmol) 3 – Methoxybenzaldehyd wurden in 150 ml 1 – Nitropropan gelöst und mit 7 ml Ethanolamin versetzt. Nach Zugabe von 75 g Molekularsieb (4 A) wurde für 6 Tage bei RT stengelassen und regelmäßig stark umgeschüttelt. Nachdem das Molekularsieb abfiltriert wurde, entfernte man das restliche Nitropropan. Es blieb dabei ein oranges Öl übrig. Dieses wurde mit der doppelten Menge an Methanol versetzt und über Nacht bei  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Zum Schluß wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (207 g / mol)

Ausbeute: 37 g (48,7%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,24 ( t, 3 H, Ethyl –  $\text{CH}_3$  ); 2,84 ( q, 2 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,80 ( s, 3 H, O –  $\text{CH}_3$  ); 6,89 ( m, 2 H, 2, 6 – Phenyl –  $H$  ); 6,95 ( d, 1 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 7,34 ( t, 1 H, 5 – Phenyl –  $H$  ); 7,96 ( s, 1 H,  $\text{CH} = \text{C}$  )

MS ( EI,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , m/z, Rel. Int. ):

370 (  $[\text{M} (^{81}\text{Br})]^+$ , 53,85 % ); 368 (  $[\text{M} (^{79}\text{Br})]^+$ , 53,80 % )

IR ( KBr, ?,  $\text{cm}^{-1}$  ):

1657 ( Vinyl  $\text{C}=\text{C}$  ); 1606, 1577, ( arom.  $\text{C}=\text{C}$  ); 1517, 1325 (  $\text{NO}_2$  )

Elementaranalyse:  $C_{11}H_{13}NO_3$  (207 g / mol)

Ber. C 63,77 %	H 6,28 %	N 6,76 %
Gef. C 63,63 %	H 6,27 %	N 6,51 %

#### **4 – Ethyl – 3 – (3 – methoxyphenyl) – 1H – pyrrol – 2 – carbonsäureethylester 9**

15 g (72,4 mmol) 8 wurden in 150 ml abs. THF gelöst und mit 8,22 g (72,4 mmol) Isocyanoessigsäureethylester versetzt. Dann wurden bei RT 11 g (72,4 mmol) DBU in 75 ml abs. THF hinzuge tropft. Es wurde für zwei Tage weitergerührt. Anschließend wurde der Ansatz in 600 ml Wasser, versetzt mit 80 ml 1M Salzsäure, gegossen und eine Stunde gerührt. Dann wurde mit Essigester ausgeschüttelt. Die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt war, wurde ein oranges Öl gewonnen.

$C_{16}H_{19}NO_3$  (273 g / mol)

Ausbeute: 18,6 g (94,1%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

1,07 ( m, 6 H, Ethyl –  $CH_3$ , Ester –  $CH_3$  ); 2,38 ( q, 2 H, Ethyl –  $CH_2$  ); 3,78 ( s, 3 H, O –  $CH_3$  ); 4,09 ( q, 2 H, Ester –  $CH_2$  ); 6,75 ( d, 1 H, 5 – Pyrrol –  $H$  ); 6,83 ( m, 3 H, 2, 4, 6 – Phenyl –  $H$  ); 7,23 ( m, 1 H, 5 – Phenyl –  $H$  ); 9,27 ( s, 1 H, Pyrrol –  $NH$  )

Elementaranalyse:  $C_{16}H_{19}NO_3$  (273 g / mol)

Ber. C 70,33 %	H 6,96 %	N 5,13 %
Gef. C 70,12 %	H 6,78 %	N 5,03 %

#### **2, 7, 12, 17 – Tetraethyl – 3, 8, 13, 18 – tetrakis – (3 – methoxyphenyl) – 21, 23 – dihydroporphyrin 10**

18,6 g (68,1 mmol) 9 wurden in 200 ml abs. THF gelöst und bei 0 °C zu einer Suspension von 8,3 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml abs. THF langsam zugetropft. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und bei RT über Nacht gerührt. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wurde durch Zugabe von 100 ml Essigester zersetzt. Die entstandene Suspension wurde unter

starkem Rühren in 1 l ges. Ammoniumchloridlösung gegeben. Dann wurde mit genügend Essigester ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde die dunkelorangene zähe Masse in 250 ml Methylenchlorid aufgenommen. Nach dem Versetzen mit 6 ml Dimethoxymethan und 1 g p – Toluolsulfonsäure färbte sich die Lösung rasch dunkel. Nach Rühren über Nacht wurden 5 g DDQ zugegeben und weitere 5 Stunden gerührt. Danach wurde die organische Phase mit ges. Natriumcarbonatlösung auf pH 7 gebracht, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die Rohsubstanz dreimal einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel unterzogen. Als Laufmittel diente dabei ein Gemisch aus Chloroform / Methanol 99:1. Nachdem das Lösungsmittel eliminiert wurde, erhielt man einen violetten feinkristallinen Feststoff.

$C_{56}H_{54}N_4O_4$  (846 g / mol)

Ausbeute: 3,7 g (25,7%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

- 3,38 ( s, 2 H, Pyrrol – NH ); 1,83 ( m, 6 H, Ethyl –  $CH_3$  ); 2,02 ( m, 6 H, Ethyl –  $CH_3$  ); 3,98, 4,04, 4,22 ( 3x m, 20 H, Ethyl -  $CH_2$  und O –  $CH_3$  ); 7,20, 7,30 ( 2x m, 4 H, 4 – Phenyl – H ); 7,66, 7,74 ( 2x m, 12 H, 2, 5, 6 – Phenyl – H ); 10,14, 10,24, 10,41 ( 3x m, 4 H, Methin - CH )

MS ( EI, 280 °C, m/z, Rel. Int. ):

846 (  $[M]^+$ , 100 % ); 831 (  $[M - CH_3]^+$ , 7,72 % )

IR ( KBr, ?,  $cm^{-1}$  ):

3306 ( N-H ); 1608 ( C=C )

UV / VIS (  $CHCl_3$ , e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

129600 ( 400 ); 11400 ( 499 ); 8600 ( 535 ); 5600 ( 567 ); 3800 ( 620 )

Elementaranalyse:  $C_{56}H_{54}N_4O_4$  (846 g / mol)

Ber. C 79,43 %	H 6,38 %	N 6,62 %
Gef. C 79,17 %	H 6,29 %	N 6,52 %

**2, 7, 12, 17 – Tetraethyl – 3, 8, 13, 18 – tetrakis – (3 – hydroxyphenyl) – 21, 23 – dihydroporphyrin 11**

1 g (1,2 mmol) 10 wurden in 100 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Diese Lösung wurde in ausgeheizten Glasgeräten bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 11,8 ml einer 1M Bortribromidlösung in 40 ml abs. Methylenchlorid unter Feuchtigkeitsausschluß getropft. Danach wurde für eine Stunde die Lösung bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten, dann langsam auf RT erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Dann wurde auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und überschüssiges Bortribromid langsam mit Wasser gequenchet. Anschließend wurde noch mit Wasser auf das doppelte Volumen aufgefüllt. Unter starkem Rühren wurde mit verdünnter Natronlauge solange neutralisiert, bis die Farbe der Lösung nach rot umschlug. Dabei entstand ein Niederschlag, der mittels einer Glasfritte abfiltriert wurde. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Auflösen des Niederschlags in Aceton wurden die organischen Phasen vereinigt. Diese wurden dann am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Zum Schluß wurde eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Aceton / Hexan 1:1 durchgeführt. Es wurde ein violetter Feststoff erhalten.

$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4$  (790 g / mol)

Ausbeute: 400 mg (42,1%)

$^1\text{H}$  – NMR (DMSO, 250 MHz, ?, ppm):

- 3,70 (s, 2 H, Pyrrol – NH); 1,76 (m, 6 H, Ethyl –  $\text{CH}_3$ ); 1,86 (m, 6 H, Ethyl –  $\text{CH}_3$ ); 3,88, 4,16 (2x m, 8 H, Ethyl -  $\text{CH}_2$ ); 7,04, 7,14 (2x m, 4 H, 4 – Phenyl – H); 7,55 (m 12 H, 2, 5, 6 – Phenyl - H); 9,81, 9,90 (2x s, 4 H, OH); 10,07, 10,12, 10,47 (3x m, 4 H, Methin - CH)

$^1\text{H}$  – NMR ( $d_6$  - Aceton, 250 MHz, ?, ppm):

- 3,41 (s, 2 H, Pyrrol – NH); 1,80 (m, 6 H, Ethyl –  $\text{CH}_3$ ); 1,92 (m, 6 H, Ethyl –  $\text{CH}_3$ ); 3,97, 4,17 (2x m, 8 H, Ethyl -  $\text{CH}_2$ ); 7,10, 7,23 (2x m, 4 H, 4 – Phenyl – H); 7,63 (m 12 H, 2, 5, 6 – Phenyl - H); 8,75, 8,84 (2x s, 4 H, OH); 10,15, 10,23, 10,50 (d, d, s, 4 H, Methin - CH)

MS (pos. FAB,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int.):

790 ( $[\text{M}]^+$ , 100 %); 789 ( $[\text{M} - \text{H}]^+$ , 94,13 %)

IR ( KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  ):

3370 ( O-H ); 3313 ( N-H ); 1612, 1581 ( C=C, C=N )

UV / VIS (  $\text{CHCl}_3$ ,  $\epsilon$ ,  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ):

129600 ( 400 ); 11400 ( 499 ); 8600 ( 535 ); 5600 ( 567 ); 3800 ( 620 )

Elementaranalyse:  $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4$  (790 g / mol)

Ber. C 78,99 %                      H 5,82 %                      N 7,09 %

Gef. C 78,52 %                      H 5,36 %                      N 6,47 %

### **3 – (5 – Brompentoxy) – benzaldehyd 12**

Es wurden 10 g (82 mmol) 3 – Hydroxybenzaldehyd in DMF gelöst und 50 g Kaliumcarbonat hinzugegeben. Dann erfolgte sofort die Zugabe von 19 g  $\pm$  11 ml (82 mmol) Dibrompentan. Es wurde über Nacht gerührt und anschließend das DMF am Rotationsverdampfer abgezogen. Es wurde über Nacht gerührt und anschließend das DMF am Rotationsverdampfer abgezogen. Dann wurden 500 ml Wasser und 300 ml Essigester und ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Zum Schluß wurde eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Hexan und Essigester 5:1. Es wurde ein orangefarbenes Öl erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$  (271 g / mol)

Ausbeute: 10,9 g (49,1%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

1,47 ( m, 2 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,66 ( m, 2 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,78 ( m, 2 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,26 ( t, 2 H,  $\text{CH}_2$  – Br ); 3,82 ( t, 2 H,  $\text{CH}_2$  – O ); 6,98 ( m, 1 H, 4 – Phenyl – H ); 7,21 ( d, 1 H, 5 – Phenyl – H ); 7,29 ( m, 2 H, 2, 6 – Phenyl – H ); 9,82 ( d, 1 H, CHO )

MS ( EI, 60 °C, m/z, Rel. Int. ):

272 (  $[\text{M} (^{81}\text{Br})]^+$ , 25,94 % ); 270 (  $[\text{M} (^{79}\text{Br})]^+$ , 31,18 % ); 151 (  $[(\text{CH}_2)_5 - ^{81}\text{Br}]^+$ , 67,61 % ); 149 (  $[(\text{CH}_2)_5 - ^{79}\text{Br}]^+$ , 71,31 % )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – brompentoxy) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 13**

5,8 g (21,4 mmol) 12 wurden in 1 l abs. Methylenchlorid gelöst und in einen ausgeheizten 2 l Dreihalskolben gegeben. Dann wurden 1,45 ml (21,4 mmol) destilliertes Pyrrol dazugegeben. Nach 15 Minuten erfolgte die Zugabe von 1 ml einer 1 M Bortrifluoridetheratlösung in Methylenchlorid. Der Kolben wurde mit Alufolie eingewickelt. Nach einer Stunde wurde die Alufolie wieder entfernt und 4 g (16,5 mmol) p – Chloranil zu der Lösung gegeben. Anschließend wurde eine Stunde im Wasserbad bei 45 °C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde dreimal eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel wurde reines Chloroform benutzt. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{64}H_{66}N_4O_4Br_4$  (1274 g / mol)

Ausbeute: 2,3 g (33,6%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

- 2,65 ( s, 2 H, Pyrrol – NH ); 1,69 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 1,92 ( m, 16 H,  $CH_2$  ); 3,41 ( t, 8 H,  $CH_2$  – Br ); 4,12 ( t, 8 H,  $CH_2$  – O ); 7,33 ( d, 4 H, 4 – Phenyl – H ); 7,63 ( t, 4 H, 5 – Phenyl – H ); 7,89 ( m, 8 H, 2, 6 – Phenyl – H ); 9,04 ( s, 8 H, Pyrrol – H )

MS ( pos. FAB,  $CH_2Cl_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1274 (  $[M]^+$ , 20,96 % ); 1195 (  $[M - Br]^+$ , 8,40 % )

IR ( KBr,  $\delta$ ,  $cm^{-1}$  ):

3315 ( N-H ); 1595, 1574 ( C=C, C=N ); 1264 ( C-O )

Elementaranalyse:  $C_{64}H_{66}N_4O_4Br_4$  (1274 g / mol)

Ber. C 60,28 %	H 5,18 %	N 4,40 %
Gef. C 60,22 %	H 5,07 %	N 4,31 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – (N – phthalimido) – pentoxy) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 14**

400 mg (0,3 mmol) 13 wurden in 100 ml DMF gelöst und dann erfolgte die Zugabe von 0,65 g Kaliumphthalimid. Danach wurde die Lösung zwei Stunden zum Sieden erwärmt. Das DMF wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand wurde wieder in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformphase wurde zuerst mit ges. Natriumcarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erfolgte eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit Chloroform / Methanol 95:5. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{96}H_{82}N_8O_{12}$  (1538 g / mol)

Ausbeute: 400 mg (86,7%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

- 2,88 ( s, 2 H, Pyrrol – NH ); 1,55 ( m, 2 H,  $CH_2$  ); 1,71 ( m, 2 H,  $CH_2$  ); 1,89 ( m, 2 H,  $CH_2$  ); 3,69 ( t, 8 H,  $CH_2$  – N ); 4,10 ( t, 8 H,  $CH_2$  – O ); 7,33 ( d, 4 H, 4 – Phenyl – H ); 7,63 ( t, 4 H, 5 – Phenyl – H ); 7,89 ( m, 8 H, 2, 6 – Phenyl – H ); 8,88 ( s, 8 H, Pyrrol – H )

MS ( pos. FAB,  $CH_2Cl_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1540 (  $[M+H]^+$ , 100 % ); 1539 (  $[M]^+$ , 93,94 % ); 1393 (  $[M - Phtalimid]^+$ , 37,81 % ); 1323 (  $[M - (CH_2)_5 - Phtalimid]^+$ , 21,08 % ); 1091 (  $[M - ((CH_2)_5 - Phtalimid) - (O - (CH_2)_5 - Phtalimid)]^+$ , 19,57 % )

IR ( KBr, ?,  $cm^{-1}$  ):

3311 ( N-H ); 1772, 1711 ( C=O ); 1595, 1575 ( C=C, C=N ); 1262 ( C-O )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – (N – phthalimido) – pentoxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 15**

100 mg (65  $\mu$ mol) 14 wurden in 15 ml Pyridin gelöst und mit 50 mg Kupfer – (II) – acetat versetzt. Das Gemisch wurde zwei Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend über Nacht weitergerührt. Dann wurde das Pyridin abdestilliert und der Rückstand in Chloroform



aufgenommen. Die organische Phase wurde einmal mit 1M Salzsäure und einmal mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt. Zum Schluß wurde eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel mit reinem Chloroform durchgeführt. Es wurde ein violetter Feststoff erhalten.

$C_{96}H_{80}N_8O_{12}Cu$  (1599 g / mol)

Ausbeute: 90 mg (86,6%)

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – trimethylaminopentoxy) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 16**

100 mg (75µmol) 13 wurden in 100 ml DMF gelöst und in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben. In diesen Kolben wurde dann 1 Stunde lang Trimethylamingas als schwacher Strom eingeleitet. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer zuerst vorsichtig das Trimethylamingas und dann das DMF entfernt. Der Rückstand war ein violetter Feststoff.

$C_{76}H_{102}N_8O_4Br_4$  (1510 g / mol)

Ausbeute: 100 mg (88,3%)

$^1H$  – NMR ( DMSO, 250 MHz, ?, ppm ):

- 2,95 ( s, 2 H, Pyrrol – NH ); 1,49 ( m, 8 H, CH<sub>2</sub> ); 1,78 ( m, 8 H, CH<sub>2</sub> ); 1,89 ( m, 8 H, CH<sub>2</sub> ); 3,04 ( t, 44 H, CH<sub>2</sub> – N, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 4,22 ( t, 8 H, CH<sub>2</sub> – O ); 7,43 ( d, 4 H, 4 – Phenyl – H ); 7,74 ( t, 12 H, 2, 5, 6 – Phenyl – H ); 8,87 ( s, 8 H, Pyrrol – H )

IR ( KBr, ?, cm<sup>-1</sup> ):

3311 ( N-H ); 1595, 1575 ( C=C, C=N ); 1263 ( C-O )

UV / VIS ( MeOH, e, ?<sub>max</sub>, nm ):

252200 ( 414 ); 11000 ( 512 ); 5200 ( 546 ); 4200 ( 589 ); 2860 ( 643 )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – brompentoxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 17**

150 mg (0,12 mmol) 13 wurden in Chloroform gelöst und zum Sieden gebracht. Dann wurde eine Lösung aus 50 mg Kupfer – (II) – acetat in 25 ml Methanol hinzugegeben und für weitere 3 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt. Zum Rückstand wurde reines Chloroform gegeben und die Lösung auf eine Kieselgelsäule aufgezogen. Die Trennung erfolgte mittels Chloroform als Laufmittel. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{64}H_{64}N_4O_4Br_4Cu$  (1335 g / mol)

Ausbeute: 140 mg (87,4%)

MS ( pos. FAB,  $CH_2Cl_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1336 (  $[M+H]^+$ , 100 % ); 1335 (  $[M]^+$ , 73,33 % ); 1255 (  $[M - Br]^+$ , 43,52 % );  
1175 (  $[M - 2 Br]^+$ , 21,52 % )

Elementaranalyse:  $C_{64}H_{64}N_4O_4Br_4Cu$  (1335 g / mol)

Ber. C 57,53 %	H 4,79 %	N 4,19 %
Gef. C 57,20 %	H 4,67 %	N 4,01 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – brompentoxy) – phenyl – zink – (II) – porphyrin 18**

80 mg (63  $\mu$ mol) 13 wurden in 50 ml Chloroform gelöst und zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 20 ml einer ges. methanolischen Zinkacetatlösung dazugegeben und für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und über Kieselgel filtriert.

$C_{64}H_{64}N_4O_4Br_4Zn$  (1337 g / mol)

Ausbeute: 70 mg (83,2%)

$^1\text{H}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,63 ( m, 8 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,81 ( m, 8 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,87 ( m, 8 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,39 ( t, 8 H,  $\text{CH}_2 - \text{Br}$  ); 4,05 ( s(br), 8 H,  $\text{CH}_2 - \text{O}$  ); 7,23 ( t, 4 H, 4-Phenyl- $H$  ); 7,60 ( t, 4 H, 5-Phenyl- $H$  ); 7,71 ( s, 4 H, 6-Phenyl- $H$  ); 7,82 ( d, 4 H, 2-Phenyl- $H$  ); 9,00 ( s, 8 H, Pyrrol- $H$  )

MS ( pos. FAB,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1339 (  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 6,42 % ); 1338 (  $[\text{M}]^+$ , 5,75 % ); 1259 (  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ , 2,71 % )

Elementaranalyse:  $\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_4\text{Zn}$  (1337 g / mol)

Ber. C 57,44 %                      H 4,79 %                      N 4,19 %

Gef. C 56,83 %                      H 4,44 %                      N 3,93 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – brompentoxy) – phenyl – bischloro – zinn – (IV) – porphyrin 19**

250 mg (0,2 mmol) 13 wurden in 30 ml Eisessig und 10 ml Chloroform gelöst. Danach erfolgte die Zugabe von 100 mg Zinnchlorid in 5 ml Methanol und von 0,5 g Kaliumacetat. Es wurde über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung in Chloroform gegeben und mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurde komplett das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in reinem Chloroform aufgenommen. Diese Lösung wurde auf eine kurze Kieselgelsäule gegeben und mit reinem Chloroform eluiert. Dabei wurde nur das Edukt aufgefangen. Anschließend wurde das Produkt mit einem Gemisch aus Chloroform / Methanol 9:1 heruntergewaschen. Das Lösungsmittelgemisch wurde entfernt und man erhielt einen violetten Feststoff.

$\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_4\text{SnCl}_2$  (1462 g / mol)

Ausbeute: 140 mg (47,9 %)

$^1\text{H}$ -NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,61 ( m, 8 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,86 ( m, 16 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,44 ( t, 8 H,  $\text{CH}_2 - \text{Br}$  ); 4,13 ( t, 8 H,  $\text{CH}_2 - \text{O}$  ); 7,38 ( d, 4 H, 4-Phenyl- $H$  ); 7,71 ( t, 4 H, 5-Phenyl- $H$  ); 7,87 ( m, 8 H, 2, 6-Phenyl- $H$  ); 9,16 ( m, 8 H, Pyrrol- $H$  )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – trimethylaminopentoxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 20**

100 mg (75  $\mu$ mol) 17 wurden in 100 ml DMF gelöst und in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben. In diesen Kolben wurde dann 1 Stunde lang Trimethylamingas als schwacher Strom eingeleitet. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer zuerst vorsichtig das Trimethylamingas und dann das DMF entfernt. Der Rückstand war ein violetter Feststoff.

$C_{76}H_{100}N_8O_4Br_4Cu$  (1571 g / mol)

Ausbeute: 100 mg (84,9%)

MS ( pos. FAB,  $CH_3OH$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1492 (  $[M - Br]^+$ , 14,25 % ); 1412 (  $[M - HBr - Br]^+$ , 14,30 % ); 1353 (  $[M - HBr - Br - NEt_3]^+$ , 18,43 %

IR ( KBr, ?,  $cm^{-1}$  ):

1595, 1574 ( C=C, C=N ); 1260 ( C-O )

Elementaranalyse:  $C_{76}H_{100}N_8O_4Br_4Cu$  (1571 g / mol)

Ber. C 58,05 %	H 6,37 %	N 7,13 %
Gef. C 56,88 %	H 6,38 %	N 6,45 %

UV / VIS (  $MeOH$ , e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

445500 ( 412 ); 23000 ( 536 )

UV / VIS (  $H_2O$ , e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

240200 ( 412 ); 16400 ( 540 )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – trimethylaminopentoxy) – phenyl – zink – (II) – porphyrin 21**

70 mg (52  $\mu$ mol) 18 wurden in 100 ml DMF gelöst. Dann wurde für eine Stunde ein schwacher Strom Trimethylamingas eingeleitet. Der vollständige Umsatz wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Danach wurde am Rotationsverdampfer zuerst

vorsichtig das überschüssige Trimethylamingas entfernt und dann das DMF im starken Vakuum bei 70 °C abgezogen. Der Rückstand war ein violetter Feststoff.

$C_{76}H_{100}N_8O_4Br_4Zn$  (1574 g / mol)

Ausbeute: 70 mg (84,9%)

$^1H$  – NMR (  $CD_3OD$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,27 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 1,51 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 1,69 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 2,85 ( s, 36 H,  $N(CH_3)_3$  ); 3,01 ( m, 8 H,  $CH_2 - N$  ); 3,97 ( m, 8 H,  $CH_2 - O$  ); 7,17 ( d, 4 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 7,51 ( t, 4 H, 5 – Phenyl –  $H$  ); 7,70 ( s(br), 8 H, 2, 6 – Phenyl –  $H$  ); 8,86 ( s, 8 H, Pyrrol –  $H$  )

IR ( KBr, ?,  $cm^{-1}$  ):

1595, 1574 ( C=C, C=N ); 1259 ( C-O )

Elementaranalyse:  $C_{76}H_{100}N_8O_4Br_4Zn$  (1574 g / mol)

Ber. C 57,94 %	H 6,35 %	N 7,12 %
Gef. C 56,53 %	H 6,22 %	N 6,70 %

UV / VIS ( MeOH, e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

515000 ( 422 ); 21500 ( 556 ); 10000 ( 594 )

UV / VIS (  $H_2O$ , e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

414000 ( 422 ); 18500 ( 556 ); 10500 ( 597 )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – trimethylaminopentoxy) – phenyl – bischloro – zinn – (IV) – porphyrin 22**

140 mg (96  $\mu$ mol) 19 wurden in 100 ml DMF gelöst. Dann wurde für eine Stunde ein schwacher Strom Trimethylamingas eingeleitet. Danach wurde am Rotationsverdampfer zuerst vorsichtig das überschüssige Trimethylamingas entfernt und dann das DMF im starken Vakuum bei 70 °C abgezogen. Der Rückstand war ein violetter Feststoff.

$C_{76}H_{100}N_8O_4Br_4SnCl_2$  (1698 g / mol)

Ausbeute: 130 mg (79,8%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,61 ( m, 8 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,92 ( m, 16 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,07 ( s, 36 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  ); 3,38 ( m, 8 H,  $\text{CH}_2 - \text{N}$  ); 4,21 ( m, 8 H,  $\text{CH}_2 - \text{O}$  ); 7,47 ( d, 4 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 7,75 ( t, 4 H, 5 – Phenyl –  $H$  ); 7,85 ( s(br), 8 H, 2, 6 – Phenyl –  $H$  ); 9,30 ( s, 8 H, Pyrrol –  $H$  )

UV / VIS (  $\text{H}_2\text{O}$ , e,  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ):

183000 ( 422 ); 15200 ( 558 ); 8400 ( 598 )

### **3 – (8 – Bromoethoxy) – benzaldehyd 23**

Es wurden 5 g (41 mmol) 3 – Hydroxybenzaldehyd in DMF gelöst und 25 g Kaliumcarbonat hinzugegeben. Dann erfolgte sofort die Zugabe von 11,15 g ? 7,6 ml (41 mmol) Dibromoctan. Es wurde über Nacht gerührt und anschließend das DMF am Rotationsverdampfer abgezogen. Dann wurden 300 ml Wasser und 200 ml Essigester und ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Zum Schluß wurde eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Hexan und Essigester 5:1. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}$  (313 g / mol)

Ausbeute: 5,7 g (44,4%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,24, 1,31 ( s, m, 8 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,70 ( m, 4 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,29 ( t, 2 H,  $\text{CH}_2 - \text{Br}$  ); 3,84 ( t, 2 H,  $\text{CH}_2 - \text{O}$  ); 7,02 ( m, 1 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 7,25 ( d, 1 H, 5 – Phenyl –  $H$  ); 7,30 ( m, 2 H, 2, 6 – Phenyl –  $H$  ); 9,85 ( s, 1 H,  $\text{CHO}$  )

MS ( EI, 80 °C, m/z, Rel. Int. ):

314 (  $[\text{M} (^{81}\text{Br})]^+$ , 31,17 % ); 312 (  $[\text{M} (^{79}\text{Br})]^+$ , 31,70 % )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (8 – bromoctoxy) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 24**

5,7 g (18,2 mmol) 23 wurden 800 ml abs. Methylenchlorid gelöst und in einen ausgeheizten 2 l Dreihalskolben gegeben. Dann wurden 1,24 ml (18,2 mmol) destilliertes Pyrrol dazugegeben. Nach 5 Minuten erfolgte die Zugabe von 1 ml einer 1 M Bortrifluoridetheratlösung in Methylenchlorid. Der Kolben wurde mit Alufolie eingewickelt. Nach einer Stunde wurde die Alufolie wieder entfernt und 3,3 g (13,6 mmol) p – Chloranil zu der Lösung gegeben. Anschließend wurde eine Stunde im Wasserbad bei 45 °C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde zweimal eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel wurde reines Chloroform benutzt. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{76}H_{90}N_4O_4Br_4$  (1442 g / mol)

Ausbeute: 2,5 g (38,1%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,30 ( m, 32 H,  $CH_2$  ); 1,82 ( m, 16 H,  $CH_2$  ); 3,36 ( t, 8 H,  $CH_2 - Br$  ); 4,04 ( t, 8 H,  $CH_2 - O$  ); 7,25 ( d, 4 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 7,61 ( t, 4 H, 5 – Phenyl –  $H$  ); 7,74 ( s, 4 H, 2 – Phenyl –  $H$  ); 7,82 ( d, 4 H, 6 – Phenyl –  $H$  ); 9,02 ( s, 8 H, Pyrrol –  $H$  )

MS ( pos. FAB,  $CH_2Cl_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1443 (  $[M + H]^+$ , 100 % ); 1442 (  $[M]^+$ , 83,67 % ); 1363 (  $[M - Br]^+$ , 36,17 % )

IR ( KBr, ?,  $cm^{-1}$  ):

3318 ( N-H ); 1595, 1575 ( C=C, C=N ); 1263 ( C-O )

Elementaranalyse:  $C_{76}H_{90}N_4O_4Br_4$  (1442 g / mol)

Ber. C 63,25 %	H 6,24 %	N 3,88 %
Gef. C 63,06 %	H 6,11 %	N 3,64 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (8 – bromooctoxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 25**

400 mg (0,28 mmol) 24 wurden in 100 ml Chloroform gelöst und zum Sieden gebracht. Dann wurde eine Lösung aus 50 mg Kupfer – (II) – acetat in 25 ml Methanol hinzugegeben und für weitere 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt. Zum Rückstand wurde reines Chloroform gegeben und die Lösung auf eine Kieselgelsäule aufgezogen. Die Trennung erfolgte mittels Chloroform als Laufmittel. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{76}H_{88}N_4O_4Br_4Cu$  (1505 g / mol)

Ausbeute: 350 mg (84,1%)

MS ( pos. FAB,  $CH_2Cl_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1506 (  $[M + H]^+$ , 100 % ); 1505 (  $[M]^+$ , 85,85 % ); 1423 (  $[M - HBr]^+$ , 33,68 % )

IR ( KBr, ?,  $cm^{-1}$  ):

1596, 1576 ( C=C, C=N ); 1262 ( C-O )

Elementaranalyse:  $C_{76}H_{88}N_4O_4Br_4Cu$  (1505 g / mol)

Ber. C 60,60 %	H 5,85 %	N 3,72 %
----------------	----------	----------

Gef. C 60,27 %	H 5,71 %	N 3,57 %
----------------	----------	----------

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (8 – trimethylaminooctoxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 26**

150 mg (100  $\mu$ mol) 25 wurden in 100 ml DMF gelöst und in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben. In diesen Kolben wurde dann 1 Stunde lang Trimethylamingas als schwacher Strom eingeleitet. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer zuerst vorsichtig das Trimethylamingas und dann das DMF entfernt. Der Rückstand war ein violetter Feststoff.

$C_{88}H_{124}N_8O_4Br_4Cu$  (1742 g / mol)

Ausbeute: 160 mg (91,9%)



MS ( pos. FAB, CH<sub>3</sub>OH, MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1661 ( [M – Br]<sup>+</sup>, 26,69 % ); 1581 ( [M – HBr – Br]<sup>+</sup>, 33,67 % ); 1521 ( [M – (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> – Br – HBr]<sup>+</sup>, 33,28 % ); 1485 ( [M – (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> – Br – HBr]<sup>+</sup>, 35,55 % )

IR ( KBr, ?, cm<sup>-1</sup> ):

1596, 1574 ( C=C, C=N ); 1259 ( C-O )

Elementaranalyse: C<sub>88</sub>H<sub>124</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>Cu (1742 g / mol)

Ber. C 60,62 %	H 7,12 %	N 6,43 %
Gef. C 59,24 %	H 6,90 %	N 5,67 %

UV / VIS ( MeOH, e, ?<sub>max</sub>, nm ):

478500 ( 412 ); 23500 ( 536 )

UV / VIS ( H<sub>2</sub>O, e, ?<sub>max</sub>, nm ):

149200 ( 413 ); 15000 ( 541 )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – ( 8 – trimethylaminooctoxy ) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 27**

150 mg (105 μmol) 24 wurden in 100 ml DMF gelöst und in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben. In diesen Kolben wurde dann 1 Stunde lang Trimethylamingas als schwacher Strom eingeleitet. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer zuerst vorsichtig das Trimethylamingas und dann das DMF entfernt. Der Rückstand war ein violetter Feststoff.

C<sub>88</sub>H<sub>126</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (1679 g / mol)

Ausbeute: 150 mg (85,2%)

<sup>1</sup>H – NMR ( CD<sub>3</sub>OD, 250 MHz, ?, ppm ):

0,98 ( m, 32 H, CH<sub>2</sub> ); 1,35 ( m, 16 H, CH<sub>2</sub> ); 2,83 ( s, 36 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ); 2,99 ( m, 8 H, CH<sub>2</sub> – N ); 3,67 ( m, 8 H, CH<sub>2</sub> – O ); 6,92 ( m, 4 H, 4 – Phenyl – H ); 7,22 ( m, 4 H, 5 – Phenyl – H ); 7,54 ( m, 8 H, 2, 6 – Phenyl – H ); 8,73 ( s(br), 8 H, Pyrrol – H )

MS ( pos. FAB, CH<sub>3</sub>OH, MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1600 ( [M – Br]<sup>+</sup>, 17,86 % ); 1518 ( [M – HBr – Br]<sup>+</sup>, 35,88 % ); 1461 ( [M – (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> – Br – Br]<sup>+</sup>, 21,43 % ); 1425 ( [M – (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> – Br – Br]<sup>+</sup>, 35,55 % )

IR ( KBr, ?, cm<sup>-1</sup> ):

3317 ( N-H ); 1594, 1574 ( C=C, C=N ); 1262 ( C-O )

Elementaranalyse: C<sub>88</sub>H<sub>126</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (1679 g / mol)

Ber. C 62,89 %	H 7,50 %	N 6,67 %
Gef. C 61,13 %	H 6,99 %	N 5,83 %

UV / VIS ( MeOH, e, ?<sub>max</sub>, nm ):

446200 ( 414 ); 21800 ( 512 ); 8800 ( 546 ); 7600 ( 589 ); 4800 ( 642 )

UV / VIS ( H<sub>2</sub>O, e, ?<sub>max</sub>, nm ):

324000 ( 415 ); 25000 ( 516 ); 18000 ( 550 ); 12000 ( 594 ); 9000 ( 647 )

### **3 – (8 – Bromdodecyloxy) – benzaldehyd 28**

Es wurden 5 g (41 mmol) 3 – Hydroxybenzaldehyd in DMF gelöst und 25 g Kaliumcarbonat hinzugegeben. Dann erfolgte sofort die Zugabe von 13,5 g (41 mmol) Dibromdodecan. Es wurde über Nacht gerührt. Danach wurde überschüssiges Kaliumcarbonat abfiltriert und anschließend das DMF am Rotationsverdampfer abgezogen. Dann wurden 300 ml Wasser und 200 ml Essigester und ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Zum Schluß wurde eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Hexan und Essigester 7:1. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Br (369 g / mol)

Ausbeute: 9,6 g (63,5%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,22, 1,38 ( s, m, 16 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,80 ( m, 4 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,35 ( t, 2 H,  $\text{CH}_2 - \text{Br}$  );  
3,99 ( t, 2 H,  $\text{CH}_2 - \text{O}$  ); 7,14 ( m, 1 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 7,34 ( d, 1 H, 5 –  
Phenyl –  $H$  ); 7,38 ( d, 2 H, 2, 6 – Phenyl –  $H$  ); 9,94 ( s, 1 H,  $\text{CHO}$  )

MS ( EI, 80 °C, m/z, Rel. Int. ):

370 (  $[\text{M} (^{81}\text{Br})]^+$ , 53,85 % ); 368 (  $[\text{M} (^{79}\text{Br})]^+$ , 53,80 % )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (12 – bromdodecyloxy) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 29**

5,54 g (15 mmol) 28 wurden 800 ml abs. Methylenchlorid gelöst und in einen ausgeheizten 2 l Dreihalskolben gegeben. Dann wurden 1,1 ml (15 mmol) destilliertes Pyrrol dazugegeben. Nach 5 Minuten erfolgte die Zugabe von 1 ml einer 1 M Bortrifluoridetheratlösung in Methylenchlorid. Der Kolben wurde mit Alufolie eingewickelt. Nach einer Stunde wurde die Alufolie wieder entfernt und 3 g (11,25 mmol) p – Chloranil zu der Lösung gegeben. Anschließend wurde eine Stunde im Wasserbad bei 45 °C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde zweimal eine säulenchromatographische Trennung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel wurde reines Chloroform benutzt. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$\text{C}_{92}\text{H}_{122}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_4$  (1666 g / mol)

Ausbeute: 1,8 g (28,8%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

- 2,77 ( s, 2 H, Pyrrol –  $\text{NH}$  ); 1,29, 1,38 ( s, m, 64 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,82 ( m, 16 H,  $\text{CH}_2$  );  
3,37 ( t, 8 H,  $\text{CH}_2 - \text{Br}$  ); 4,15 ( t, 8 H,  $\text{CH}_2 - \text{O}$  ); 7,32 ( d, 4 H, 4 – Phenyl –  $H$  );  
7,64 ( t, 4 H, 5 – Phenyl –  $H$  ); 7,81 ( d, 8 H, 2, 6 – Phenyl –  $H$  ); 8,94 ( s, 8 H,  
Pyrrol –  $H$  )

MS ( pos. FAB,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1667 (  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 4,99 % ); 1586 (  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ , 1,33 % ); 1420 (  $[\text{M} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{Br}]^+$ , 1,11 % )

Elementaranalyse:  $C_{92}H_{122}N_4O_4Br_4$  (1666 g / mol)

Ber. C 66,27 %	H 7,32 %	N 3,36 %
Gef. C 65,88 %	H 7,22 %	N 3,17 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (12 – bromdodecyloxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 30**

600 mg (144  $\mu$ mol) 29 wurden in 200 ml Chloroform gelöst und zum Sieden gebracht. Dann wurde eine Lösung aus 100 mg Kupfer – (II) – acetat in 50 ml Methanol hinzugegeben und für weitere 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel entfernt. Zum Rückstand wurde reines Chloroform gegeben und die Lösung auf eine Kieselgelsäule aufgezogen. Die Trennung erfolgte mittels Chloroform als Laufmittel. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{92}H_{120}N_4O_4Br_4Cu$  (1729 g / mol)

Ausbeute: 550 mg (88,3%)

MS ( pos. FAB,  $CH_2Cl_2$ , MNBA, m/z, Rel. Int. ):

1730 (  $[M + H]^+$ , 96,61 % ); 1649 (  $[M - HBr]^+$ , 24,43 % ); 1480 (  $[M - (CH_2)_{12} - Br]^+$ , 20,99 % )

Elementaranalyse:  $C_{92}H_{120}N_4O_4Br_4Cu$  (1729 g / mol)

Ber. C 63,85 %	H 6,94 %	N 3,24 %
Gef. C 63,26 %	H 6,78 %	N 3,05 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (12 – trimethylaminododecyloxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 31**

150 mg (87  $\mu$ mol) 30 wurden in 100 ml DMF gelöst und in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben. In diesen Kolben wurde dann 1 Stunde lang Trimethylamingas als schwacher Strom eingeleitet. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer zuerst vorsichtig das Trimethylamingas und dann das DMF entfernt. Der Rückstand war ein violetter Feststoff.

$C_{104}H_{156}N_8O_4Br_4Cu$  (1963 g / mol)

Ausbeute: 150 mg (87,8%)

Elementaranalyse:  $C_{104}H_{156}N_8O_4Br_4Cu$  (1963 g / mol)

Ber. C 63,58 %	H 7,95 %	N 5,71 %
Gef. C 62,07 %	H 7,45 %	N 5,11 %

UV / VIS ( MeOH, e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

432000 ( 412 ); 22000 ( 537 )

UV / VIS (  $H_2O$ , e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

179200 ( 416 ); 17400 ( 540 )

### **3, 5 – Di - (5 – iodpentoxy) – benzaldehyd 32**

2 g (14,5 mmol) 3, 5 – Dihydroxybenzaldehyd wurden in 100 ml DMF gelöst und dann 10 g Kaliumcarbonat hinzugegeben. Anschließend erfolgte sofort die Zugabe von 9,4 g (29 mmol) Diiodpentan. Es wurde noch über Nacht weitergerührt, dann das Kaliumcarbonat abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Essigester gewaschen. Die organischen Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand dann in Essigester gelöst und mit Wasser gewaschen. Die Essigesterphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann einer säulenchromatographischen Trennung über Kieselgel unterzogen. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Hexan / Essigester 7:1 und man erhielt ein gelbes Öl als Produkt.

$C_{17}H_{24}O_3I_2$  (530 g / mol)

Ausbeute: 1,9 g (24,7%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

1,57 ( m, 4 H,  $CH_2$  ); 1,84 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 3,22 ( t, 4 H,  $CH_2 - I$  ); 3,99 ( t, 4 H,  $CH_2 - O$  ); 6,68 ( d, 1 H, 4 – Phenyl – H ); 6,97 ( d, 2 H, 2, 6 – Phenyl – H ); 9,87 ( s, 1 H, CHO )

MS ( EI, 130 °C, m/z, Rel. Int. ):

530 (  $[M]^+$ , 46,66 % ); 403 (  $[M - I]^+$ , 21,24 % )

IR ( KBr,  $\text{cm}^{-1}$  ):

1699 ( C=O ); 1604, 1592 ( C=C ); 1247 ( C-O ); 504 ( C-I )

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (5 – iodpentoxy) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 33**

1,9 g (3,6 mmol) 32 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 300 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Dann wurden 0,3 ml (4 mmol) Pyrrol zugegeben. Nach 5 Minuten wurden 1 ml einer 1M Bortrifluoridetheratlösung zugespritzt und der Kolben mit Aluminiumfolie eingewickelt. Die Lösung wurde eine Stunde gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 1 gp – Chloranil und es wurde für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten auf RT wurde über Nacht weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde zweimal eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel diente reines Chloroform. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$\text{C}_{84}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_8\text{I}_8$  (2310 g / mol)

Ausbeute: 150 mg (7,2%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

- 2,78 ( s, 2 H, Pyrrol – NH ); 1,61 ( m, 16 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,85 ( m, 32 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,24 ( t, 16 H,  $\text{CH}_2$  – I ); 4,17 ( t, 16 H,  $\text{CH}_2$  – O ); 6,90 ( d, 4 H, 4 – Phenyl – H ); 7,41 ( d, 8 H, 2, 6 – Phenyl – H ); 9,00 ( s, 8 H, Pyrrol – H )

MS ( MALDI – TOF ):

2311 (  $[\text{M}+\text{H}]^+$  ); 2183 (  $[\text{M} - \text{I}]^+$  ); 2054 (  $[\text{M} - \text{I}_2]^+$  ); 1926 (  $[\text{M} - \text{I}_3]^+$  ); 1799 (  $[\text{M} - \text{I}_4]^+$  )

IR ( KBr,  $\text{cm}^{-1}$  ):

3317 ( N-H ); 1599, 1588 ( C=C, C=N ); 1245 ( C-O ); 504 ( C-I )

Elementaranalyse:  $\text{C}_{84}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_8\text{I}_8$  (2310 g / mol)

Ber. C 43,67 %	H 4,42 %	N 2,42 %
Gef. C 43,21 %	H 4,28 %	N 2,30 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (5 – iodpentoxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 34**

60 mg (26  $\mu\text{mol}$ ) 33 wurden in 50 ml Chloroform gelöst und zum Sieden erwärmt. Dann wurde eine Lösung aus 50 mg Kupfer – (II) – acetat in 20 ml Methanol dazugegeben und für weitere 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit reinem Chloroform unterzogen. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_8\text{I}_8\text{Cu}$  (2371 g / mol)

Ausbeute: 60 mg (97,3%)

MS (MALDI – TOF):

2372 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ); 2243 ( $[\text{M} - \text{I}]^+$ ); 2115 ( $[\text{M} - \text{I}_2]^+$ ); 1987 ( $[\text{M} - \text{I}_3]^+$ ); 1859 ( $[\text{M} - \text{I}_4]^+$ ); 1731 ( $[\text{M} - \text{I}_5]^+$ )

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

1599, 1587 (C=C, C=N); 1245 (C-O); 503 (C-I)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{N}_4\text{O}_8\text{I}_8\text{Cu}$  (2371 g / mol)

Ber. C 42,51 %	H 4,22 %	N 2,36 %
Gef. C 42,05 %	H 4,10 %	N 2,22 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (5 – trimethylaminopentoxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 35**

50 mg (21  $\mu\text{mol}$ ) 34 wurden in 50 ml DMF gelöst. Es wurde etwa eine Stunde ein schwacher Strom Trimethylamingas hindurchgeleitet. Nach erfolgter Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde zuerst vorsichtig das überschüssige Trimethylamin und dann das DMF am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt blieb ein violetter Feststoff zurück.

$\text{C}_{108}\text{H}_{172}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{I}_8\text{Cu}$  (2845 g / mol)

Ausbeute: 50 mg (83,8%)

Elementaranalyse:  $C_{108}H_{172}N_{12}O_8I_8Cu$  (2845 g / mol)

Ber. C 45,59 %	H 6,05 %	N 5,91 %
Gef. C 44,07 %	H 5,70 %	N 5,18 %

### **3, 5 – Di - (8 – bromoctyloxy) – benzaldehyd 36**

2 g (14,5 mmol) 3, 5 – Dihydroxybenzaldehyd wurden in 50 ml DMF gelöst und dann 10 g Kaliumcarbonat hinzugegeben. Anschließend erfolgte sofort die Zugabe von 7,9 g (29 mmol) Dibromoctan. Es wurde noch über Nacht weitergerührt, dann das Kaliumcarbonat abfiltriert und der Filtrerrückstand mit Essigester gewaschen. Die organischen Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand dann in Essigester gelöst und mit Wasser gewaschen. Die Essigesterphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann einer säulenchromatographischen Trennung über Kieselgel unterzogen. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Hexan / Essigester 5:1 und man erhielt ein blaßgelbes Öl als Produkt.

$C_{23}H_{36}O_3Br_2$  (520 g / mol)

Ausbeute: 1,6 g (21,4%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,41 ( m, 16 H,  $CH_2$  ); 1,75 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 3,37 ( t, 4 H,  $CH_2 - Br$  ); 3,93 ( t, 4 H,  $CH_2 - O$  ); 6,63 ( s, 1 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 6,92 ( s, 2 H, 2, 6 – Phenyl –  $H$  ); 9,83 ( s, 1 H,  $CHO$  )

MS ( EI, 70 °C, m/z, Rel. Int. ):

520 (  $[M]^+$ , 14,56 % )

### **5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (8 – bromoctyloxy) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 37**

1,6 g (3,1 mmol) 36 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 300 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Dann wurden 0,3 ml (4 mmol) Pyrrol zugegeben. Nach 5 Minuten wurden 1 ml einer 1M Bortrifluoridetheratlösung zugespritzt und der Kolben mit Aluminiumfolie eingewickelt. Die Lösung wurde eine Stunde gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 1 g p – Chloranil und es wurde für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten auf RT wurde über Nacht



weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde dreimal eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel diente reines Chloroform. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{108}H_{150}N_4O_8Br_8$  (2271 g / mol)

Ausbeute: 130 mg (7,4%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

- 2,83 ( s, 2 H, Pyrrol – *NH* ); 1,38 ( m, 64 H,  $CH_2$  ); 1,82 ( m, 32 H,  $CH_2$  ); 3,36 ( t, 16 H,  $CH_2$  – Br ); 4,11 ( t, 16 H,  $CH_2$  – O ); 6,88 ( s, 4 H, 4 – Phenyl – *H* ); 7,34 ( d, 8 H, 2, 6 – Phenyl – *H* ); 8,96 ( s, 8 H, Pyrrol – *H* )

MS ( MALDI – TOF ):

2272 (  $[M+H]^+$  ); 2191 (  $[M - Br]^+$  ); 2111 (  $[M - Br_2]^+$  )

Elementaranalyse:  $C_{108}H_{150}N_4O_8Br_8$  (2271 g / mol)

Ber. C 57,07 %	H 6,60 %	N 2,47 %
Gef. C 56,88 %	H 6,48 %	N 2,30 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (8 – bromoethoxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 38**

80 mg (35  $\mu$ mol) 37 wurden in 50 ml Chloroform gelöst und zum Sieden erwärmt. Dann wurde eine Lösung aus 50 mg Kupfer – (II) – acetat in 20 ml Methanol dazugegeben und für weitere 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit reinem Chloroform unterzogen. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{108}H_{148}N_4O_8Br_8Cu$  (2332 g / mol)

Ausbeute: 70 mg (85,7%)

MS ( MALDI – TOF ):

2333 (  $[M+H]^+$  ); 2253 (  $[M - Br]^+$  ); 2172 (  $[M - Br_2]^+$  ); 2090 (  $[M - Br_3]^+$  )

Elementaranalyse:  $C_{108}H_{148}N_4O_8Br_8Cu$  (2332 g / mol)

Ber. C 55,57 %	H 6,35 %	N 2,40 %
Gef. C 55,42 %	H 6,32 %	N 2,31 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (8 – trimethylaminoxyloxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 39**

100 mg (43  $\mu$ mol) 38 wurden in 50 ml DMF gelöst. Es wurde etwa eine Stunde ein schwacher Strom Trimethylamingas hindurchgeleitet. Nach erfolgter Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde zuerst vorsichtig das überschüssige Trimethylamin und dann das DMF am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt blieb ein violetter Feststoff zurück.

$C_{132}H_{220}N_{12}O_8Br_8Cu$  (2803 g / mol)

Ausbeute: 90 mg (74,4%)

Elementaranalyse:  $C_{132}H_{220}N_{12}O_8Br_8Cu$  (2803 g / mol)

Ber. C 56,51 %	H 7,85 %	N 5,99 %
Gef. C 55,32 %	H 7,67 %	N 5,71 %

UV / VIS (  $H_2O$ , e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

225800 ( 396 ); 84000 ( 413 sh ); 12200 ( 539 )

UV / VIS ( MeOH, e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

452000 ( 414 ); 24500 ( 538 )

**3, 5 – Di - (12 – bromdodecyloxy) – benzaldehyd 40**

3 g (21,5 mmol) 3, 5 – Dihydroxybenzaldehyd wurden in 50 ml DMF gelöst und dann 10 g Kaliumcarbonat hinzugegeben. Anschließend erfolgte sofort die Zugabe von 15 g (45 mmol) Dibromdodecan. Es wurde noch über Nacht weitergerührt, dann das Kaliumcarbonat abfiltriert und der Filtrückstand mit Essigester gewaschen. Die organischen Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand dann in Essigester gelöst und mit Wasser gewaschen. Die Essigesterphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann

zweimal einer säulenchromatographischen Trennung über Kieselgel unterzogen. Als Laufmittel diente zuerst reines Hexan und dann ein Gemisch aus Hexan / Essigester 7:1 und man erhielt ein blaßgelbes Öl als Produkt.

$C_{31}H_{52}O_3Br_2$  (632 g / mol)

Ausbeute: 2,4 g (17,7%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

1,27 ( s, 24 H,  $CH_2$  ); 1,40 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 1,82 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 3,39 ( t, 4 H,  $CH_2 - Br$  ); 3,96 ( t, 4 H,  $CH_2 - O$  ); 6,67 ( t, 1 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 6,95 ( d, 2 H, 2, 6 – Phenyl –  $H$  ); 9,89 ( s, 1 H,  $CHO$  )

MS ( EI, 180 °C, m/z, Rel. Int. ):

632 (  $[M]^+$ , 9,37 % ); 552 (  $[M - HBr]^+$ , 1,46 % ); 384 (  $[M - (CH_2)_{12} - Br]^+$ , 1,49 % );

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (12 – bromdodecyloxy) – phenyl – 21,23 – dihydro – porphyrin 41**

2,4 g (3,8 mmol) 40 wurden unter Stickstoffatmosphäre in 250 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Dann wurden 0,3 ml (4 mmol) Pyrrol zugegeben. Nach 5 Minuten wurden 1 ml einer 1M Bortrifluoridetheratlösung zugespritzt und der Kolben mit Aluminiumfolie eingewickelt. Die Lösung wurde eine Stunde gerührt. Dann erfolgte die Zugabe von 1 g p – Chloranil und es wurde für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten auf RT wurde über Nacht weitergerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde dreimal eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel diente reines Chloroform. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$C_{124}H_{182}N_4O_8Br_8$  (2494 g / mol)

Ausbeute: 200 mg (8,4%)

$^1\text{H}$  – NMR (  $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz,  $\delta$ , ppm ):

- 2,83 ( s, 2 H, Pyrrol – NH ); 1,23 ( s, 96 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,48 ( m, 32 H,  $\text{CH}_2$  ); 1,80 ( m, 32 H,  $\text{CH}_2$  ); 3,34 ( t, 16 H,  $\text{CH}_2$  – Br ); 4,11 ( t, 16 H,  $\text{CH}_2$  – O ); 6,88 ( t, 4 H, 4 – Phenyl – H ); 7,35 ( d, 8 H, 2, 6 – Phenyl – H ); 8,94 ( s, 8 H, Pyrrol – H )

Elementaranalyse:  $\text{C}_{124}\text{H}_{182}\text{N}_4\text{O}_8\text{Br}_8$  (2494 g / mol)

Ber. C 59,66 %	H 7,30 %	N 2,25 %
Gef. C 59,32 %	H 7,18 %	N 2,14 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (12 – bromdodecyloxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 42**

100 mg (40  $\mu\text{mol}$ ) 41 wurden in 50 ml Chloroform gelöst und zum Sieden erwärmt. Dann wurde eine Lösung aus 50 mg Kupfer – (II) – acetat in 20 ml Methanol dazugegeben und für weitere 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch entfernt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel mit reinem Chloroform unterzogen. Das Produkt war ein violetter Feststoff.

$\text{C}_{124}\text{H}_{180}\text{N}_4\text{O}_8\text{Br}_8\text{Cu}$  (2556 g / mol)

Ausbeute: 90 mg (88,0%)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{124}\text{H}_{180}\text{N}_4\text{O}_8\text{Br}_8\text{Cu}$  (2556 g / mol)

Ber. C 58,22 %	H 7,04 %	N 2,19 %
Gef. C 57,89 %	H 6,97 %	N 2,04 %

**5,10,15,20 – Tetrakis – 3, 5 – bis – (8 – trimethylaminododecyloxy) – phenyl – kupfer – (II) – porphyrin 43**

90 mg (35  $\mu\text{mol}$ ) 42 wurden in 50 ml DMF gelöst. Es wurde etwa eine Stunde ein schwacher Strom Trimethylamingas hindurchgeleitet. Nach erfolgter Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde zuerst vorsichtig das überschüssige Trimethylamin und dann das DMF am Rotationsverdampfer entfernt. Als Produkt blieb ein violetter Feststoff zurück.

$C_{148}H_{252}N_{12}O_8Br_8Cu$  (3027 g / mol)

Ausbeute: 90 mg (84,4%)

Elementaranalyse:  $C_{148}H_{252}N_{12}O_8Br_8Cu$  (3027 g / mol)

Ber. C 58,67 %	H 8,32 %	N 5,55 %
Gef. C 57,47 %	H 8,02 %	N 4,96 %

### **5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (5 – bromooctoxy) – phenyl – zink – (II) – porphyrin 44**

80 mg (55  $\mu$ mol) 24 wurden in 50 ml Chloroform gelöst und zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 20 ml einer ges. methanolischen Zinkacetatlösung dazugegeben und für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittelgemisches wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und über Kieselgel filtriert.

$C_{76}H_{88}N_4O_4Br_4Zn$  (1507 g / mol)

Ausbeute: 70 mg (83,7%)

$^1H$  – NMR (  $CDCl_3$ , 250 MHz, ?, ppm ):

1,63 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 1,81 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 1,87 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 3,39 ( t, 8 H,  $CH_2 - Br$  ); 4,05 ( s, 8 H,  $CH_2 - O$  ); 7,23 ( t, 4 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 7,60 ( t, 4 H, 5 – Phenyl –  $H$  ); 7,71 ( s, 4 H, 6 – Phenyl –  $H$  ); 7,82 ( d, 4 H, 2 – Phenyl –  $H$  ); 9,00 ( s, 8 H, Pyrrol –  $H$  )

Elementaranalyse:  $C_{76}H_{88}N_4O_4Br_4Zn$  (1507 g / mol)

Ber. C 60,52 %	H 5,84 %	N 7,43 %
Gef. C 60,31 %	H 6,00 %	N 7,02 %

### **5,10,15,20 – Tetrakis – 3 – (8 – trimethylaminoctoxy) – phenyl – zink – (II) – porphyrin 45**

50 mg (33  $\mu$ mol) 44 wurden in 100 ml DMF gelöst und in einen 250 ml Dreihalskolben gegeben. In diesen Kolben wurde dann 1 Stunde lang Trimethylamingas als schwacher Strom eingeleitet. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer zuerst vorsichtig das Trimethylamingas und dann das DMF entfernt. Der Rückstand war ein violetter Feststoff.

$C_{88}H_{124}N_8O_4Br_4Zn$  (1744 g / mol)

Ausbeute: 50 mg (86,4%)

$^1H$  – NMR ( DMSO, 250 MHz, ?, ppm ):

1,33 ( m, 24 H,  $CH_2$  ); 1,46 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 1,63 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 1,79 ( m, 8 H,  $CH_2$  ); 2,98 ( s, 36 H,  $N(CH_3)_3$  ); 3,23 (s(br), 8 H,  $CH_2 - N$  ); 4,15 ( s(br), 8 H,  $CH_2 - O$  ); 7,36 ( d, 4 H, 4 – Phenyl –  $H$  ); 7,68 ( d, 12 H, 2, 5, 6 – Phenyl –  $H$  ); 8,79 ( s, 8 H, Pyrrol –  $H$  )

Elementaranalyse:  $C_{88}H_{124}N_8O_4Br_4Zn$  (1744 g / mol)

Ber. C 60,60 %	H 7,11 %	N 6,42 %
Gef. C 59,44 %	H 7,39 %	N 5,81 %

UV / VIS (  $H_2O$ , e,  $\lambda_{max}$ , nm ):

284000 ( 422 ); 19000 ( 558 ); 12000 ( 597 )