

IV Experimenteller Teil

1 Allgemeine Angaben

Die zur Umkristallisation angegebenen Lösungsmittel entsprechen den eingesetzten Lösungsmitteln zur Züchtung von Einkristallen. Bei literaturbekannten Verbindungen wurden die Stoff- und analytischen Daten nur bei Abweichungen von den Literaturwerten angegeben.

1.1 Instrumentelle Analytik

1.1.1 NMR-Spektroskopie (^1H und ^{13}C)

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit Spektrometern der Firma *Bruker AM 270* (270 MHz) und *AMX 500* (500 MHz) bei Raumtemperatur aufgenommen und nach erster Ordnung ausgewertet. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Als interner Standard dienen die Lösungsmittelresonanzen. Signale werden durch Singulett (*s*), breites Singulett (*bs*), Dublett (*d*), Triplett (*t*), Quartett (*q*), Quintett (*quint*), Sextett (*sext*), Multiplett (*m*) charakterisiert. Die Zuordnung aller ^1H -Spektren wurde, sofern eindimensionale Spektren nicht eindeutig waren, durch ^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{13}C -COSY (HETCOR, ^1J -Kupplung bzw. „*long-range*“-Verfahren), und NOE-Experimente zusätzlich gesichert.

1.1.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem *MAT 711* Spektrometer der Firma *Varian* aufgenommen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß, das gleiche gilt für die hochaufgelösten Massenspektren (HRMS). Die Anregungsenergie sowie die Temperatur der Ionenquelle sind bei den einzelnen Substanzen vermerkt. Fast-Atom-Bombardment-Spektren (FAB-Spektren) wurden vor allem für die 1,3-dithian-2-yl-substituierten Porphyrine zur Charakterisierung genutzt und mit einem *CH-5 DF*-Gerät der Firma *Varian* aufgenommen.

1.1.3 Elementaranalysen

Bei vielen Porphyrinen können trotz intensivem Trocknen (Ölpumpenvakuum, 70-80 °C) keine Übereinstimmung mit den berechneten Werten erzielt werden, da die in das Kristallgitter eingebauten Solvatmoleküle sich nicht entfernen liessen. Da bei keiner der vermessenen Proben eine Übereinstimmung zu erzielen war, wurden anstelle der Elementaranalysen hochaufgelöste Massenspektren verwandt.

1.1.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit einem *Specord UV-Vis S10* der Firma *Carl-Zeiss* aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurden ca. 1-2 mg der Probe eingewogen und im Bereich von 10^{-7} - 10^{-5} mol/l verdünnt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Methanol (Uvasol der Firma *Merck*) verwendet. Der Fehler der bestimmten Extinktionskoeffizienten ist mit maximal 10 % anzunehmen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Aspect Plus von *Carl-Zeiss*.

1.1.5 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte bis 320 °C wurden mit einem *Büchi 510* bzw. mit einem *Reicher Thermovar* -Gerät bestimmt und sind unkorrigiert.

1.2 Röntgenkristallographische Untersuchungen

Die Qualität der zu vermessenen Einkristalle wurde durch lichtmikroskopische Untersuchungen der entsprechenden Lösungen vorgenommen. Die Kristalle wurden aus der Lösung entfernt und unter einer Schicht Paraton N ® konserviert. Ein geeigneter Kristall wurde ausgewählt, auf einem Glasfaden fixiert und sofort in einen Tieftemperatur-Stickstoffstrom gebracht. Die Messung erfolgte auf einem Siemens SMART CCD (Mo-K_α Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) Diffraktometer.

1.3 Chromatographische Verfahren

Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Alufolien der Firma *Merck* mit folgenden Beschichtungen verwendet: Aluminiumoxid 60 mit, Kieselgel 60 mit und ohne Fluoreszenzindikator (F₂₅₄) und unter Verwendung von Licht der Wellenlänge 254 bzw. 366 nm ausgewertet. Zur Bestimmung des R_f-wertes extrem polarer Verbindungen wurden RP-Fertigplatten (RP-18 F_{245S}, Schichtdicke 0.25 mm von *Merck*) verwendet. Zur präparativen Säulenchromatographie wurde neutrales Kieselgel 60 (230-400 mesh, Korngröße 40-63 µm) von *Merck* und basisches sowie neutrales Aluminiumoxid 60 (60 mesh, aktiviert) von *Alfa* bezogen. Das Aluminiumoxid wurde vor Gebrauch mit Wasser deaktiviert, normalerweise: Brockmann Grad III = 7 % Wasserzusatz. Die Angaben zu den verwendeten Lösungsmittelgemischen für die Chromatographie beziehen sich in allen Fällen auf die Einzelvolumina (z. B. Dichlormethan : *n*-Hexan = 2 : 1, v/v).

1.4 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Trennung der Atropisomere **175** und **176** (siehe 5.2.11) erfolgte durch präparative Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC). Es wurde eine Nucleosil-Säule (50/5n) genutzt. Als Eluent wurde ein Gemisch (v : v) aus 60% Dichlormethan/ 40% *n*-Hexan mit einer Flußrate von 1 ml/min eingesetzt. Die Trennung erfolgte mit einer Knauer-Anlage, bestehend aus Knauer HPLC Pump 64 und Knauer variable wavelength Monitor (4 Diodenarray UV/Vis-Spektrometer). Als Füllmaterial wurde Nucleosil 50-5 μ eingesetzt.

1.5 Lösungsmittel, Chemikalien, synthetische Methoden

Alle technisch bezogenen Lösungsmittel und Chemikalien wurden vor Gebrauch auf ihren Reinheitsgrad hin untersucht und falls nötig durch allgemeine Methoden aufgereinigt. Hexan, Ethylacetat, Dichlormethan, Toluol, Methanol und Ethanol wurden als technische Chargen von *Schering* bezogen und vor Gebrauch in der Säulenchromatographie oder Kristallisation destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach allgemeinen Vorschriften hergestellt: Dichlormethan wurde nach Behandlung mit P₂O₅ abdestilliert. Kleine Mengen (< 10 ml) von Hexan und Diethylether wurden über basischem Aluminiumoxid der Aktivität I getrocknet und, falls erforderlich, zusätzlich entgast. THF und Pentan wurden mit Benzophenon als Indikator über metallischem Natrium unter Argon absolutiert. Die absolutierten Lösungsmittel wurden kurz vor Gebrauch hergestellt, und anschließend für die Reaktion verwendet.

Die Handhabung wasser- und luftempfindlicher Substanzen ist den experimentellen Vorschriften zu entnehmen. Reaktionen mit empfindlichen Substanzen wurden unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenk-Technik in absolutierten Lösungsmittel durchgeführt. Mit der Beschreibung „unter inerten“ oder „unter absoluten Bedingungen“ ist der generelle Ausschluss von Wasser und Sauerstoff gemeint. Entsprechende Lösungsmittel wurden absolutiert und zusätzlich durch langfristiges Durchleiten von Argon entgast.

Für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie wurden Deuteriochloroform (CDCl₃) der Firma *Aldrich* und Deuteromethylenchlorid (CD₂Cl₂) der Firma *Merck*, verwendet. Pyrrol und Benzaldehyd wurden frisch unter Argon destilliert. Alle anderen verwendeten Reagenzien sind, falls nicht anders erwähnt, bei *Lancaster*, *Merck*, oder *Aldrich* käuflich zu erwerben und wurden je nach Substanz destilliert, umkristallisiert oder unbehandelt eingesetzt.

1.6 Katalyseuntersuchungen

Alle Experimente zur Untersuchung der Katalyseeigenschaften von Porphyrinen wurden nach der folgenden Vorschrift ausgeführt: In einem 10 ml Schlenkkolben, der mit einem Septum verschlossen wurde, wurden 1 ml Styrol (8.77 mmol), $9,5 \cdot 10^{-3}$ mmol des Mangan(III)porphyrins und 1 ml Benzol eingefüllt. Die Lösung wurde mit Argon 30 min lang von Luftsauerstoff befreit. Im Argongegenstrom erfolgte die Zugabe von 211 mg Iodosylbenzol **15** (1.00 mmol). Die Lösung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, während dieser Zeit wurden wiederholt UV/Vis-Spektren aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung über Kieselgel mit Dichlormethan filtriert und dann im Vakuum bei 50 °C eingengt. Von der verbliebenen Lösung wurden 200 µl abgenommen und im NMR-Röhrchen mit 880 µl Deuteriochloroform versetzt. Nach der ersten Messung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wurde Verschiebungsreagenz zugesetzt und erneut ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Die Zusammensetzung des Gemisches wurde dann anhand der Integrale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt.

2 Porphin: Dealkylierung von 2,7,12,17-Tetra-*tert*-butylporphyrin

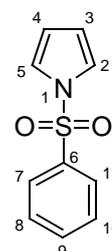
2.1 Synthese der Vorstufen

2.1.1 N-Phenylsulfonylpyrrol **71**¹

In 300 ml Toluol wurden 6.92 ml Pyrrol **41** (100.0 mmol) zusammen mit 3.2 g Tetra-*tert*-butylammoniumbromid (10.0 mmol) gelöst. Unter starkem Rühren erfolgte die Zugabe von 100 ml 50 % iger Natronlauge. Nach einer Zeitspanne von 5 Minuten wurden der Suspension 150 mmol Sulfonsäurechlorid (26.5 g, gelöst in 75 ml Toluol) tropfenweise zugefügt. Nach weiteren 20 Minuten erfolgte die Trennung der Phasen, die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und nachfolgend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, danach wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Es erfolgt keine weitere Reinigung, da im Dünnschichtchromatogramm nur in sehr geringem Umfang noch Edukt zu erkennen war.

Ausbeute: 17.40 g ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}_8$, 4.5 mmol, 85 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (*d*, 2H, H7, H11, 3J = 7.35 Hz), 7.57 (*t*, 1H, H9, 3J = 7.35 Hz), 7.47 (*t*, 2H, H8, H10, 3J = 7.72 Hz), 7.30 (*m*, 2H, Pyrrol-H), 6.28 ppm (*m*, 2H, Pyrrol-H)



2.1.2 3-*tert*-Butyl-N-phenylsulfonylpyrrol **72**²

Es wurden 40.0 g N-Phenylsulfonylpyrrol **71** (0.31 mol) mit 77.2 g Aluminiumtrichlorid in 200 ml Dichlormethan versetzt, anschließend erfolgte unter Eiskühlung die tropfenweise Zugabe von 22.4 g *tert*-Butylchlorid (gelöst in 200 ml Dichlormethan). Nach Entfernung der Kühlung wurde der Ansatz für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie auf Kieselgel gereinigt. (Eluent *n*-Hexan : Dichlormethan = 3 : 1). Die zweite Fraktion enthielt das Produkt, das nach der Entfernung des Lösungsmittels als schwach gelber Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 39.14 g (C₁₄H₁₇NO₂S, 0.21 mol, 69 % d. Th.)

2.1.3 3-*tert*-Butylpyrrol **73**³

Eine Lösung von 6 g 3-*tert*-Butyl-N-phenylsulfonylpyrrol **72** (23 mmol) in 120 ml methanolischer KOH (80 ml Methanol, 40 ml 2.5 M Natronlauge) wurde für 10 Stunden bis zum Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen wurde das Methanol entfernt. Die restliche Lösung wurde mit 5 N HCl bis zum Erreichen von pH 3 versetzt, danach erfolgte die Extraktion mit Diethylether. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, dann wurde der Ether unter vermindertem Druck entfernt. Der leicht gelbe Feststoff wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 2.80 g (C₈H₁₃N, 22.7 mmol, 99 % d. Th.)

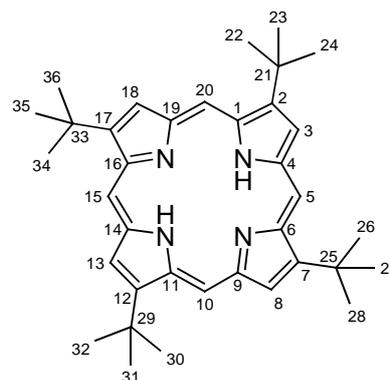
2.1.4 4-*tert*-Butyl-2-formylpyrrol **74**⁴

Unter Eiskühlung wurden 400 mg (5.5 mmol) DMF langsam mit 0.85 g (5.5 mmol) POCl₃ versetzt, dabei wurde die Temperatur unterhalb von 10-20 °C gehalten. Nach der Entfernung des Eisbades wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt, dann erfolgte die Zugabe von 1 ml Dichlorethan, die Temperatur wurde auf 5 °C eingestellt. Die Lösung wurde mit 0.62 g (5.0 mmol) 3-*tert*-Butylpyrrol **73** -gelöst in 1.5 ml Dichlorethan- versetzt, dann wurde für 1.5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem anschließenden Zusatz von 10 ml gesättigter Natriumacetatlösung wurde für eine weitere Stunde erhitzt. Das dunkelbraune, viskose Öl wurde nach der Entfernung des Lösungsmittels ohne weitere Reinigung zum Alkohol reduziert und zur Porphyrinkondensation eingesetzt.

Ausbeute: 690 mg (C₉H₁₃NO, 45.7 mmol, 83 % d. Th.)

2.2 2,7,12,17-Tetra-*tert*-butylporphyrin **69**

Die Darstellung des 2,7,12,17-Tetra-*tert*-butylporphyrin **69** setzte die Reduktion des 4-*tert*-Butyl-2-formylpyrrols **74** zum 4-*tert*-Butyl-2-hydroxymethylpyrrol **75** voraus. Dazu wurden 1.5 g (10.0 mmol) des Aldehyds **74** in 25.0 ml THF gelöst und nach Zugabe von 400.0 mg Natriumborhydrid für 6 Stunden gerührt. Dem Ansatz wurden 25.0 ml Wasser zugefügt, danach wurden die Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, anschließend wurden die organischen Phasen vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Zur Darstellung des Porphyrins **69** wurden drei verschiedene Verfahren eingesetzt. Zum einen eine Zweiphasensynthese (A), zum anderen die „normale“ Tetramerisation in Dichlormethan (B) und die Darstellung analog zur Patentvorschrift von Nickel (C).



2.2.1 Zweiphasensynthese (A)

Es wurden 0.75 g frisch zubereitetes 4-*tert*-Butyl-2-hydroxymethylpyrrol **75** (4.9 mmol) in 400 ml Dichlormethan gelöst und langsam zu einer stark gerührten Lösung von 20.0 ml Essigsäure in 600 ml Wasser zugetropft. Während der gesamten Reaktionsdauer von zwei Stunden behielt die Lösung eine hellgelbe Färbung. Danach wurden 0.95 g festes DDQ zugegeben, wonach die Lösung sich tiefrot färbte. Es wurde für eine Stunde auf 60 °C erwärmt und nach dem Abkühlen über eine Fritte filtriert. Nach erfolgter Phasentrennung und Extraktion der wässrigen Phase wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes (Kieselgel, *n*-Hexan:Dichlormethan = 1:1) ergab das Produkt als violetten Feststoff. Während der Säulenchromatographie war nur eine, allerdings sehr breite Bande zu erkennen.

Ausbeute: 20 mg (C₃₆H₄₆N₄, 38 μmol, 3.0 % d. Th.).

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum wurde ersichtlich, dass es sich um ein Gemisch aller vier Isomere (**69**, **76-78**) handelte. Dabei ermöglichte ein Vergleich mit bereits literaturbekannten ¹H-NMR-Daten eine ungefähre Abschätzung der Zusammensetzung: 1 : 2 : 3 : 4 = 1 : 0.02 : 1 : 0.02.

2.2.2 Klassische Tetramerisierung (B)⁵

Zur Porphyrinsynthese wurden 10.0 mmol frisch zubereitetes 4-*tert*-Butyl-2-hydroxymethylpyrrol **75** (1.5 g) in 900 ml Dichlormethan gelöst und mit Argon von Luftsauerstoff befreit. Nach

der Zugabe von 0.08 g *p*-Toluolsulfonsäure (0.4 mmol) unter Lichtausschluss wurde unter Argon für 8 Stunden gerührt. Zur Oxidation des Porphyrinogens wurden 1.3 g *p*-Chloranil zugegeben und an der Luft für weitere 8 Stunden gerührt. Die Neutralisation der Säure erfolgte mit feuchtem Natriumhydrogencarbonat. Nach der Säulenchromatographie (siehe Methode A) wurde das Isomerengemisch (**69**, **76-78**) als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 150 mg (Isomerengemisch, C₃₆H₄₆N₄, 285 μmol, 12.0 % d. Th.)

Das Isomerengemisch weist laut ¹H-NMR die selbe Zusammensetzung wie nach Methode (A) auf.

2.2.3 Ansatz C nach Patentvorschrift⁶

Eine Lösung von 1.5 g frisch zubereitetem 2-Hydroxymethyl-3-*tert*-butylpyrrol **75** (9.93 mmol) in 15 ml Dichlormethan wurde mit 100 μl Essigsäureanhydrid (0.1 mmol) versetzt und mit Argon von Luft befreit. Der Kolben wurde in einem Wasserbad (Raumtemperatur) platziert. Im Dunkeln erfolgte nach 10 min die Zugabe von 77 μl TFA (0.99 mmol), dann wurde 15 min oxidiert. Nach Zusatz von 0.81 g DDQ (7.5 mmol) wurde der Ansatz 30 min oxidiert, woraufhin die Neutralisation mit 1.03 ml Triethylamin erfolgte. Nach Filtration über Kieselgel mit Dichlormethan blieb ein violetter Feststoff zurück.

Ausbeute: 500 mg (Isomerengemisch, C₃₆H₄₆N₄, 0.94 mmol, 40 % d. Th.)

2.2.4 Dealkylierungsversuche

Die TG/DTA- Messungen wurden an der Universität Erlangen durchgeführt, erbrachten jedoch keine befriedigenden Resultate.

Eine Auswahl der untersuchten „nasschemischen“ Verfahren ist tabellarisch dargestellt. Diese Ansätze führten nicht zu der gewünschten Dealkylierung.

Tabelle 2.1: Dealkylierungsmethoden.

Lösungsmittel	Ethylbenzol	Toluol	H ₃ PO ₄	Phenol	CH ₃ COOH
Dealkylierungsmittel (Katalysator)	AlCl ₃	AlCl ₃ / CH ₃ NO ₂	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀

3 Darstellung und Reaktionen von Porphin

3.1 5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin **70**⁷

In einem Dreihalskolben wurde ein Liter trockenes Dichlormethan mittels Argon von Sauerstoff befreit. Nach der Zugabe von 10.4 ml Pyrrol **41** (0.15 mol) und 12.9 g Pivalinaldehyd (0.15 mol) wurde die Reaktion unter Lichtausschluss mit 3.5 ml Bortrifluorid-Etherat (28 mmol) gestartet und 12 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Zur Oxidation wurden 25.0 g (0.11 mol) DDQ beigefügt, der Ansatz wurde eine weitere Stunde gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum auf ca. 200 ml Volumen eingengt und über basisches Aluminiumoxid (Brockmann-Grad III) mit Dichlormethan (1 % NEt₃) filtriert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid gereinigt (Eluent : Dichlormethan : *n*-Hexan 1 : 2, 1 % NEt₃). Das Produkt war in der ersten (grünen) Fraktion enthalten und wurde anschließend durch Waschen mit *n*-Hexan nochmals gereinigt. Das saubere Produkt wurde in Form violetter Kristalle erhalten.
Ausbeute: 2.95 g (C₃₆H₄₆N₄, 5.4 mmol, 14.5 % d. Th.)

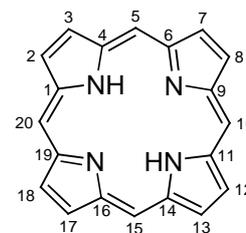
3.2 Dealkylierung von 5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin⁸

Das 5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrin **70** (100 mg, 0.19 mmol) wurde in einer Mischung aus 4 ml konzentrierter Schwefelsäure und 4 ml 1-Butanol (oder 1-Propanol) gelöst. Die grüne Lösung wurde an der Luft im Silikonbad für 45 min auf 90 °C (Badtemperatur 110 °C) erhitzt, wobei sich die Farbe nach tiefviolett änderte. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 20 ml Methanol und 100 ml Chloroform zugesetzt. Die organische Phase wurde bis zum Erreichen von pH= 7 zuerst mit 0.1 M NaOH, dann mit Wasser gewaschen und anschließend mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Es wurde zur Trockne eingengt, dabei blieb das Produkt **64** als rotbrauner Feststoff zurück. Dieser wurde mehrmals mit Methanol gewaschen und mit Chloroform auf Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt. Porphin **64** wurde in Form kupferfarbener Kristalle erhalten.

Ausbeute: 46 mg (0.15 mmol, 80 % d. Th.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 297 K, 5 % TFA) δ = 10.96 (*s*, 4H, H5, H10, H15, H20), 9.71 ppm (*bs*, 8H, H2, H3, H7, H8, H12, H13, H17, H18)

MS (C₂₀H₁₄N₄, 200 °C, 80 eV): *m/z* = ber.: 310.12185, gef.: 310.0 (100.0 %, [M]⁺), 155.0 (15.5 %, [M]²⁺)



3.3 Umsetzung von Porphin mit Lithiumorganyle

3.3.1 Allgemeine Vorschrift

Porphin **64** (20 mg, ca. 0.06 mmol) wurde in 30 ml absolutem THF gelöst und auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für Alkyllithium Reagenzien oder $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ für Aryllithium Reagenzien abgekühlt. Die entsprechende Menge der lithiumorganischen Verbindung wurde innerhalb von 15 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 30 min (teilweise unter Erwärmen auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) weiter gerührt. Dann wurden 0.5 ml Wasser in 0.5 ml THF zu der Reaktionslösung getropft, dabei war ein deutlicher Farbumschlag nach grün zu erkennen. Es wurde weiter für 15 min gerührt und anschließend wurden 3,5 ml einer 0.1 M Lösung von DDQ in THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Eine halbe Stunde später wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert und mit Dichlormethan gewaschen. Die säulenchromatographische Trennung von mono- und disubstituierten Produkten erfolgte auf Kieselgel mit *n*-Hexan/Chloroform oder *n*-Hexan/Dichlormethan als Laufmittel. Die Umkristallisation wurde mit Dichlormethan/Methanol durchgeführt.

3.3.2 5- und 5,10-Dihexylporphyrin

Die Umsetzung mit Hexyllithium erfolgte in Anlehnung an die Standardvorschrift 3.3.1, die resultierenden Ausbeuten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die Säulenchromatographie wurde mit *n*-Hexan : Dichlormethan = 1 : 1 durchgeführt. Die erste, sehr schwache Fraktion enthielt geringe Porphinreste, in der zweiten Fraktion war das 5,10-Dihexylporphyrin **102** enthalten. Als letzte Fraktion wurde das 5-Monohexylporphyrin **105** eluiert. Beide Produkte wurden aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert und in Form violetter Kristalle erhalten.

Tabelle 3.1: Umsetzung von Porphin **64** mit Hexyllithium.

Äquivalente Hexyllithium	5,10-Dihexylporphyrin 102	5-Hexylporphyrin 105
1.5	-----	12.7 mg / 0.032 mmol / 48 %
2.0	-----	6.2 mg / 0.016 mmol / 24 %
2.5	-----	4.9 mg / 0.012 mmol / 19 %
3.0	-----	10.3 mg / 0.026 mmol / 41 %
4.0	13.0 mg / 0.027 mmol / 45 %	2.3 mg / 0.006 mmol / 10 %
6.0	17.5 mg / 0.037 mmol / 61 %	-----

3.3.2.1 5,10-Dihexylporphyrin 102

Fp.: 133 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.98 (*s*, 2H, H15, H20), 9.55 (*m*, 4H, H3, H7, H8, H12), 9.29 (*m*, 4H, H2, H13, H17, H18), 4.99 (*t*, 4H, H21, H27, ³J_{H21,H22} = 8.2 Hz, ³J_{H27,H28} = 8.2 Hz), 2.55 (*m*, 4H, H22, H28), 1.83 (*m*, 4H, H23, H29), 1.53 (*m*, 4H, H24, H30), 1.43 (*m*, 4H, H25, H31), 0.96 (*t*, 6H, H26, H32, ³J_{H26,H27} = 7.3 Hz, ³J_{H32,H31} = 7.3 Hz), -3.37 ppm (*bs*, 2H, N-H);

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 131-127 (C2, C3, C7, C8, C12, C13, C17, C18), 119.76 (C5, C10), 102.83 (C15, C20), 38.96 (C22, C28), 35.62 (C21, C27), 31.90 (C24, C30), 30.32 (C23, C29), 22.76 (C25, C31), 14.19 ppm (C26, C32)

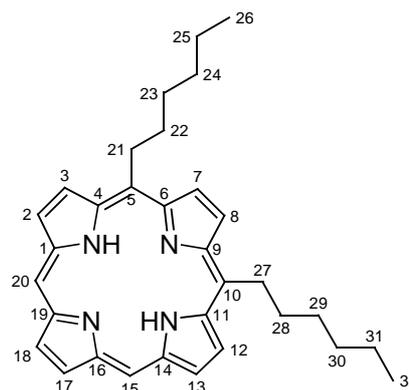
MS (EI; 180 °C, 80 eV): *m/z* = 479.0 (40.00 %, [M + H]⁺), 478.0 (100 %, [M]⁺), 407.0 (53.00 %, [M - C₅H₁₁]⁺), 336.0 (9.00 %, [M - C₁₀H₂₂]⁺), 239.0 (5.00 %, [M]²⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max}(lg ε) = 406 (6.31), 504 (5.17), 535 (4.39), 579 (4.65), 634 nm (4.17)

HRMS C₃₂H₃₈N₄

ber. 478.30965

gef. 478.30734



3.3.2.2 5-Hexylporphyrin 105

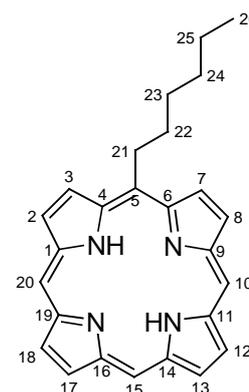
Fp.: 275 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 10.21 (*s*, 2H, H10, H20), 10.11 (*s*, 1H, H15), 9.63 (*AB*, 2H, H3, H7, ³J = 4.41 Hz), 9.42 (*m*, 4H, H2, H8, H12, H18), 9.38 (*AB*, 2H, H13, H17, ³J = 4.41 Hz), 5.06 (*t*, 2H, H21, ³J = 6.18 Hz), 2.56 (*m*, 2H, H22), 1.82 (*m*, 2H, H23), 1.51 (*m*, 2H, H24), 1.40 (*m*, 2H, H25), 0.94 (*t*, 2H, H26, ³J = 7.30 Hz), -3.56 ppm (*bs*, 2H, N-H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 295 K): δ = 146.78 (4C, αC), 144.95 (4C, αC), 131.77 (2C, C12, C18), 131.56 (2C, C2, C8), 130.77 (2C, C13, C17), 128.24 (2C, C3, C7), 120.15 (1C, C5), 104.15 (2C, C15, C20), 102.73 (1C, C15), 38.91 (1C, C22), 35.16 (1C, C21), 31.92 (1C, C24), 30.30 (1C, C23), 22.74 (1C, C25), 14.14 ppm (1C, C26)

MS (EI; 180 °C, 80 eV): *m/z* = 395.0 (100 %, [M]⁺), 197.0 (7.00 % [M]²⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 400 (5.31), 496 (4.11), 528 (3.14), 570 (3.62), 622 nm (2.53)



3.3.3 5- und 5,10-Dibutylporphyrin

Die Umsetzung mit Butyllithium erfolgte in Anlehnung an die Standardvorschrift 3.3.1, die resultierenden Ausbeuten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die Säulenchromatographie wurde mit *n*-Hexan : Dichlormethan = 2 : 1 durchgeführt. Die erste Fraktion enthielt das 5,10-Dibutylporphyrin **103**. Als zweite Fraktion wurde das 5-Butylporphyrin **106** eluiert. Beide Produkte wurden aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert und als Feststoff in Form violetter Kristalle erhalten.

Tabelle 3.2: Umsetzung von Porphin **64** mit Butyllithium.

Äquivalente Butyllithium	5,10-Dibutylporphyrin 103	5-Butylporphyrin 106
1.5	4.6 mg / 0.01 mmol / 17 %	11.2 mg / 0.03 mmol / 48 %
3.0	-----	29.8 mg / 0.059 mmol / 99 %

3.3.3.1 5,10-Dibutylporphyrin **103**

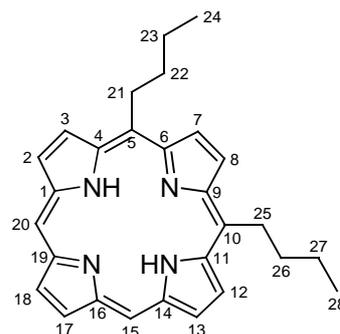
Fp.: 140 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 9.97 (*s*, 2H, H15, H20), 9.55 (*m*, 4H, H3, H7, H8, H12), 9.28 (*m*, 4H, H2, H13, H17, H18), 5.01 (*t*, 2H, H21, H25, ³*J* = 7.74 Hz), 2.55 (*m*, 4H, H22, H26), 1.86 (*m*, 4H, H23, H27), 1.18 (*t*, 6H, H24, H28, ³*J* = 7.29 Hz), -3.35 ppm (*bs*, 2H, N-H)

MS (C₂₈H₃₀N₄, EI; 180 °C, 80 eV): *m/z* = ber.: 422.24705, gef.: 424.0 (50.00 %, [M + H]⁺), 423.0 (100 %, [M]²⁺), 211.0 (4.00 % [M]²⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 406 (5.50), 503 (4.12), 534 (3.39), 580 (3.60), 633 nm (3.17)

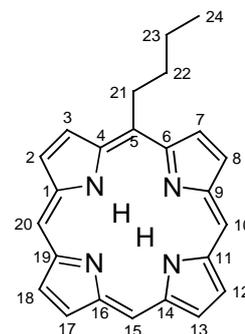
HRMS C₂₈H₃₀N₄ ber. 422.24705 gef. 422.24703



3.3.3.2 5-Butylporphyrin 106

Fp.: 232 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.19 (*s*, 2H, H10, H20), 10.10 (*s*, 1H, H15), 9.63 (*AB*, 2H, H3, H7, ³*J* = 4.55 Hz), 9.41 (*m*, 4H, H2, H8, H12, H18), 9.37 (*AB*, 2H, H17, H18, ³*J* = 4.55 Hz), 5.06 (*t*, 2H, H21, ³*J* = 7.74 Hz), 2.56 (*m*, 2H, H22), 1.84 (*m*, 2H, H23), 1.15 (*t*, 3H, H24, ³*J* = 7.29 Hz), -3.57 ppm (*bs*, 2H, N-H)



MS (EI; 150 °C, 80 eV): *m/z* = 366.0 (59.00 %, [M]⁺), 323.0 (100.00 %, [M-C₃H₇]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 399 (5.30), 496 (4.12), 526 (3.24), 569 (3.62), 621 nm (2.53)

HRMS C₂₄H₂₂N₄ ber. 366.18445 gef. 366.18449

3.3.4 5- und 5,10-Diphenylporphyrin

Analog zur Vorschrift 3.3.1 wurden 20 mg Porphin **64** (0.06 mmol) mit der entsprechenden Menge Phenyllithium umgesetzt, die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle verzeichnet. Die Säulenchromatographie wurde mit *n*-Hexan : Dichlormethan = 1 : 1 durchgeführt. Die erste, sehr schwache Fraktion enthielt geringe Porphinreste, in der zweiten Fraktion war das 5,10-Diphenylporphyrin **104** enthalten. Als letzte Fraktion wurde das 5-Phenylporphyrin **107** eluiert. Beide Produkte wurden aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert und in Form violetter Kristalle erhalten.

Tabelle 3.3: Umsetzung von Porphin **64** mit Phenyllithium.

Äquivalente Phenyllithium	5,10-Diphenylporphyrin 104	5-Phenylporphyrin 107
2.0	-----	-----
3.0	-----	3.9 mg / 0.010 mmol / 16.9 %
4.0	5.6 mg / 0.012 mmol / 20.0 %	5.8 mg / 0.015 mmol / 25.0 %
6.0	12.0 mg / 0.026 mmol / 43.0%	-----

3.3.4.1 5,10-Diphenylporphyrin 104

Fp.: 270 °C

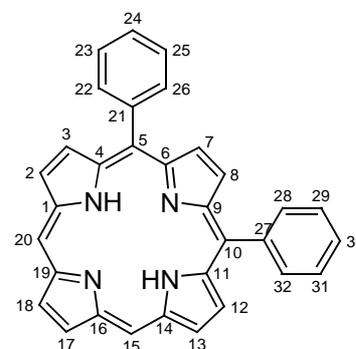
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.21 (*s*, 2H, H15, H20), 9.43 (*s*, 2H, H17, H18), 9.34 (*AB*, 2H, H3, H12, ³*J* = 4.55 Hz), 9.02 (*AB*, 2H, H2, H13, ³*J* = 4.55 Hz), 8.92 (*s*, 2H, H7, H8), 8.23 (*m*, 4H, H22, H26, H28, H32), 7.78 (*m*, 6H, H23, H24, H25, H29, H30, H31), -3.37 ppm (*bs*, 2H, N-H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 142.13 (2C, C21, C27), 134.63 (4C, C22, C26, C28, C32), 127.62 (2C, C24, C30), 126.67 (4C, C23, C25, C29, C31), 120.06 (2C, C5, C10), 104.78 ppm (2C, C15, C20)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 406 (5.50), 504 (4.30), 534 (3.30), 579 (3.81), 630 nm (3.02)

MS (200 °C, 80 eV), *m/z* = 462.0 (100.0 %, [M]²⁺), 231.0 (14.1 %, [M]²⁺)

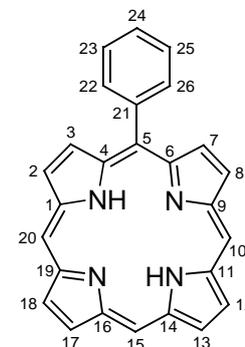
HRMS: C₃₂H₃₂N₄ ber. 462.18445 gef. 462.18420



3.3.4.2 5-Phenylporphyrin 107¹

Fp.: 280 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.31 (*s*, 2H, H10, H20), 10.24 (*s*, 1H, H15), 9.47 (*m*, 4H, H12, H13, H17, H18), 9.39 (*AB*, 2H, H2, H8, ³*J* = 4.55 Hz), 9.08 (*AB*, 2H, H7, H7, ³*J* = 4.55 Hz), 8.23 (*m*, 2H, H22, H26), 7.78 (*m*, 3H, H23, H24, H25), -3.62 ppm (*bs*, 2H, N-H)



3.3.5 5-(2-Methoxyphenyl)porphyrin 108

Das 2-Methoxyphenyllithium wurde zu Beginn der Reaktion frisch hergestellt. Eine Lösung des Porphins **64** in 30 ml THF (abs.) wurde bei RT schnell zum LiR-Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50-60 °C eine Stunde gerührt. Die weitere Verarbeitung folgte der obigen Vorschrift. Die Säulenchromatographie wurde mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 2 : 1 durchgeführt, dabei wurde **108** als einziges Porphyrin in Form rotbrauner Kristalle erhalten.

Ausbeute: 4.5 mg (10.8 μmol, 17.0 % d. Th.)

Fp.: 300 °C

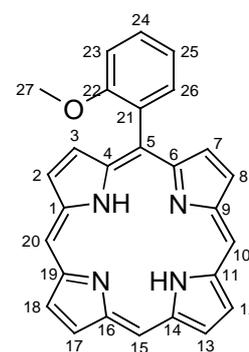
¹weitere Daten siehe A. Wiehe, C. Ryppa, M. O. Senge, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3807-3809.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.28 (*s*, 2H, H10, H20), 10.23 (*s*, 1H, H15), 9.45 (*m*, 4H, H12, H13, H17, H18), 9.36 (*AB*, 2H, H2, H8, ³*J* = 4.55 Hz), 9.01 (*AB*, 2H, H7, H7, ³*J* = 4.55 Hz), 7.70 (*m*, 1H, H25), 7.51 (*m*, 1H, H23), 3.60 (*s*, 3H, H27), -3.60 ppm (*bs*, N-H)

MS (210 °C, 80 eV), *m/z* = 416.0 (100.0 %, [M]⁺), 401.0 (12.0 %, [M-CH₃]⁺), 385.0 (4.1 %, [M-OCH₃]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 399 (5.32), 494 (4.18), 526 (3.34), 567 (3.68), 620 nm (2.70)

HRMS: C₃₂H₃₂N₄ ber. 416.16371 gef. 416.16369



4 Synthese von 5,10-disubstituierten Porphyrinen mittels [3+1]-Kondensation

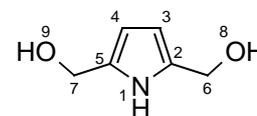
4.1 Vorstufen

4.1.1 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol 48

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften von Taniguchi.^{9,10} Eine Mischung aus 67 g Pyrrol **41** (1.0 mol) und 60 g Paraformaldehyd (2.40 mmol) wurde mit 1.0 ml Natronlauge (1M) versetzt. Die Lösung erwärmte sich innerhalb einer Stunde auf ca. 50 °C, kühlte dann wieder auf Raumtemperatur ab. Der Ansatz wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbliche Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und wiederholt mit Chloroform gewaschen. Die Umkristallisation aus Diethylether und Methanol lieferte das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 17.0 g (0.13 mol, 11 % d. Th.)

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.22 (*bs*, 1H, N-H), 6.31 (*s*, 2H, H3, H4), 4.95 (*s*, 4H H6, H7), 4.30 ppm (*bs*, 2H, OH)



¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 154.03 (C2, C5), 110.87 (C3, C4), 62.25 ppm (C6, C7)

MS (60 °C, 80 eV), *m/z* = 127.0 (100 %, [M]^{•+}), 110.0 (78.18 % [M-OH]⁺), 96.0 (36.81 % [M-CH₂-OH]⁺), 80.0 (57.08 %, [M-CH₃O₂]⁺), 68.0 (21.17 %, [Pyrrol+H]⁺)

HRMS: C₆H₉N₁O₂ ber. 127.0633 gef. 127.0656

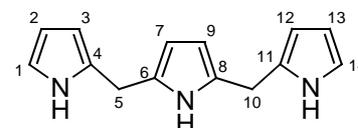
4.1.2 2,5-Bis(pyrrol-2-yl-methyl)-pyrrol (Tripyrran) **47**

Die Synthese wurde nach einer Vorschrift von Taniguchi et al. durchgeführt.⁹ Eine Lösung von 500 mg **48** (3.9 mmol) in 70 ml Wasser wurde mit Argon von Sauerstoff befreit und unter Lichtausschluss auf eine Temperatur unterhalb von +5 °C abgekühlt. Nach der Zugabe von 2.8 ml Pyrrol **41** (394 mmol) wurde für 30 Minuten Argon eingeleitet, dann erfolgte der Zusatz von 50 µl 37 %iger Salzsäure. Dabei veränderte sich die klare Lösung sofort zu einer weißen Emulsion. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion mit wässriger NaHCO₃-Lösung beendet. Der Ansatz wurde auf ca. 2/3 seines Volumens eingengt, dabei trat jedoch schon eine leichte Verfärbung des Niederschlages ein, daraufhin wurde die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die eingengte (Temperatur des Wasserbades < 40 °C) Dichlormethanphase wurde über eine kurze Kieselgelsäule mit Dichlormethan filtriert und abschließend bis zur Trockne eingengt. Das Produkt wurde als schwach brauner Feststoff erhalten. Bei -26 °C war **47** für vier bis sechs Wochen ohne nennenswerte Zersetzung haltbar.

Ausbeute: 460 mg (1.90 mmol, 50 % d. Th.)

Fp.: 97 °C

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 7.83 (*bs*, 2H, N-H), 7.54 (*bs*, 1H, N-H), 6.92 (*m*, 2H, H1, H14), 6.13 (*q*, 2H, H2, H13, ³*J* = 2.94 Hz), 5.98 (*m*, 2H, H3, H12), 5.91(*d*, 2H, H7, H8, ³*J* = 2.21 Hz), 3.85 ppm (*s*, 4H, H5, H10)



¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 129.16 (2C, C1, C14) 128.67 (2C, C6, C8), 117.03 (2C, C4, C11), 108.36 (2C, C2, C13), 106.43 (2C, C3, C12), 106.09 (2C, C7, C9), 26.37 ppm (2C, C5, C10)

MS (60 °C, 80 eV), *m/z* = 225.0 (18.0 %, [M]⁺), 158.0 (65.0 %, [M-C₄H₄N]⁺), 145.0 (100.0 %, [M-C₅H₆N]⁺), 97.0 (19.1 %, [C₆H₉N]⁺), 80.0 (61.8 %, [C₅H₇N]⁺), 67.0 (27.0 %, [C₄H₅N]⁺)

HRMS: C₁₄H₁₅N₃ ber. 225.12660 gef. 225.12622

4.2 [3+1]-Kondensation

4.2.1 Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von 463.5 mg **47** (2.06 mmol), 142.4 µl Pyrrol **41** (2.06 mmol) und 4.12 mmol des gewählten Aldehyds in 1.0 l trockenem Dichlormethan wurde mit Argon von Luftsauerstoff befreit und abgedunkelt. Die Zugabe von 100 µl TFA erfolgte unter Schutzgas. Nach einer Zeitspanne von 18 Stunden wurde die Reaktion mit Triethylamin beendet. Die Oxidation erfolgte

mit DDQ (1.8 g), anschließend wurde der Ansatz ohne Schutzgas noch eine weitere Stunde gerührt. Danach wurde auf ein geringeres Volumen eingengt und über Kieselgel mit Dichlormethan filtriert. Die anschließende Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel mit Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemischen als Eluent. Die erste Fraktion war das 5,10-Diphenylporphyrin **104**, dann wurde als letzte Fraktion das 5-Phenylporphyrin **107** eluiert. Einen Überblick über die erhaltenen Ausbeuten gibt die folgende Tabelle.

Tabelle 4.1: Ausbeuten der Kondensationsreaktionen.

Substituent	5,10-Disubstitution		5-Monosubstitution	
	Produkt	Yield	Produkt	Yield
Phenyl	104	6.5 %	107	2.0 %
<i>p</i> -Tolyl	129	11.0 %	134	3.0 %
3-Methoxyphenyl	130	7.5 %	135	2.0 %
Ethylpropyl	131	4.0 %	137	5.0 %
Pentyl	132	7.0 %	138	1.0 %
<i>iso</i> -Butyl	133	5.0 %	139	1.0 %

4.2.2 5,10-Diphenylporphyrin **104**

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1. Die Säulenchromatographie erfolgte mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2, dabei enthielt die erste Fraktion das monosubstituierte, die zweite Fraktion das disubstituierte Produkt. Nach Einengen zur Trockne wurden beide Substanzen als rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 60.0 mg (0.13 mmol, 6.3 % d. Th.)

Fp.: 270 °C

Die analytischen Daten wurden bereits in Kapitel 3.3.4.1 dargestellt.

4.2.3 5-Phenylporphyrin **107**¹¹

Ausbeute: 16.0 mg (0.04 mmol, 2.0 % d. Th.)

Die analytischen Daten sind analog zu 3.3.4.2.

4.2.4 5,10-Di-*p*-tolylporphyrin 129

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1. Die Säulenchromatographie erfolgte mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2, dabei enthielt die erste Fraktion das monosubstituierte, die zweite Fraktion das disubstituierte Produkt. Nach Einengen zur Trockne wurden beide Substanzen als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 111.0 mg (0.23 mmol, 11.0 % d. Th.)

Fp.: 270 °C

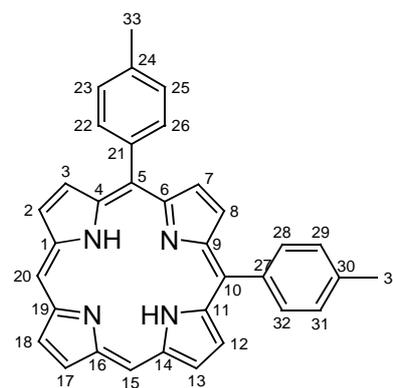
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.19 (s, 2H, H15, H20), 9.41 (s, 2H, H17, H18), 9.32 (AB, 2H, H3, H12, ³J = 4.55 Hz), 9.05 (AB, 2H, H2, H13, ³J = 4.55 Hz), 8.95 (s, 2H, H7, H8), 8.13 (d, 4H, H22, H26, H28, H32, ³J = 8.20 Hz), 7.78 (d, 46H, H23, H25, H29, H31, ³J = 8.20 Hz), 2.72 (s, 6H, H33, H34), -3.35 ppm (bs, 2H, N-H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 139.20 (2C, C21, C27), 137.37 (2C, C24, C30), 134.56 (4C, C22, C26, C28, C32), 131.04 (8C, β-C) 127.39 (4C, C23, C25, C29, C31), 120.19 (2C, C5, C10), 103.98 (2C, C15, C20), 21.50 ppm (2C, C33, C34)

MS (200 °C, 80 eV), *m/z* = 489.9 (15.80 %, [M]⁺), 400.0 (25.0 % [M-C₆H₅]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 405 (5.48), 502 (4.33), 531 (3.66), 575 (3.84), 625 nm (3.32)

HRMS: C₃₄H₂₆N₄ ber. 490.21575 gef. 490.21537



4.2.5 5-*p*-Tolylporphyrin 134

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1

Ausbeute: 25.0 mg (0.06 mmol, 3 % d. Th.)

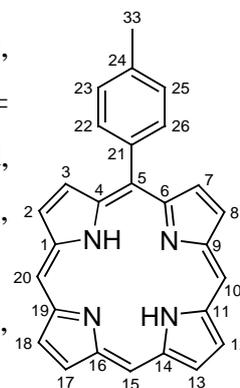
Fp.: 280 °C

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.28 (s, 2H, H10, H20), 10.19 (s, 1H, H15), 9.42 (m, 4H, H12, H13, H17, H18), 9.37 (AB, 2H, H2, H8, ³J = 4.41 Hz), 9.11 (AB, 2H, H3, H7, ³J = 4.41 Hz), 8.95 (s, 2H, H7, H8), 8.14 (d, 2H, H22, H26, ³J = 8.10 Hz), 7.59 (d, 2H, H23, H25, ³J = 8.10 Hz), 2.74 (s, 3H, H33), -3.63 ppm (bs, 2H, N-H)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 404 (5.26), 499 (4.11), 531 (3.32), 574 (3.60), 629 nm (2.81)

MS (260 °C, 80 eV), *m/z* = 400.0 (100.0 %, [M]⁺), 384.0 (7.0 %, [M-CH₂]⁺)

HRMS: C₂₇H₂₀N₄ ber. 400.16880 gef. 400.21536



4.2.6 5,10-Bis(3-Methoxyphenyl)porphyrin 130

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1. Die Säulenchromatographie erfolgte mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 2 : 1, dabei enthielt die erste Fraktion das monosubstituierte, die zweite Fraktion das disubstituierte Produkt. Nach Einengen zur Trockne wurden beide Substanzen als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 78.5 mg (0.15 mmol, 7.3 % d. Th.)

Fp.: 304 °C

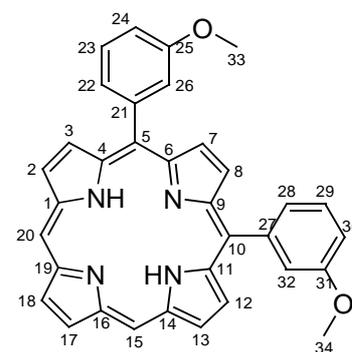
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.29 (*s*, 2H, H15, H20), 9.38 (*AB*, 4H, H2, H13, H17, H18, ³*J* = 4.54 Hz), 9.12 (*AB*, 4H, H3, H7, H8, H12, ³*J* = 4.54 Hz), 7.86 (*m*, 4H, H22, H26, H28, H32), 7.69 (*m*, 2H, H23, H29), 7.36 (*m*, 2H, H24, H30), 4.01 (*s*, 6H, H33, H34), -3.12 ppm (*bs*, 2H, N-H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 158.26 (2C, C25), 147.09 (4C, αC), 145.28 (4C, αC), 131.60 (4C, C2, C13, C17, C18), 131.06 (4C, C3, C7, C17, C18), 127.91 (2C, C22, C28), 127.78 (2C, C23, C29), 120.79 (2C, C26, C32), 113.51 (2C, C24, C30), 105.27 (2C, C15, C20), 55.54 ppm (2C, C33, C34)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 406 (5.12), 502 (3.84), 536 (3.31), 575 (3.38), 628 nm (2.95)

MS (280 °C, 80 eV), *m/z* = 521.9 (100.0 %, [M]⁺), 416.0 (2.64 %, [M-C₇H₇O]⁺),

HRMS: C₃₄H₂₆N₄O₂ ber.522.20558 gef. 522.20560



4.2.7 5-(3-Methoxyphenyl)porphyrin 135

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1

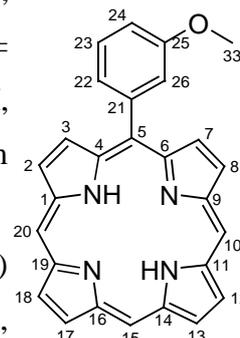
Ausbeute: 17.2 mg (0.04 mmol, 2 % d. Th.)

Fp.: 286 °C

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.28 (*s*, 2H, H10, H20), 10.23 (*s*, 1H, H15), 9.45 (*m*, 4H, H12, H13, H17, H18), 9.36 (*AB*, 2H, H8, H12, ³*J* = 4.55 Hz), 9.01 (*AB*, 2H, H3, H7, ³*J* = 4.55 Hz), 8.04 (*m*, 1H, H22), 7.81 (*m*, 1H, H26), 7.70 (*m*, 1H, H23), 7.51 (*m*, 1H, H24), 4.01 (*s*, 3H, H33), -3.60 ppm (*bs*, 2H, N-H)

MS (60 °C, 80 eV), *m/z* = 416.0 (100.0 %, [M]⁺), 385.0 (11.1 %, [M-OCH₃]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 400 (5.33), 494 (4.18), 526 (3.34), 567 (3.69), 620 nm (2.71)



HRMS: C₃₂H₃₂N₄ ber. 416.16371 gef. 416.16368

4.2.8 5,10-Bis(2-ethylpropyl)porphyrin 131

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1. Die Säulenchromatographie mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 3, lieferte als erste Fraktion das monosubstituierte, als zweite Fraktion das disubstituierte Produkt. Nach Einengen zur Trockne wurden beide Substanzen als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 40.0 mg (0.09 mmol, 4.3 % d. Th.)

Fp.: 254 °C

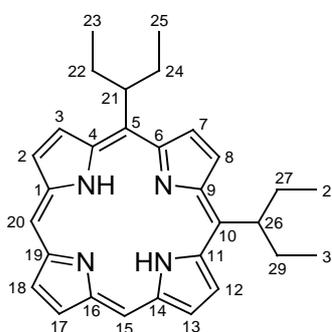
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.05 (*s*, 2H, H15, H20), 9.77 (*m*, 4H, H3, H7, H8, H12), 9.34 (*m*, 4H, H2, H13, H17, H18), 5.16 (*m*, 2H, H21, H26), 2.91 (*m*, 8H, H22, H24, H27, H29), 0.98 (*t*, 12 H, H23, H25, H28, H30, ³*J* = 7.35 Hz), -3.28 ppm (*bs*, 2H, N-H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 301 K): δ = 130.00 (*bs*, 8C, C2, C3, C7, C8, C12, C13, C17, C18), 103.00 (2C, C15, C20), 50.82 (2C, C21, C26), 35.00 (4C, C22, C24, C27, C29), 14.29 ppm (4C, C23, C25, C28, C30)

MS (200 °C, 80 eV), *m/z* = 450.0 (100.00 %, [M]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 412 (5.08), 511 (4.00), 543 (3.52), 589 (3.49), 644 nm (3.29)

HRMS: C₃₀H₃₄N₄ ber. 450.27847 gef. 450.27900



4.2.9 5,10-Dipentylporphyrin 132

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1. Die Säulenchromatographie erfolgte mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 3, dabei enthielt die erste Fraktion das monosubstituierte, die zweite Fraktion das disubstituierte Produkt. Nach Einengen zur Trockne wurden beide Substanzen als rotvioletter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 63.0 mg (0.14 mmol, 6.8 % d. Th.)

Fp.: 132 °C

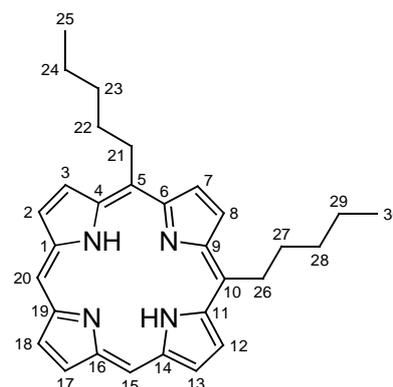
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 9.99 (*s*, 2H, H15, H20), 9.59 (*bs*, 4H, H3, H7, H8, H12), 9.30 (*bs*, 4H, H2, H13, H17, H18), 5.03 (*t*, 4H, H21, H26, ³*J* = 7.74 Hz), 2.56 (*tt*, 4H, H22, H27, ³*J*_{H22,H21} = 7.74 Hz, ³*J*_{H22,H23} = 7.29 Hz), 1.81 (*tt*, 4H, H23, H28, ³*J*_{H23,H22} = 7.29 Hz, ³*J*_{H23,H24} = 7.29 Hz), 1.57 (*tq*, 4H, H24, H29, ³*J*_{H24,H23} = 7.29 Hz, ³*J*_{H24,H25} = 7.29 Hz), 1.00 (*t*, 6H, H25, H30, ³*J* = 7.29 Hz), -3.31 ppm (*bs*, 2H, N-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 130.99$ (bs, 8C, $\beta\text{-C}$), 120.00 (2C, C5, C10), 102.88 (2C, C15, C20), 38.65 (2C, C22), 35.60 (2C, C21), 32.88 (2C, C23), 22.78 (2C, C24), 14.16 ppm (2C, C25)

MS (200 °C, 80 eV), $m/z = 450.0$ (98.40 %, $[\text{M}]^{+}$), 393.0 (100.0 %, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$), 336.0 (20.2 %, $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{18}]^+$), 225.0 (2.4 %, $[\text{M}]^{2+}$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 406 (5.40), 504 (4.12), 534 (3.39), 580 (3.60), 635 nm (3.16)

HRMS: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4$ ber. 450.27847 gef. 450.27466



4.2.10 5-Pentylporphyrin 138

Ausbeute: 7.6 mg (0.02 mmol, 1.0 % d. Th.)

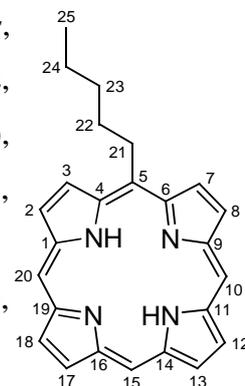
Fp.: 275 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 10.12$ (s, 2H, H10, H20), 10.10 (s, 1H, H15), 9.65 (AB, 2H, H3, H7, $^3J = 4.55$ Hz), 9.41 (m, 4H, H2, H8, H12, H18), 9.37 (AB, 2H, H17, H18, $^3J = 4.55$ Hz), 5.06 (t, 2H, H21, $^3J = 7.74$ Hz), 2.56 (m, 2H, H22), 1.84 (m, 2H, H23), 1.74 (m, 2H, H24), 1.15 (t, 3H, H25, $^3J = 7.29$ Hz), -3.57 ppm (bs, 2H, N-H)

MS (EI; 150 °C, 80 eV): $m/z =$ ber.: 380.20010, gef.: 380.0 (90.00 %, $[\text{M}]^{+}$), 323.0 (100.00 %, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 400 (5.33), 495 (4.12), 526 (3.25), 569 (3.62), 621 nm (2.53)

HRMS: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4$ ber. 380.20010 gef. 380.20008



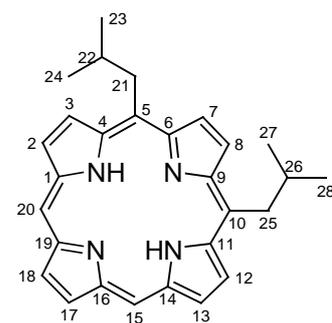
4.2.11 5,10-Di(iso-butyl)porphyrin 133

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1. Die Säulenchromatographie erfolgte mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 3, dabei enthielt die erste Fraktion das monosubstituierte, die zweite Fraktion das disubstituierte Produkt. Nach Einengen zur Trockne wurden beide Substanzen als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 43.5 mg (0.10 mmol, 5.0 % d. Th.)

Fp.: 206 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.04 (*s*, 2H, H15, H20), 9.61 (*s*, 2H, H7, H8), 9.60 (*AB*, 2H, H3, H12, ³*J* = 5.54 Hz) 9.33 (*m*, 4H, H2, H13, H17, H18), 4.95 (*d*, 4H, H21, H25, ³*J* = 7.30 Hz), 2.84 (*m*, 2H, H22, H26), 1.23 (*d*, 12H, H23, H24, H27, H28, ³*J* = 6.38 Hz), -3.30 ppm (*bs*, 2H, N-H)



¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 301 K): δ = 130.00 (8C, β-C), 118.84 (2C, C5, C10), 103.02 (2C, C15, C20), 43.92 (2C, C21, C21, C25), 37.04 (2C, C22, C26), 23.39 ppm (4C, C23, C24, C27, C28)

MS (200 °C, 80 eV), *m/z* = 422.0 (85.0 0 %, [M]⁺), 379.0 (100.0 %, [M-C₃H₇]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 403 (5.26), 505 (4.24), 534 (3.56), 579 (3.76), 654 nm (3.35)

HRMS: C₂₈H₃₀N₄ ber. 422.24705 gef. 422.24710

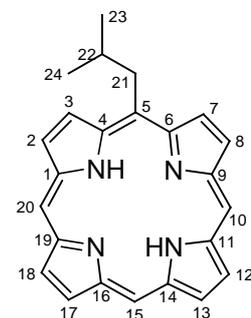
4.2.12 5-iso-Butylporphyrin 139

Die Umsetzung erfolgte analog zur Standardvorschrift 4.2.1

Ausbeute: 8.7 mg (0.02 mmol, 1 % d. Th.)

Fp.: 270 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 10.28 (*s*, 2H, H10, H20), 10.12 (*s*, 1H, H15), 9.82 (*m*, 2H, H13, H17), 9.44 (*m*, 4H, H2, H8, H12, H18), 9.39 (*AB*, 2H, H3, H7 ³*J* = 4.45 Hz), 5.16 (*m*, 2H, H21), 2.93 (*m*, 6H, H24, H23), -3.30 ppm (*m*, 2H, N-H)



MS (140 °C, 80 eV), *m/z* = 366.0 (46.0 0 %, [M]⁺), 323.0 (100.0 %, [MC₃H₇]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 403 (5.09), 503 (3.93), 535 (3.35), 576 (3.43), 629 nm (2.95)

HRMS: C₂₄H₂₂N₄ ber. 366.18445 gef. 366.18450

5 Synthese und Umsetzungen von 5,15-AB-Porphyrinen

5.1 Darstellung 5,15-unsymmetrisch substituierter Porphyrine

5.1.1 Standardvorschrift

In einem Dreihalskolben wurden 1.0 g unsubstituiertes Dipyromethan **51** (6.86 mmol), 422 µl *p*-Tolylaldehyd (3.6 mmol) und 3.6 mmol des benötigten Aldehyds in 1.7 l trockenem

Dichlormethan gelöst und mit Argon entgast. Nach der Zugabe von 110 μl TFA wurde der Ansatz unter Lichtausschluss und Schutzgas für 14 Stunden gerührt und anschließend unter vermindertem Druck auf 1/10 seines Volumens eingengt. Die Filtration über Kieselgel wurde zuerst mit Dichlormethan begonnen, im Verlauf wurde Ethanol zugesetzt. Das erhaltene Produktgemisch wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, Dichlormethan bzw. Dichlormethan/ *n*-Hexan-Gemische).

5.1.2 5-*p*-Tolyl-15-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin 149

Die Darstellung erfolgte nach der Standardvorschrift 5.1.1 unter Verwendung von 700 mg 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd. Die Säulenchromatographie mit Dichlormethan ergab drei Fraktionen, wobei das gewünschte Produkt in der zweiten Fraktion enthalten war. Die Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol lieferte **149** in Form violetter Kristalle.

Ausbeute: 330 mg (0.59 mmol, 15 % d. Th.)

Fp.: >320 °C

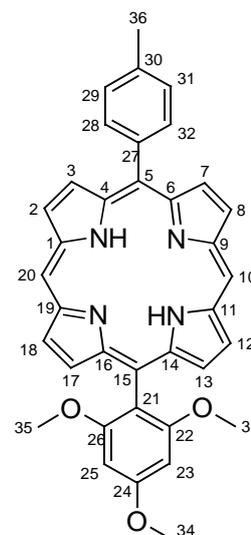
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.22 (*s*, 2H, H10, H20), 9.34 (*m*, 4H, β -Pyrrol), 9.08(*d*, 2H, β -Pyrrol, 3J = 4.54 Hz), 9.022 (*d*, 2H, β -Pyrrol, 3J = 4.54 Hz), 8.16 (*d*, 2H, H28, H32, 3J = 7.81 Hz), 7.61 (*d*, 2H, H29, H31, 3J = .45 Hz), 6.63 (*s*, 2H, H23, H25), 4.12 (*s*, 3H, H34), 3.53 (*s*, 6H, H33, H35), 2.71 (*s*, 3H, H36), -3.05 ppm (*bs*, 2H, N-H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 161.99 (C24), 161.12 (C22, C26), 148.41, 146.70, 145.14 (C1, C4, C6, C9, C11, C14, C16, C19), 138.62 (C27), 137.23 (C30), 134.75 (C28, C32), 131.57, 131.02, 130.76, 130.50 (C2, C3, C7, C8, C12, C13, C17, C18), 127.63 (C29, C31), 119.12 (C5), 111.60 (C21), 110.89 (C15), 104.62 (C10, C20), 90.89 (C23, C25), 55.95 (C33, C35), 55.64 (C34), 21.50 (C36) ppm

MS (300 °C, 80 eV), m/z = 566.0 (100.00 %, [M]⁺), 535.0 ((19 %, [M-CH₃O]⁺), 283.0 (22.4 %, [M]²⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 406 (5.17), 503 (4.06), 538 (3.59), 576 (3.58), 628 nm (3.05)

HRMS: C₃₆H₃₀N₄O ber. 566.23179 gef. 566.23182



5.1.3 5-(2-Methoxyphenyl)-15-*p*-tolylporphyrin 174

Die Synthese folgte der Standardvorschrift 5.1.1 unter Verwendung von 435 μl 2-Methoxybenzaldehyd (3.6 mmol). Die säulenchromatographische Trennung mit

Dichlormethan : *n*-Hexan 1 : 3 lieferte drei Fraktionen, **174** war in der zweiten Fraktion enthalten. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol wurde das Produkt in Form violetter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 400 mg (0.8 mmol, 22 % d. Th.)

Fp.: >320 °C

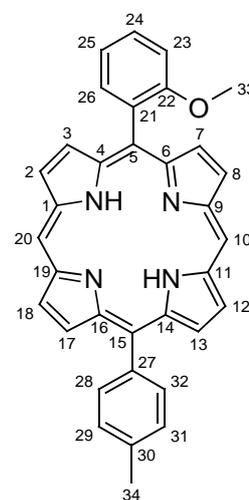
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.25 (*s*, 2H, H10, H20), 9.35 (*AB*, 2H, H12, H18, ³*J* = 4.54 Hz), 9.34 (*AB*, 2H, H2, H8, ³*J* = 4.54 Hz), 9.09 (*AB*, 2H, H13, H17, ³*J* = 4.54 Hz), 8.99 (*AB*, H3, H7, ³*J* = 4.54 Hz), 8.16 (*m*, 2H, H28, H32), 8.05 (*dd*, 1H, H26, ³*J* = 7.54 Hz, ⁴*J* = 1.90 Hz), 7.80 (*dd*, 1H, H24, ³*J* = 8.00 Hz, ⁴*J* = 1.90 Hz), 7.61 (*AB*, 2H, H29, H31, ³*J* = 7.54 Hz), 7.40 (*td*, 1H, H25, ³*J* = 7.40 Hz, ⁴*J* = 1.00 Hz), 7.37 (*d*, 1H, H23, ³*J* = 8.45 Hz), 3.61 (*s*, 3H, H33), 2.73 (*s*, 3H, H34), -3.06 ppm (*bs*, N-H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 159.48 (C22), 147.60 (C4, C6), 147.07 (C14, C16), 145.17 (C1, C9, C11, C19), 138.56 (C27), 137.35 (C30), 135.87 (C26), 134.78 (C28, C32), 131.55, 131.25 (C2, C8), 131.25 (C12, C18), 130.98 (C13, C17), 130.76 (C3, C7), 130.23 (C21), 129.94 (C24), 127.68 (C29, C31), 119.66 (C25), 119.35 (C15), 114.86 (C5), 111.09 (C23), 104.96 (C10, C20), 55.79 (C33), 21.50 ppm (C34)

MS (pos FAB, 3 kV), *m/z* = 507.0 (16.75 %, [M+H]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 403 (5.59), 502 (4.18), 536 (3.71), 575 (3.72), 628 nm (3.21)

HRMS: C₃₄H₂₆N₄O ber. 506.210661 gef. 506.210663



5.2 Umsetzung der Porphyrine mit lithiumorganischen Reagenzien

5.2.1 Standardvorschrift

Das Porphyrin (0.1 mmol) wurde in 30-40 ml absolutem THF gelöst bzw. suspendiert* und auf -78 °C für Alkyllithium Reagenzien oder 0 °C für Aryllithium Reagenzien abgekühlt. Die lithiumorganischen Verbindung (0.3 ml, 0.6 mmol, 2.0 M Lösung in Cyclohexan) wurden innerhalb von 15 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurden 0.5 ml Wasser in 5 ml THF zu der

*vor allem bei Verwendung des 5-*p*-Tolyl-15-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin löste sich das Porphyrin oft nicht vollständig in der angegebenen Menge THF, dann wurde unter starkem Rühren mit einer Suspension gearbeitet.

Reaktionslösung getropft. Es wurde weiter für 15 min gerührt und anschließend wurden 6 ml einer 0.1 M Lösung von DDQ in THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Nach 20 Minuten wurde das Reaktionsgemisch über neutrales Aluminiumoxid filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid oder Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan als Laufmittel. Anschließend wurde aus Dichlormethan/*n*-Hexan oder Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

5.2.2 Umsetzung mit *in situ* hergestellten Lithiumorganyle

Die Porphyrine (200 mg, ca. 0.4 mmol) wurden in 80 ml absoluten THF gelöst und unter Argon auf -40 °C abgekühlt. Die *in situ* hergestellten LiR-Reagenzien (4-6 mmol) waren oft gummiartig und klebten am Gefäßrand, daher wurde die abgekühlte Porphyrinlösung zu der stark gerührten Lösung des LiR hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 60 min weiter gerührt. Die rote Porphyrinlösung wurde bräunlich (falls keine Farbänderung zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch leicht bis zum Rückfluss erwärmt). Dann wurden 5 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 30 min gerührt und anschließend wurden 10-15 Äquivalente DDQ-Lösung (ca. 0.06 M) in THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Nach 60 min wurde das Reaktionsgemisch über neutrales Aluminiumoxid filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid oder Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan oder Dichlormethan als Laufmittel. Anschließend wurde aus Dichlormethan/*n*-Hexan oder Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

5.2.3 Darstellung der Aryllithiumorganyle

Zu der Lösung von *ortho*- oder *para*-Brom-Anisol (1 g, 5.4 mmol) in 15 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurden 2.2 ml Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 5.5 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei -78 °C zugetropft. Nach der Zugabe von Butyllithium wurde das Kältebad entfernt und weiter für 1 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Eine Lösung des Porphyrins in 40 ml THF (abs.) wurde bei Raumtemperatur schnell zum LiR-Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50-60 °C 1 h gerührt. Die weitere Verarbeitung folgte der obigen Vorschrift 5.2.2.

5.2.4 5-Hexyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-10-*p*-tolylporphyrin 150

Die Umsetzung von 55 mg 5-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-15-*p*-tolylporphyrin **149** (0.1 mmol) mit Hexyllithium erfolgte nach der Standardvorschrift 5.2.1. Die Säulenchromatographie mit reinem Dichlormethan lieferte das Produkt **150** als einziges Porphyrin. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 59 mg (0.09 mmol, 90 % d. Th.)

Fp.: >300 °C

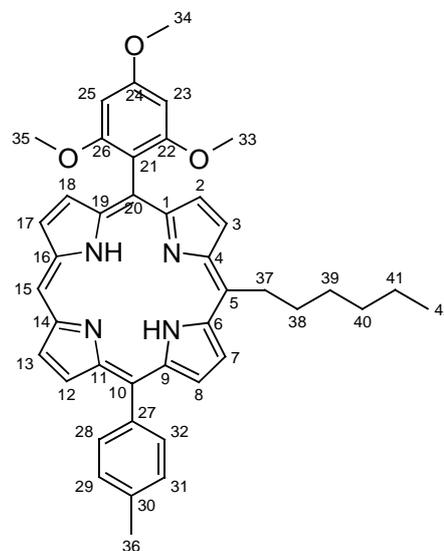
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.09 (*s*, 1H, H15), 9.60 (*m*, 2H, H13, H17), 9.30 (*m*, 2H, β-Pyrrol-H) 8.90 (*m*, 4H, β-Pyrrol-H), 8.21 (*d*, 2H, H28, H32, ³*J* = 7.35 Hz), 7.56 (*d*, 2H, H29, H31, ³*J* = 7.35 Hz), 6.68 (*s*, 2H, H23, H25), 5.04 (*t*, 2H, H37, ³*J* = 8.09 Hz), 4.11 (*s*, 3H, H34), 3.50 (*s*, 6H, H33, H35), 2.70 (*s*, 3H, H36), 2.56 (*m*, 2H, H38), 1.83 (*m*, 2H, H39), 1.54 (*m*, 2H, H40), 1.43 (*m*, 2H, H41), 1.00 (*t*, 3H, H42, ³*J* = 7.30 Hz) -3.05 ppm (*bs*, 2H, N-H)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 161.99 (1C, C24), 161.12 (2C, C22, C26), 148.41-145.14 (8C, C1, C4, C6, C9, C11, C14, C16, C19), 142.371 (1C, C37), 139.80 (1C, C27), 137.14 (1C, C30), 134.50 (2C, C28, C32), 131.02-130.50 (8C, C2, C3, C7, C8, C12, C13, C17, C18), 127.25 (2C, C29, C31), 119.12-118.56 (3C, C5, C15, C20), 104.00 (1C, C15), 102.87 (1C, C21), 91.00 (2C, C23, C25), 56.06 (2C, C33, C35), 55.64 (1C, C34), 38.81 (1C, C39), 35.51 (1C, C37), 31.93 (1C, C41), 30.34 (1C, C44), 22.75 (1C, C40), 21.51 (1C, C36), 14.14 (1C, C42) ppm

MS (270 °C, 8 kV), *m/z* = 650.0 (100.00 %, [M]⁺), 579.0 (71.47 %, [M-C₅H₁₁]⁺), 325.0 (10.91 %, [M]²⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 413 (5.45), 511 (4.53), 543 (4.09), 585 (4.03), 641 nm (3.81)

HRMS: C₄₂H₄₂N₄O₃ ber. 650.32569 gef. 650.32575



5.2.5 5-Phenyl-10-*p*-tolyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin 151

Die Umsetzung von 113 mg 5-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-15-*p*-tolylporphyrin **149** (0.2 mmol) mit Phenyllithium erfolgte nach der Standardvorschrift 5.2.1. Die säulenchromatographische Trennung mit Dichlormethan : n-Hexan = 1 : 1 lieferte zwei Fraktionen. Die erste Fraktion

enthielt noch unumgesetztes Edukt, **174** war in der zweiten Fraktion enthalten. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 96 mg (0.15 mmol, 75 % d. Th.)

Fp.: > 320 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.12 (s, 1H, H15), 8.94 (m, 8H, β-Pyrrol.), 8.12 (m, 4H, H28, H32, H38, H42), 7.73 (m, 3H, H39, H40, H41), 7.54 (m, 2H, H29, H31), 6.56 (s, 2H, H23, H25), 4.03 (s, 3H, H34), 4.00 (s, 3H, H49), 3.53 (s, 6H, H33, H35), 2.73 (s, 3H, H36), -3.07 ppm (bs, 2H, N-H)

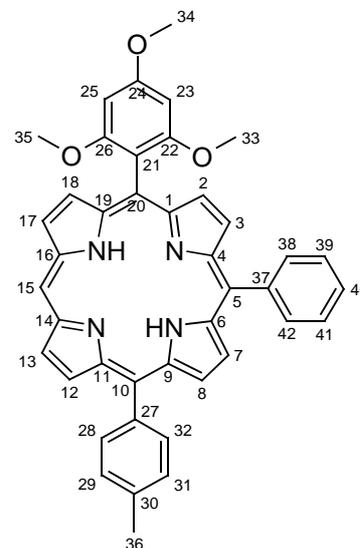
MS (310 °C, 8 kV), *m/z* = 643.0 (100.00 %, [M+H]⁺), 321.0 (8.99 %, [M]²⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 411 (5.22), 508 (4.16), 542 (3.65), 584 (3.63.03), 637 nm (3.23)

HRMS: C₄₂H₃₄N₄O₃

ber. 642.26309

gef. 642.26314



5.2.6 5-Hexyl-10-*p*-tolyl-15-phenyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin **152**

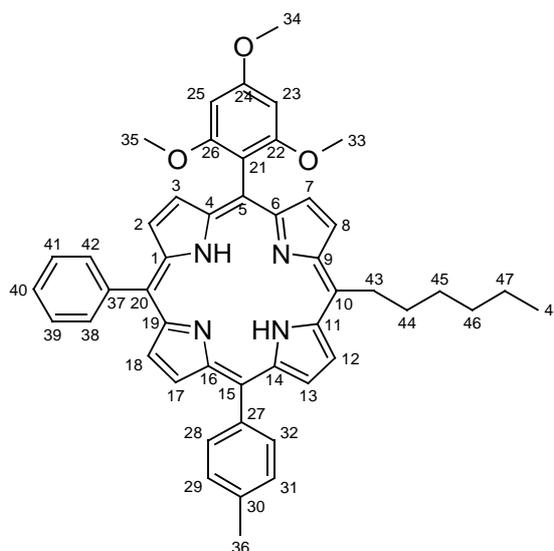
Die Umsetzung von 100 mg des 5-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-10-phenyl-15-*p*-tolylporphyrins **151** (0.16 mmol) wurde wie in der Standardvorschrift 5.2.1 beschrieben mit Hexyllithium durchgeführt. Die Säulenchromatographie mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2 lieferte das Produkt **152** als einziges Porphyrin. Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 80 mg (0.11 mmol, 70 % d. Th.)

Fp.: > 300 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 9.46 (d, 2H, β-Pyrrol, ³J = 4.54 Hz), 8.94 (m, 2H, β-Pyrrol.), 8.82 (d, 2H, β-Pyrrol, ³J = 4.54 Hz), 8.78 (d, 2H, β-Pyrrol, ³J = 4.54 Hz), 8.21 (d, 2H, H28, H32, ³J = 7.63 Hz) 8.12 (d, 2H, ³J = 7.63 Hz), 7.73 (m, 3H, H39, H40, H41), 7.56 (d, 2H, H29, H31, ³J = 7.45 Hz), 6.62 (s, 2H, H23, H25), 5.00 (t, 2H, H43, ³J = 7.9 Hz), 4.11 (s, 3H, H34), 3.53 (s, 6H, H33, H35), 2.73 (s, 3H, H36), 2.60 (m, 2H, H45), 1.85 (quint, 2H, H44, ³J = 7.36 Hz), 1.54 (quint, 2H, H47, ³J = 6.99 Hz), 1.44 (m, 2H, H46), 0.97 (t, 3H, H48, ³J = 7.30 Hz) -3.06 ppm (bs, 2H, N-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 162.00$ (C24), 161.12 (C22, C26), 148.41-145.14 (C1, C4, C6, C9, C11, C14, C16, C19), 142.37 (C37), 139.65 (C27), 137.13 (C30), 134.51 (C28, C32), 134.42 (C38, C42), 131.02- 130.50 (C2, C3, C7, C8, C12, C13, C17, C18), 127.41 (C40), 127.25 (C29, C31), 126.60 (C39, C41), 119.12- 118.57 (C5, C10, C15, C20), 102.88 (C21), 90.99 (C23, C25), 56.06 (C33, C35), 55.63 (C34), 38.81 (C45), 35.51 (C43), 32.00 (C47), 30.34 (C44), 22.80 (C46), 21.51 (C36), 14.15 (C48) ppm



MS ($\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_3$, pos FAB, 3 kV), $m/z =$ ber. 726.35699 gef. 728.0 (100.00 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 413 (5.24), 508 (4.15), 542 (3.65), 584 (3.63), 638 nm (3.23)

5.2.7 5-(2-Methoxyphenyl)-10-*p*-tolyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin 153

Die Umsetzung mit 1 ml *o*-Bromanisol (8.0 mmol) wurde analog zur Standardvorschrift 5.2.2 durchgeführt. Über ein Verbindungsstück wurden 113 mg 5-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-15-*p*-tolylporphyrin **149** (0.2 mmol), gelöst in 40 ml THF zugegeben, dabei verfärbte sich die Lösung bei Erwärmen auf +60 °C braun/gelb. Die weiteren Arbeitsschritte verliefen analog zur Standardvorschrift, die Oxidation wurde durch 16 Stunden Rühren unter Luftzutritt gewährleistet. Die säulenchromatographische Trennung mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2 lieferte als einziges Porphyrin. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol wurde das Produkt in Form violetter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 90 mg (0.13 mmol, 67 % d. Th.)

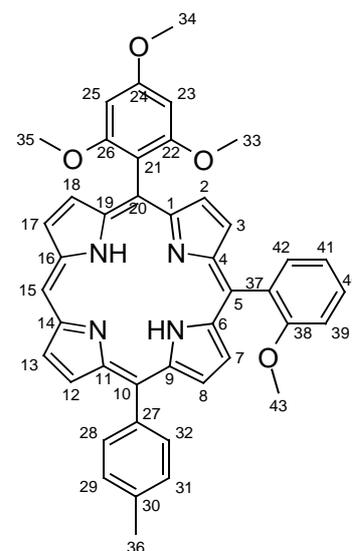
Fp.: > 320 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 10.23$ (*s*, 1H, H15), 9.33 (*m*, 4H, β -Pyrrol), 9.08(*d*, 2H, β -Pyrrol, $^3J = 4.54$ Hz), 9.02 (*d*, 2H, β -Pyrrol, $^3J = 4.54$ Hz), 8.16 (*d*, 2H, H28, H32, $^3J = 7.81$ Hz), 7.61(*d*, 2H, H29, H31, $^3J = 7.45$ Hz), 6.63(*s*, 2H, H23, H25), 4.12 (*s*, 3H, H34), 3.53(*s*, 6H, H33, H35), 2.71 (*s*, 3H, H36), -3.05 ppm (*bs*, 2H, N-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 162.03$ (C24), 161.21 (C22, C26), 159.29 (C38), 148.84-146.42 (C1, C4, C6, C9, C11, C14, C16, C19), 139.13 (C27), 137.20 (C30), 135.42 (C40, C39), 134.60 (C28, C32), 131.56-130.08 (C2, C3, C7, C8, C13, C17, C18), 127.46 (C29, C31), 119.62 (C5, C10, C20), 111.95 (C41, C42), 104.02 (C15), 91.09 (C23, C25), 56.00 (C33, C35), 55.59 (C34), 55.47 (C43), 21.47 ppm (C36)

MS ($\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$, pos FAB, 3 eV), $m/z = \text{ber. } 672.27366$ gef. 673.0 (100.00 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 407 (5.23), 504 (4.03), 539 (3.60), 575 (3.55), 630 nm (3.01)



5.2.8 5-(4-Methoxyphenyl)-10-*p*-tolyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin **154**

Die Darstellung des *p*-Methoxyphenyllithiums erfolgte nach der Standardvorschrift 5.2.3. Über ein Verbindungsstück wurden 113 mg 5-(2,4,6-Trimethoxyphenyl)-15-*p*-tolylporphyrin **149** (0.2 mmol), gelöst in 40 ml THF zugegeben, dabei verfärbte sich die Lösung sofort braun/gelb. Das weitere Vorgehen folgte der Standardvorschrift 5.2.2, die Oxidation wurde durch 14 Stunden Rühren an der Luft gewährleistet. Die säulenchromatographische Trennung mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2 lieferte **154** als einziges Porphyrin. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan wurde das Produkt in Form violetter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 120 mg (0.18 mmol, 89 % d. Th.)

Fp.: > 320 °C

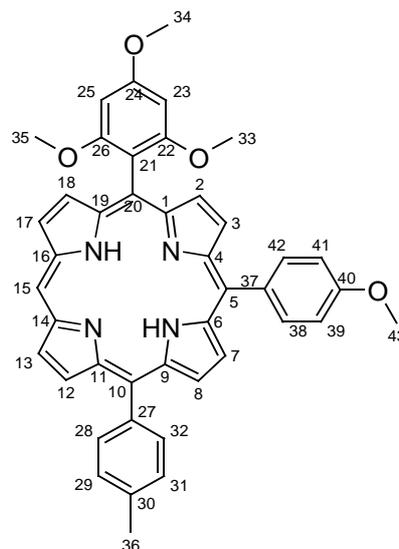
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 10.10$ (*s*, 1H, H15), 9.26 (*m*, 2H, H13, H17), 8.99 (*AB*, 1H, H12, $^3J = 4.41$ Hz), 8.95 (*AB*, 1H, H18, $^3J = 4.41$ Hz), 8.85 (*m*, 4H, H2, H3, H7, H8), 8.09 (*m*, 4H, H28, H32, H38, H42), 7.56 (*d*, 2H, H29, H31, $^3J = 8.09$ Hz), 7.26 (*m*, 2H, H38, H41), 6.60 (*s*, 2H, H23, H25), 4.11 (*s*, 3H, H34), 4.08 (*s*, 3H, H43), 3.50 (*s*, 6H, H33, H35), 2.73 (*s*, 3H, H36), -2.94 ppm (*s*, 2H, N-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 162.03$ (1C, C24), 161.21 (2C, C22, C26), 159.29 (1C, C40), 148.84-146.42 (8C, C1, C4, C6, C9, C11, C14, C16, C19), 139.13 (1C, C27), 137.20 (1C, C30), 135.42 (2C, C38, C42), 134.60 (2C, C28, C32), 131.56-130.08 (8C, C2, C3, C7, C8, C2, C13, C17, C18), 127.46 (2C, C29, C31), 119.62 (3C, C5, C10, C20), 111.95 (2C, C39, C41), 104.02 (C15), 91.09 (2C, C23, C25), 56.00 (2C, C33, C35), 55.59 (1C, C34), 55.47 (1C, C43), 21.47 ppm (1C, C36)

MS (320 °C, 80 eV), $m/z = 672.0$ (100.00 %, $[\text{M}]^{+}$), 641.0 (12 %, $[\text{M}-\text{C}_1\text{H}_3\text{O}]^{+}$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 411 (5.20), 508 (4.00), 542 (3.60), 580 (3.57), 637 nm (3.03)

HRMS: $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$ ber. 672.27366 gef. 672.27370



5.2.9 5-(4-Methoxyphenyl)-10-*p*-tolyl-15-phenyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrin 155

Die Umsetzung wurde wie in der Standardvorschrift 5.2.2 beschrieben mit *p*-Methoxyphenyllithium durchgeführt. Die Säulenchromatographie mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2 lieferte eine erste Fraktion, die noch Edukt enthielt. Das Produkt war in der zweiten Fraktion enthalten und wurde als violetter Feststoff erhalten.

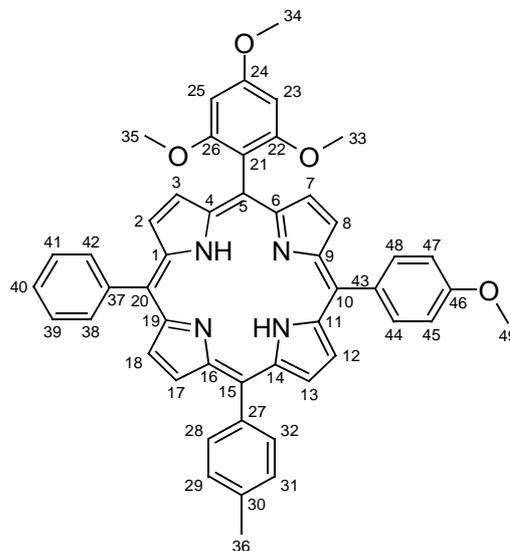
Ausbeute: 47 mg (64 μmol , 40 % d. Th.)

Fp.: > 320 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 8.945$ (*m*, 8H, β -Pyrrol.), 8.24(*m*, 2H, H44, H48) 8.12(*m*, 4H, H28, H32, H38, H42), 7.73 (*m*, 3H, H39, H40, H41), 7.54 (*m*, 2H, H29, H31), 7.20 (*d*, 2H, H45, H47), 6.56 (*s*, 2H, H23, H25), 4.03 (*s*, 3H, H34), 3.98 (*s*, 3H, H49), 3.53 (*s*, 6H, H33, H35), 2.71 (*s*, 3H, H36), -3.04 ppm (*bs*, 2H, N-H)

MS (pos FAB, 3 kV), $m/z =$ ber. 748.30496
gef. 750.0 (100.00 %, $[\text{M}+\text{H}]^{+}$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 410 (5.25), 508 (4.20), 543 (3.67), 584 (3.65), 640 nm (3.33)



HRMS: C₄₉H₄₀N₄O₄

ber. 748.30496

gef. 6748.30410

5.2.10 5,10-Bis(2-methoxyphenyl)-15-tolylporphyrin 175/176

Über ein Verbindungsstück wurden 100 mg **174** (0.2 mmol), gelöst in 40 ml THF zum Lithiumorganyl gegeben, dabei verfärbte sich die Lösung bei Erwärmen auf +60 °C braun/gelb. Die weiteren Schritte folgten der Standardvorschrift 5.2.2. Nach der Entfernung des Lösungsmittels verblieb ein violetter Feststoff, der Gemisch aus zwei Atropisomeren im Verhältnis 1 : 1 enthielt (sichtbar im DC).

Ausbeute: 100 mg (0.16 mmol, 80 % d. Th., Gemisch beider Atropisomere)

Die Trennung der beiden Isomere **175** und **176** wurde mittels HPLC durchgeführt (Eluent: Dichlormethan/*n*-Hexan = 3 ; 2, v/v), anschließend wurden die Substanzen bei -20 °C aufbewahrt. Schon während der Messung der NMR-Spektren bei Raumtemperatur stellte sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren wieder ein.

Fp.: 304 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.14 (*s*, 1H, H20), 9.28 (*m*, 2H, H2, H18), 9.00 (*AB*, 1H, H17, ³*J* = 4.65 Hz), 8.90 (*m*, 1H, H13), 8.88 (*AB*, 1H, H12, ³*J* = 4.65 Hz), 8.79 (*m*, 3H, H3, H7, H8), 8.11 (*m*, 2H, H28, H32), 8.00 (*m*, 2H, H26, H40), 7.76 (*m*, 2H, H24, H38), 7.76 (*m*, 2H, H29, H31), 7.34 (*m*, 4H, H23, H25, H37, H39), 3.57 und 3.54 (2 x *s*, 2x 3H, H33, H41), 2.70 (*s*, 3H, H34), -2.91 ppm (*bs*, 2H, N-H)

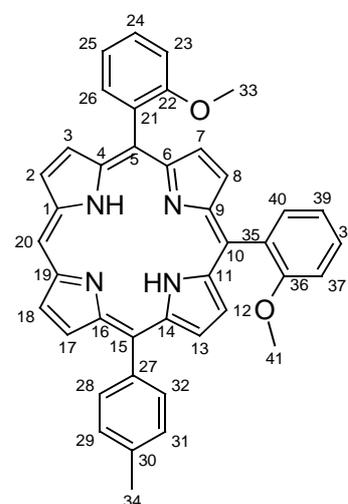
MS (300 °C, 80 eV), *m/z* = 612.0 (100.00 %, [M]⁺), 506.0 (40.55 %, [M-C₇H₇O]⁺), 306.0 (6.56 %, [M]²⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 413 (5.41), 510 (4.22), 545 (3.80), 584 (3.70), 635 nm (3.36)

HRMS: C₄₁H₃₂N₄O₂

ber. 612.25253

gef. 612.25256

**5.2.11 5,10-Bis(2-hydroxyphenyl)-15-tolylporphyrin 177**

Eine Lösung **175** (200 mg Isomerengemisch **175/176**, 0.33 mmol) in 500 ml Dichlormethan bei -20 °C wurde tropfenweise innerhalb einer Stunde mit 1.3 ml Bortribromidlösung (13.0 mmol) versetzt. Nach der Zugabe von Bortribromid wurde die Reaktionsmischung unter weiterem Rühren innerhalb von 16 Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung wurde auf Eis gegeben und bis zum Erreichen von *pH* 7 mit NaHCO₃ versetzt. Anschließend wurde die Lösung

mit Dichlormethan versetzt und dreimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden nach Trocknung über Natriumsulfat durch Destillation vom Lösungsmittel getrennt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan), dabei wurde das Produkt als einziges Porphyrin isoliert. Das Produkt wurde als rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 120 mg (0.21 mmol, 62 % d. Th.)

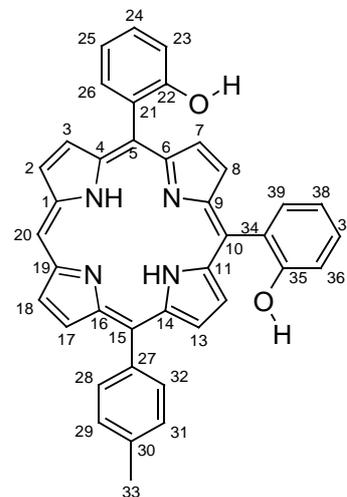
Fp.: > 300 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.14 (*s*, 1H, H20), 9.29 (*m*, 2H, H2, H18), 8.99 (*m*, 1H, H17), 8.90 (*m*, 5H, H3, H7, H8, H12, H13), 8.27 (*m*, 2H, H28, H32), 8.10 (*m*, 2H, H26, H40), 7.90 (*m*, 2H, H24, H38), 7.06 (*m*, 2H, H29, H31), 7.21 (*m*, 4H, H23, H25, H37, H39), -2.70 ppm (*bs*, 2H, N-H)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 413 (5.21), 509 (3.81), 544 (3.12), 584 (3.05), 639 nm (2.42).

MS (290 °C, 80 eV), *m/z* = 584.0 (100.00 %, [M]^{•+})

HRMS: C₃₉H₂₈N₄O₂ ber. 584.22123 gef. 584.22125



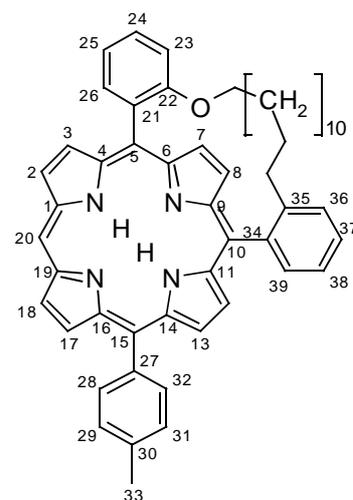
5.2.12 5,10-[2,2'(-Dodecamethylenoxy)diphenyl]-15-*p*-tolylporphyrin 178

Zu einer Lösung von 100 mg des Dihydroxyporphyrins **177** (0.20 mmol) und 400 mg K₂CO₃ in 25 ml DMF wurden bei 100 °C werden innerhalb von vier Stunden 81.5 mg 1,12-Dibromdecan (0.25 mmol, gelöst in 10 ml DMF) zutropft. Anschließend wurde für weitere drei Stunden auf 100 °C erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Nach der Zugabe von 50 ml Dichlormethan wurde die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, DMF-Reste wurden im Hochvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie mit Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2 und lieferte das Produkt als violetten Feststoff.

Ausbeute: 90 mg (0.12 mmol, 60 % d. Th.)

Fp.: 300 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.14 (*s*, 1H, H20), 9.26 (*m*, 2H, H2, H18), 8.97 (*AB*, 1H, H17, ³*J* = 4.41 Hz), 8.89 (*AB*, 1H, H13, ³*J* = 5.50 Hz), 8.83 (*AB*, 2H, H12, H13, ³*J* = 4.41 Hz), 8.75 (*AB*, 2H, H7, H8, ³*J* = 4.41 Hz), 8.09 (*m*, 4H, H28, H32, H26, H39), 7.76 (*m*, 2H, H24, H37), 7.56 (*d*, 2H, H29, H31, ³*J* = 8.09 Hz), 7.34 (*m*, 4H, H23, H25, H36, H38), 3.86 (*m*, 4H, Alkylkette), 0.86 (*m*, 6H, Alkylkette), -0.81 (*m*, 8H, Alkylkette), -1.11 (*m*, 6H, Alkylkette), -2.92 ppm (*bs*, 2H, N-H)



MS (300 °C, 80 eV), *m/z* = 750.0 (100.00 %, [M]⁺), 375.0 (9.62 %, [M]²⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 415 (5.39), 511 (4.22), 545 (3.82), 582 (3.71), 635 nm (3.36)

HRMS: C₅₁H₅₀N₄O₂ ber. 750.39338 gef. 750.39341

5.3 Mangan(III)komplexe

Die Struktursicherung konnte nicht mit NMR-Spektren erbracht werden, da die *high spin* Elektronenkonfiguration am Mangan(III) (d⁴) zu Verschiebungswerten führt, die unter normalen Messbedingungen keine Messung erlauben. Daher wurden die jeweiligen Massenspektren zur Sicherung der Struktur und Reinheit verwandt.

5.3.1 Manganeinbau in Essigsäure

Das jeweilige Porphyrin (310 μmol) wurde mit 150 mg MnCl₂ • 4 H₂O in 25 ml Essigsäure (96 %) und 7.0 ml Acetanhydrid gelöst. Diese Lösung wurde für vier Stunden auf 110 °C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde Dichlormethan zugegeben und die organische Phase mehrmals mit Wasser extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, das Produkt wurde im Hochvakuum von verbliebenen Lösungsmittelresten befreit. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch.

5.3.2 Manganeinbau in DMF

Die Porphyrine (0.1 mmol) wurden in 50 ml DMF gelöst und mit 60 mg MnCl₂ • 4 H₂O zum Sieden erhitzt. Der Umsatz wurde mit DC-Kontrolle verfolgt. Der abgekühlte Ansatz wurde mit

Dichlormethan versetzt und über basisches Aluminiumoxid (Brockmann-Grad III) filtriert. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt.

5.3.3 Chlor[5-hexyl-10-*p*-tolyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrinato]mangan(III) **156**

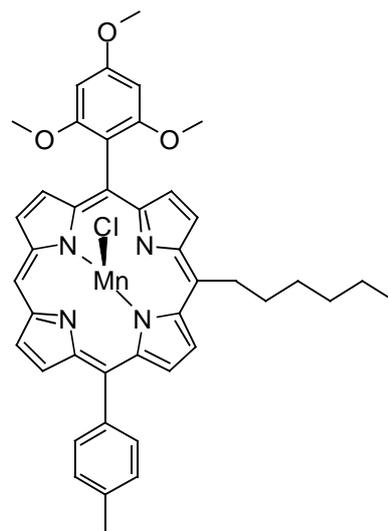
Die Synthese wurde mit 100 mg **150** (0.14 mmol) analog zur Standardvorschrift 5.3.1 in Essigsäure durchgeführt. Die Säulenchromatographie mit Dichlormethan lieferte ein Nebenprodukt in geringer Konzentration, das Produkt wurde in der zweiten Fraktion eluiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum blieb **156** als grünroter Feststoff zurück.

Ausbeute: 99 mg (0.12 mmol, 88 % d. Th.)

Fp.: > 300 °C

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 370 (4.38), 405 (4.40), 479 (Soret, 4.60), 581 (3.71), 614 (3.66), 643 nm (3.55)

MS (C₄₂H₄₀ClMnN₄O₃, pos FAB, 3 kV), m/z = ber. 738.21694, gef. 738.0 (9.0 %, [M]^{•+}), 703.0 (100.0 %, [M-Cl]⁺)



5.3.4 Chlor[5-phenyl-10-*p*-tolyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrinato]mangan(III) **157**

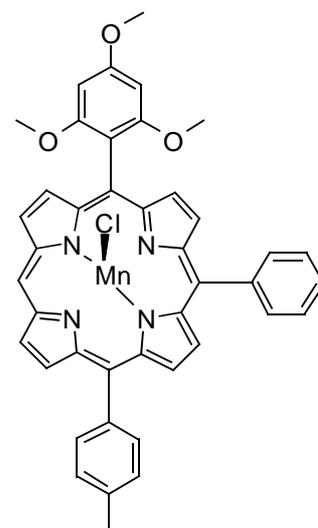
Die Synthese wurde mit 100 mg der freien Base **151** (0.16 mmol) analog zur Standardvorschrift 5.3.1 in Essigsäure durchgeführt. Die Säulenchromatographie mit Dichlormethan lieferte zwei Nebenprodukte in geringer Konzentration, das Produkt wurde in der dritten Fraktion eluiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum blieb **157** als grünroter Feststoff zurück.

Ausbeute: 114 mg (0.155 mmol, 98 % d. Th.)

Fp.: > 320 °C

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 373 (4.38), 405 (4.32), 477 Soret, 4.60), 581 (3.72), 614 (3.66), 643 nm (3.45)

MS (C₄₂H₃₂ClMnN₄O₃, pos FAB, 3 kV), m/z = ber. 730.15434
gef. 730.0 (14.0 %, [M]^{•+}), 695.0 (100.0 %, [M-Cl]⁺)



5.3.5 Chlor[5-hexyl-10-*p*-tolyl-15-phenyl-20-(2,4,6-trimethoxyphenyl)porphyrinato]mangan(III) **158**

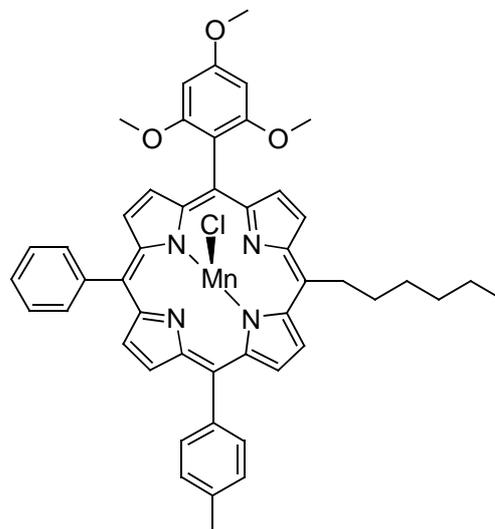
Die Synthese wurde mit 100 mg **152** (0.13 mmol) analog zur Standardvorschrift 5.3.1 in Essigsäure durchgeführt. Die Säulenchromatographie mit Dichlormethan lieferte mehrere Nebenprodukt in sehr geringen Mengen, das Produkt wurde in der Hauptfraktion eluiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum blieb **158** als grünroter Feststoff zurück.

Ausbeute: 98 mg (0.12 mmol, 90 % d. Th.)

Fp.: > 300 °C

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 375 (4.69), 402 (4.60), 479 (Soret, 4.95), 528 (3.7), 583 (3.95), 619 nm (4.01)

MS (C₄₈H₄₄ClMnN₄O₃, pos FAB, 3 kV), m/z = ber. 814.24824, gef. 814.0 (11.0 %, [M]^{•+}), 779.0 (100.0 %, [M-Cl]⁺)



5.3.6 Chlor-[5,10-[2,2'(-dodecamethylenoxy)diphenyl]-15-*p*-tolylporphyrinato]mangan(III) **179**

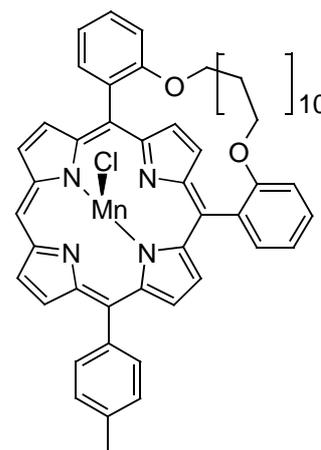
Die Synthese wurde mit 100 mg 5,10-[2,2'(-Dodecamethylenoxy)diphenyl]-15-*p*-tolylporphyrin **178** (0.13 mmol) analog zur Standardvorschrift 5.3.2 in DMF durchgeführt. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie mit Dichlormethan und lieferte **179** als einziges Porphyrin.

Ausbeute: 60 mg (0.07 mmol, 55 % d. Th.)

Fp.: > 300 °C

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 380 (4.40), 405 (3.77), 487 (Soret, 4.90), 597 (3.95), 629 nm (2.91)

MS (C₅₁H₄₈ClMnN₄O₂, pos FAB, 3 kV), *m/z* = ber. 838.28463, gef. 838.0 (7.0 %, [M]^{•+}), 803.0 (100.0 %, [M-Cl]⁺)



5.3.7 Chlor(2,3,7,8,12,13,17,18-oktaethylporphyrinato)mangan(III) **183**¹²

Die Synthese erfolgte in Essigsäure unter Standardbedingungen.

Ausbeute: 96 %

5.3.8 Chlor(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)mangan(III) **184**¹³

Die Synthese erfolgte in Essigsäure unter Standardbedingungen.

Ausbeute: 98 %

6 Dithianyl- und Formylporphyrine

6.1 Vorstufen

6.1.1 2-Formyl-1,3-dithian **191**¹⁴

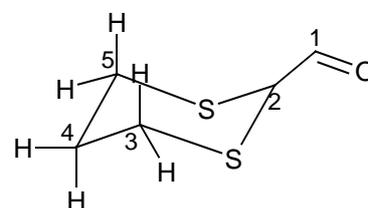
In einer Argonatmosphäre wurden 2.40 g (20 mmol) 1,3-Dithian **196**, gelöst in 40 ml trockenem THF, bei -78 °C tropfenweise mit 8 ml (20 mmol) Butyllithium versetzt. Es wurde eine Stunde bei der gleichen Temperatur gerührt, dann wurde die Reaktionslösung bei -10 °C in einen

zweiten Schlenkkolben, der 6 ml DMF enthielt, überführt. Dabei färbte sich die Lösung schwach gelb. Nach zwei Stunden bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde der Ansatz für 16 Stunden bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Nach dieser Zeitspanne wurde die Lösung auf Eis gegeben, die resultierende wässrige Phase wurde mehrmals mit Pentan extrahiert. Anschließend wurde die wässrige Phase mit ca. 70 ml 1M HCl-Lösung neutralisiert und das Rohprodukt durch mehrmalige Extraktion mit Ether abgetrennt. Die etherische Lösung wurde mit MgSO_4 getrocknet und nach Filtration unter vermindertem Druck eingeeengt. Zurück blieb ein gelbes Öl, das durch Säulenchromatographie (Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2) gereinigt wurde. Das Produkt war in der ersten Fraktion enthalten und wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.50 g (85 % d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 9.45$ (*s*, 1H, H7), 4.07 (*s*, 1H, H2), 2.95 (*m*, 2H, H3_{ax} , H5_{ax}), 2.50 (*m*, 2H, H3_{eq} , H5_{eq}), 1.96 ppm (*m*, 2H, H4)



$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 188.130$ (1C, C7), 47.527 (1C, C2), 25.310 (2C, C4, C6), 24.770 ppm (1C, C5)

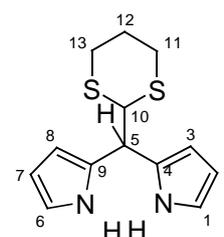
6.1.2 5-(1,3-Dithian-2-yl)-dipyrromethan **192**

Eine Mischung von 1.48 g (10 mmol) 2-Formyl-1,3-dithian **191** und 400 ml Pyrrol **41** wurde mit Argon 10 min lang von Sauerstoff befreit, dann wurden 500 μl $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugesetzt. Nach 20 min wurde die gleiche Menge an Säure nochmals zugegeben. Der Reaktionsabbruch erfolgte nach insgesamt 40 min mit 16.7 ml 0.1 M NaOH. Die Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, die Entfernung der Lösungsmittel erfolgte dann unter vermindertem Druck. Als Rohprodukt wurde ein gelbes Öl erhalten, dessen Reinigung säulenchromatographisch erfolgte (Kieselgel, *n*-Hexan : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1 : 2$, 1% NEt_3). Die Umkristallisation aus *n*-Hexan ergab einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 2.54 g (9.62 mmol, 96 % d. Th.)

Fp.: $51\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 8.49$ (*bs*, 2H, N-H), 6.71 (*m*, 2H, H2, H7), 6.19 (*m*, 2H, H1, H6), 6.11 (*m*, 2H, H3, H8), 4.66 (*d*, 1H, H10, $^3J = 4.41$ Hz), 4.52 (*d*, 1H, H5, $^3J = 4.41$ Hz), 2.90 (*m*, 4H, H13_{ax} , H11_{ax} , H13_{eq} , H11_{eq}), 2.10 (*m*, 1H, H12_{ax}), 1.86 ppm (*m*, 1H, H12_{eq})



$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 129.52$ (2C, C4, C9), 117.40 (2C, C2, C7), 108.18 (2C, C1, C6), 107.92 (2C, C4, C8), 53.37 (1C, C10), 43.24 (1C, C5) 31.15 (2C, C11, C13), 25.49 (1C, C12) ppm

MS (200 °C, 80 eV), $m/z = 264.0$ (76.73 %, $[\text{M}]^{\bullet+}$), 145.0 (100 %, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2]^{\bullet+}$), 119.0 (79.74 %, $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2]^{\bullet+}$)

HRMS: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ ber. 264.07549 gef. 264.077553

6.2 Porphyrinsynthesen

6.2.1 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)-10,20-diphenylporphyrin und 5-(1,3-Dithian-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin

Eine Lösung von 1.0 g 2-Formyl-1,3-dithian **191** (6.7 mmol) und 1.49 g 5-Phenyl-dipyrromethan **193** (6.7 mmol) in 1.7 l wasserfreiem Dichlormethan wurde mit Argon von Luftsauerstoff befreit. Unter Lichtausschluss erfolgte nach einer Stunde die Zugabe einer katalytischen Menge TFA (110 μl), danach wurde weitere 16 Stunden unter Schutzgas gerührt. Nach der Zugabe von 3.9 g DDQ (17.2 mmol) wurde der Ansatz an der Luft 45 Minuten lang oxidiert, daran anschließend erfolgte die Filtration mit Dichlormethan über Kieselgel. Mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : *n*-Hexan = 2 : 1) wurden die einzelnen Produkte voneinander getrennt.

6.2.1.1 5-(1,3-Dithian-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin **194**

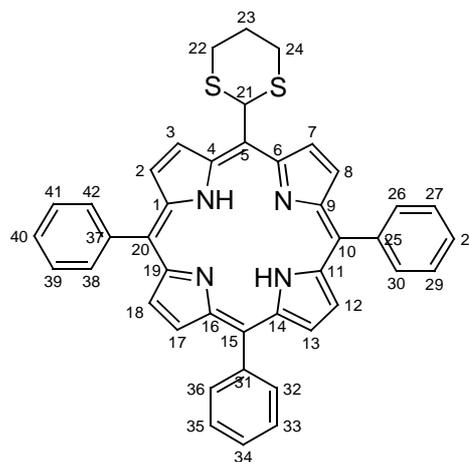
Die erste Fraktion enthielt **194**, welches nach Entfernen des Lösungsmittels als violetter Feststoff zurückblieb.

Ausbeute: 70 mg (0.11 mmol, 3.0 %)

Fp.: > 320 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 10.02$ (*m*, 2H, H3, H7), 8.92 (*AB*, 2H, H2, H8, $^3J = 4.41$ Hz), 8.79 (*m*, 4H, H12, H13, H17, H18), 8.20 (*m*, 6H, H26, H30, H32, H36, H38, H42), 7.77 (*m*, 9H, H27, H28, H29, H33, H34, H35, H39, H40, H41), 7.72 (*s*, 1H, H21), 3.61 (*m*, 2H, H22_{ax}, H24_{ax}), 3.28 (*m*, 2H, H22_{eq}, H24_{eq}), 2.50 (*m*, 2H, H23), -2.65 ppm (*bs*, 2H, N-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 297 K): $\delta = 142.29$ (2C, C25, C37), 141.73 (1C, C31), 134.49 (6C, C26, C30,



C32, C36, C38, C42), 131.17 (8C, C2, C3, C7, C8, C12, C13, C17, C18), 127.75 (3C, C28, C34, C40), 126.74 (2C, C33, C35), 126.61 (4C, C27, C29, C39, C41), 121.19 (1C, C15), 120.32 (2C, C10, C20), 114.05 (1C, C5), 54.06 (1C, C21), 35.76 (2C, C22, C24), 26.17 ppm (1C, C23)

MS (pos. FAB, 3 kV), m/z = ber. 656.20684, gef. 657.0 (100.00 %, $[M+H]^+$), 656.0 (73.0 %, $[M]^{•+}$), 580.0 (37.0 %, $[M-C_6H_5, +H]^{•+}$), 503.0 (28.0 %, $[M-2 C_6H_5, +H]^+$)

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 424 (5.41), 518 (4.24), 552 (3.83), 593 (3.74), 650 nm (3.57)

HRMS: $C_{42}H_{32}N_4S_2$ ber. 656.20684 gef. 656.20434

6.2.1.2 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)-10,20-diphenylporphyrin 195

Das 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)-10,20-diphenylporphyrin 195 wurde als zweite Fraktion eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb es als violetter Feststoff zurück.

Ausbeute: 40 mg (0.057 mmol, 1.8 % d. Th.)

Fp.: > 320 °C

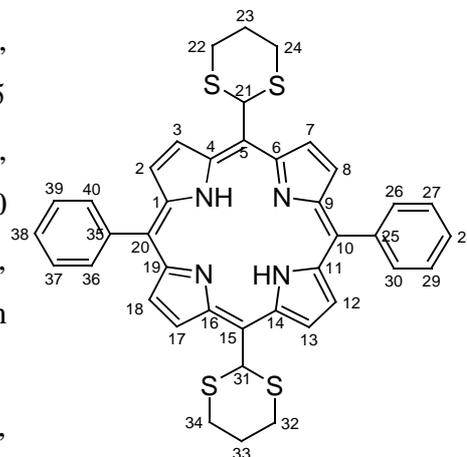
1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$, 320 K): δ = 9.90 (*bs*, 4H, H3, H7, H13, H17), 8.78 (*AB*, 4H, H2, H8, H12, H18, 3J = 5.15 Hz), 8.14 (*m*, 4H, H26, H30, H36, H40), 7.75 (*m*, 6H, H27, H28, H29, H37, H38, H39), 7.69 (*s*, 2H, H21, H25), 3.60 (*m*, 2H, H22_{ax}, H24_{ax}, H26_{ax}, H28_{ax}), 3.27 (*m*, 2H, H22_{eq}, H24_{eq}, H26_{eq}, H28_{eq}), 2.47 (*m*, 4H, H23, H27), -2.59 ppm (*bs*, 2H, N-H)

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 320 K): δ = 146.32 (8C, C1, C4, C6, C9, C11, C14, C16, C19), 142.37 (2C, ipso-Phenyl), 134.43 (4C, C26, C30, C36, C40), 130.06 (8C, C2, C3, C7, C8, C12, C13, C17, C18), 127.81 (2C, C28, C38), 126.57 (4C, C27, C29, C37, C39), 120.42 (2C, C10, C20), 115.06 (2C, C5, C15), 53.75 (2C, C21, C25), 35.72 (4C, C22, C24, C26, C28), 26.17 ppm (2C, C23, C27)

MS (pos. FAB, 3 kV), m/z = ber. 698.16663, gef. 699.0 (100.00 %, $[M+H]^+$), 698.0 (72.6 %, $[M]^{•+}$)

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 422.76 (5.31), 521.31 (4.24), 555.70 (3.92), 598.22 (3.78), 653.70 nm (3.71)

HRMS: $C_{40}H_{34}N_4S_4$ ber. 698.16635 gef. 698.16437



6.2.2 5,10,15,20-Tetrakis(1,3-dithian-2-yl)porphyrin **197**

In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 1000 mg 2-Formyl-1,3-dithian **191** (6.70 mmol) und 500 μ l Pyrrol **41** (6.90 mmol) in 200 ml Dichlormethan gelöst und mit Argon von Luftsauerstoff befreit. Die Zugabe von 40 μ l BF_3 -Etherat erfolgte unter Lichtausschluss. Nach einer Stunde wurden 250 mg DDQ (1.10 mmol) zugegeben, es wurde für 20 min unter Argon gerührt. Nach Zusatz von 100 μ l NEt wurde die Lösung nochmals für 20 min gerührt.

Der Rohansatz wurde auf 200 ml eingengt und über basisches Alox Brockmann-Grad III mit Dichlormethan (1 % NEt_3) filtriert und zur Trockene eingengt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des grünen Feststoff wies keine porphyrintypischen N-H-Signale auf und das Massenspektrum zeigte an, dass es sich um das Porphyrinogen **220** des 5,10,15,20-Tetrakis(1,3-dithian-2-yl)porphyrin **217** handeln musste. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie auf basischem Alox, Brockmann-Grad III (Eluent: Dichlormethan : *n*-Hexan = 2 : 1 + 1 % NEt_3)

Rohausbeute: 700 mg (0.89 mmol, 53 % d. Th.)

Eine Lösung von 50 mg des grünen Feststoffes in 100 ml Dichlormethan (mit einem Tropfen NEt_3) wurde schrittweise innerhalb von vier min mit 50 mg DDQ (0.22 mmol) versetzt und nach 5 Minuten mit Dichlormethan über basisches Alox (Brockmann-Grad III) zur Abtrennung der DDQ-Reste filtriert. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt und im Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Der rotviolette Feststoff wurde unter Argon bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt.

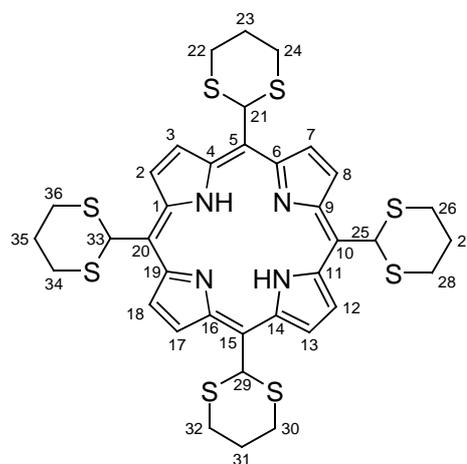
Ausbeute: 20 mg (0.026 mmol, 30% d. Th. bez. auf die Rohausbeute, 15 % d. Th. bez. auf eingesetztes 2-Formyl-1,3-dithian **191**)

Fp.: $> 320\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 9.97$ (*bs*, 8H, H2, H3, H7, H8, H12, H13, H17, H18), 7.54 (*s*, 4H, H21, H25, H29, H33), 3.61-3.25 (*m*, 16H, H22, H24, H26, H28, H30, H32, H34, H36), 2.48 (*m*, 8H, H23, H27, H31, H35), -2.42 ppm (*bs*, 2H, N-H)

MS ($\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{S}_8$, pos FAB, 3 kV), $m/z = \text{ber. } 782.08622$, gef. 783.0 (10.0 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 665.0 (15 %, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2]^+$)

UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 433 (4.42), 527 (3.36), 565 (3.05), 601 (3.02), 664 nm (2.58)



6.2.3 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)porphyrin **198**

In einem Dreihalskolben wurden 100 mg (0.67 mmol) 2-Formyl-1,3-dithian **191**, 100 mg Dipyrromethan **43** (0.67 mmol) in 170 ml Dichlormethan gelöst und mit Argon von Luftsauerstoff befreit. Die Zugabe von 10 μ l TFA erfolgte unter Lichtausschluss. Nach Ablauf von 14 Stunden wurden 390 mg DDQ (1.7 mmol) zugegeben und der Ansatz kurz (10 Minuten) zum Rückfluss erhitzt.

Der Rohansatz wurde über Kieselgel filtriert und unter vermindertem Druck eingengt, danach erfolgte Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : *n*-Hexan = 1 : 2). Es wurde nur eine Porphyrinfraktion **198** erhalten. Das Produkt blieb nach Entfernen des Lösungsmittels als violetter Feststoff zurück.

Ausbeute: 300 mg (0.55 mmol, 16.0 % d. Th.)

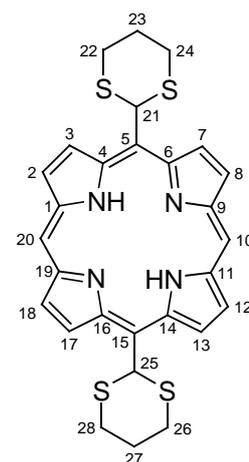
Fp.: > 320 °C

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 10.55 + 9.71 (2 bs , 4H, H3, H7, H13, H17), 10.20 (s , 2H, H10, H20), 9.37 (AB , 4H, H2, H8, H12, H18, 3J = 4.41 Hz), 7.76 (s , 2H, H21, H25), , 3.67 (m , 2H, H22_{ax}, H24_{ax}, H26_{ax}, H28_{ax}), 3.38 (m , 4H, H22_{eq}, H24_{eq}, H26_{eq}, H28_{eq}), 2.45 (m , 4H, H23, H27) -2.75 ppm (bs , 2H, N-H)

MS (C₂₈H₂₆N₄S₄, 305 °C, 80 eV), m/z = ber. 546.10403, gef. 546.0 (100 %, [M]^{•+}), 442.0 (30 %, [M-C₃H₇S₂+H]⁺), 273.0 (5 %, [M]²⁺)

UV/VIS (Dichlormethan): λ_{max} (lg ϵ) = 410 (4.95), 509 (3.82), 545 (3.65), 578 (3.46), 638 nm (3.30)

HRMS: C₂₈H₂₆N₄S₄ ber. 546.10403 gef. 546.10500



6.2.4 5,10,15-Tris(1,3-dithian-2-yl)porphyrin **199**

In einem 200 ml Schlenkkolben werden 100 mg 2-Formyl-1,3-dithian **191** (676 mmol), 50 μ l Pyrrol **41** in 100 ml Dichlormethan gelöst und mit Argon von Luftsauerstoff befreit. Die Zugabe von BF₃-Etherat erfolgt unter Lichtausschluss. Nach Ablauf von einer Stunde wurde ein Überschuss DDQ zugegeben und für eine weitere Stunde an der Luft gerührt.

Der Rohansatz wurde über Kieselgel filtriert und unter vermindertem Druck eingengt, wonach das Produkt als violetter Feststoff erhalten wurde. Die Substanz wurde unter Argon bei -20 °C aufbewahrt.

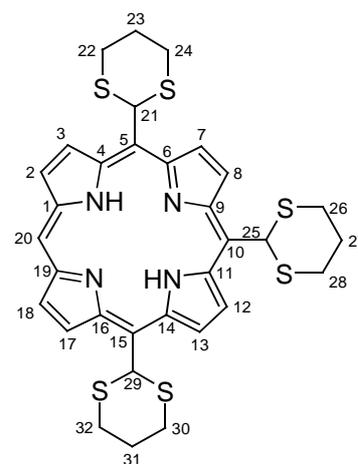
Ausbeute: 230 mg (308 mmol, 46 % d. Th.)

Fp.: 224 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 10.64–9.34 (*bs*, 6H, H3, H7, H8, H12, H13, H17), 9.98 (*s*, 1H, H20), 9.24 (*d*, 2H, H2, H18, ³*J* = 4.41 Hz), 7.74 (*s*, 1H, H25), 7.66 (*s*, 2H, H21, H29), 3.59 (*m*, 6H, H22_{ax}, H24_{ax}, H26_{ax}, H28_{ax}, H30_{ax}, H32_{ax}), 3.29 (*m*, 6H, H22_{eq}, H24_{eq}, H26_{eq}, H28_{eq}, H30_{eq}, H32_{eq}), 2.89 (*m*, 3H, H23_{ax}, H27_{ax}, H31_{ax}), 2.53 (*m*, 3H, H23_{eq}, H27_{eq}, H31_{eq}), -2.76 ppm (*bs*, 2H, N-H)

MS (C₃₂H₃₂N₄S₆, pos FAB, 3 KV), *m/z* = ber. 664.09513, gef. 665.0 (19.0 %, [M+H]⁺), 664.0 (40.0 %, [M]^{•+}), 663.0 (24.0 %, [M-H]⁺), 590.0 (5.0 %, [M-C₃H₆S]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 423 (5.16), 520 (4.07), 555 (3.55), 595 (3.64), 652 nm (3.15)



6.2.5 5,10-Bis(1,3-dithian-2-yl)porphyrin **201**

Eine Lösung von 464 mg Tripyrran **47** (2.06 mmol), 143 μ l Pyrrol **41** (2.06 mmol) und 611 mg 2-Formyl-1,3-dithian **191** (4.12 mmol) wurde mit Argon von Luftsauerstoff befreit und nach 45 Minuten im Dunkeln mit 100 μ l TFA versetzt. Nach 16 Stunden erfolgte die Zugabe von 1.5 g DDQ. Die Lösung wurde nach einer Stunde auf ein geringes Volumen eingeeengt und mit Dichlormethan (1 % Triethylamin) über Kieselgel filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan : *n*-Hexan = 2 : 1, 1 % NEt₃) in drei Produkte aufgetrennt. Dabei wurde die erste Fraktion verworfen (nur sehr geringe Menge), die zweite Fraktion enthielt Porphin. Das gewünschte Produkt war in der letzten Fraktion enthalten, jedoch als Gemisch von 5,10- **201** und 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)-porphyrin **198** im Verhältnis 1 : 1. Die Auftrennung dieser Fraktion erfolgte mittels erneuter Säulenchromatographie auf basischem Aluminiumoxid (Brockmann-Grad III). Dabei wurde das gewünschte Porphyrin mit der zweiten Fraktion eluiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels verblieb **201** als violetter Feststoff.

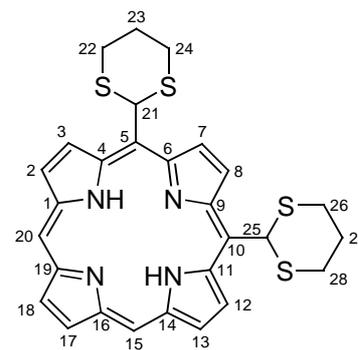
Ausbeute: 22.5 mg (41.2 μ mol, 3.0 % d. Th.)

Fp.: > 297 °C

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 297 K): δ = 10.70 (*bs*, 2H, H7, H8), 10.10 (*s*, 2H, H15, H20), 9.74 (*bs*, 2H, H3, H12), 9.40 (*m*, 4H, H13, H17, H18, H2), 7.87 (*s*, 2H, H21, H25), 3.70 (*m*, 4H, H22_{ax}, H24_{ax}, H26_{ax}, H28_{ax}), 3.34 (*m*, 4H, H22_{eq}, H24_{eq}, H26_{eq}, H28_{eq}), 2.53 (*m*, 4H, H23, H27), -3.52 ppm (*bs*, 2H, N-H)

MS (C₂₈H₂₆N₄S₄, pos FAB, 3 KV), *m/z* = ber. 546.10403, gef. 547.0 (10 %, [M+H]⁺), 427.0 (2.0 %, [M-C₄H₇S₂+H]⁺)

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 413 (5.34), 510 (4.23), 546 (3.79), 582 (3.82), 633 nm (3.43)



6.3 Dethioacetalisierung

6.3.1 Allgemeine Vorschrift

Einer Lösung von 60 μmol des dithianylhaltigen Porphyrins in 60.0 ml Dichlormethan wurden zuerst 500 mg DDQ (2.20 mmol) zugesetzt, dann folgte die Zugabe von 0.5 ml BF₃-Etherat zu der rot-gelb gefärbten Lösung. Es trat eine kurzfristige Farbänderung von gelb nach grün auf, daran anschließend wurde die Lösung noch für weitere 45 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zusatz von feuchtem Natriumhydrogencarbonat und mehrmaliges Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan : *n*-Hexan = 2 : 1) gereinigt.

6.3.2 5-Formyl-10,15,20-triphenylporphyrin 203

Die Umsetzung des 5-(1,3-dithian-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrins **194** wurde analog zur allgemeinen Vorschrift 6.3.1 durchgeführt. Bei der Säulenchromatographie wurde eine sehr geringe Menge eines Nebenproduktes erhalten, **203** wurde aber als Hauptfraktion eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb das Produkt als rotvioletter Feststoff zurück.

Ausbeute: 33.0 mg (58 μmol, 97 % d. Th.)

Fp.: > 300 °C

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 320 K): δ = 12.46 (*s*, 1H, H39), 9.99 (*AB*, 2H, β-Pyrrol, ³*J* = 5.15 Hz), 8.96 (*AB*, 2H, β-Pyrrol, ³*J* = 5.15 Hz), 8.74 (*AB*, 2H, β-Pyrrol, ³*J* = 5.15 Hz), 8.67 (*AB*, 2H,

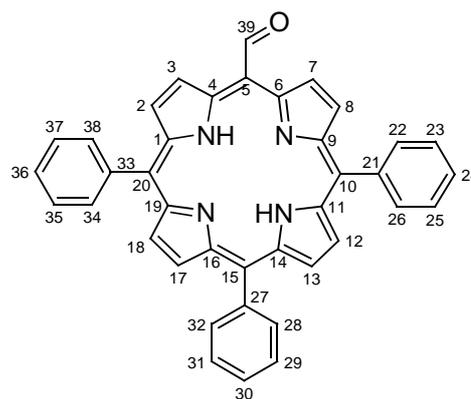
β -Pyrrol, $^3J = 4.14$ Hz), 8.15(*m*, 6H, H22, H26, H28, H32, H34, H38), 7.76 (*m*, 9H, H23, H24, H25, H29, H30, H31, H35, H36, H37), -2.01 ppm (*bs*, 2H, N-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 153.62$ (1C, C39), 141.57+141.44 (3C, C21, C27, C33), 134.25 (6C, C22, C26, C28, C32, C34, C38), 128.14 (1C, C30), 128.08 (2C, C24, C36), 126.80 (6C, C23, C25, C29, C31, C35, C37), 125.66 (1C, C5), 122.76 ppm (2C, C10, C20)

MS (250 °C, 80 eV), $m/z = 566.0$ (100.00 %, $[\text{M}]^{\bullet+}$), 283.0 (12.73 %, $[\text{M}]^{\bullet 2+}$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 424 (5.30), 527 (4.05), 568 (4.09), 597 (3.81), 653 nm (3.91)

HRMS: $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$ ber. 566.21066 gef. 566.10000



6.3.3 5,15-Diformyl-10,20-diphenylporphyrin 204

Die Umsetzung des 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)-10,20-diphenylporphyrins wurde analog zur allgemeinen Vorschrift 6.3.1 durchgeführt. Die säulenchromatographische Reinigung lieferte als einzige Fraktion **204**. Nachdem die Lösung zur Trockene eingengt worden war, blieb das Produkt als violetter Feststoff zurück.

Ausbeute: 28.5 mg (55 μmol , 96 % d. Th.)

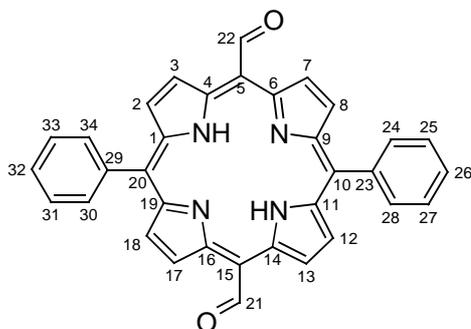
Fp.: 301 °C

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 320 K): $\delta = 12.48$ (*s*, 2H, H21, H22), 10.01 (*AB*, 2H, β -Pyrrol, $^3J = 5.15$ Hz), 8.98 (*AB*, 2H, β -Pyrrol, $^3J = 5.15$ Hz), 8.77 (*AB*, 2H, β -Pyrrol, $^3J = 5.15$ Hz), 8.69 (*AB*, 2H, β -Pyrrol, $^3J = 5.15$ Hz), 8.17 (*m*, 4H, H 24, H28, H30, H34), 7.78 (*m*, 6H, H25, H26, H27, H31, H32, H33), -1.98 ppm (*bs*, 2H, N-H)

MS (280 °C, 80 eV), $m/z = 518.0$ (100.00 %, $[\text{M}]^{\bullet+}$), 259.0 (9.53 %, $[\text{M}]^{2+}$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 424 (4.99), 527 (3.93), 568 (3.88), 597 (3.74), 654 nm (3.70)

HRMS: $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ ber. 518.17428 gef. 518.17431



6.4 Dethioacetalisierung mit Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol

6.4.1 5-Formylporphyrin **205**¹⁵

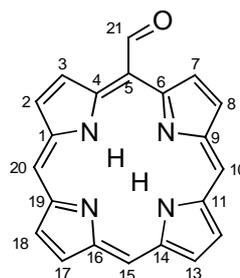
Eine Lösung von 40 mg 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)porphyrin **198** (72.0 μmol) in 30 ml Chloroform wurde mit 260 mg Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol (600 μmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde für 30 min weiter stark gerührt und leicht (45 °C) erwärmt. Die organische Phase wurde nach dem Abkühlen mehrmals mit NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser ausgeschüttelt. Anschließend wurde zur Trockne eingengt und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (basisches Aluminiumoxid A III, Eluent: CHCl_3 : *n*-Hexan = 3 : 1). Das Produkt **205** wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 15.0 mg (45 μmol , 61.7 % d. Th.)

Fp.: > 320 °C

¹H-NMR (270 MHz, CD_2Cl_2 , 320 K): δ = 12.51 (*s*, 1H, H21), 10.28 (*s*, 3H, H10, H15, H20), 10.15 (*AB*, 2H, β -Pyrrol-H, 3J = 5.47 Hz), 9.51 (*AB*, 2H, β -Pyrrol-H, 3J = 4.55 Hz), 9.43 (*AB*, 2H, β -Pyrrol-H, 3J = 4.55 Hz), 9.39 (*AB*, 2H, β -Pyrrol-H, 3J = 4.55 Hz), -3.27 ppm (*bs*, 2H, N-H)

MS (pos FAB), m/z = 339.0 (80.00 %, $[\text{M}+\text{H}]^+$)



6.4.2 5-(Dimethoxymethyl)-15-formylporphyrin **206**

Eine Lösung von 40 mg 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)porphyrin **198** (72.0 μmol) in 30 ml Chloroform wurde tropfenweise mit einer Lösung von 130 mg Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol (302 μmol) –gelöst in 25 ml Chloroform- versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde für 30 min weiter stark gerührt. Die organische Phase wurde mehrmals mit NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser ausgeschüttelt. Anschließend wurde zur Trockne eingengt und das Rohprodukt chromatographisch gereinigt (basisches Aluminiumoxid A III, Eluent: CHCl_3 : *n*-Hexan = 2 : 1). Das Produkt wurde als violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.0 mg (0.023 mmol, 30.1 % d. Th.)

Fp.: > 320 °C

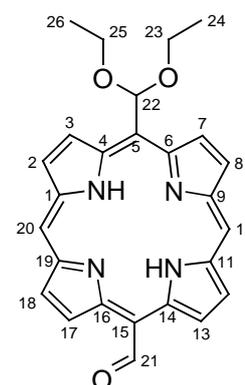
¹H-NMR (270 MHz, CD_2Cl_2 , 320 K): δ = 12.11 (*s*, 1H, H21), 9.94 (*s*, 2H, H10, H20), 9.93 (*AB*, 2H, H2, H8, 3J = 4.55 Hz), 9.75 (*AB*, 2H, H12, H18, 3J = 4.55 Hz), 9.28 (*AB*, 2H, H3, H7, 3J = 4.55 Hz), 9.14 (*AB*, 2H, H13, H17, 3J = 4.55 Hz), 7.77 (*s*, 1H, H22), 4.33 (*m*, 2H, H23_{ax}, H24_{ax}), 3.92 (*m*, 2H, H23_{eq}, H25_{eq}), 1.42 ppm (*t*, 6H, H24, H26), -2.92 ppm (*m*, 2H, N-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 275 K): δ = 193.65 (1C, C21), 148.91 (2C, C14, C16), 145.96 (2C, C4, C6), 145.38 (2C, C1, C9), 143.64 (2C, C11, C19), 134.01 (2C, C12, C18), 131.85 (2C, C2, C8), 130.28 (2C, C3, C7), 128.18 (2C, C13, C17), 119.19 (1C, C5), 107.11 (2C, C10, C20), 106.61 (1C, C15), 105.07 (1C, C22), 64.63 (2C, C23, C25), 15.44 ppm (2C, C24, C26)

MS (pos FAB), m/z = 441.0 (100.00 %, $[\text{M}]^{\bullet+}$), 367.0 (50.41 %, $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}]^+$)

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 410 (5.10), 514 (3.71), 555 (3.94), (583 (3.62)), 641 (3.82), 670 nm (3.40)

HRMS: $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$ ber. 440.18484 gef. 440.18500



7 Literatur

- ¹ V. O. Illi, *Synthesis*, **1985**, 360
- ² H. J. Anderson, Ch. E. Loader, *Synthesis* **1985**, 353-364
- ³ A. Zelikin, V., R. Shastri,., R. Langer, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3379-3380
- ⁴ R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewwicz, C. Willard, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* **1963**, 831-833
- ⁵ Ono, N. , Miyagawa, H., Ueta, T., Ogawa, T., Tani, H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 1595- 1601
- ⁶ E. Nickel, IPN: WO 00/52012, 2000, CAN 133:207748.
- ⁷ M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 99-116.
- ⁸ S. Neya, N. Funasaki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1057-1058.
- ⁹ Taniguchi, S., Hasegawa, H., Nishimura, M., Takahashi, M., *Synlett* **1999**, *1*, 73-74.
- ¹⁰ Taniguchi, S., Hasegawa, H., Yanagiya, S., Tabeta, Y., Nakano, Y., Takahashi, M., *Tetrahedron* **2000**, *57*, 2103-2108.
- ¹¹ weitere Daten siehe A. Wiehe, C. Ryppa, M. O. Senge, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3807-3809.
- ¹² L. Edwards, D. H. Dolphin, M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1970**, *35*,90-109.
- ¹³ L. J. Boucher, J. W. Klinehamer, *Bioinorganic Chemistry* **1973**, *2*, 231-241.
- ¹⁴ A. I. Meyers, R. C. Strickland, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2579-2583.
- ¹⁵ R. Schlozer, J.-H. Fuhrhopp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 363-364.