

V Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Synthesemethoden zur Darstellung unsymmetrischer Porphyrine mit Substituenten ausschließlich an den *meso*-Positionen. Besondere Bedeutung kam zwei Punkten zu:

- der Darstellung von A- und 5,10-A₂-Porphyrinen mit funktionellen Gruppen in einer bzw. zwei benachbarten *meso*-Positionen.
- der Einführung von geschützten Formylgruppen an den *meso*-Positionen, die die Möglichkeit für eine spätere unsymmetrische Funktionalisierung eröffnen sollen.

Mit der Synthese von Porphin in größeren Quantitäten ist es gelungen, eine gute Grundlage für die sukzessive Entwicklung von substituierten Porphyrinen zu schaffen. Die Modifikation von Porphin mit unterschiedlichen Lithiumorganyle (Butyl-, Hexyl-, Phenyllithium und 2-Methoxyphenyllithium) ermöglicht einen leichten Zugang zu den bisher praktisch nicht zugänglichen mono-substituierten Porphyrinen. Ebenso sind mit einer Modifikation dieser Umsetzung die 5,10-disubstituierten Porphyrine synthetisierbar. Diese Verbindungen waren bisher nur in geringem Umfang literaturbekannt, ihre Darstellung erfolgte bisher immer über aufwendige Totalsynthesen. Die Verwendung von sterisch nicht gehinderten Reagenzien wie Butyl- und Hexyllithium lieferte disubstituierte Porphyrine in sehr gute Ausbeuten zwischen 60 und 90 %, für die Reaktion mit Phenyllithium ergaben sich Ausbeuten von 43 %. Die monosubstituierten Porphyrine wurden in Ausbeuten bis zu 48 % erhalten.

Eine zweite Synthesevariante für 5,10-A₂-Porphyrine wurde basierend auf einer [3+1]-Kondensation entwickelt, und zur Darstellung von Alkyl- und Arylporphyrinen in Ausbeuten von 4 bis 11 % genutzt. Die niedrigen Ausbeuten dieser Methode werden durch den geringen präparativen Aufwand kompensiert. Als Nebenprodukte wurden bei dieser Synthese monosubstituierte Porphyrine in Ausbeuten von 1 bis 6 % erhalten.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Darstellung unsymmetrischer Porphyrine mit mehr als zwei *meso*-Substituenten auf Basis von 5,15-AB-Porphyrinen möglich ist. Die Einführung weiterer Gruppen an den freien *meso*-Positionen erfolgte leicht mit Lithiumorganyle in unterschiedlichen Ausbeuten (40 % bis 90 %). Dabei konnten ABC- und ABCD-Porphyrine hergestellt werden. Deren Mangan(III)komplexe wurden

für vorläufige Versuche zur Eignung als Katalysatoren zur Styrolepoxidierung eingesetzt. Als Leitstruktur wurde ein Porphyrin mit verbrückenden Substituenten hergestellt, dessen Mangan(III)komplex ebenfalls auf seine katalytische Eignung untersucht wurde.

Die Einführung von geschützten Formylgruppen gelang durch die Verwendung der 1,3-Dithian-2-ylgruppe. Anhand von verschiedenen [2+2]-Kondensationen wurden das 5,15-Bis(1,3-dithian-2-yl)-10,20-diphenylporphyrin und das 5-(1,3-Dithian-2-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin erhalten. Das für diese Synthesen genutzte 5-(1,3-Dithian-2-yl)dipyrromethan konnte in einer maximalen Ausbeute von 99 % erzeugt werden. Porphyrine mit ausschließlich 1,3-Dithian-2-ylgruppen wurden durch [2+2]-Kondensationen oder durch direkte Kondensation des Aldehydes mit Pyrrol unter Säurekatalyse hergestellt. Mit diesen Methoden wurden das 5,15-Bis-, das 5,10,15-Tris- und das 5,10,15,20-Tetrakis(1,3-dithian-2-yl)porphyrin erhalten. Die Darstellung des 5,10-Bis(1,3-dithian-2-yl)porphyrins erfolgte mittels einer, im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls entwickelten [3+1]-Kondensation.

Erste Versuche zur Freisetzung der geschützten Formylgruppen wurde durchgeführt, dabei lieferte in Teilbereichen DDQ in Gegenwart von Säure gute Ergebnisse. Z. B. konnten 5,15-Bis-Formyl-10,20-diphenylporphyrin und 5-Formyl-10,15,20-triphenylporphyrin in Ausbeuten von 96 % und 97 % synthetisiert werden. Die Abspaltung der Schutzgruppe aus rein 1,3-dithian-2-ylsubstituierten Porphyrinen gestaltete sich schwieriger. Die Reaktion von 5,15-Di-(1,3-dithian-2-yl)porphyrin mit Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol lieferte das 5-Formyl-15(dimethoxymethyl)porphyrin. 5-Formylporphyrin konnte in einer Ausbeute von 60 % hergestellt werden. Die Behandlung von 5,10,15-Tris- und 5,10,15,20-Tetrakis(1,3-dithian-2-yl)porphyrin lieferte bisher nur Gemische aus mehreren, nur teilweise entschützten Porpyhrinen.