

Synthese, Reaktivität und Funktionalisierung alkylsubstituierter Porphyrine

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Biologie, Chemie und Pharmazie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Steffen Runge

aus Wismar

2000

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. M. O. Senge

2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. U. Nubbemeyer

Tag der Disputation: 17.03.2000

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese, Funktionalisierung und Untersuchung von *meso*-alkylsubstituierten Porphyrinen. Besonderer Schwerpunkt sollte die Darstellung nichtplanarer Tetrapyrrolysysteme und die Erarbeitung effizienter Synthesestrategien für Multikomponentensysteme sein. Entsprechend der Aufgabenstellung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- 1) Mit der Synthese von vier bisher nicht bekannten *meso*-Trialkylporphyrinchinonen und ihren Zink(II)komplexen konnte gezeigt werden, dass sich Donor-Akzeptor-Systeme mit sterisch nicht oder nur wenig anspruchsvollen Alkylsubstituenten mittels modifizierter Standardmethoden herstellen lassen. Die synthetisierten Verbindungen sind dabei stabil und zeigen eine planare oder leicht gewellte Konformation, wie sich durch strukturanalytische Untersuchungen des {5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(*iso*-propyl)porphyrinato}zink(II)komplexes belegen ließ. Eine Synthese von sterisch anspruchsvolleren Porphyrinchinonen war nicht erfolgreich. Durch die Synthese von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin und des entsprechenden Nickelkomplexes gelang es, die Vorstufe eines stark verzerrten Porphyrinchinonsystems herzustellen und röntgenkristallografisch zu charakterisieren, allerdings führte die Spaltung der Methyletherfunktion zu einem nicht trennbaren Produktgemisch. Die Umsetzung von Pyrrol mit Pivalinaldehyd und 2,5-Dimethoxybenzaldehyd führte nicht zum gewünschten Porphyrinchinonvorläufer, sondern ergab ein bisher unbekanntes Porphomethen, das sich nicht durch Oxidation in das Porphyrin überführen ließ. Mit der ersten Kristallstruktur dieser Verbindungsklasse ist es aber möglich, Rückschlüsse auf Intermediate bei der Porphyrinbiosynthese zu ziehen. Weitergehende Versuche zeigten, dass es nicht möglich war, unsymmetrische tetra-*meso*-substituierte Porphyrine mit mehr als einer *tert*-Butylgruppe zu synthetisieren. Die Umsetzung von Pyrrol mit Pivalinaldehyd und Benzaldehyd bzw. Tolyaldehyd lieferte eine Vielzahl neuer Hydroporphyrine, die sich alle nicht zum Porphyrin oxidieren ließen. Durch strukturanalytische Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich alle statistisch möglichen zyklischen Tetrapyrrole während einer säurekatalysierten gemischten Kondensation bilden und somit auch isoliert und charakterisiert werden konnten.

- 2) Die Synthese bekannter symmetrischer *meso*-Tetraalkylporphyrine wurde so optimiert, dass sich bei der säurekatalysierten Kondensation unter Lindsey-Bedingungen Ausbeuten von über 15 % erzielen ließen. Bei den Metallierungsreaktionen kamen Standardmethoden zum Einsatz, wobei gezeigt wurde, dass durch die Oxid-Methode auch Silber(II)porphyrine leicht zugänglich sind. Mit 5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrin gelang die Synthese eines neuen Tetraalkylporphyrins mit einem mittleren Verbiegungsgrad. Damit liegt eine stabile Referenzverbindung für Untersuchungen an nichtplanaren Tetrapyrrolverbindungen vor. Die entsprechenden Metallkomplexe konnten in Ausbeuten von 5 - 57 % synthetisiert werden. Die Kristallstruktur des {5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}kobalt(II)-Komplexes zeigte eine gewellte Konformation des Makrozyklus. Durch den Einsatz moderner Alkylierungsmittel gelang es, eine Reihe von neuen N-methylierten Tetraalkylporphyrinen herzustellen und zu charakterisieren. Die Monomethylierung von Tetraalkylporphyrinen ließ sich leicht und effizient durchführen und lieferten konformell gestörte Systeme. Eine Polymethylierung und Metallierung der N-Methylporphyrine schlug fehl.
- Über eine Diiminreduktion waren jeweils vier neue 5,10,15,20-Tetraalkylchlorine und -bakteriochlorine zugänglich. Das 5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)bakteriochlorin zeichnete sich dabei durch eine besonders hohe Stabilität aus, die es für weitere Reaktionen und physikochemische Untersuchungen interessant erscheinen lässt. Durch röntgenstrukturanalytische Untersuchungen dieser Verbindung konnte erstmalig die Molekülstruktur einer freien tetra-*meso*-substituierten Bakteriochlorinbase bestimmt werden. Durch vollständige Reduktion des 5,10,15,20-Tetra(*tert*-butyl)porphyrins gelang es, ein stabiles Porphyrinogen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Insgesamt wurde gezeigt, dass Tetraalkylchlorine und -bakteriochlorine mit keinem oder nur geringem sterische Anspruch durch Standardreduktionsmethoden leicht zugänglich sind.
- 3) Mit der Darstellung des bisher nicht beschriebenen {2,3,7,8,12,13,17,18-Octabromo-5,10,15,20-tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}nickel(II) konnte gezeigt werden, dass sich die Standardhalogenierungsreaktionen nur bedingt auf *meso*-alkylsubstituierten Porphyrine übertragen lassen. Eine Monohalogenierung war bei dieser Verbindungsklasse nicht möglich. Durch Optimierung der Vilsmeier-Formylierung an 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen konnten die Ausbeuten aller resultierenden Produkte

auf 60 - 80 % gesteigert werden. Des Weiteren kamen durch Umsetzung von {5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl/*iso*-butyl)porphyrinato}nickel(II)komplexen mit 3-(N,N-Dimethylamino)-acrolein auch andere Vilsmeier-Reagenzien zum Einsatz. Zur Struktursicherung von {5,10,15,20-Tetra(1-ethylpropyl)-2-formylporphyrinato}nickel(II) konnten geeignete Kristalle röntgenkristallografisch untersucht werden.

Durch die Umsetzung von *meso*-alkylsubstituierten β -Formylporphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien konnte eine Synthese entwickelt werden, die ungehinderten Zugriff auf Porphyrine mit einer olefinischen Doppelbindung in *meso*- oder β -Position erlaubt. Mittels Kombination der Synthesemethoden war es möglich, organometallische Kupplungsreaktionen, Wasserabspaltung mit einhergehendem Hydridshift und Demetallierung der Porphyrinsysteme in einem Schritt durchzuführen. Durch den Einsatz von Bortribromid wurde dabei eine schonende Methode zur Demetallierung von Nickel(II)komplexen gefunden. Neben 2-Benzyl-20-alkenylporphyrinen bzw. 2-Alkyl/Alkenyl-5,10,20-Tetraalkylporphyrinen, einem 2-Vinylporphyrin und einem funktionalisierten Porphyrindimer als Nickelkomplexe konnte auch ein Porphyrinhydrochinon als freie Base synthetisiert werden.

Summary

This dissertation describes the synthesis, functionalization and characterization of *meso*-alkyl substituted porphyrins. Main goal of these studies was the preparation of nonplanar tetrapyrrole systems and the development of efficient functionalization methods as a prerequisite for the synthesis of multicomponent systems.

The preparation of four unknown *meso*-trialkylporphyrin quinones and their zinc(II) complexes showed the possibility to synthesize donor-acceptor systems with planar and moderately ruffled tetrapyrrole systems. This was confirmed by the crystal structure analysis of {5-benzoquinone-10,15,20-tri(isopropyl)porphyrinato}zinc(II). The synthesis of related compounds with sterically more hindered porphyrinoids was not possible. Either decomposition of the dimethoxy precursors upon oxidation or formation of oxidation resistant porphomethenes was observed. For example, reaction of pyrrole with pivalaldehyde and 2,5-dimethoxybenzaldehyde gave a novel porphomethene, which could not be oxidized to a porphyrin. The crystal structure of this derivative gave preliminary structural information about similar intermediates in porphyrin biosynthesis. Related experiments showed that it is not possible to prepare porphyrins with more than one *tert*-butyl substituent in the *meso*-position via cross condensation reactions. Instead, formation of various oxidation resistant hydroporphyrins was observed.

5,10,15,20-Tetraalkylporphyrins were used as the primary starting material for most syntheses and were synthesized via Lindsey condensation with improved yields. The metallation of porphyrins followed standard procedures. For silver(II)porphyrins a convenient synthetic route was developed using silver oxide. The new 5,10,15,20-tetra(diphenylmethyl)porphyrin and its metal complexes were synthesized to obtain porphyrins with a moderate ruffling of the tetrapyrrole macrocycle.

Functionalization and modification of the tetraalkylporphyrins involved several different strategies. Use of new alkylation reagents produced a series of new N-methylated porphyrins with nonplanar macrocycles. In contrast to tetraarylporphyrins, a polymethylation or methylation of the respective metalloporphyrins was not successful.

A series of 5,10,15,20-tetraalkylchlorins and δ -bacteriochlorins was obtained by reducing the corresponding porphyrins with diimin. X-ray structural investigations showed a planar conformation for 5,10,15,20-tetrabutylbacteriochlorin, a bacteriochlorin with remarkable stability. Reduction of the sterically hindered 5,10,15,20-tetra(*tert*-butyl)porphyrin yielded a stable porphorinogen.

Further modifications were achieved via halogenation and formylation reactions. For example, bromination of {5,10,15,20-tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}nickel(II) gave {2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}nickel(II) while all 5,10,15,20-tetraalkylporphyrins could be formylated with yields of 60 to 80 %.

These *meso*-alkylsubstituted 2-formylporphyrins were used for a detailed study on their reactivity with organolithium reagents. Thus, a new method for the preparation of porphyrins with exocyclic double bonds in *meso*- or β -position could be developed. The reaction involved conversion of the formyl group with LiR to the respective alcohol. Subsequent dehydration of the alcohols yielded olefinic systems in which the double bond formed was located in the *meso* substituent neighboring the substituted β position, i.e., the result of a 1,5-hydride shift. Depending on the organolithium reagent used various olefinic porphyrins are accessible, provided the stability of the intermediary carbenium ion is high enough. Furthermore, use of a Peterson olefination allowed the facile synthesis of 2-vinyl-5,10,15,20-tetraalkylporphyrins and use of an organolithium reagent gave convenient access to functionalized bisporphyrins. Using appropriate reagents one-pot reactions can be performed that achieve a coupling reaction, dehydrogenation with hydride shift and demetalation of porphyrins in one step.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Nomenklatur	2
2	Tetrapyrrole – Vorkommen, Synthese, Eigenschaften und Anwendungen	4
2. 1	Tetrapyrrole in der Natur	4
2. 1. 1	Häm-Proteine	4
2. 1. 2	Chlorophyllkomplexe in der Photosynthese	5
2. 1. 3	Weitere Tetrapyrrol-Protein-Komplexe	9
2. 2	Tetrapyrrolsynthese im Labor	10
2. 2. 1	Säurekatalysierte Kondensation von Pyrrol mit Aldehyden (1+1+1+1)	12
2. 2. 2	Der 2+2-Ringschluss von Dipyrrolsystemen	14
2. 2. 3	Der 3+1-Ringschluss von Tripyrrolsystemen	15
2. 2. 4	Ringschluss von offenkettigen Tetrapyrrolsystemen (4+0)	16
3	Eigenschaften von Porphyrinen	17
3. 1	Chemische Eigenschaften	17
3. 2	Physikalische Eigenschaften	18
3. 3	Struktureigenschaften	19
4	Applikationen von Tetrapyrrolen	20
5	Aufgabenstellung	22
6	Literaturverzeichnis	23

II	Allgemeiner Teil	27
1	Synthese und Eigenschaften von Tetraalkylporphyrinen und ihren Metallkomplexen	27
1.1	Einleitung	27
1.2	Synthese von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen	28
1.3	Strukturanalytische Untersuchungen	30
1.4	Zusammenfassung	33
1.5	Literaturverzeichnis	33
2	N – alkylierte Porphyrine	35
2.1	Einleitung	35
2.2	Synthese von N-Methyl-5,10,15,20-tetraalkylporphyrinen	36
2.3	Spektroskopische Analyse	38
2.4	Zusammenfassung	40
2.5	Literaturverzeichnis	41
3	Trialkylporphyrinchinone und ihre Zinkkomplexe	42
3.1	Einleitung	42
3.2	Synthese von Porphyrinchinonen und ihren Zinkkomplexen	43
3.3	Strukturanalytische Untersuchungen	46
3.3.1	Röntgenkristallstrukturuntersuchungen	46
3.3.2	UV/Vis-Spektroskopie	49
3.3.3	¹ H-NMR-Spektroskopie	52
3.4	Zusammenfassung	53
3.5	Literaturverzeichnis	54

4	Funktionalisierung von Tetra-<i>meso</i>-alkylporphyrinen	56
4. 1	Einleitung	56
4. 2	Synthese von β -funktionalisierten 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen	57
4. 2. 1	Halogenierung	57
4. 2. 2	Formylierung	59
4. 3	Reaktionen von β -Formylporphyrinen mit metallorganischen Reagenzien	63
4. 3. 1	Umsetzung von 5,10,15,20-Tetraalkyl-2-formylporphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien	63
4. 3. 2	Peterson-Olefinierung	71
4. 3. 3	Synthese von Porphyrindimeren	72
4. 3. 4	β -verknüpfte Porphyrinhydrochinone	73
4. 4	Zusammenfassung	75
4. 5	Literaturverzeichnis	76
5	Hydroporphyrine	80
5. 1	Tetraalkylchlorine und –bakteriochlorine	80
5. 1. 1	Einleitung	80
5. 1. 2	Synthese von Chlorinen und Bakteriochlorinen	81
5. 1. 3	Analytische Untersuchungen an Tetraalkylchlorinen und –bakteriochlorinen	85
5. 1. 4	Zusammenfassung	88
5. 2	<i>tert</i> -Butylsubstituierte Tetrapyrrolysysteme	89
5. 2. 1	Einleitung	89
5. 2. 2	Versuche zur Darstellung von unsymmetrischen <i>tert</i> -butylsubstituierten Porphyrinen	90
5. 2. 3	Strukturaufklärung der entstandenen Porphyrinderivate	94
5. 2. 4	Zusammenfassung	98
5. 3	Literaturverzeichnis	98

III	Experimenteller Teil	101
1	Allgemeiner Teil	101
1. 1	Instrumentelle Analytik	101
1. 1. 1	¹ H und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	101
1. 1. 2	Massenspektroskopie	102
1. 1. 3	UV/Vis – Spektroskopie	102
1. 1. 4	Elementaranalysen	102
1. 1. 5	Schmelzpunktbestimmung	102
1. 2	Chromatografische Verfahren	102
1. 3	Röntgenkristallografische Untersuchungen	103
1. 4	Lösungsmittel, Chemikalien, apparative Methoden	103
2	Synthese und Metallierung von Tetraalkylporphyrinen	104
2. 1	Standardvorschriften zur Synthese von Porphyrinen	104
2. 1. 1	Methode nach Adler-Longo	104
2. 1. 2	Methode nach Lindsey	104
2. 1. 3	Modifizierte Methode nach Lindsey	104
2. 2	Standardvorschriften zur Metallierung von Porphyrinen	105
2. 2. 1	Acetat-Methode	105
2. 2. 2	DMF-Methode	105
2. 2. 3	Oxid-Methode	106
2. 3	Synthese von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen	106
2. 3. 1	5,10,15,20-Tetra(<i>n</i> -butyl)porphyrin, 1.1, 2.3, 4.3, 5.9	106
2. 3. 2	5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -butyl)porphyrin, 1.2, 2.4, 4.4, 5.10	106
2. 3. 3	5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -propyl)porphyrin, 1.3, 2.5, 4.5, 5.11	106
2. 3. 4	5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrin, 1.4, 2.6, 4.6, 5.12	106
2. 3. 5	5,10,15,20-Tetra(<i>tert</i> -butyl)porphyrin, 1.5, 5.21	106
2. 3. 6	5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrin, 1.8	107

2. 4	Metallierung von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrin	107
2. 4. 1	{5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}zink(II), 1.9	107
2. 4. 2	{5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}nickel(II), 1.10	107
2. 4. 3	{5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}kobalt(II), 1.11	108
2. 4. 4	{5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}palladium(II), 1.12	108
2. 4. 5	{5,10,15,20-Tetra(<i>n</i> -butyl)porphyrinato}nickel(II), 4.7	108
2. 4. 6	{5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -butyl)porphyrinato}nickel(II), 4.8	108
2. 4. 7	{5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -propyl)porphyrinato}nickel(II), 4.9	108
2. 4. 8	{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}nickel(II), 4.10	109
2. 4. 9	{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}silber(II), 5.35	109
3	N-Methylierung von Tetraalkylporphyrinen	109
3. 1	Standardvorschrift	109
3. 1. 1	5,10,15,20-Tetra(<i>n</i> -butyl)-21-methylporphyrin, 2.7	109
3. 1. 2	5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -butyl)-21-methylporphyrin, 2.8	110
3. 1. 3	5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -propyl)-21-methylporphyrin, 2.7	110
3. 1. 4	5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-21-methylporphyrin, 2.8	111
4	Synthese und Metallierung von Trialkylporphyrin- chinonen	111
4. 1	Synthese der 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-trialkyl- porphyrine	111
4. 1. 1	10,15,20-Tri(<i>n</i> -butyl)-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-porphyrin, 3.1	111
4. 1. 2	10,15,20-Tri(<i>iso</i> -butyl)-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-porphyrin, 3.2	112
4. 1. 3	5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-tri(<i>iso</i> -propyl)porphyrin, 3.3	112
4. 1. 4	10,15,20-Tris(1-ethylpropyl)-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-porphyrin, 3.4	113
4. 2	5,10,15-Tri(<i>tert</i> -butyl)-5,10,15,22-tetrahydro-20-(2,5- dimethoxyphenyl)-porphyrin, 3.13	113
4. 3	Synthese der 5-Benzochinoyl-10,15,20-trialkylporphyrine	114
4. 3. 1	5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(<i>n</i> -butyl)porphyrin, 3.5	114
4. 3. 2	5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(<i>iso</i> -butyl)porphyrin, 3.6	115
4. 3. 3	5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(<i>iso</i> -propyl)porphyrin, 3.7	115
4. 3. 4	5-Benzochinoyl-10,15,20-tris(1-ethylpropyl)porphyrin, 3.8	116

4. 4	Synthese der {5-Benzochinoyl-10,15,20-trialkyl- porphyrinato}zink(II)-Komplexe	116
4. 4. 1	{5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(<i>n</i> -butyl)porphyrinato}zink(II), 3.9	116
4. 4. 2	{5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(<i>iso</i> -butyl)porphyrinato}zink(II), 3.10	117
4. 4. 3	{5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(<i>iso</i> -propyl)porphyrinato}zink(II), 3.11	117
4. 4. 4	{5-Benzochinoyl-10,15,20-tris(1-ethylpropyl)porphyrinato}zink(II), 3.12	118
4. 5	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-(2,5-dimethoxyphenyl)- 10,15,20-triphenylporphyrin, 3.14	118
4. 6	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-(2,5-dimethoxyphenyl)- 10,15,20-triphenylporphyrinato}nickel(II), 3.15	119
5	Funktionalisierung von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen	119
5. 1	{2,3,7,8,12,13,17,18-Octabromo-5,10,15,20-tetrakis(1-ethyl- propyl)porphyrinato}nickel(II), 4.14	119
5. 2	Formylierung	120
5. 2. 1	{5,10,15,20-Tetra(<i>n</i> -butyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II), 4.17	120
5. 2. 2	{5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -butyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II), 4.18	120
5. 2. 3	{2-Formyl-5,10,15,20-tetra(<i>iso</i> -propyl)porphyrinato}nickel(II), 4.19	120
5. 2. 4	{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II), 4.20	120
5. 2. 5	{5,10,15,20-Tetra(<i>n</i> -butyl)-2-formylvinyl-porphyrinato}nickel(II), 4.25	121
5. 2. 6	{5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -butyl)-2-formylvinyl-porphyrinato}nickel(II), 4.26	121
5. 3	{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-hydroxymethyl-- porphyrinato}nickel(II), 4.21	122
5. 4	Umsetzungen von 2-Formyl-5,10,15,20-tetraalkyl-porphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien	123
5. 4. 1	Standardvorschriften	123
	<i>Umsetzung von 2-Formylporphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien</i>	123
	<i>Synthese von Porphyrinen mit einer exocyclischen Doppelbindung</i>	123

5. 4. 2	Synthese der {5,10,15,20-Tetraalkyl-2-(2-hydroxybenzyl)- porphyrinato}nickel(II)komplexe	123
	<i>{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-(1-hydroxybenzyl)- porphyrinato}nickel(II), 4.27</i>	123
	<i>{5,10,15,20-Tetra(n-butyl)-2-(1-hydroxybenzyl)-porphyrinato}nickel(II), 4.31</i>	124
	<i>{5,10,15,20-Tetra(iso-butyl)-2-(1-hydroxybenzyl)-porphyrinato}nickel(II), 4.32</i>	124
	<i>{2-(1-Hydroxybenzyl)-5,10,15,20-tetra(iso-propyl)porphyrinato}nickel(II), 4.33</i>	125
	<i>{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)- porphyrinato}nickel(II), 4.35</i>	125
	<i>{2-{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-[(2,5-dimethoxyphenyl)- hydroxymethyl]-porphyrinato}nickel(II), 4.38</i>	126
5. 4. 3	Synthese von {2-Benzyl-5,10,15,20-tetrakis(1-ethylpropyl)- porphyrinato}nickel(II), 4.29	126
5. 4. 4	Synthese der Porphyrine mit exocyclischer Doppelbindung	127
	<i>{2-Benzyl-20-(1-ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)- porphyrinato}nickel(II), 4.30</i>	127
	<i>{2-Benzyl-20-(1-methylethenyl)-5,10,15-tri(iso-propyl)porphyrinato}- nickel(II), 4.39</i>	127
	<i>{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-(penten-1-yl)-porphyrinato}- nickel(II), 4.40</i>	128
	<i>{2-(5-Bromo-2-methoxyphenyl)methyl-20-(1-ethenylpropyl)-5,10,15- tris(1-ethylpropyl)- porphyrinato}nickel(II), 4.41</i>	128
	<i>{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-(2,2-diphenylethenyl)- porphyrinato}nickel(II), 4.42</i>	129
5. 4. 5	Synthese von {5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-vinyl- porphyrinato}nickel(II), 4.46	130
5. 4. 6	Synthese von Bis-2,6-[{20-(1-ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)- porphyrinato}nickel(II)]-4-bromanisol, 4.49	130
5. 4. 7	Demetallierung von Nickel(II)-porphyrinen	131
	<i>20-(1-Ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)-2-(2,5-dihydroxybenzyl)- porphyrin, 4.50</i>	131

	<i>2-Benzyl-20-(1-ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)-porphyrin, 4.51</i>	132
6	Hydroporphyrine	132
6. 1	Synthese von Chlorinen und Bakteriochlorinen	132
6. 1. 1	5,10,15,20-Tetra(<i>n</i> -butyl)chlorin, 5.13	133
6. 1. 2	5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -butyl)chlorin, 5.14	133
6. 1. 3	5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -propyl)chlorin, 5.15	133
6. 1. 4	5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)chlorin, 5.16	134
6. 1. 5	5,10,15,20-Tetra(<i>n</i> -butyl)bakteriochlorin, 5.17	134
6. 1. 6	5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -butyl)bakteriochlorin, 5.18	134
6. 1. 7	5,10,15,20-Tetra(<i>iso</i> -propyl)bakteriochlorin, 5.19	135
6. 1. 8	5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)bakteriochlorin, 5.20	135
6. 1. 9	5,10,15,20-Tetra(<i>tert</i> -butyl)porphyrinogen, 5.22	135
6. 2	Säurekatalysierte Kreuzkondensation von Pyrrol mit Pivalinaldehyd und Arylaldehyden	136
6. 2. 1	Umsetzung von Pyrrol mit Pivalinaldehyd und mit Benzaldehyd	136
	<i>5,10,15,20-Tetra(tert-butyl)porphyrin, 5.21</i>	136
	<i>5,10,15-Tri(tert-butyl)-5,10,15,22-tetrahydro-20-phenyl-porphyrin, 5.25</i>	136
	<i>5,15-Di(tert-butyl)-5,15-dihydro-10,20-diphenyl-porphyrin, 5.26</i>	136
	<i>5-(tert-Butyl)-5,10,15-triphenyl-pophyrin, 5.27</i>	137
	<i>5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin, 5.28</i>	137
6. 2. 3	Umsetzung von Pyrrol mit Pivalinaldehyd und mit Tolylaldehyd	137
	<i>5,10,15,20-Tetra(tert-butyl)porphyrin, 5.21</i>	137
	<i>5,10,15-Tri(tert-butyl)-5,10,15,22-tetrahydro-20-tolyl-porphyrin, 5.29</i>	137
	<i>5,15-Di(tert-butyl)-5,15-dihydro-10,20-ditolyl-porphyrin, 5.30</i>	138
	<i>5,10-Di(tert-butyl)-5,10,-dihydro-15,20-ditolyl-porphyrin, 5.31</i>	138
	<i>{5-(tert-Butyl)-5,10,15-tritolylpophyrinato}silber(II), 5.32</i>	138
	<i>{5,10,15,20-Tetratolylporphyrinato}silber(II), 5.33</i>	138
7	Literaturverzeichnis	139

IV	Zusammenfassung	140
V	Summary	143
VI	Anhang	I
1	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Trivialnamen	I
2	Alphabetisches Gesamtliteraturverzeichnis	III

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertationsarbeit wurden bereits teilweise publiziert:

Publikationen:

1. „*N-Methyl Derivatives of Highly Substituted Porphyrins – The Combined Influence of both Core and Peripheral Substitution on the Porphyrin Conformation*“
M. O. Senge, W. W. Kalisch, S. Runge, *Liebigs Ann.* **1997**, 1345 – 1352.
2. „*Conformationally Distorted Chlorins via Diimide Reduction of Nonplanar Porphyrins*“
M. O. Senge, W. W. Kalisch, S. Runge, *Tetrahedron* **1998**, 54, 3781 – 3798.
3. „*Structure and conformation of Photosynthetic Pigments and Related Compounds. XL. 5,10,15,20-tetrabutylchlorin*“
M. O. Senge, S. Runge *Acta Cryst.* **1998**, C53, 1314 – 1318.
4. „*Electron Donor-Acceptor Compounds. Synthesis and Structure of 5-(1,4-Benzoquinone-2-yl)10,15,20-trialkylporphyrins*“
S. Runge, M. O. Senge, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 1021 – 1030.
5. „*Non-planar porphyrins with mixed substituent pattern: bromination and formylation of ethyl-substituted tetraphenylporphyrins and tetraalkylporphyrins*“
M. O. Senge, V. Gerstung, K. Ruhlandt-Senge, S. Runge, I. Lehmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4187 – 4199.
6. „*5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrin – A Nonplanar Porphyrin with Intermediate Degree of Ruffling*“
S. Runge, M. O. Senge, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 662 – 666.
7. „*Reaction of β -Formylporphyrins with Organometallic reagents – A Facile Method for the Preparation of Porphyrins with Exocyclic Double Bonds*“
S. Runge, M. O. Senge, *Tetrahedron* **1999**, 55, 10375 – 10390.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1996 bis Januar 2000 unter der wissenschaftlicher Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. M. O. Senge im Institut für organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt. Sie wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft über Normalverfahren gefördert.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. M. O. Senge für die Überlassung des hochinteressanten und aktuellen Themas, für sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit und der Anfertigung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen. Vor allem die vielen konstruktiven, interessanten und offenen Diskussionen gaben oft den Anstoß für weiterführende Untersuchungen.

Frau Prof. Dr. Karin Ruhlandt-Senge möchte ich für die Anfertigung von drei Röntgenstrukturbestimmungen danken.

Des Weiteren danke ich:

- allen Mitarbeitern im Institut für Organische Chemie, die für die Aufnahme der NMR- und Massen-Spektren verantwortlich waren. Ohne ihr Zutun wäre eine solche präparative Arbeit nicht möglich gewesen.
- Herrn Dr. Marcus Speck für die hilfreiche Unterstützung bei der Auswertung und Interpretation von NMR-Spektren.
- Herrn Dr. Marcus Speck, Herrn Dr. Arno Wiehe, Frau Dr. Iris Bogen, Herrn Dr. Norbert Jäger für die gründlichen Korrekturen und fachlichen Hinweise.
- für das hervorragende Arbeitsklima und die stets anregenden Diskussionen allen Kollegen der Arbeitsgruppen Senge und Kurreck.
- den zahlreichen Studenten der Chemie und Biochemie, die im Rahmen ihrer Praktika in meinem Labor dafür Sorge trugen, dass immer genug Ausgangsverbindungen vorhanden waren.