

III Experimenteller Teil

1 Allgemeiner Teil

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, ansonsten wird auf die Originalliteratur verwiesen.

1.1 Instrumentelle Analytik

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

Sämtliche ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit Spektrometern der Firma Bruker AC 250 (250 MHz), AM 270 (270 MHz) und AMX 500 (500 MHz) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) oder Deuteriochloroform (CDCl_3 , $d = 7,24$ ppm) als internen Standard. Signale werden durch Singulett (s), Duplett (d), Duplett von Dupletts (dd), Triplet (t), Triplet von Dupletts (td), Quartett (q), Quintett (quint), Sextett (sext), und Multiplett (m) charakterisiert. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden zur Zuordnung der chemischen Verschiebung ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen und alle notwendigen Zuordnungsexperimente zur eindeutigen Zuordnung der Signale durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind auf $\pm 0,01$ ppm und Kopplungskonstanten auf $\pm 0,1$ Hz gerundet. Die Auswertung der Spektren erfolgte rechnergestützt, wobei die 1D-NMR Spektren auf einem IBM-kompatiblen PC und die 2D-NMR Spektren auf einer SGI Workstation mit den von Bruker zur Verfügung gestellten Programmen ausgewertet wurden.

0. 1. 2 *Massenspektrometrie*

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711 bzw. MAT 711 der Firma Varian aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte, soweit nicht anders vermerkt, durch Elektronenstoß (70 bzw. 80 eV Anregungsenergie). Die hochaufgelösten Massenspektren wurden durch Elektronenstoßionisation mittels Referenzsubstanz nach der „peak matching“ Methode bestimmt.

0. 1. 3 *UV/Vis – Spektroskopie*

Die elektronische Absorptionsspektren wurden in einem Bereich von 200 – 1000 nm mit einem Diodenarrayspektrometer „Specord S10“ der Firma Carl-Zeiss-Jena aufgenommen. Zur Bestimmung der absoluten Extinktionskoeffizienten wurden 3 – 10 mg (Einwaagefehler $\pm 0,1$ mg) der analysereinen Probe eingewogen und auf eine Konzentration von 10^{-6} bis 10^{-5} mol·l⁻¹ verdünnt. Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Dichlormethan verwendet.

0. 1. 4 *Elementaranalysen*

Alle Elementaranalysen wurden mit einem 2400 CHN Elemental Analyzer der Firma Perkin Elmer bestimmt. Die entsprechenden Proben wurden vorher bei 40 °C im Hochvakuum getrocknet. Abweichungen ergeben oft sich aus den in die Kristallstruktur eingeschlossenen Lösungsmittelmolekülen und sind angegeben.

0. 1. 5 *Schmelzpunktbestimmung*

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte auf einem Reichert Thermovar und sind nicht korrigiert.

0. 2 *Chromatografische Verfahren*

Zur Dünnschichtchromatografie wurden DC-Alufolien der Firma Merk mit folgenden Beschichtungen verwendet: Aluminiumoxid 60 und Kieselgel 60 jeweils mit und ohne Fluoreszenzindikator (F₂₅₄) und unter Verwendung von Licht der Wellenlänge 254 bzw. 366 nm ausgewertet. Für die präparative Dünnschichtchromatografie kamen mit Kieselgel 60 (F₂₅₄) beschichtete Glasplatten zum Einsatz.

Zur präparativen Säulenchromatografie wurden neutrales Kieselgel 60 (230 – 400 mesh, Korngröße 40 – 63 μm) von Merk und basisches sowie neutrales Aluminiumoxid 60 (60 mesh, aktiviert) von Alfa bezogen. Das Aluminiumoxid wurde vor Gebrauch mit Wasser deaktiviert (Brockmann-Grad III = 7% Wasserzusatz).

0.3 Röntgenkristallografische 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.¹ Die Messung erfolgte auf einem der folgenden Diffraktometer: Siemens R3m/V (Mo-K α Strahlung $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), Syntex P2₁ (Cu-K α Strahlung $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), Siemens P4/RA (Ni-gefilterte Cu-K α Strahlung $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), Siemens SMART CCD (Mo-K α Strahlung $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), Enraf-Nonius CAD4 (Cu-K α Strahlung $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Die vollständigen Kristallstrukturen, einschließlich der Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sowie thermischer Parameter und Details zur Strukturlösung und Verfeinerung sind im Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt (CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK).

0.4 Lösungsmittel, Chemikalien, apparative Methoden

Alle technisch bezogenen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch auf ihren Reinheitsgrad untersucht und gegebenenfalls durch Standardmethoden gereinigt. Hexan, Dichlormethan, Toluol, Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran wurden vor Gebrauch destilliert. Lösungsmittel für chemische Reaktionen wurden über basischem Aluminiumoxid der Aktivität I getrocknet und zusätzlich mit Argon entgast. Pyrrol wurde vor der Reaktion durch Destillation bei Normaldruck gereinigt. Alle weiteren Chemikalien wurden, soweit nicht anders vermerkt, von Aldrich bzw. Merk bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2 Synthese und Metallierung von Tetraalkylporphyrinen

2.1 Standardvorschriften zur Synthese von Porphyrinen

Folgende Vorschriften wurden bei der Synthese von Porphyrinen angewendet. Modifizierungen der Reaktionsbedingungen und der Mengen der eingesetzten Edukte sind, falls notwendig, bei den Einzelverbindungen aufgeführt.

2.1.1 Methode nach Adler-Longo²

Pyrrol (14 ml; 0,2 mol) und 0,2 mol des entsprechenden Aldehyds werden zu 750 ml siedender Propionsäure gegeben. Während der folgenden 45 min. wird am Rückfluss erhitzt und Luft durch die Reaktionslösung gesaugt. Nach dem Abdestillieren der überschüssigen Propionsäure wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen. Die organische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt eine säulenchromatografische Reinigung über Aluminiumoxid (Brockmann-Grad III) oder Kieselgel mit Dichlormethan / *n*-Hexan als Lösungsmittel (2 : 1, v/v).

2.1.2 Methode nach Lindsey³

Pyrrol (1,4 ml; 0,02 mol) und 0,02 mol des entsprechenden Aldehyds werden zu 2 l mit Argon entgastem absolutem Dichlormethan gegeben. Nach dem Zutropfen von 0,02 mol TFA (1,5 ml) lässt man die Reaktionslösung unter Lichtausschluss 12 h bei Raumtemperatur rühren. Dann gibt man 0,016 mol DDQ (3,36 g) zu und rührt für eine weitere Stunde. Die schwarzblaue Lösung wird über neutralem Aluminiumoxid (Brockmann-Grad III) gefiltert und anschließend säulenchromatografisch gereinigt (Aluminiumoxid: neutral, Brockmann-Grad III oder Kieselgel; Lösungsmittel: Dichlormethan / *n*-Hexan, 2 : 1, v/v).

2. 1. 3 *Modifizierte Methode nach Lindsey*

Pyrrrol (14 ml; 0,2 mol) und 0,2 mol des entsprechenden Aldehyds werden zu 2 l mit Argon entgastem absolutem Dichlormethan gegeben. Nach dem Zutropfen von 0,2 mol TFA (15 ml) lässt man die Reaktionslösung unter Lichtausschluss 12 h bei Raumtemperatur rühren. Dann gibt man 0,16 mol DDQ (33,6 g) zu und rührt für eine weitere Stunde. Die schwarzblaue Lösung wird über neutralem Aluminiumoxid (Brockmann-Grad III) gefiltert und anschließend säulenchromatografisch gereinigt (Aluminiumoxid: neutral, Brockmann-Grad III oder Kieselgel; Lösungsmittel: Dichlormethan / *n*-Hexan, 2 : 1, v/v).

2. 2 **Standardvorschriften zur Metallierung von Porphyrinen**

Folgende Vorschriften wurden bei der Metallierung von Porphyrinen angewendet. Modifizierungen der Reaktionsbedingungen und der Mengen der eingesetzten Edukte sind, falls notwendig, bei den Einzelverbindungen aufgeführt.

2. 2. 1 *Acetat-Methode*⁴

0,05 mol der freien Porphyrinbase werden in 250 - 300 ml Dichlormethan gelöst und bis zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe 5 ml einer gesättigten methanolischen Metallacetatlösung wird das Reaktionsgemisch für 10 h am Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird nach dem Waschen mit Wasser über Kieselgel gefiltert und anschließend säulenchromatografisch gereinigt (Aluminiumoxid: neutral, Brockmann-Grad III oder Kieselgel; Lösungsmittel: Dichlormethan / *n*-Hexan, 1 : 1, v/v).

2. 2. 2 *DMF-Methode*⁴

Die freie Porphyrinbase (0,1 mol) und 1 g Metallacetat werden zu 150 ml DMF gegeben und 30 – 60 min. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung fällt man durch Zugabe von 750 ml kaltem Wasser den Metallkomplex aus. Nach dem Abfiltern des Niederschlages wird dieser mit warmen Wasser gewaschen, in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung erfolgt über eine Aluminiumoxid- oder Kieselgelsäule mit Dichlormethan / *n*-Hexan als Lösungsmittel (1 / 1, v/v).

2. 2. 3 *Oxid-Methode*

Die freie Porphyrinbase (0,1 mmol; ca. 100 mg) wird in 50 ml Dichlormethan gelöst und nach Zugabe von 2 - 3 äq. Metalloxid mit 3 – 5 Tropfen TFA versetzt. Nach 10 min. Rühren wechselt die Farbe der Reaktionlösung von grün auf rot-violett. Das Gemisch wird über Kieselgel gefiltert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels umkristallisiert.

2. 3 **Synthese von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen**

2. 3. 1 *5,10,15,20-Tetra(n-butyl)porphyrin,⁵ 1.1, 2.3, 4.3, 5.9*

Ausbeuten:	Lindsey-Methode:	20 %
	modifizierte Lindsey Methode:	9 %

2. 3. 2 *5,10,15,20-Tetra(iso-butyl)porphyrin,⁵ 1.2, 2.4, 4.4, 5.10*

Ausbeuten:	Lindsey-Methode:	20 %
	modifizierte Lindsey Methode:	9 %

2. 3. 3 *5,10,15,20-Tetra(iso-propyl)porphyrin,⁵ 1.3, 2.5, 4.5, 5.11*

Ausbeuten:	Lindsey-Methode:	17 %
	modifizierte Lindsey Methode:	7 %

2. 3. 4 *5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrin,⁵ 1.4, 2.6, 4.6, 5.12*

Ausbeuten:	Lindsey-Methode:	23 %
	modifizierte Lindsey Methode:	10 %

2. 3. 5 *5,10,15,20-Tetra(tert-butyl)porphyrin,⁵ 1.5, 5.21*

Ausbeuten:	Lindsey-Methode:	22 %
	modifizierte Lindsey Methode:	8 %

2. 3. 6 *5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrin, 1.8*

Die Synthese erfolgt nach der Lindsey-Methode. Das Rohprodukt wird wie angegeben über Aluminiumoxid chromatografisch gereinigt.

Ausbeute: 779 mg (0,81 mmol, 16 %) dunkelviolette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 210 - 215 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 433 nm (5,26), 530 (4,08), 565 (3,60), 607 (3,55), 665 (3,24). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -1,60 (s, 2H, NH), 7,16 - 7,28 (m, 24H, H_{p,m-Phenyl}), 7,41 - 7,44 (d, J = 6,8 Hz, 16H, H_{o-Phenyl}), 8,11 (s, 4H, CH(C₆H₅)₂), 8,94 (s, 8H, H_{β-Pyrrol}). - MS (80 eV); *m/z* (%): 974 (100) [M⁺], 808 (77) [M⁺ - C₁₃H₁₁], 642 (23) [M⁺ - 2x C₁₃H₁₁]. - C₇₂H₅₄N₄ · 3H₂O (1029,248): berechnet C 84,02, H 5,28, N 5,44; gefunden C 84,31, H 5,47, N 5,04. - C₇₂H₅₄N₄: berechnet 974,4348, gefunden 974,4341 (HRMS).

2. 4 Metallierung von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrin

2. 4. 1 *{5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}zink(II), 1.9*

Die Synthese erfolgt nach der Oxid-Methode.

Ausbeute: 60 mg (0,058 mmol, 57 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 230 - 232 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 434 nm (5,80), 565 (4,66). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7,14 - 7,26 (m, 24H, H_{p,m-Phenyl}), 7,41 - 7,44 (d, J = 7,0 Hz, 16H, H_{o-Phenyl}), 8,23 (s, 4H, CH(C₆H₅)₂), 9,10 (s, 8H, H_{β-Pyrrol}). - MS (80 eV); *m/z* (%): 1036 (100) [M⁺], 870 (7) [M⁺ - C₁₃H₁₁]. - C₇₂H₅₂N₄Zn · ½CH₂Cl₂ (1063,622): berechnet C 81,30, H 4,92, N 5,27; gefunden C 81,67, H 5,27, N 5,2. - C₇₂H₅₂N₄: berechnet 1036,3483, gefunden 1036,3484 (HRMS).

2. 4. 2 *{5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}nickel(II), 1.10*

Die Synthese erfolgt nach der DMF-Methode. Dabei werden 0,1 mmol freie Porphyrinbase (100 mg) eingesetzt.

Ausbeute: 50 mg (0,048 mmol, 48 %) dunkelrote Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 423 nm (5,10), 543 (4,24). - MS (80 eV); *m/z* (%): 1031 (1) [M⁺], 973 (1) [M⁺ - Ni], 864 (9) [M⁺ - C₁₃H₁₁], 697 (58) [M⁺ - 2x C₁₃H₁₁]. - C₇₂H₅₂N₄Ni (1031,922): 1030,3545, gefunden 1030,3593 (HRMS).

2. 4. 3 {5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}kobalt(II), 1.11

Die Synthese erfolgt nach der Acetat-Methode.

Ausbeute: 70 mg (0,066 mmol, 13 %) violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 250 – 253 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 422 nm (5,10), 560 (4,02). - MS (80 eV); *m/z* (%): 1031 (3) [M⁺], 865 (11) [M⁺ - C₁₃H₁₀], 699 (18) [M⁺ - 2x C₁₃H₁₀]. - C₇₂H₅₂N₄Co · MeOH (1125,079): berechnet C 76,86, H 4,65, N 4,98; gefunden C 76,6, H 5,21, N 6,22. - C₇₂H₅₂N₄: berechnet 1031,3524, gefunden 1031,3525 (HRMS).

Röntgenstrukturdaten: C₇₃H₅₆N₄CoO · CH₃OH · CH₂Cl₂, Kristallgröße 0.4 x 0.16 x 0.05 mm, MM = 1181,11 g·mol⁻¹, triklin, Raumgruppe P1, a = 9,5157(5) Å, b = 17,3614(9) Å, c = 17,6891(9) Å, α = 88,445(1)°, β = 83,292(1)°, γ = 82,472(1)°, V = 2877,1(3) Å³, Z = 24, d_{calc} = 1.362 Mg·m⁻³, μ = 0.446 mm⁻¹, T_{min} = 0.84, T_{max} = 0.98, θ_{max} = 28,31°, 17447 unabhängige Reflexe, 12112 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0.07), 2788 Reflexe mit I > 2,0σ(I), 761 Parameter, Δρ_{max} = 0,846 e Å⁻³, R1 [I > 2s(I)] = 0.1107, R1 (alle Daten) = 0.215, wR2 (alle Daten) = 0.2666, S = 1.016.

2. 4. 4 {5,10,15,20-Tetrakis(diphenylmethyl)porphyrinato}palladium(II), 1.12

Die Synthese erfolgt nach der DMF-Methode.

Ausbeute: 100 mg (0,0926 mmol, 5 %) rote Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 419 nm (5,17), 530 (4,24). - MS (80 eV); *m/z* (%): 1078 (10) [M⁺], 912 (100) [M⁺ - C₁₃H₁₀], 746 (67) [M⁺ - 2x C₁₃H₁₀], 579 (7) [M⁺ - 3x C₁₃H₁₀]. - C₇₂H₅₂N₄Pd (1079,632): berechnet 1078,3227, gefunden 1078,3272 (HRMS).

2. 4. 5 {5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)porphyrinato}nickel(II),⁵ 4.7

Ausbeute: DMF-Methode: 98 %

2. 4. 6 {5,10,15,20-Tetra(*iso*-butyl)porphyrinato}nickel(II),⁵ 4.8

Ausbeute: DMF-Methode: 98 %

2. 4. 7 {5,10,15,20-Tetra(*iso*-propyl)porphyrinato}nickel(II),⁵ 4.9

Ausbeute: DMF-Methode: 98 %

2. 4. 8 *{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}nickel(II),⁵ 4.10*

Ausbeute: DMF-Methode: 95 %

2. 4. 9 *{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}silber(II), 5.35*

Die Synthese erfolgt nach der Oxid-Methode.

Ausbeute: 110 mg (0,1578 mmol, 63 %) rote Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 424 nm (5,07), 479 (4,21), 544 (4,24). - MS (80 eV); m/z (%): 695 (99) [M⁺], 666 (26) [M⁺ - C₂H₅], 651 (41) [M⁺ - C₃H₈]. - C₄₀H₅₂N₄Ag (696,748): berechnet 695,3243, gefunden 695,3274 (HRMS).

1 N-Methylierung von Tetraalkylporphyrinen

1. 1 Standardvorschrift

Eine Lösung aus 0,37 mmol Trifluormethylsulfonsäuremethylester in 1 ml Dichlormethan wird zu einer Lösung aus 0,37 mmol 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrin (200 mg) in 70 ml Dichlormethan getropft und für 12 h am *Rückfluss* erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionslösung wird mit 10 ml einer 1M wässrigen Ammoniaklösung alkalisiert und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Mg₂SO₄ wird die organische Phase eingengt und über neutrales Aluminiumoxid (Brockmanngrad III) mit Dichlormethan säulenchromatografisch gereinigt. Mit der ersten Fraktion wird ca. 30 – 40 % des eingesetzten Edukts zurückgewonnen und die zweite Fraktion enthält das monomethylierte Produkt.

1. 1. 1 *5,10,15,20-Tetra(n-butyl)-21-methylporphyrin, 2.7*

Die Synthese erfolgt analog der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 80 mg (0,146 mmol, 39 %) violette Kristalle aus CH₂Cl₂/n-Hexan. - Fp. 106 - 108 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 428 nm (4,58), 492 nm (3,65), 529 nm (3,61), 572 (3,66), 681 (3,67). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -3,98 (s, 3H, N-CH₃), -1,80 (s, 1H, NH), 1,16 - 1,25 (q, J = 7,65 Hz, 12H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,78 - 1,95 (sept, J = 6,95 Hz, 8H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2,46 - 2,52 (t, J = 6,95 Hz, 8H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4,47 - 4,59 (q, J = 7,21 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4,70 - 4,99 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 8,08 (s, 2H, H_β-Pyrrol), 9,11 (d, J = 4,19 Hz, 2H, H_β-Pyrrol), 9,21 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H_β-Pyrrol),

9,31 (s, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol). - MS (80 eV); m/z (%): 548 (100) [M $^{+}$], 517 (21) [M $^{+}$ -C $_2$ H $_7$], 491 (80) [M $^{+}$ -C $_4$ H $_9$]. - C $_{37}$ H $_{48}$ N $_4$ (548,8151): berechnet C 80,97, H 8,81, N 10,21; gefunden C 80,61, H 8,49, N 10,59. - C $_{37}$ H $_{48}$ N $_4$: berechnet 548,3879, gefunden 548,3880 (HRMS).

1. 1. 2 5,10,15,20-Tetra(iso-butyl)-21-methylporphyrin, 2.8

Die Synthese erfolge analog der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 82 mg (0,126 mmol, 40 %) violette Kristalle aus CH $_2$ Cl $_2$ /MeOH. - Fp. 168 - 170 °C. - UV/Vis (CH $_2$ Cl $_2$): λ_{\max} (lg ϵ) = 424 nm (5,25), 531 (4,14), 566 (4,16), 645 (3,86), 681 (3,80). - 1 H-NMR (250 MHz, CDCl $_3$, TMS): δ = -4,01 (s, 3H, N-CH $_3$), -1,82 (s, 1H, NH), 1,10 - 1,30 (m, 24H, CH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 2,60- 2,70 (quin, J = 6,9 Hz, 2H, CH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 2,74 - 2,85 (quin, J = 6,9 Hz, 2H, CH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 4,26 - 4,34 (q, J = 7,1 Hz, 2H, CH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 4,56 - 4,61 (q, J = 3,9 Hz, 4H, CH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 4,67-4,76 (q, J = 7,1 Hz, 2H, CH $_2$ CH(CH $_3$) $_2$), 7,96 (s, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol), 8,99 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol), 9,12 (d, J = 5,2 Hz, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol), 9,27 (s, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol). - MS (80 eV); m/z (%): 548 (100) [M $^{+}$], 533 (4) [M $^{+}$ - CH $_3$], 505 (70) [M $^{+}$ - C $_3$ H $_7$], 491 (14) [M $^{+}$ - C $_4$ H $_9$]. - C $_{37}$ H $_{48}$ N $_4$ · $\frac{1}{2}$ H $_2$ O (557,82): berechnet C 79,67, H 8,67, N 10,04; gefunden C 79,78, H 8,63, N 9,76. - C $_{37}$ H $_{48}$ N $_4$: berechnet 548,3879, gefunden 548,3848 (HRMS).

1. 1. 3 5,10,15,20-Tetra(iso-propyl)-21-methylporphyrin, 2.7

Die Synthese erfolgt analog der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 62 mg (0,126 mmol, 30 %) violette Kristalle aus CH $_2$ Cl $_2$ /MeOH. - Fp. 145 - 147 °C. - UV/Vis (CH $_2$ Cl $_2$): λ_{\max} (lg ϵ) = 431 nm (4,72), 500 nm (2,72), 537 nm (3,02), 580 (3,51), 618 (3,38), 675 (3,39). - 1 H-NMR (250 MHz, CDCl $_3$, TMS): δ = -3,35 (s, 3H, N-CH $_3$), 2,16 - 2,25 (m, 24H, CH(CH $_3$) $_2$), 4,84 - 4,96 (quint, J = 7,44 Hz, 2H, CH(CH $_3$) $_2$), 5,11 - 5,22 (quint, J = 7,44 Hz, 2H, CH(CH $_3$) $_2$), 7,44 (s, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol), 8,82 (d, J = 4,42 Hz, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol), 8,93 (d, J = 4,42 Hz, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol), 9,18 (s, 2H, H $_{\beta}$ -Pyrrol). - MS (80 eV); m/z (%): 492 (99) [M $^{+}$], 477 (25) [M $^{+}$ -CH $_3$], 463 (6) [M $^{+}$ -C $_2$ H $_5$], 449 (100) [M $^{+}$ -C $_3$ H $_7$]. - C $_{33}$ H $_{40}$ N $_4$ · 0,75 H $_2$ O (506,2076): berechnet C 78,30, H 7,96, N 11,068; gefunden C 78,88, H 8,06, N 10,51. - C $_{33}$ H $_{40}$ N $_4$: berechnet 492,3253, gefunden 492,3254 (HRMS).

1. 1. 4 5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-21-methylporphyrin, 2.8

Die Synthese erfolge analog der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 62 mg (0,102 mmol, 30 %) violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. - Fp. 142-143 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 429 nm (4,95), 545 nm (3,84), 572,88 nm (3,91), 623 (3,86), 685 (3,80). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -3,47 (s, 3H, N- CH_3), 0,96 -1,02 (t, J = 7,2 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1,09 - 1,15 (t, J = 7,2 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,52 - 2,67 (oct, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,83 - 2,99 (oct, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,32 - 4,44 (q, J = 7,0 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,58 (br, s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 7,58 (s, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 8,86 (d, J = 4,4 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 8,96 (d, J = 4,4 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,21 (s, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 604 (41) [M^+], 575 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 533 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]. - $\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{N}_4$ (604,9226): berechnet 604,4505, gefunden 604,4508 (HRMS).

2 Synthese und Metallierung von Trialkylporphyrin-chinonen

2. 1 Synthese der 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-trialkylporphyrine

Die Synthese der 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-trialkylporphyrine erfolgte nach der Lindsey- und der Adler-Longo-Methode. Dabei wurde bei der Lindsey-Methode 0,04 mol Pyrrol mit 0,03 mol Alkylaldehyd und 0,01 mol 2,5-Dimethoxybenzaldehyd und Bortrifluoretherat als Säurekatalysator umgesetzt. Bei der Adler-Longo-Methode wurden 0,2 mol Pyrrol, 0,15 mol Alkylaldehyd und 0,05 mol 2,5-Dimethoxybenzaldehyd eingesetzt.

2. 1. 1 10,15,20-Tri(*n*-butyl)-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-porphyrin, 3.1

Ausbeute: 260 mg (0,429 mmol, 3 %) violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. - Fp. 165 - 170 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (3,85), 303 (3,95), 354 (4,11), 418 (5,47), 517 (4,02), 552 (3,67), 597 (3,15), 654 (3,61). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -2,61 (s, 2H, NH), 1,10 -1,19 (q, J = 7,4 Hz, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,74 - 1,92 (hept, J = 7,2 Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,44 - 2,60 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,50 (s, 3H, OCH_3), 3,91 (s, 3H, OCH_3), 4,90 - 5,02 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7,26 - 7,29 (m, 2H, H_{Phenyl}),

7,58 - 7,59 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,79 - 8,81 (d, $J = 4,4$ Hz, 2H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,35 - 9,37 (d, $J = 5,1$ Hz, 2H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,47 - 9,53 (q, $J = 4,9$ Hz, 4H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 614 (100) [M^+], 571 (68) [$M^+ - \text{CH}_3/\text{CO}$], 528 (7) [$M^+ - \text{CH}_3/\text{CO}$], 499 (5) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]. - $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ (614,831): berechnet C 78,14, H 7,54, N 9,11, O 5,20; gefunden C 78,04, H 7,42, N 8,98, O 5,57. - $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$: berechnet 614,371046, gefunden 614,3635 (HRMS).

2. 1. 2 10,15,20-Tri(iso-butyl) 5-(2,5-dimethoxyphenyl)-porphyrin, 3.2

Ausbeute: 260 mg (0,429 mmol, 3 %) violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$. - Fp. 185 - 189 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (4,33), 301 (4,18), 367(4,26), 418 (5,36), 516 (3,97), 549 (3,47), 593 (3,36), 650 (3,49). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta =$ - 2,62 (s, 2H, NH), 1,17 - 1,19 (d, $J = 5,2$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,20 - 1,22 (d, $J = 6,0$ Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,69 - 2,84 (sept, $J = 6,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,49 (s, 3H, OCH₃), 3,91 (s, 3H, OCH₃), 4,81 - 4,84 (d, $J = 7,0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,88 - 4,91 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7,26 - 7,29 (m, 2H, H_{Phenyl}), 7,58 - 7,59 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,79 - 8,81 (d, $J = 4,6$ Hz, 2H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,35 - 9,37 (d, $J = 4,2$ Hz, 2H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,47 - 9,53 (q, $J = 5,1$ Hz, 4H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 614 (16) [M^+], 571 (23) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$]. - $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ (614,831): berechnet C 78,14, H 7,54, N 9,11, O 5,20; gefunden C 78,5, H 7,52, N 9,16, O 4,82. - $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$: berechnet 614,3710, gefunden 614,3636 (HRMS).

2. 1. 3 5-(2,5-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-tri(iso-propyl)porphyrin, 3.3

Ausbeute: 164 mg (0,29 mmol, 2 %) violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$. - Fp. 280 - 282 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (3,96), 302 (3,99), 354 (4,11), 419 (5,38), 519 (3,84), 556 (2,87), 598 (2,70), 654 (2,86). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta =$ - 2,19 (s, 2H, NH), 2,34 - 2,38 (d, $J = 7,0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,35 - 2,38 (d, $J = 7,0$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,47 (s, 3H, OCH₃), 3,89 (s, 3H, OCH₃), 5,43 - 5,62 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7,23 (s, 1H, H_{Phenyl}), 7,26 - 7,27 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, H_{Phenyl}), 7,54 - 7,56 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,71 - 8,73 (d, $J = 5,1$ Hz, 2H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,41 - 9,43 (d, $J = 5,1$ Hz, 2H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,54 - 9,56 (d, $J = 5,01$ Hz, 2H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,59 - 9,61 (d, $J = 5,01$ Hz, 2H, $H_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 572 (100) [M^+], 557 (73) [$M^+ - \text{CH}_3$], 499 (5) [$M^+ - \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$]. -

$C_{37}H_{40}N_4O_2$ (572,7504): berechnet C 77,59, H 7,04, N 9,78, O 5,59; gefunden C 77,21, H 7, N 9,61, O 6,18. - $C_{37}H_{40}N_4O_2$: berechnet 572,3241, gefunden 572,3157 (HRMS).

2. 1. 4 10,15,20-Tris(1-ethylpropyl)-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-porphyrin, 3.4

Ausbeute: 281 mg (0,43 mmol, 3 %) violette Kristalle aus CH_2Cl_2/n -Hexan. - Fp. 290 - 292 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 230 nm (4,43), 302 (4,31), 366 (4,44), 419 (5,53), 518 (4,15), 552 (3,85), 597 (3,76), 655 (3,84). - 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = - 2,43 (s, 2H, NH), 0,93 - 0,98 (t, J = 7,5 Hz, 12H, $CH(CH_2CH_3)_2$) 0,99 - 1,03 (t, J = 7,5 Hz, 6H, $CH(CH_2CH_3)_2$), 2,67 - 3,01 (m, 12H, $CH(CH_2CH_3)_2$), 3,50 (s, 3H, OCH₃), 3,90 (s, 3H, OCH₃), 4,83 - 5,05 (m, 3H, $CH(CH_2CH_3)_2$), 7,25 (s, 1H, H_{Phenyl}), 7,28 - 7,29 (d, J = 2,5 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 7,56 - 7,57 (d, J = 3,4 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,75 - 8,77 (d, J = 4,2 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}), 9,45 - 9,47 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}), 9,57 - 9,59 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}), 9,62 - 9,64 (d, J = 5,2 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}). - MS (80 eV); m/z (%): 656 (100) [M^+], 627 (97) [$M^+ - CHO$], 585 (14) [$M^+ - C_3H_4O$]. - $C_{43}H_{52}N_4O_2$ (656,9116): berechnet C 78,62, H 7,98, N 8,53, O 4,87; gefunden C 78,58, H 8,15, N 8,10, O 5,17. - $C_{43}H_{52}N_4O_2$: berechnet 656,4090, gefunden 656,4092 (HRMS).

2. 2 5,10,15-Tri(tert-butyl)-5,10,15,22-tetrahydro-20-(2,5-dimethoxyphenyl)- porphyrin, 3.13

Die Synthese erfolgte nach der Lindsey-Methode mit den oben angeführten Modifikationen.

Ausbeute: 80 g (0,13 mmol, 1 %) gelbe Kristalle aus CH_2Cl_2/n -Hexan. - Fp. 230 - 235 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 232 nm (3,49), 291 (3,10), 454 (3,52). - 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 0,96 - 0,97 (d, J = 1,7 Hz, 9H, $C(CH_3)_3$), 1,09 - 1,10 (d, J = 2,5 Hz, 18H, $C(CH_3)_3$), 3,56 (s, 3H, OCH₃), 3,67 (s, 1H, C_m-H), 3,69 (s, 1H, C_m-H), 3,77 (s, 1H, C_m-H), 3,88 (s, 3H, OCH₃), 5,89 - 5,90 (d, J = 2,6 Hz, 4H, H _{β -Pyrrol}), 6,09 - 6,11 (t, J = 3,2 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}), 6,26 - 6,28 (d, J = 3,2 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}), 6,85 (s, 1H, H_{Phenyl}), 6,87 - 6,89 (t, J = 1,7 Hz, 2H, H_{Phenyl}) 8,69 (br, s, 1H, NH), 8,75 (br, s, 2H, NH). - MS (80 eV); m/z (%): 618 (5) [M^+], 561 (74) [$M^+ - C_4H_9$]. - $C_{40}H_{50}N_4O_2$ (618,8627): berechnet C 77,63, H 8,14, N 9,05, O 5,17; gefunden C 77,13, H 8,41, N 9,01, O 5,45. - $C_{40}H_{50}N_4O_2$: berechnet 618,3934, gefunden 618,3946 (HRMS).

Röntgenstrukturdaten: $C_{40}H_{50}N_4O_2$, Kristallgröße 0,25 x 0,05 x 0,05 mm, MM = 618,84 g·mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 15,623(4) Å, b = 14,838(6) Å, c = 16,283(3) Å, β = 109,32(2)°, V = 3562(2) Å³, Z = 4, d_{calc} = 1,154 Mg·m⁻³, μ = 0,553 mm⁻¹, T_{min} = 0,87, T_{max} = 0,97, θ_{max} = 57,03, 5238 unabhängige Reflexe, 4797 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0,0699), 2877 Reflexe mit I > 4,0 σ (I), 417 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}}$ = 0,306 e Å⁻³, R1 (alle Daten) = 0,1628, wR2 (alle Daten) = 0,3081, S = 1,056.

2.3 Synthese der 5-Benzochinoyl-10,15,20-trialkylporphyrine

Das entsprechende Porphyrine (0,4 mmol) wird in 100 ml Dichlormethan gelöst und auf -50 °C abgekühlt. Im Argongegenstrom werden vorsichtig 2,5 ml Bortribromid zugetropft. Die grüne Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 h gerührt. Das Reaktionsgemisch kühlt man nun auf 0 °C und neutralisiert mit einer wässrigen gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung. Die organische Phase wird in 250 ml Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die ungereinigte Hydrochinonlösung wird nun mit 1 g Blei(IV)oxid oxidiert und säulenchromatografisch über Kieselgel mit Dichlormethan als Lösungsmittel gereinigt. Die Hauptfraktion wird aufkonzentriert und umkristallisiert.

2.3.1 5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(n-butyl)porphyrin, 3.5

Ausbeute: 114 mg (0,195 mmol, 60 %) violette Kristalle aus CH₂Cl₂/n-Hexan. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4,62), 304 (4,33), 368 (4,54), 415 (5,66), 516 (4,32), 547 (3,95), 596 (3,87), 656 (3,81). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2,63 (s, 2H, NH), 1,08 - 1,17 (q, J = 7,1 Hz, 9H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,71 - 1,87 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2,40 - 2,57 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4,86 - 4,95 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7,26 (s, 1H, H_{Phenyl}), 7,26 - 7,27 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 7,53 - 7,54 (d, J = 1,9 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,88 - 8,91 (d, J = 5,0 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}), 9,41 - 9,43 (d, J = 5,0 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}), 9,45 (s, 2H, H _{β -Pyrrol}), 9,48 - 9,50 (d, J = 5,0 Hz, 2H, H _{β -Pyrrol}). - MS (80 eV); m/z (%): 585 (100) [M⁺ + 2H], 543 (21) [(M⁺ + 2H) - C₃H₇], 533 (21) [(M⁺ + 2H) - C₂H/CO]. - C₃₈H₄₀N₄O₂ (584,7614): berechnet C 78,05, H 6,89, N 9,58, O 5,47; gefunden C 77,74, H 6,93, N 9,09, O 6,24. - C₃₈H₄₀N₄O₂: berechnet 586,3337, gefunden 586,3308 (HRMS).

2. 3. 2 5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(iso-butyl)porphyrin, 3.6

Ausbeute: 110 mg (0,189 mmol, 65 %) violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 249 nm (4,64), 305 (4,41), 367 (4,60), 399 (5,16), 416 (5,74), 516 (4,28), 547 (3,59), 594 (3,44), 655 (3,42). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -2,62 (s, 2H, NH), 1,15 - 1,17 (d, J = 4,3 Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,18 - 1,20 (d, J = 4,3 Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,64 - 2,81 (sept., J = 7,0 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,78 - 4,81 (d, J = 7,0 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,85 - 4,87 (d, J = 7,0 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7,25 (s, 1H, H_{Phenyl}), 7,26 - 7,27 (d, J = 1,8 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 7,53 - 7,54 (d, J = 1,8 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,90 - 8,92 (d, J = 5,1 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,41 - 9,43 (d, J = 5,3 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,44 - 9,46 (d, J = 5,3 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,49 - 9,51 (d, J = 5,3 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 584 (88) [$\text{M}^+ + 2\text{H}$], 543 (100) [($\text{M}^+ + 2\text{H}$) - C_3H_7], 499 (9) [($\text{M}^+ + 2\text{H}$) - $2 \times \text{C}_3\text{H}_7$], 457 (26) [($\text{M}^+ + 2\text{H}$) - $3 \times \text{C}_3\text{H}_7$]. - $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_2$ (584,7614): berechnet C 78,05, H 6,89, N 9,58, O 5,47; gefunden C 77,66, H 6,92, N 9,18, O 6,24. - $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_2$: berechnet 586,3308, gefunden 586,3327 (HRMS).

2. 3. 3 5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(iso-propyl)porphyrin, 3.7

Ausbeute: 120 mg (0,214 mmol, 61 %) blaugviolette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4,45), 306 (4,19), 371 (4,36), 400 (4,90), 416 (5,73), 516 (4,14), 547 (3,72), 597 (3,68), 659 (3,54). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -2,19 (s, 2H, NH), 2,33 - 2,36 (d, J = 7,8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,36 - 2,39 (d, J = 7,8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5,39 - 5,49 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7,22 - 7,24 (d, J = 2,0 Hz, 2H, H_{Phenyl}), 7,49 - 7,50 (d, J = 2,0 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,81 - 8,83 (d, J = 4,7 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,48 - 9,50 (d, J = 5,1 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,52 - 9,54 (d, J = 5,1 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,58 - 9,60 (d, J = 5,1 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 544 (100) [$\text{M}^+ + 2\text{H}$], 529 (40) [($\text{M}^+ + 2\text{H}$) - CH_3]. - $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (560,696): berechnet C 74,97, H 6,11, N 9,99, O 5,89; gefunden C 74,99, H 6,22, N 9,65, O 5,14. - $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$: berechnet 544,2878, gefunden 544,2838 (HRMS).

2. 3. 4 5-Benzochinoyl-10,15,20-tris(1-ethylpropyl)porphyrin, 3.8

Ausbeute: 180 mg (0,287 mmol, 65 %) violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 248 nm (4,40), 306 (4,13), 368 (4,32), 417 (5,42), 516 (4,06), 555 (3,61), 594 (3,59), 659 (3,46). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -2,41 (s, 2H, NH), 0,90 - 0,97 (t, J = 7,7 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,95 - 1,01 (t, J = 7,7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,68 - 2,93 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,84 - 5,05 (m, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 7,23 (s, 1H, H_{Phenyl}), 7,25 - 7,26 (d, J = 2,5 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 7,50 - 7,51 (d, J = 2,5 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,86 - 8,89 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,51 - 9,53 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,54 - 9,56 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,61 - 9,63 (d, J = 6,1 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 628 (100) [$\text{M}^+ + 2\text{H}$], 599 (42) [($\text{M}^+ + 2\text{H}$) - C_2H_5], 558 (22) [($\text{M}^+ + 2\text{H}$) - $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_5$], 529 (11) [($\text{M}^+ + 2\text{H}$) - $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^+$]. - $\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ (626,842): berechnet C 78,56, H 7,39, N 8,94, O 5,10; gefunden C 78,56, H 7,3, N 8,68, O 5,46. - $\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$: berechnet 628,3777, gefunden 628,3789 (HRMS).

2. 4 Synthese der {5-Benzochinoyl-10,15,20-trialkylporphyrinato}-zink(II)-Komplexe

Die Metallierung erfolgte nach der Oxid-Methode.

2. 4. 1 {5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(n-butyl)porphyrinato}zink(II), 3.9

Ausbeute: 50 mg (0,071 mmol, 85 %) rote Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 249 nm (4,58), 307 (4,35), 350 (4,22), 399 (4,81), 418 (5,69), 549 (4,23). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 1,02 - 1,08 (t, J = 7,7 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,07 - 1,13 (t, J = 7,7 Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,62 - 1,80 (sext, J = 7,5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,64 - 1,84 (sext, J = 7,5 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,14 - 2,27 (quin, J = 7,5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,29 - 2,42 (quin, J = 7,5 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,26 - 4,33 (t, J = 7,5 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,48 - 4,71 8 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7,27 (s, 1H, H_{Phenyl}), 7,28 - 7,29 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 7,53 - 7,54 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,92 - 8,94 (d, J = 4,3 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 8,93 - 8,95 (d, J = 4,3 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 8,98 - 9,00 (d, J = 4,3 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,37 - 9,39 (d, J = 5,1 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 648 (100) [M^+], 605 (73) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 562 (14) [$\text{M}^+ - 2\text{x} \text{C}_3\text{H}_7$], 519 (13) [$\text{M}^+ - 3\text{x} \text{C}_3\text{H}_7$]. - $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (702,18): berechnet C 65,00,

H 5,45, N 7,98, O 5,49; gefunden C 65,26, H 5,59, N 7,52. - $C_{38}H_{38}N_4O_2Zn$: berechnet 648,2443, gefunden 648,2452 (HRMS).

2. 4. 2 *{5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(iso-butyl)porphyrinato}zink(II), 3.10*

Ausbeute: 46 mg (0,071 mmol, 85 %) rote Kristalle aus CH_2Cl_2 . - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 249 nm (4,58), 306 (4,30), 399 (4,80), 418 (5,74), 549 (4,18). - 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 1,09 - 1,16 (m, 18H, $CH_2CH(CH_3)_2$), 2,59 - 2,76 (sept, J = 7,0 Hz, 3H, $CH_2CH(CH_3)_2$), 4,53 - 4,56 (d, J = 6,8 Hz, 2H, $CH_2CH(CH_3)_2$), 4,66 - 4,68 (d, J = 6,8 Hz, 2H, $CH_2CH(CH_3)_2$), 4,67 - 4,69 (d, J = 6,8 Hz, 2H, $CH_2CH(CH_3)_2$), 7,26 (br, s, 2H, H_{Phenyl}), 7,53 - 7,54 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,97 - 8,99 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,25 (s, 4H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,47 - 9,49 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $H_{\beta-Pyrrol}$). - MS (80 eV); m/z (%): 648 (11) [M^+], 605 (24) [$M^+ - C_3H_7$], 562 (8) [$M^+ - 2x C_3H_7$], 519 (13) [$M^+ - 3x C_3H_7$]. - $C_{38}H_{38}N_4O_2Zn$ (648,13): berechnet C 70,42, H 5,91, N 8,64, O 5,49; gefunden C 70,34, H 5,83, N 8,31. - $C_{38}H_{38}N_4O_2Zn$: berechnet 648,2442, gefunden 648,2464 (HRMS).

2. 4. 3 *{5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(iso-propyl)porphyrinato}zink(II), 3.11*

Ausbeute: 47 mg (0,0738 mmol, 83 %) violette Kristalle aus CH_2Cl_2/n -Hexan. - Fp. >300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 250 nm (4,44), 308 (4,21), 351 (4,04), 400 (4,68), 419 (5,77), 550 (4,14). - 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 2,42 - 2,45 (d, J = 6,9 Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 2,46 - 2,48 (d, J = 6,9 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 5,61 - 5,72 (sept, J = 6,7 Hz, 3H, $CH(CH_3)_2$), 7,14 - 7,16 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 7,18 - 7,20 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 7,38 - 7,39 (d, J = 2,5 Hz, 1H, H_{Phenyl}), 8,94 - 8,96 (d, J = 5,1 Hz, 2H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,70 - 9,72 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,74 - 9,76 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,77 - 9,79 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $H_{\beta-Pyrrol}$). - MS (80 eV); m/z (%): 606 (97) [M^+], 591 (37) [$M^+ - CH_3$]. - $C_{35}H_{32}N_4O_2Zn \cdot MeOH$ (606,05): berechnet C 69,36, H 5,32, N 9,24, O 5,92; gefunden C 68,39, H 5,46, N 8,91. - $C_{35}H_{32}N_4O_2Zn$: berechnet 606,1959, gefunden 606,1973 (HRMS).
Röntgenstrukturdaten: [$C_{35}H_{32}N_4O_2Zn$]_n, Kristallgröße 0.34 x 0.26 x 0.05 mm, MM = 606,02 g·mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2₁, a = 11,359(10) Å, b = 10,998(8) Å, c = 12,60(2) Å, β = 111,82(9)°, V = 1462(3) Å³, Z = 2, d_{calc} = 1,377 Mg·m⁻³, μ = 1,472 mm⁻¹, T_{min} = 0,64, T_{max} = 0,93, θ_{max} = 57,12, 2225 unabhängige Reflexe, 2101 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0,0880), 1638 Reflexe mit $I > 4,0\sigma(I)$, 196 Parameter, Δ/ρ_{max} = 1,176 e Å⁻³, R1 (alle Daten) = 0,1285, wR2 (alle Daten) = 0,2567, S = 1.105.

2. 4. 4 {5-Benzochinoyl-10,15,20-tri(1-ethylpropyl)porphyrinato}zink(II), 3.12

Ausbeute: 46 mg (0,0667 mmol, 84 %) rote Kristalle aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 253 nm (3,94), 311 (3,78), 419 (5,28), 552 (3,82). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,91 - 0,97 (t, J = 7,6 Hz, 18H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,71 - 3,03 (m, 12H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,98 - 5,15 (m, 3H, CH(CH₂CH₃)₂), 7,22 (s, 2H, H_{Phenyl}), 7,49 (br, s, 1H, H_{Phenyl}), 8,96 - 8,98 (d, J = 5,0 Hz, 2H, H_{β-Pyrrol}), 9,74 (br, s, 6H, H_{β-Pyrrol}). - MS (80 eV); *m/z* (%): 606 (97) [M⁺], 591 (37) [M⁺-CH₃]. - C₄₁H₄₄N₄O₂Zn (690,22): berechnet C 71,35, H 6,42, N 8,12, O 5,12; gefunden C 71,95, H 6,51, N 7,98. - C₄₁H₄₄N₄O₂Zn: berechnet 690,2946, gefunden 690,2912 (HRMS).

2. 5 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin, 3.14

Die Synthese erfolgt nach der Lindsey-Methode mit den oben angegebenen Modifizierungen.

Ausbeute: 1,05 g (1,1679 mmol, 12 %) grüne Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 478 nm (5,06), 636 (3,43), 693 (4,04). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = - 1,9 (br, s, 2H, NH), 0,36 - 0,6 (m, 24H, CH₂CH₃), 1,45 - 2,06 (m, 16H, CH₂CH₃), 3,77 (s, 3H, OCH₃), 3,94 (s, 3H, OCH₃), 7,09 - 7,24 (m, 2H, H_{o-Phenyl}), 7,67 (br, s, 9H, H_{m,p-Phenyl}), 8,19 - 8,22 (d, J = 6,88 Hz, 1H, H_{o-Phenyl}), 8,33 (br, s, 6H, H_{o-Phenyl}). - MS (80 eV); *m/z* (%): 898(29) [M⁺], 871(4) [M⁺ - C₂H₄], 809 (5) [M⁺ - C₇H₅]. - C₆₂H₆₆N₄O₂ (899,23): berechnet 898,5186, gefunden 898,5187 (HRMS).

2. 6 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato}nickel(II), 3.15

Die Synthese erfolgt nach der DMF-Methode.

Ausbeute: 101 mg (0,1057 mmol, 95 %) rote Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 0 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 473 nm (5,12), 631 (3,51), 689 (4,08). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,48 - 0,54 (m, 18H, CH₂CH₃), 0,55 - 0,61 (m, 6H, CH₂CH₃), 2,01 - 2,40 (m, 16H, CH₂CH₃), 3,75 (s, 3H, OCH₃), 3,90 (s, 3H, OCH₃), 7,01 - 7,23 (m, 3H, H_{o,m,p-(2,5-dimethoxyphenyl)}), 7,61 - 7,75 (m, 9H, H_{m,p-Phenyl}), 8,06 - 8,09 (m, 3H, H_{o-Phenyl}), 8,12 - 8,15 (m, 3H, H_{o-Phenyl}). - MS (80 eV); *m/z* (%): 954(100) [M⁺], 925 (3) [M⁺ - C₂H₅]. - C₆₂H₆₄N₄O₂Ni (955,96): berechnet 954,4383, gefunden 954,4343 (HRMS).

3 Funktionalisierung von 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen

3.1 {2,3,7,8,12,13,17,18-Octabromo-5,10,15,20-tetra(1-ethylpropyl)-porphyrinato}nickel(II), 4.14

Zu einer Lösung aus 250 mg (0,4 mmol) des Nickel(II)porphyrins **4.10** in 100 ml absolutem Chloroform wird eine Lösung aus 1 g (12,5 mmol) Brom in 40 ml Chloroform tropfenweise zugegeben. Die Lösung wird 4h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 1,5 ml Pyridin in 40 ml Chloroform versetzt. Dieses Gemisch rührt man für weitere 12 h. Die Reaktionslösung wird durch Zugabe von 100 ml Bisulfidlösung neutralisiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die chromatografische Reinigung erfolgt über Kieselgel mit n-Hexan als Lösungsmittel.

Ausbeute: 140 g (0,11 mol, 28 %) grünblaue Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 231 nm (4,51), 360 (4,10), 477 (4,71), 582 (4,44). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0,98 - 1,07 (m, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1,19 - 1,25 (t, J = 7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1,80 - 2,53 (m, 16H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3,72 - 3,85 (quint, J = 7,4 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$). - MS (80 eV); m/z (%): 1277 (16) [M^+], 1206 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1127 (37) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 1047 (28) [$\text{M}^+ - \text{Br}_2$], 969 (16) [$\text{M}^+ - \text{Br}_3$], 889 (10) [$\text{M}^+ - \text{Br}_4$]. - $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{NiBr}_8$ (1278,74): berechnet C 37,57, H 3,47, N 4,38; gefunden C 37,22, H 3,23, N 4,01. - $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{NiBr}_8$: berechnet 1277,6304, gefunden 1277,6341 (HRMS).

3.2 Formylierung

In einem 1l-Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Tropftrichter und Trockenrohr werden im Argonstrom bei 0 °C vorsichtig 20 ml DMF zu 20 ml POCl_3 getropft. Dabei darf die Temperatur 5 °C nicht übersteigen. Nach vollständiger Zugabe lässt man die Lösung mit dem Vilsmeierkomplex auf Raumtemperatur erwärmen und gibt 1 mol des entsprechenden Nickel(II)porphyrins in 200 – 250 ml Dichlorethan zu. Das Reaktionsgemisch wird für 2h auf 50 – 55 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit einem Eis/Kochsalz-Gemisch auf 5 °C gekühlt, mit 500 ml gesättigter Natriumacetatlösung versetzt und anschließend 3h am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch lässt man abkühlen und trennt die organische Phase ab. Nach dem mehrmaligen Waschen mit Wasser wird die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und über Kieselgel mit einem

Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch (1 : 1, v/v) säulenchromatografisch gereinigt. Die Hauptfraktion kann anschließend aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert werden.

3. 2. 1 ***{5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II),⁶ 4.17***

Ausbeute: 69 %

3. 2. 2 ***{5,10,15,20-Tetra(*iso*-butyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II)⁶, 4.18***

Ausbeute: 75 %

3. 2. 3 ***{2-Formyl-5,10,15,20-Tetra(*iso*-propyl)porphyrinato}nickel(II),⁶ 4.19***

Ausbeute: 60 %

3. 2. 4 ***{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II),⁶ 4.20***

Ausbeute: 85 %

Röntgenstrukturdaten: C₄₁H₅₂N₄NiO, Kristallgröße 0,8 x 0,16 x 0,12 mm, MM = 675,58 g·mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 14,983(10) Å, b = 21,730(12) Å, c = 12,965(8) Å, β = 120,47(4)°, V = 3638(4) Å³, Z = 4, d_{calc} = 1,233 Mg·m⁻³, μ = 0,570 mm⁻¹, T_{min} = 0,66, T_{max} = 0,94, θ_{max} = 27,49°, 4453 unabhängige Reflexe, 4181 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0,0421), 2788 Reflexe mit I > 2,0σ(I), 255 Parameter, Δρ_{max} = 1,004 e Å⁻³, R1 [I > 2s(I)] = 0,0753, R1 (alle Daten) = 0,1147, wR2 (alle Daten) = 0,2320, S = 1,019.

3. 2. 5 ***{5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)-2-formylvinyl-porphyrinato}nickel(II), 4.25***

In einem 500ml-Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Thermometer, Tropftrichter und Trockenrohr werden im Argonstrom bei 0 °C vorsichtig 12,5 ml Acrolein in 75 ml Dichlorethan zu 6 ml POCl₃ getropft. Dabei darf die Temperatur 5 °C nicht übersteigen. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung mit dem Vilsmeierkomplex 30 min. auf 50 °C erwärmt und danach gibt 1 mol des entsprechenden Nickel(II)porphyrins in 200 – 250 ml Dichlorethan zu. Das Reaktionsgemisch wird für 4h auf 50 – 55 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit einem Eis/Kochsalz-Gemisch auf 5 °C gekühlt, mit 300 ml gesättigter Natriumacetatlösung versetzt und anschließend 4h am Rückfluss erhitzt.

Das Reaktionsgemisch lässt man abkühlen und trennt die organische Phase ab. Nach dem mehrmaligen Waschen mit Wasser wird die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und über Kieselgel mit einem Dichlormethan/n-Hexan-Gemisch (1 : 1, v/v) säulenchromatografisch gereinigt. Die Hauptfraktion kann anschließend aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 50 mg (0,0774 mmol, 1 %) violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 433 nm (5,12), 556 (4,20), 596 (3,87). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0,73 - 0,83 (t, J = 7,1 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,90 - 0,98 (m, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,38 - 1,57(m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,94 - 1,99 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,08 - 2,23 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,34 - 4,37 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7,10 - 7,15 (dd, J = 15,6 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$), 8,74 - 8,77 (d, J = 7,8 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$), 9,12 - 9,19 (m, 6H, $\text{H}_{\beta-\text{Pyrrol}}$), 9,28 (s, 1H, $\text{H}_{\beta-\text{Pyrrol}}$), 10,0 (d, J = 7,8 Hz, 1H, CHO). - MS (80 eV); m/z (%): 644 (100) [M^+], 601(23) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 588 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$]. - $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{ONi}$ (645,53): berechnet 644,3025, gefunden 644,3026 (HRMS).

3. 2. 6 *{5,10,15,20-Tetra(iso-butyl)-2-formylvinyl-porphyrinato}nickel(II), 4.26*

Die Synthese erfolgt nach der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 50 mg (0,0774 mmol, 1 %) violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 434 nm (5,03), 555 (4,13), 597 (3,64). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0,63 - 0,74(m, Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,95 - 1,08 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,80 - 1,97(m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,12 - 4,22 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7,10 - 7,15 (dd, J = 15,6 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$), 8,71 - 8,75 (d, J = 7,8 Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$), 9,05 - 9,12 (m, 6H, $\text{H}_{\beta-\text{Pyrrol}}$), 9,14 (s, 1H, $\text{H}_{\beta-\text{Pyrrol}}$), 9,98 (d, J = 7,8 Hz, 1H, CHO). - MS (80 eV); m/z (%): 644 (100) [M^+], 601(23) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$]. - $\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{ONi}$ (645,53): berechnet 644,3025, gefunden 644,3058 (HRMS).

3.3 {5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-hydroxymethylporphyrinato}-nickel(II), 4.21

Zu einer Lösung aus 0.1 g (2.64 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF wird unter Argon und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung aus 140 mg (0.21 mmol) **4.20** in 40 ml absolutem THF bei Raumtemperatur zugetropft. Die Reaktionslösung färbte sich sofort rot und wird noch weitere 5 min. unter Rühren am *Rückfluss* erhitzt. Das Gemisch wird mit 40 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert, die organische Phase in Dichlormethan aufgenommen und die wässrige Phase abgetrennt. Die Lösung wird dann mit 50 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels erfolgt eine säulenchromatografische Reinigung über neutralem Aluminiumoxid (Brockmann-Grad III) mit einem Gemisch von Hexan/Dichlormethan (2:1, v/v).

Ausbeute: 110 mg (0,162 mmol, 77%), violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan; Fp. 305°C.
- UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 341,2 nm (4,76), 425,2 (5,84), 549,2 (4,76), 591,7 (4,13) -
 $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ = 0,71 (t, J = 7,2 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,87 (t, J = 7,5 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,88 (t, J = 7,3 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,4 - 2,7 (m, 16H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3,9 - 4,1 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 5,8 (s, 2H, CH_2OH), 9,1 - 9,17 (m, 6H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,21 - 9,23 (d, 1H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$) - MS (80 eV): m/z (%) = 676 (100), $[\text{M}^+]$, 659 (22), $[\text{M}^+ - \text{OH}]$, 647 (58), $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$, 629 (8), $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}] - \text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{ONi}$ (676.37): berechnet C 72,81, H 8,05, N 8,28; gefunden C 72,44, H 7,79, N 8,32 - $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{ONi}$: berechnet 676,3651 gefunden 676,3673 (HRMS).

3.4 Umsetzungen von 2-Formyl-5,10,15,20-tetraalkylporphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien

3.4.1 Standardvorschriften

Umsetzung von 2-Formylporphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien

In einem Schlenckrohr werden 0,3 mmol des entsprechenden 2-Formylporphyrins (ca. 200 mg) in 30 ml THF gelöst. Nach gründlicher Argonspülung wird die Reaktionlösung auf -80°C gekühlt. Unter Rühren tropft man vier Äquivalente der Organolithiumverbindung durch ein Septum zu. Nach 15 – 30 min. ändert sich die Farbe von grün nach rot.

Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 – 3 ml Wasser abgebrochen und das Reaktionsgefäß langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionlösung filtert man durch eine kurze Aluminiumoxidsäule (neutral, Brockmann-Grad I) und konzentriert dann am Rotationverdampfer auf. Die säulenchromatografische Reinigung erfolgt auf Kieselgel (n-Hexan/ CH_2Cl_2 , 1:1, v/v). Die erste grüne Fraktion enthält nicht umgesetztes Edukt und die zweite Fraktion das gewünschte Produkt.

Synthese von Porphyrinen mit einer exocyclischen Doppelbindung

Die entsprechenden 2-Hydroxymethylporphyrine werden in wenig Dichlormethan aufgenommen und mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur 10 min. gerührt. Die Reaktionlösung wird mit feuchtem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend säulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel, n-Hexan/ CH_2Cl_2 , 1:1, v/v).

3.4.2 Synthese der {2-(2-Hydroxybenzyl)5,10,15,20-tetraalkylporphyrinato}-nickel(II)komplexe

{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-(1-hydroxybenzyl)-porphyrinato}-nickel(II), 4.27

Die Synthese erfolgt ausgehend von **4.20** entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 170 mg (0,225 mmol, 76 %) rote Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. - Fp. 105 - 110 $^{\circ}\text{C}$. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4,22), 343 (3,90), 427 (5,08), 551 (3,97), 589 (3,24). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0 - 0,06

(t, $J = 7,3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,71 - 0,99 (m, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1,06 - 1,12 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1,98 - 2,15 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,42 - 2,69 (m, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,74 - 2,76 (d, $J = 4,3$ Hz, 1H, CHOH), 2,79 - 2,89 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3,97 - 4,21 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 7,33 - 7,41 (m, 3H, $\text{H}_{\text{p,m-Phenyl}}$), 7,58 - 7,62 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Phenyl}}$), 9,14 - 9,22 (m, 7H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 752 (100) $[\text{M}^+]$, 723 (21) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5]$. - $\text{C}_{47}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{ONi}$ (753,69): berechnet 752,3964, gefunden 752,3923 (HRMS).

*{5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)-2-(1-hydroxybenzyl)-porphyrinato}nickel(II), 4.31*

Die Synthese erfolgte ausgehend von **4.17** entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 90 mg (0,129 mol, 21 %) rote Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 231 nm (4,13), 299 (3,85), 345 (3,85), 423 (4,83), 544 (3,78), 584 (3,27). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0,74 - 0,80$ (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,93 - 1,06 (m, 9H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,09 - 1,26 (hept, $J = 7,4$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,40 - 1,64 (hept, $J = 7,4$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,10 - 2,27 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,88 (br, s, OH), 4,29 - 4,48 (t, $J = 8,2$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,39 - 4,48 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7,31 (s, CHOH), 7,41 - 7,49 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Phenyl}}$), 7,61 - 7,62 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{o-Phenyl}}$), 7,64 - 7,65 (d, $J = 2,0$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{o-Phenyl}}$), 9,15 - 9,23 (m, 7H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 696 (100) $[\text{M}^+]$, 679 (81) $[\text{M}^+ - \text{OH}]$, 587 (13) $[\text{M}^+ - \text{OH} - \text{C}_7\text{H}_8]$. - $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{ONi}$ (697,59): berechnet 696,3338, gefunden 696,3382 (HRMS).

{5,10,15,20-Tetra(iso-butyl)-2-(1-hydroxybenzyl)-porphyrinato}nickel(II), 4.32

Die Synthese erfolgte entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift, aber es wurden 250 mg von **4.18** umgesetzt.

Ausbeute: 60 g (0,0858 mmol, 24 %) rote Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. - Fp. 210 - 215 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 233 nm (4,29), 289 (3,94), 424 (5,05), 546 (3,86), 582 (2,44). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0,04 - 0,07$ (d, $J = 6,2$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,44 - 0,46 (d, $J = 5,9$ Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,73 - 0,77 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,17 - 1,28 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,04 - 2,19 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,45 - 2,51 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,12 - 4,21 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,33 - 4,36 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,38 - 4,45 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7,28 - 7,31 (m, 1H, CHOH), 7,41 - 7,49 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Phenyl}}$), 7,69 - 7,73 (dd, $J = 2,0$ Hz, $J = 8,3$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{o-Phenyl}}$), 9,11 - 9,22

(m, 7H, H_β-Pyrrol). - MS (80 eV); *m/z* (%): 696 (80) [M⁺], 680 (88) [M⁺ - H₂O], 653 (44) [M⁺ C₃H₇], 637 (100) [M⁺ - Ni], 590 (19) [M⁺ - C₇H₅O]. - C₄₃H₅₀N₄ONi (697,59): berechnet 696,3338, gefunden 696,3307 (HRMS).

{2-(1-Hydroxybenzyl)-5,10,15,20-tetra(iso-propyl)porphyrinato}nickel(II), 4.33

Die Synthese erfolgte ausgehend von **4.19** entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift. Auf Grund der Instabilität dieser Verbindung, erfolgt die Charakterisierung nur mittels ¹H-NMR.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1,58 - 1,61 (d, J = 6,9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 2,04 - 2,10 (d, J = 7,7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 2,17 - 2,23 (m, 18H, CH(CH₃)₂), 2,81 - 2,83 (d, J = 4,3 Hz, 1H, CHOH), 4,53 - 4,80 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 7,35 - 7,48 (m, 3H, H_{p,m}-Phenyl), 7,68 - 7,72 (m, 2H, H_o-Phenyl), 9,19 - 9,34 (m, 7H, H_β-Pyrrol).

{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-porphyrinato}-nickel(II), 4.35

Synthese erfolgte ausgehend von **4.20** entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 65 mg (0,0906 mmol, 31 %) rote Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 215 - 220 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 236 nm (4,02), 316 (3,90), 344 (3,91), 428 (5,05), 552 (3,97), 590 (3,44). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -0,09 - -0,03 (t, J = 7,3 Hz, 3H, CH(CH₂CH₃)₂), 0,83 - 0,97 (m, 18H, CH(CH₂CH₃)₂), 1,34 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,39 - 1,46 (t, J = 7,0 Hz, 3H, CH(CH₂CH₃)₂), 1,84 - 1,95 (m, 2H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,13 - 2,24 (m, 2H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,50 - 2,65 (m, 10H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,96 - 3,19 (m, 2H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,01 - 4,12 (m, 3H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,15 - 4,25 (m, 1H, CH(CH₂CH₃)₂), 6,18 (s, 1H, CHC(CH₃)₃), 9,09 - 9,11 (d, J = 5,3 Hz, 2H, H_β-Pyrrol), 9,12 - 9,19 (m, 4H, H_β-Pyrrol), 9,21 - 9,23 (d, J = 5,3 Hz, 1H, H_β-Pyrrol), 9,39 (s, 1H, H_β-Pyrrol). - MS (80 eV); *m/z* (%): 732 (100) [M⁺], 714 (72) [M⁺ - H₂O], 703 (38) [M⁺ C₂H₅], 675 (27) [M⁺ - C₄H₉], 645 (24) [M⁺ - C₅H₁₁O]. - C₄₅H₆₂N₄ONi (733,70): berechnet 732,4277, gefunden 732,4228 (HRMS).

{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-[(2,5-dimethoxyphenyl)hydroxymethyl]-porphyrinato}nickel(II), 4.38

Die Synthese erfolgte ausgehend von **4.20** entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 210 mg (0,26 mmol, 87 %) rote Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 180 -185 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 233 nm (4,48), 301 (4,20), 345 (3,89), 427 (5,04), 551 (3,98), 593 (3,16). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,10 - 0,16 (t, J = 7,3 Hz, 3H, CH(CH₂CH₃)₂), 0,79 - 1,02 (m, 21H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,04 - 2,24 (sext, J = 7,0 Hz, 2H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,40 - 2,68 (m, 12 H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,70 - 2,84 (sext, J = 7,0 Hz, 2H, CH(CH₂CH₃)₂), 3,52 (s, 3H, OCH₃), 3,99 (s, 3H, OCH₃), 3,92 - 4,20 (m, 4H, CH(CH₂CH₃)₂), 6,71 - 6,72 (d, J = 3,4 Hz, 1H, CHOH), 6,83 - 6,85 (d, J = 8,6 Hz, 1H, H_p-Phenyl), 6,97 - 7,00 (d, J = 8,6 Hz, 1H, H_m-Phenyl), 7,51 (s, 1H, H_o-Phenyl), 9,12 - 9,22 (m, 7H, H _{β} -Pyrrol). - MS (80 eV); *m/z* (%): 812 (3) [M⁺], 794 (12) [M⁺ - H₂O], 643 (41) [M⁺ - C₉H₁₁O₃]. - C₄₉H₆₂N₄O₃Ni (813,75): berechnet C 72,32, H 7,68, N 6,88; gefunden C 72,16, H 7,55, N 6,34. - C₄₉H₆₂N₄O₃Ni berechnet 754,4956, gefunden 0 (HRMS).

3. 4. 3 *Synthese von {2-Benzyl-5,10,15,20-tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}nickel(II), 4.29*

Eine Mischung aus 0,51 ml (4 mmol) Trimethylsilylchlorid, 0,6 g (4 mmol) Natriumiodid und 0,2 ml (4 mmol) Acetonitril werden zu einer Lösung von 200 mg (0,3 mmol) **4.27** in 75 ml Dichlormethan gegeben und 24 h gerührt. Nach dem Waschen mit Wasser trocknet man die organische Phase über Natriumsulfat und rührt anschließend mit 53 mg (0,3 mmol) DDQ. Die chromatografische Aufarbeitung erfolgt auf der oben beschriebenen Standardprozedur.

Ausbeute: 13 mg (0,0178 mmol, 6 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 285 - 295 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 344 nm (4,15), 427 (5,21), 551 (4,19), 590 (3,63). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,51 - 0,57 (t, J = 7,3 Hz, 6H, CH(CH₂CH₃)₂), 0,78 - 0,95 (m, 18H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,34 - 2,67 (m, 16H, CH(CH₂CH₃)₂), 3,90 - 4,03 (sext, 2H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,06 - 4,15 (sext, 2 H, CH(CH₂CH₃)₂), 5,22 (s, 1H, CH₂C₆H₆), 7,26 - 7,34 (m, 5H, H_{phenyl}), 8,76 (s, 1H, H _{β} -Pyrrol), 9,10 - 9,20 (m, 6H, H _{β} -Pyrrol). - MS (80 eV); *m/z* (%): 736 (100) [M⁺], 707 (63) [M⁺ - C₂H₅]. - C₄₇H₅₈N₄Ni (737,69): berechnet C 76,52, H 7,92, N 7,59; gefunden C 75,71, H 7,85, N 7,48. - C₄₇H₅₈N₄Ni: berechnet 736,4015, gefunden 736,4042 (HRMS).

3. 4. 4 *Synthese der Porphyrine mit exocyclischer Doppelbindung*

{2-Benzyl-20-(1-ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)porphyrinato}nickel(II), 4.30

Die Synthese erfolgte ausgehend von **4.27** entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 160 mg (0,218 mmol, 82 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 105 -110 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 423 nm (5,28), 547 (3,90). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,44 - 0,52 (m, 3H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 0,77 - 0,95 (m, 18H, CH(CH₂CH₃)₂), 1,94 - 2,05 (sext, J = 7,3 Hz, 1H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 3, 2,15 - 2,18 (d, J = 6,9 Hz, 3H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 2,27 - 2,58 (m, 12H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,82 - 2,91 (sext, J = 7,3 Hz, 1H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 3,92 - 3,98 (quint, 1H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,09 - 4,21 (quint, J = 7,3 Hz, 2H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,85 - 4,91 (d, J = 17,2 Hz, 1H, CH₂C₆H₆), 5,12 - 5,18 (d, J = 17,2 Hz, 1H, CH₂C₆H₆), 6,58 - 6,66 (quart, J = 6,9 Hz, 1H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 7,34 - 7,48 (m, 5H, H_{Phenyl}), 8,56 (s, 1H, H_{β-Pyrrol}), 9,04 - 9,07 (d, J = 5,2 Hz, 1H, H_{β-Pyrrol}), 9,15 - 9,25 (m, 5H, H_{β-Pyrrol}). - MS (80 eV); m/z (%): 734 (100) [M⁺], 705 (16) [M⁺ - C₂H₅], 643 (96) [M⁺ - C₇H₇]. - C₄₇H₅₆N₄Ni (734,69): berechnet 734,3858, gefunden 734,3871 (HRMS).

Röntgenstrukturdaten: C₄₇H₅₆N₄Ni, Kristallgröße 0.40 x 0.30 x 0.20 mm, MM = 735,67 g·mol⁻¹, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 9,2486(7) Å, b = 12,6587(9) Å, c = 18,1990(13) Å, α = 70,4450(10)°, β = 88,386(2)°, γ = 76,4470(10)°, V = 1948,9(2) Å³, Z = 2, d_{calc} = 1,254 Mg·m⁻³, μ = 0,536 mm⁻¹, T_{min} = 0,8141, T_{max} = 0,9004, θ_{max} = 28,30, 13341 unabhängige Reflexe, 9090 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0,0595), 4302 Reflexe mit I > 2,0σ(I), 471 Parameter, Δ/ρ_{max} = 1,061 e Å⁻³, R1 (alle Daten) = 0,0937, wR2 (alle Daten) = 0,2049, S = 1.038.

{2-Benzyl-20-(1-methylethenyl)-5,10,15-tri(iso-propyl)porphyrinato}nickel(II), 4.39

Die Synthese erfolgte entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift., aber es wurden 540 mg von **4.33** umgesetzt.

Ausbeute: 400 mg (0,641 mmol, 76 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 110 - 115 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 241 nm (4,24), 287 (4,15), 338 (4,11) 423 (4,93), 546 (4,01), 580 (3,71). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1,98 - 2,01 (d, J = 6,9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2,14 - 2,18 (2x d, J = 7,0 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2,40 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 4,51 - 4,62 (sext, J = 7,4 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 4,69 - 4,83 (sext, J = 7,4 Hz,

2H, $CH(CH_3)_2$), 5,13 (m, 2H, $CH_2=C-CH_3$), 5,73 (s, 1H, $CH_2C_6H_6$), 6,02 (s, 1H, $CH_2C_6H_6$), 7,28 - 7,7,38 (m, 2H, $H_{o-Phenyl}$), 7,40 - 7,45 (m, 2H, $H_{m,p-Phenyl}$), 8,66 (s, 1H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,10 - 9,12 (d, $J = 5,2$ Hz, 1H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,17 - 9,19 (d, $J = 5,2$ Hz, 1H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,22 - 9,27 (m, 4H, $H_{\beta-Pyrrol}$). - MS (80 eV); m/z (%): 622 (25) [M^+], 531 (100) [$M^+ - C_7H_7$], 430 (6) [$M^+ - C_7H_7 - 7x CH_3$]. - $C_{39}H_{40}N_4Ni$ (623,46): berechnet 622,2606, gefunden 622,2653 (HRMS).

{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-(penten-1-yl)-porphyrinato}nickel(II), 4.40

Die Synthese erfolgt entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift. Da die Hydroxyverbindung **4.34** bereits in Anwesenheit von Säurespuren mit Wasserabspaltung reagiert und somit nicht rein erhalten werden konnte, wird die Lösung sofort mit Trifluoressigsäure versetzt und entsprechend aufgearbeitet. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das 2-Formylporphyrin **4.20**, welches als Ausgangsstoff eingesetzt wird. Ausbeute: 60 mg (0,0838 mmol, 28 %) rot-violette Kristalle aus $CH_2Cl_2/MeOH$. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 236 nm (4,26), 316 (4,11), 341 (4,13), 428 (4,96), 552 (4,03), 586 (3,7). - 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 0,65 - 0,71$ (t, $J = 7,3$ Hz, 6H, $CH(CH_2CH_3)_2$), 0,83 - 0,90 (m, 21H, $CH=CHCH_2CH_2CH_3$, $CH(CH_2CH_3)_2$), 1,08 - 1,14 (t, $J = 7,31$ Hz, 2H, $CH=CHCH_2CH_2CH_3$), 1,68 - 1,79 (sext, $J = 7,0$ Hz, 2H, $CH=CHCH_2CH_2CH_3$), 2,46 - 2,66 (m, 16H, $CH(CH_2CH_3)_2$), 4,02 - 4,14 (m, 3H, $CH(CH_2CH_3)_2$), 4,19 - 4,28 (quint, $J = 6,88$ Hz, 1H, $CH(CH_2CH_3)_2$), 6,30 - 6,42 (td, $J_{trans} = 15,5$ Hz, $J = 7,31$ Hz, 1H, $CH=CHCH_2CH_2CH_3$), 7,56 - 7,62 (d, $J_{trans} = 15,5$ Hz, 1H, $CH=CHCH_2CH_2CH_3$), 8,96 (s, 1H, $H_{\beta-Pyrrol}$), 9,10 - 9,22 (m, 6H, $H_{\beta-Pyrrol}$). - MS (80 eV); m/z (%): 714 (100) [M^+], 685 (41) [$M^+ - C_2H_5$], 643 (9) [$M^+ - C_5H_{11}$]. - $C_{45}H_{60}N_4Ni$ (715,69): berechnet 714,4171, gefunden 714,4129 (HRMS).

{2-(5-Bromo-2-methoxyphenyl)methyl-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)-20-(1-ethenylpropyl)-porphyrinato}nickel(II), 4.41

Zur Darstellung von 5-Brom-2-methoxylithium werden 1g (4,6 mmol) 4-Bromanisol in 5 ml absolutem THF gelöst und auf -80 °C abgekühlt. Es werden 2,4 ml (4,8 mmol) einer 2 molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan hinzugegeben. Anschließend kann entsprechend der Standardvorschrift fortgefahren werden.

Ausbeute: 60 mg (0,07104 mmol, 24 %) rot-violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 232 nm (4,12), 286 (3,73), 339 (3,68), 423 (4,93), 546 (3,73), 584 (2,29). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0,48 - 0,51 (t, J = 7,5 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,73 - 1,03 (m, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,01 - 2,08 (sext, J = 7,26 Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,13 - 2,14 (d, J = 6,78 Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,34 - 2,57 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,84 - 2,92 (sext, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,83 (s, 3H, OCH_3), 3,96 - 4,02 (quint, J = 7,4 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,14 - 4,20 (quint, J = 7,5 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,79 - 4,82 (d, J = 16,9 Hz, 1H, CH_2 -Phenyl) 5,03 - 5,06 (d, J = 16,9 Hz, 1H, CH_2 -Phenyl) 6,58 - 6,62 (quart, J = 6,6 Hz, 1H, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6,92 - 6,94 (d, J = 8,9 Hz, 1H, H_o -Phenyl), 7,47 - 7,49 (m, 2H, $\text{H}_{m,p}$ -Phenyl), 8,57 (s, 1H, H_{β} -Pyrrol), 9,05 - 9,06 (d, J = 4,9 Hz, 1H, H_{β} -Pyrrol), 9,16 - 9,17 (d, J = 5,1 Hz, 1H, H_{β} -Pyrrol), 9,19 - 9,20 (d, J = 5,1 Hz, 1H, H_{β} -Pyrrol), 9,22 - 9,25 (m, 3H, H_{β} -Pyrrol). - MS (80 eV); m/z (%): 844 (18) [M^+], 815 (4) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$], 764 (2) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 643 (41) [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}_8\text{H}_9\text{O}$]. - $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{N}_4\text{ONiBr}$ (844,60): berechnet 842,3069, gefunden 842,3024 (HRMS).

{5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-(2,2-diphenylethenyl)-porphyrinato}-nickel(II), **4.42**

Die Darstellung der Lithiumverbindung erfolgt analog der für **4.41** angegebenen Synthesevorschrift.

Ausbeute: 35 mg (0,042 mmol, 14 %) rot-violette Kristalle aus CH_2Cl_2 . - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 231 nm (4,42), 316 (3,98), 350 (3,88), 432 (4,89), 555 (3,86) 593 (3,37). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0,46 - 0,52 (t, J = 6,9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,61 - 0,67 (t, J = 7,3 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,87 - 0,93 (t, J = 6,9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0,92 - 0,99 (t, J = 6,9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,09 - 2,21 (quint, J = 7,3 Hz, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,49 - 2,69 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3,78 - 3,87 (quint, J = 7,5 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,06 - 4,21 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,41 - 4,49 (quint, J = 6,9 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 7,30 - 7,32 (m, 3H, H_{m} -Phenyl), 7,43 - 7,49 (m, 4H, H_o -Phenyl), 7,57 - 7,59 (d, J = 6,9 Hz, 1H, H_p -Phenyl), 8,15 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 8,56 (s, 1H, H_{β} -Pyrrol), 9,06 - 9,08 (d, J = 5,2 Hz, 1H, H_{β} -Pyrrol), 9,15 - 9,17 (d, J = 5,2 Hz, 4H, H_{β} -Pyrrol), 9,25 - 9,27 (d, J = 5,2 Hz, 1H, H_{β} -Pyrrol). - MS (80 eV); m/z (%): 824 (20) [M^+], 795 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 754 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}$]. - $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{Ni}$ (825,80): berechnet 824,4328, gefunden 824,4363 (HRMS).

3. 4. 5 *Synthese von {5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-vinylporphyrinato}-nickel(II), 4.46*

Porphyrin **4.20** (0,3 mmol, 200 mg) werden unter Argon in 30 ml THF gelöst. Nach dem Zutropfen von 1,2 mmol (1,2 ml einer 1M *n*-Hexanlösung) Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid wird die Reaktionslösung 20 min. bei 50 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 1 ml Wasser unterbrochen und über Aluminiumoxid (Brockmann-Grad I, neutral) gefiltert. Die Lösung bis zur Trockene eingengt, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und nach Zugabe von 3 - 5 Tropfen TFA bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt nach der oben angegebenen Standardprozedur.

Ausbeute: 160 mg (0,237 mmol, 80 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 283 - 285 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 231 nm (4,20), 312 (3,83), 343 (3,84), 427 (4,95), 553 (3,97), 594 (2,5). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,77 - 0,82 (t, J = 7,0 Hz, 6H, CH(CH₂CH₃)₂), 0,95 - 1,03 (m, 18H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,58 - 2,79 (m, 16H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,15 - 4,35 (m, 4H, CH(CH₂CH₃)₂), 5,71 - 5,76 (dd, J_{cis} = 10,8 Hz, J_{gem} = 1,7 Hz, 1H, CH=CH₂), 6,05 - 6,12 (dd, J_{trans} = 16,8 Hz, J_{gem} = 2,3 Hz, 1H, CH=CH₂), 8,04 - 8,15 (dd, J_{cis} = 10,3 Hz, J_{trans} = 16,9 Hz, 1H, CHC=CH₂), 9,20 (s, 1H, H_β-Pyrrol), 9,23 - 9,30 (m, 6H, H_β-Pyrrol). - MS (80 eV); *m/z* (%): 672 (100) [M⁺], 643 (68) [M⁺ - C₂H₅], 601 (45) [M⁺ C₅H₁₁]. - C₄₂H₅₄N₄Ni (673,61): berechnet 672,3702, gefunden 672,3743 (HRMS).

3. 4. 6 *Synthese von Bis-2,6-[[20-(1-ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)-porphyrinato]nickel(II)]-4-bromanisol, 4.49*

Die benötigte Dilithiumverbindung **4.48** wird durch Umsetzung von 2,3,5-Tribromanisol **4.47** mit *n*-Butyllithium hergestellt. Dazu löst man 0,4 mmol (1,38 g) **4.47** in 25 ml *n*-Hexan und gibt dazu eine Lösung von 6 ml *n*-Butyllithium (2M-Hexanlösung) in 54 ml *n*-Hexan. Der entstehende Niederschlag wird unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss mit Hexan gewaschen und in wenig THF aufgenommen. Diese Lösung gibt man zu 200 mg **4.20** in 50 ml THF. Die weitere Aufarbeitung erfolgt entsprechend der oben angegebenen Standardvorschriften. Das Rohprodukt wird über präparative Dünnschichtchromatografie (Kieselgel-Glasplatte) mit Hexan/Dichlormethan (3 : 1, v/v) gereinigt.

Ausbeute: 30 mg (0,0199 mmol, 14 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 341 nm (4,45), 425 (5,49), 546 (4,43), 589 (4,32). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,55-0,61 (t, J = 7,3 Hz, 6H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 0,80-0,95 (m, 36H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,12-2,21 (m, 2H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 2,28-2,31 (d, J = 6,9 Hz, 6H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 2,30-2,65 (m, 24H, CH(CH₂CH₃)₂), 2,98-3,01 (m, 2H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 3,87 (s, 3H, OCH₃), 4,09-4,23 (m, 6H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,91-5,01 (dd, J = 17,2 Hz, J = 6,9 Hz, 2H, CH₂-Phenyl), 5,39-5,47 (d, J = 17,2 Hz, 2H, CH₂-Phenyl), 6,73-6,76 (m, 2H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 7,64 (s, 2H, H_{phenyl}), 8,81 (s, 2H, H_{β-pyrrol}), 9,09-9,12 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H_{β-pyrrol}), 9,19-9,26 (m, 10H, H_{β-pyrrol}). - MS (80 eV); m/z (%): 1500 (2) [M⁺], 1471 (0,5) [M⁺ - C₂H₅], 1431 (1) [M⁺ - C₅H₁₁], 643 (100) [C₄₀H₄₈N₄Ni].

3. 4. 7 Demetallierung von Nickel(II)porphyrinen

Die Demetallierung und die Spaltung der Methylether folgt der Standardvorschrift wie sie zu Darstellung von 5-Benzochinoyl-5,10,15,20-trialkylporphyrine im *Abschnitt 4.3* angegeben ist. Die Oxidation mit Blei(IV)oxid ist hierbei nicht notwendig.

20-(1-Ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)-2-(2,5-dihydroxybenzyl)-porphyrin, 4.50

Die Synthese erfolgt entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift., aber es werden 250 mg von **4.38** umgesetzt.

Ausbeute: 25 mg (0,035 mmol, 11 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 95 - 100 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 279 nm (3,17), 427 (3,99), 528 (2,62), 560 (2,38), 598 (2,19), 658 (1,63). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -1,49 (s, 2H, NO), -0,17 - -0,11 (t, J = 7,3 Hz, 3H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 0,88-0,93 (m, 18H, CH(CH₂CH₃)₂), 1,43-1,46 (d, J = 6,9 Hz, 3H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 2,26-2,92 (m, 14H, CH₃CH=C-CH₂CH₃, CH(CH₂CH₃)₂), 4,45-4,47 (m, 1H, CH₂-Phenyl), 4,49-4,69 (m, 3H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,76-4,77 (m, 1H, CH₂-Phenyl), 6,48-6,52 (m, 1H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 6,91-7,00 (m, 3H, H_{phenyl}), 8,92 (s, 1H, H_{β-pyrrol}), 9,21-9,36 (m, 6H, H_{β-pyrrol}). - MS (80 eV); m/z (%): 710 (64) [M⁺], 682 (12) [M⁺ - C₂H₅], 638 (100) [M⁺ - C₄H₈O]. - C₄₇H₅₈N₄O₂ (711,00): berechnet 710,4559, gefunden 710,4542 (HRMS).

2-Benzyl-20-(1-ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)-porphyrin, 4.51

Die Synthese erfolgt ausgehend von 100 mg **4.27** entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift.

Ausbeute: 65 mg (0,096 mmol, 72 %) violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 420 nm (5,44), 521 (4,28), 554 (4,09), 599 (3,93), 654 (3,93). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -2,50 (s, 2H, NH), 0,84-0,91 (t, J = 7,3 Hz, 9H, CH₃CH=C-CH₂CH₃, CH(CH₂CH₃)₂), 0,91-0,99 (m, 12H, CH(CH₂CH₃)₂), 1,37-1,40 (d, J = 6,9 Hz, 3H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 2,53-3,04 (m, 14H, CH(CH₂CH₃)₂, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 4,70-4,95 (m, 1H, CH(CH₂CH₃)₂), 4,87-4,96 (m, 2H, CH(CH₂CH₃)₂), 5,14-5,21 (d, J = 17,2 Hz, 1H, CH₂C₆H₅), 5,27-5,34 (d, J = 17,2 Hz, 1H, CH₂C₆H₅), 6,43-6,51 (quart, J = 6,9 Hz, 1H, CH₃CH=C-CH₂CH₃), 7,29-7,39 (m, 5H, H_{Phenyl}), 8,99 (s, 1H, H_{β-Pyrrol}), 9,15-9,17 (d, J = 5,2 Hz, 1H, H_{β-Pyrrol}), 9,42-9,55 (m, 5H, H_{β-Pyrrol}); - MS (80 eV); m/z (%): 678 (38) [M⁺], 649 (16) [M⁺ - C₂H₃], 607 (6) [M⁺ - C₅H₁₁], 587 (100) [M⁺ - C₇H₇]. - C₄₇H₅₈N₄ (679,00): berechnet 678,4661, gefunden 678,4612 (HRMS).

4 Hydroporphyrine

4.1 Synthese von Chlorinen und Bakteriochlorinen

Eine Mischung aus 0,47 mmol (ca. 250 mg) des entsprechenden Porphyrins und 11 g trockenes Kaliumcarbonat wird in 40 ml absolutem Pyridin aufgeschlämmt und am Rückfluss erhitzt. Dazu wird eine Lösung aus 8,5 g (45,6 mmol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 40 ml absolutem Pyridin getropft. Die Reaktionslösung wird 2h am Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit wässriger Salzsäure (10 %) neutralisiert. Nach dem Versetzen mit 250 ml Dichlormethan wird die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch über Kieselgel gereinigt. Dabei erhält man mit Dichlormethan/Hexan (1 : 1, v/v) das Bakteriochlorin und mit Dichlormethan das Chlorin. Eine abschließende Kristallisation des Bakteriochlorins entfernt die verbleibenden p-Toluolsulfonsäurereste.

4. 1. 1 5,10,15,20-Tetra(*n*-butyl)chlorin, 5.13

Ausbeute: 100 mg (0,19 mmol, 40 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 372 nm (0,36), 410 (0,47), 434 (1,0), 530 (0,11), 555 (0,11), 600 (0,05), 654 (0,23). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -1,55 (s, 2H, NH), 1,07 - 1,15 (t, J = 7,3 Hz, 12H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,67 - 1,80 (sext, J = 7,3 Hz, 8H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2,22 - 2,24 (quint, J = 7,3 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2,35 - 2,50 (quint, J = 7,3 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4,05 - 4,12 (t, J = 7,3 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4,48 (s, 4H, CH₂CH₂), 4,65 - 4,75 (t, J = 7,3 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 8,90 - 8,95 (d, J = 4,9 Hz, 2H, H_β-Pyrrol), 9,15 (s, 2H, H_β-Pyrrol), 9,25 - 9,27 (d, J = 4,9 Hz, 4H, H_β-Pyrrol). - MS (80 eV); *m/z* (%): 536 (47) [M⁺], 493 (28) [M⁺ - C₃H₇].

4. 1. 2 5,10,15,20-Tetra(*iso*-butyl)chlorin, 5.14

Ausbeute: 100 mg (0,19 mmol, 40 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 372 nm (4,45), 410 (5,34), 431 (5,27), 529 (3,91), 556 (4,13), 593 (3,50), 650 (4,31). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -1,68 (s, 2H, NH), 1,07 - 1,18 (m, 24H, CH₂CH(CH₃)₂), 2,35 - 2,74 (m, 4H, CH₂CH(CH₃)₂), 4,14 - 4,53 (m, 8H, CH₂CH(CH₃)₂), 4,61 - 4,63 (m, 4H, CH₂CH₂), 8,99 - 9,01 (d, J = 5,1 Hz, 2H, H_β-Pyrrol), 9,15 - 9,20 (quart, J = 4,4 Hz, 2H, H_β-Pyrrol), 9,26 - 9,27 (d, J = 2,5 Hz, 2H, H_β-Pyrrol).

4. 1. 3 5,10,15,20-Tetra(*iso*-propyl)chlorin, 5.15

Ausbeute: 150 mg (0,31 mmol, 60 %) rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 378 nm (4,33), 419 (5,02), 532 (3,84), 562 (3,81), 606 (3,54), 661 (4,08). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = -0,32 (s, 2H, NH), 1,89 - 1,92 (d, 12H, CH(CH₃)₃), 2,13 - 2,15 (d, 12H, CH(CH₃)₃), 4,08 - 4,17 (quint, J = 7,4 Hz, 2H, CH(CH₃)₃), 4,95 - 5,06 (quint, J = 7,4 Hz, 2H, CH(CH₃)₃), 4,26 (s, 4H, CH₂CH₂), 8,83 - 8,85 (d, J = 5,7 Hz, 2H, H_β-Pyrrol), 9,02 (s, 2H, H_β-Pyrrol), 9,08 - 9,10 (d, J = 5,7 Hz, 2H, H_β-Pyrrol). - MS (80 eV); *m/z* (%): 480 (76) [M⁺], 465 (66) [M⁺ - CH₃], 437 (8) [M⁺ - C₃H₇]. - C₃₂H₄₀N₄ (480,69): berechnet 480,3253, gefunden 480,3264 (HRMS).

4. 1. 4 5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)chlorin, 5.16

Ausbeute: 130 mg (0,22 mmol, 52 %) rot-violette Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 415 nm (5,35), 436 (5,19), 534 (4,33), 561 (4,33), 603 (4,13), 659 (4,54). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -0,58 (s, 2H, NH), 0,93 - 0,99 (t, J = 7,4 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 1,01 - 1,07 (t, J = 7,4 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,47 - 2,91 (m, 16H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3,91 (br, s, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,45 (s, 4H, CH_2CH_2), 4,59 - 4,65 (quin, J = 8,2 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 8,98 - 9,00 (d, J = 4,9 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,19 (s, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9,25 - 9,27 (d, J = 4,9 Hz, 2H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 592 (100) [M^+], 563 (49) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 536 (6) [$\text{M}^+ - 2x \text{C}_2\text{H}_4$], 505 (6) [$\text{M}^+ - 3x \text{C}_2\text{H}_5$]. - $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_4$ (590,89): berechnet 592,4505, gefunden 592,4515 (HRMS).

4. 1. 5 5,10,15,20-Tetra(n-butyl)bakteriochlorin, 5.17

Ausbeute: 60 mg (0,11 mmol, 24 %) grüne Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan. - Fp. 212 - 215 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 369 nm (4,99), 534 (4,58), 731 (4,84). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = - 1,53 (s, 2H, NH), 1,08 - 1,14 (t, J = 7,3 Hz, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,66 - 1,80 (sext, J = 7,3 Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,03 - 2,15 (quin, J = 7,6 Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,93 - 3,99 (t, J = 8,7 Hz, 8H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,30 (br, s, 8H, CH_2CH_2), 8,71 (br, s, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 538 (100) [M^+], 495 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 452 (3) [$\text{M}^+ - 2x \text{C}_3\text{H}_7$], 426 (4) [$\text{M}^+ - 2x \text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_2\text{H}_2$]. - $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_4$ (538,82): berechnet 538,4035, gefunden 538,4037 (HRMS).

Röntgenstrukturdaten: $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_4$, Kristallgröße 0.45 x 0.22 x 0.16 mm, MM = 538,80 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$, a = 13,137(5) Å, b = 9,405(5) Å, c = 12,416(8) Å, β = 96,72(4)°, V = 1523,5(14) Å³, Z = 2, d_{calc} = 1,175 $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$, μ = 0,069 mm^{-1} , T_{min} = 0,970, T_{max} = 0,989, θ_{max} = 30,01, 4896 unabhängige Reflexe, 4443 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0,029), 3065 Reflexe mit $I > 2,0\sigma(I)$, 204 Parameter, Δ/ρ_{max} = 0,225 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$, R1 (alle Daten) = 0,056, wR2 (alle Daten) = 0,141, S = 1,042.

4. 1. 6 5,10,15,20-Tetra(iso-butyl)bakteriochlorin, 5.18

Ausbeute: 60 g (0,11 mmol, 24 %) grüne Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan. - Fp. 240 - 245 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 370 nm (5,34), 535 (4,75), 736 (4,83). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -1,21 (s, 2H, NH), 1,02 - 1,05 (d, J = 6,5 Hz, 24 H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,31 - 2,40 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,94 - 3,96 (d, J = 7,0 Hz,

$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4,36 (s, 8H, CH_2CH_2), 8,68 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 538 (100) [M^+], 495 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 452 (13) [$\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_3\text{H}_7$]. - $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{N}_4$ (538,82): berechnet 538,4036, gefunden 538,4042 (HRMS).

4. 1. 7 *5,10,15,20-Tetra(iso-propyl)bakteriochlorin, 5.19*

Ausbeute: 70 mg (0,14 mol, 28 %) grüne Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan. - Fp. 250 - 253 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 358 nm (4,56), 369 (4,68), 377 (4,68), 541 (3,95), 746 (4,29). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0,08 (s, 2H, NH), 1,29 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,01 - 4,11 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4,27 (s, 8H, CH_2CH_2), 8,70 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 482 (100) [M^+], 467 (22) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 439 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]. - $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_4$ (482,71): berechnet 482,3410, gefunden 482,3666 (HRMS).

4. 1. 8 *5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)bakteriochlorin, 5.20*

Ausbeute: 40 mg (0,067 mmol, 16 %) grüne Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan. - Fp. 263 - 270 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 360 nm (4,91), 371 (5,02), 377 (4,67), 543 (4,72), 749 (4,43). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = - 0,26 (s, 2H, NH), 0,85 - 0,91 (t, J = 7,4 Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2,33 - 2,53 (m, 16H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 3,67 (br, s, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 4,18 (s, 8H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_2$), 8,66 (s, 4H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$). - MS (80 eV); m/z (%): 594 (100) [M^+], 565 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 523 (73) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]. - $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{N}_4$ (594,93): berechnet 594,4661, gefunden 594,4678 (HRMS).

4. 1. 9 *5,10,15,20-Tetra(tert-butyl)porphyrinogen, 5.22*

Die Synthese erfolgte entsprechend der oben angegebenen Standardvorschrift. Die Reaktionsdauer wurde dabei auf 15 min. verkürzt.

Ausbeute: 40 mg (0,074 mmol, 16 %) gelbe Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan. - Fp. 233 - 235 °C. - UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 231 nm (4,66). - $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0,99 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3,50 (s, 4H, $\text{C}_m\text{-H}$), 5,90 - 5,91 (d, J = 2,5 Hz, 8H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 7,40 (s, 4H, NH). - MS (80 eV); m/z (%): 540 (1) [M^+], 525 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 483 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]. - $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_4$ (540,84): berechnet 540,4192, gefunden 540,4183 (HRMS).

4.2 Säurekatalysierte Kreuzkondensation von Pyrrol mit Pivalinaldehyd und Arylaldehyden

4.2.1 Umsetzung von Pyrrol mit Pivalinaldehyd und mit Benzaldehyd

Die Umsetzung von 4 Äq. Pyrrol mit 3 Äq. Pivalinaldehyd und 1 Äq. Benzaldehyd erfolgt unter Lindsey-Bedingungen mit TFA als Säurekatalysator. Die Oxidation erfolgt mit DDQ. Da die Ausbeuten unter 1 % liegen, werden im Folgenden nur die erhaltenen Mengen angegeben.

5,10,15,20-Tetra(tert-butyl)porphyrin, ⁵ 5.21

Ausbeute: 5 mg

5,10,15-Tri(tert-butyl)-5,10,15,22-tetrahydro-20-phenyl-porphyrin, 5.25

Ausbeute: 5 mg gelbe Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 220 - 230 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (relativ) = 425 nm (0,65). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,65 - 0,72 (m, 9H, C(CH₃)₃), 0,90 - 1,05 (m, 18H, C(CH₃)₃), 3,65 (s, 1H, C_m-H), 5,80 - 5,85 (m, 2H, H _{β} -Pyrrol), 6,13 - 6,15 (m, 4H, H _{β} -Pyrrol), 6,23 - 6,27 (m, 2H, H _{β} -Pyrrol), 7,35 - 7,51 (m, 5H, H_{Phenyl}), 9,23 (br, s, 2H, NH), 13,10 (s, 2H, C_m-H).

Röntgenstrukturdaten: C₃₈H₄₆N₄, Kristallgröße 0.80 x 0.60 x 0.01 mm, MM = 558,79 g·mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 11,602(3) Å, b = 19,688(4) Å, c = 14,406(5) Å, β = 99,33(2)°, V = 3247,1(16) Å³, Z = 4, d_{calc} = 1,143 Mg·m⁻³, μ = 0,510 mm⁻¹, T_{min} = 0,6859, T_{max} = 0,9929, θ_{max} = 56,45, 4726 unabhängige Reflexe, 4309 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0,0233), 3148 Reflexe mit I > 2,0 σ (I), 391 Parameter, Δ/ρ_{max} = 1,061 e Å⁻³, R1 (alle Daten) = 0,0932, wR2 (alle Daten) = 0,1967, S = 1.066.

5,15-Di(tert-butyl)-5,15-dihydro-10,20-diphenyl-porphyrin, 5.26

Ausbeute: 4 mg orangerote Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 250 - 260 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (relativ) = 471 nm (0,51) 686 (0,03). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1,09 (s, 18H, C(CH₃)₃), 6,20 - 6,23 (d, J = 4,1 Hz, 6H, H_{Phenyl}), 6,38 - 6,41 (d, J = 4,1 Hz, 4H, H_{Phenyl}), 13,10 (s, 2H, C_m-H). - MS (80 eV); m/z (%) 576 (3) [M⁺], 518 (1) [M⁺ - C₄H₉], 463 (100) [M⁺ - 2x C₄H₉]. - C₄₀H₄₀N₄ (576,78): berechnet 576,3253, gefunden 576,3282 (HRMS).

Röntgenstrukturdaten: C₄₀H₄₀N₄, Kristallgröße 0.40 x 0.30 x 0.20 mm, MM = 576,76 g·mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 21,182(12) Å, b = 12,735(7) Å, c = 12,283(6) Å, β = 105,19(4)°, V = 3198(3) Å³, Z = 4, d_{calc} = 1,198 Mg·m⁻³, μ = 0,070 mm⁻¹, T_{min} = 0,9329, T_{max} = 0,9329, θ_{max} = 27,51, 4138 unabhängige Reflexe, 3663 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0,0264), 2677 Reflexe mit I > 2,0σ(I), 202 Parameter, Δ/ρ_{max} = 1,061 e Å⁻³, R1 (alle Daten) = 0,0870, wR2 (alle Daten) = 0,1911, S = 0,956.

5-(tert-Butyl)-5,10,15-triphenylporphyrin, 5.27

Ausbeute: 3 mg violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (relativ) = 421 nm (1,14), 523 (0,04), 563 (0,02), 600 (0,01), 656 (0,005). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = - 1,79 (br. s, 2H NH), 2,38 (s, 9H, C(CH₃)₃), 7,69 – 7,75 (m, 9H, H_{Phenyl}), 8,08 – 8,12 (m, 6H, H_{Phenyl}), 8,52 – 8,54 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H_{β-Pyrrol}), 8,59 – 8,61 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H_{β-Pyrrol}), 8,87 – 8,89 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H_{β-Pyrrol}), 9,52 – 9,54 (d, J = 4,3 Hz, 2H, H_{β-Pyrrol}).

5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin,⁷ 5.28

Ausbeute: 8 mg

4. 2. 2 Umsetzung von Pyrrol mit Pivalinaldehyd und mit Tolylaldehyd

Die Umsetzung von 2 Äq. Pyrrol mit 1 Äq. Pivalinaldehyd und 1 Äq. Tolylaldehyd erfolgt unter Lindsey-Bedingungen mit TFA als Säurekatalysator. Die Oxidation erfolgt mit Silber(I)oxid. Da die Ausbeuten unter 1 % liegen, werden im Folgenden nur die erhaltenen Mengen angegeben.

5,10,15,20-Tetra(tert-butyl)porphyrin,⁵ 5.21

Ausbeute: 5 mg

5,10,15,22-Tetrahydro-20-tolyl-5,10,15-tri(tert-butyl)porphyrin, 5.29

Ausbeute: 3 mg gelbe Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (relativ) = 430 nm (0,58).

5,15-Di(tert-butyl)-5,15-dihydro-10,20-ditolyl-porphyrin, 5.30

Ausbeute: 4 mg rotbraune Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 250 - 255 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (relativ) = 337 nm (1,83), 361 (1,68), 514 (1,09), 551 (1,13). - ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1,12 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2,40 (s, 6H, CH₃-C₆H₆), 6,15 – 6,17 (d, J = 4,1 Hz, 4H, H_{Phenyl}), 6,37 – 6,39 (d, J = 4,1 Hz, 4H, H_{Phenyl}), 13,19 (s, 2H, C_m-H).

5,10-Di(tert-butyl)-5,10,-dihydro-15,20-ditolyl-porphyrin, 5.31

Ausbeute: 3 mg rot-violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. 245 - 250 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (relativ) = 431 nm (0,61). - ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0,89 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2,42 (s, 6H, CH₃-C₆H₆), 3,8 (s, 2H, C_m-H), 5,8 (d, J = 2,5 Hz, 2H, H _{β} -Pyrrol), 6,14 (d, J = 2,3 Hz, 2H, H _{β} -Pyrrol), 6,4 (d, J = 4,4 Hz, 2H, H _{β} -Pyrrol), 6,71 (d, J = 4,4 Hz, 2H, H _{β} -Pyrrol), 7,22 (d, J = 8,1 Hz, 4H, H_m-Phenyl), 7,32 (d, J = 6,9 Hz, 4H, H_o-Phenyl), 11,2 (s, 1H, NH), 13,47 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22,65 (CH₃-C₆H₆), 28,24 (C(CH₃)₃), 37,04 (C(CH₃)₃), 51,97 138,53 (*meso*-C-Atome), 105,08 136,94 151,83 177,3 (α -C-Atom), 120,75 127,08 130,29 134,61 (β -C-Atom), 128,26 (m-Phenyl), 131,34 (o-Phenyl), 134,71 (tertiäres C-Atom am Phenylring), 138,67 (p-Phenyl).

{5-(tert-Butyl)-5,10,15-tritolylporphyrinato}silber(II), 5.32

Ausbeute: 6 mg violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (relativ) = 429 nm (2,33), 549 (0,19), 591 (=,073). - MS (80 eV); *m/z* (%): 743 (75) [M⁺], 697 (95) [M⁺ - C₃H₁₀] 636 (100) [M⁺ - Ag]. - C₄₅H₃₈N₄Ag (742,69): berechnet 741,2147, gefunden 741,2108 (HRMS).

{5,10,15,20-Tetratolylporphyrinato}silber(II), 5.33

Ausbeute: 10 mg violette Kristalle aus CH₂Cl₂/MeOH. - Fp. > 300 °C. - UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 427 nm (5,24), 542 (4,38). - MS (80 eV); *m/z*(%): 777 (100) [M⁺], 670 (10) [M⁺ - Ag]. - C₄₈H₃₆N₄Ag (776,71): berechnet 775,1991, gefunden 775,1942 (HRMS).

Röntgenstrukturdaten: C₄₉H₃₇N₄AgCl₂, Kristallgröße 0.50 x 0.40 x 0.06 mm, MM = 860,60 g·mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 14,5231(6) Å, b = 8,6074(3) Å, c = 15,7568(6) Å, β = 94,8520(10)°, V = 1962,64(13) Å³, Z = 2, d_{calc} = 1,456 Mg·m⁻³, μ = 0,691 mm⁻¹, T_{min} = 0,7238, T_{max} = 0,9597, θ_{max} = 28,29, 12672 unabhängige Reflexe, 4783

beobachtete Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0288$), 4135 Reflexe mit $I > 2,0\sigma(I)$, 267 Parameter, $\Delta/\rho_{\text{max}} = 0,913 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$, $R1$ (alle Daten) = 0,0364, $wR2$ (alle Daten) = 0,0921, $S = 1.097$.

5 Literaturverzeichnis

- ¹ H. Hope, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 1.
- ² A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145
- ³ a) J. S. Lindsey H. C Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4969. b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- ⁴ J. W. Buchler in *The Porphyrins* (Ed. D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, *Vol. 1*, 389.
- ⁵ M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 99.
- ⁶ M. O. Senge, V. Gerstung, K. Ruhlandt-Senge, S. Runge, I. Lehmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4187.
- ⁷ *The Porphyrins* (Ed. D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**.