

7. Experimenteller Teil

7.1 Messgeräte und Hilfsmittel

Schmelzpunkte: Die Bestimmung wurde mit einem Gerät der Firma Büchi (Modell 510) durchgeführt.

Kernresonanz-Spektren (NMR): Die Spektren wurden an einem Spektrometer der Firma Bruker AC 250 aufgenommen. Die Werte der Chemischen Verschiebung δ [ppm] beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS).

Massenspektren (MS): Die Messungen erfolgten an Geräten CF 5 DF oder MAT 711 (Varian-MAT). Verwendete Ionisationsarten waren Elektronenstoßionisation (EI) und Atomstoßionisation (FAB) mit Detektion positiver und negativer Ionen.

Elementaranalysen (EA): Die Bestimmungen wurden in einem mikroanalytischen Labor mit gaschromatographisch arbeitenden Verbrennungsgeräten der Firma Perkin-Elmer unternommen.

Feinwägungen wurden mit einer 2001 MP2 Digital-Mikrogrammwaage (Sartorius) durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie (DC) wurde auf mit Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator der Firma Merck durchgeführt.

Präparative Säulenchromatographie wurde auf Kieselgel 60 (230-400 mesh) ohne Indikator vorgenommen. Die Lösungsmittelgemische sind in den Synthesvorschriften angegeben.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Die Messungen wurden mit einem Philips CM 12 durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte auf Kupfernetzchen mit 3mm Durchmesser und 400 Maschen (Typ B 8010 Cu, Balzers Union).

UV/Vis-Spektren in Transmission: Die Spektren wurden mit einem LAMBDA 16 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer unter Verwendung von Quarzküvetten oder auf Glaträgern aufgenommen.

UV/Vis-Spektren auf Goldträgern: Für die Messung der Spektren auf Goldträgern wurde ein Lichtleiter verwendet. Zunächst wurde im Transmissionsmodus das Spektrum eines unbeschichteten Goldträgers (blank) aufgezeichnet, von dem das Spektrum des beschichteten Trägers subtrahiert wurde.

Fluoreszenzspektren in Lösung wurden an einem Spektrometer der Firma Perkin-Elmer unter Verwendung von 10 mm Quarzküvetten quadratischer Form vermessen.

Fluoreszenzmessungen an den Goldelektroden: Die Spektren wurden mit einer gekühlten CCD-Matrix mit einem Spektrometer (Oriel L. O. T. Instaspec IV) aufgenommen. Die Anregung erfolgte durch einen Ar⁺ Laser (5-50 mW, 30 µm Punktdurchmesser auf der Probe) bei 514,5 nm oder einem frequenzverdoppeltem Ti:Sa Laser (405-440 nm, Pulsbreite ca. 300 fs) unter einem Einfallswinkel von 45°. Zur Unterdrückung des gestreuten Anregungslichtes wurde ein Kantenfilter mit einer Kantenwellenlänge von 580 nm verwendet. Der zunächst gemessene Signal-Untergrund wurde von den folgenden Fluoreszenzspektren abgezogen. Die Proben wurden in einem fünfachsigem Positioniersystem orientiert. Das emittierte Licht wurde senkrecht zur Probenfläche vermessen.

Messungen bei zeitlich konstanter Fluoreszenz wurden durch direktes Positionieren der Elektroden in den Strahlengang durchgeführt.

Bei Messungen mit zeitlicher Veränderung der Fluoreszenz wurden die Elektroden in mit 10 mL destilliertem Wasser gefüllte 20 mL Quarzküvetten befestigt und diese im Strahlengang positioniert. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz wurde mit einer Messfrequenz von einem Spektrum pro Sekunde aufgezeichnet.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie: Die Messungen wurden mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung durchgeführt. Als Anregungsfrequenz diente der frequenzverdoppelte Ti:Sa Laser. Die Laserpulse haben eine Halbwertsbreite von ca. 200 fs. Als Detektorsystem diente ein wassergekühlter Mikrokanalplatten-SEV der Firma Hamamatsu.

FT-IR-Messungen: Die Messungen erfolgten mit einem Nicolet FT 800 FT-IR-Spektrometer. Goldoberflächen wurden in einer Reflektionseinheit der Firma Spectratec bei einem Einfallswinkel von 85° vermessen. Vor der Reflektionseinheit war ein Thalliumbromid/-iodid Polarisator der Firma Spectratec geschaltet. Für die Spektren wurden 2000 Interferogramme bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Zunächst wurde ein Spektrum eines Unbeschichteten Goldträgers vermessen (Background), der von den Spektren der beschichteten Elektrode abgezogen wurde.

Zyklische Voltammetrie (CV): Ein Potentiostat der Firma Heka (Modell PG 310) und ein Dreielektrodensystem (Platingegenode, Ag/AgCl Referenzelektrode in gesättigter KCl und goldbeschichtete Glaträger als Arbeitselektrode) wurden für Messung der CVs von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($1 \times 10^{-3}\text{ M}$) in KCl (1 M) verwendet. Für Versuche in organischem Lösungsmittel wurde in Dichlormethan (Merck, spektroskopische Qualität) und Tetrabutylammoniumperchlorat (0,1 M) gemessen.

7.2 Präparationen

Vorbehandlung der Goldelektroden:

Goldträger für die RA-IR- und UV/Vis-Spektroskopie mit einer Fläche von $2,5 \times 1,5\text{ cm}$ wurden durch Aufdampfen von Gold auf zugeschnittene Glaträger hergestellt. Die Glaträger wurden mit einer 2 nm dicken Chromschicht vorbeschichtet. Die Dicke der Goldschicht betrug 200 nm. Nach dem selben Verfahren wurden Goldträger für die CV-Messungen mit einer Beschichtungsfläche von $0,5\text{ cm}^2$ hergestellt. Die Goldträger wurden vor ihrer weiteren Verwendung für 30 Sekunden in eine Lösung von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (3:1) eingetaucht und anschließend mit destilliertem Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Adsorption von Porphyrin 1 auf Goldelektroden:

Die Goldelektroden wurden sofort nach dem Reinigen mit destilliertem Wasser in eine 10^{-3} M wässrige Lösung von Porphyrin 1 und 10^{-2} M KOH eingetaucht. Die Eintauchdauer betrug entweder 2 Stunden oder 4 Tage unter Lichtausschluss. Die Elektroden wurden aus der Lö-

sung genommen und darauf mit 10^{-2} M KOH-Lösung gewaschen bis keine Fluoreszenz in der Waschlösung detektierbar war. Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser wurden die Elektroden im Stickstoffstrom getrocknet.

Adsorption von Porphyrin 1 auf PAA-beschichtete Glaträger:

Ein dünner Film von PAA wurde durch Spin-Coating von 2% wässriger PAA Lösung (Mol. Gewicht 8500-11000) hergestellt. Als Unterfläche wurde ein dünnes Deckglas verwendet. Es wurde eine Spin-Coating Apparatur der Fa. TESLA Modell UP12 verwendet. Nach der Benetzung des Glaträgers wurde der Film bei 3000 U/Min gebildet. Der Film wurde nicht getrocknet.

Die folgende Beschichtung mit Porphyrin 1 konnte nicht aus wässriger Lösung erfolgen, da die PAA-Filme in Wasser abgelöst wurden. Deshalb wurde 1 mg (10^{-6} mol) **1** mit 10 mL Thionylchlorid versetzt und für 50 Minuten auf 60°C erhitzt, um das Säurechlorid zu erhalten, das an der feuchten PAA-Oberfläche hydrolysiert wird und als Ammoniumsalz bindet. Nach dem Entfernen des Thionylchlorids konnte der Rückstand dann in 100 mL Chloroform gelöst werden. Der PAA-beschichtete Glaträger wurde für 2 Stunden in die Chloroformlösung getaucht. Danach wurde der Träger mit Dichlormethan gewaschen und die unbeschichtete Seite mit einem feuchten Zellstofftuch abgewischt.

Präparation der Self-Assembly-Filme:

Mit Porphyrin 1 bedeckte und unbeschichtete Elektroden wurden nach dem Trocknen in 10^{-4} M Lösungen der Amphiphile in Chloroform (spektroskopischer Qualitätsgrad) oder Ethanol getaucht. Nach 24 Stunden Eintauchdauer wurden die Elektroden aus der Lösung entnommen und mit 100 mL Chloroform gespült.

Adsorption von Gastmolekülen:

Für die *ex-situ* Versuche wurden 0,5 M Lösungen von *cis*-1,2-Cyclohexandiol bzw. (\pm)*trans*-1,2-Cyclohexandiol (Aldrich) in tridestilliertem Wasser hergestellt. Die Elektroden wurden für 60 Minuten in die Lösungen getaucht und anschließend mit tridestilliertem Wasser gewaschen. Zum „Herauslösen“ der Gastmoleküle wurden die Elektroden in 1 N HCl oder Ethanol (Merck, spektroskopischer Qualitätsgrad) getaucht.

Für die *in-situ* Versuche wurden Lösungen von 1 M des betreffenden Diols, 1M KCl (Merck p. a.) und 1mM Kaliumhexacyanoferrat (III) (Merck p. a.) hergestellt und die elektrochemischen Messungen wie dort beschrieben durchgeführt.

Self-Assembly der Porphyrine **Zn-21** und **22**:

Die Elektroden wurden für 2 Stunden in Lösungen von 10^{-5} M **Zn-21** in Chloroform (Merck, spektroskopischer Qualitätsgrad) getaucht. Danach wurden die Elektroden ausgiebig mit dem Lösungsmittel gewaschen.

Analog wurden in die durch die Verseifung erhaltenen wässrigen Lösungen von **22** (pH 10) Elektroden für 2 Stunden getaucht und anschließend mit THF und dann 0,01 M KOH-Lösung gewaschen.

7.3 Präparation der Goldkolloide

Herstellung von Goldkolloiden nach der „Citratmethode“

24 mg (60 μ mol) Tetrachlorgold(III)säure wurden in 55 mL tridestilliertem Wasser gelöst und in der Siedehitze unter Rückfluss mit 50 mg (193 μ mol) Natriumcitrat in 5 mL tridestilliertem Wasser versetzt. Nach ca. 2 Minuten verfärbte sich die Lösung tiefviolett und wurde für weitere 2 Stunden am Rückfluss gehalten. Die Konzentration an Goldatomen betrug dann 10^{-3} M. Die kolloidale Lösung blieb mehrere Tage stabil, bis sich langsam ein amorpher Niederschlag ausbildete.

UV/Vis (Wasser) λ_{\max} [nm] = 521

Modifikation der „Citrat-Kolloide“ mit Alkanthiolen:

Unter Rühren wurden Lösungen von entweder 1 mg Octadecylthiol oder 1 mg Diamid **29** bzw. **30** in jeweils 10 mL absolutem Ethanol mit 10 mL Goldsol der Citratmethode versetzt. Nach einer Stunde wurden die kolloidalen Lösungen bei 12 000 Umdrehungen/ Minute zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Die Rückstände wurden je einmal mit Ethanol und mit wässriger KCl-Lösung dispergiert und erneut zentrifugiert. Die Partikel waren in

Ethanol oder Toluol dispergierbar. Für die IR-Spektroskopie wurde der Rückstand bei 50 °C im Vakuum getrocknet und in 4 mL absolutem Ethanol dispergiert. Durch Spin-Coating bei 2000 Umdrehungen/Minute für 60 Sekunden wurden die Kolloide auf blanke Goldelektroden (2,5x1,5 cm) übertragen. Das Spin-Coating Verfahren erwies sich als die sinnvollste Methode, die Substanz in gleichmäßiger Verteilung auf ein Substrat zu übertragen.

Modifikation der „Citrat-Kolloide“ mit MBS und **mTyP**:

Zu 5 mL einer 10^{-4} M Lösung von 2,3-Dimercaptobernsteinsäure (MBS) wurden 5 mL Goldsol der Citratmethode gegeben. Nach einer Stunde wurde die kolloidale Lösung bei 12 000 Umdrehungen/ Minute zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert. Der Rückstand wurde mit wässriger KCl-Lösung und anschließend mit Methanol dispergiert und erneut zentrifugiert. Dispersionen in Wasser waren schwach bläulich gefärbt.

Der in Wasser dispergierte Rückstand wurde mit 1mL 10^{-4} M **mTyP** in Wasser versetzt und solange zentrifugiert und redispersiert bis keine Fluoreszenz in der dekantierten Lösung mehr nachweisbar war. Die wässrigen Dispersionen wiesen auch in Gegenwart der Porphyrine eine bläuliche Farbe auf.

UV/Vis (Wasser) λ_{\max} [nm] = 431, 548, 690

Herstellung der durch Alkanthiole stabilisierten *Brust-Kolloide*:

Eine Lösung von 360 mg (0,9 mmol) Tetrachlorgold(III)säure in 30 mL destilliertem Wasser wurde mit einer Lösung von 2,2 g Tetraoctylammoniumbromid in 80 mL Toluol vermischt. Die Zweiphasenmischung wurde entweder mit 240 mg (0,84 mmol) Octadecylthiol oder 122 mg Octanthiol (0,84 mmol) versetzt und nach 15 Minuten unter kräftigem Rühren mit 0,4 g Natriumborhydrid in 25 mL Wasser durch langsames Zutropfen innerhalb von 5 Minuten versetzt. Nach 3 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel auf 10 mL eingeeengt und die Lösung mit 400 mL Ethanol verdünnt. Nach 24 Stunden Aufbewahren bei -11 °C wurde der entstandene braune Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Ethanol gewaschen. Die Partikel zeigten hervorragende Löslichkeiten in Chloroform und Toluol. Das Produkt wurde nach weiterer Präzipitation in Ethanol und Filtration erhalten. Ausbeute ca. 214 mg (93%)

IR (KBr) für Au/Octadecylthiol cm^{-1} = 2917 (s); 2948 (s); 1469 (m)

Herstellung von Brust-Kolloiden mit Octanthiol/29:

5 mg der Mit Octanthiol stabilisierten *Brust-Kolloide* wurden in 10 mL Chloroform gelöst und mit 10 mg **29** versetzt. Nach 24 Stunden Rühren wurden 50 mL Ethanol zugesetzt und auf -11 °C gekühlt. Nach dem Zentrifugieren wurden 10 mg eines schwarzen Rückstandes erhalten (quantitative Ausbeute). Die Partikel waren in Chloroform, Toluol und Ethanol löslich.

IR (KBr) für cm^{-1} = 2958 (w); 2924 (s); 2956 (s); 1648 (w); 1550 (w); 1460 (w)

Herstellung der durch Mercaptobernsteinsäure stabilisierten Goldcluster:

200 mg (0,5 mmol) Tetrachlorgold(III)säure in 4 mL destilliertem Wasser wurden mit 190 mg (1,25 mmol) 2-Mercaptobernsteinsäure in 100 mL Methanol vermischt. Eine frisch hergestellte Lösung von 0,2 g Natriumborhydrid in 25 mL Wasser wurde langsam unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wurden nach zweimaligem Zentrifugieren bei 12000 Umdrehungen pro Minute und Waschen des entstandenen Niederschlags mit Methanol/Wasser 128 mg erhalten.

Die Modifikation mit **mTyP** wurde wie bei den mit *Citrat-Kolloiden* durchgeführt.

IR (KBr) für cm^{-1} = 3437 (m); 1576 (s); 1405 (s)

Herstellung von Goldclustern mit Zn-14:

Eine Lösung von 10 mg (0,025 mmol) Tetrachlorgold(III)säure in 1 mL destilliertem Wasser wurde mit einer Lösung von 100 mg Tetraoctylammoniumbromid in 10 mL Toluol vermischt. Die Zweiphasenmischung wurde mit einer Lösung von 12 mg (6 μmol) **Zn-14** in 5 mL THF und 1 mL Ethylendiamin, die zuvor für 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre gerührt wurde, versetzt und nach 15 Minuten unter kräftigem Rühren mit 20 mg Natriumborhydrid in 2 mL Wasser durch langsames Zutropfen innerhalb von 2 Minuten versetzt. Nach drei Stunden wurde die Lösung viermal bei 16 000 Umdrehungen/ Minute zentrifugiert und in THF re-suspendiert. Ausbeute ca. 5 mg.

UV/Vis (CHCl_3) λ [nm] = 434, 520, 552

IR (Film auf KBr) cm^{-1} = 2920 (m) , 2850 (m)

Bindung von Porphyrinen an Citrat-Kolloide

2 mL Lösungen der Disulfide **19** oder **Zn-20**, des Thiols **Zn-21** und des Xanthats **Zn-14** in Chloroform/Ethanol (1:9) mit einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-7}$ M wurden mit frisch hergestelltem Goldsol der *Citratmethode* in Schritten von 10 μ L bis zur quantitativen Fluoreszenzlösung titriert.

Porphyrin **22** wurde direkt aus der durch die Verseifung enthaltenen Lösung nach dem Abziehen des organischen Lösungsmittels mit dem Goldsol versetzt. Die Konzentration konnte hier nur abgeschätzt werden.

7.4 Synthesen

Benzol-1,3,5-tricarbonsäure-1,3-diethylester 2

5,65 g **2a** (19,2 mmol) wurden mit 15 mL absolutem Ethanol und 10 mL absolutem THF gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren zum Rückfluss erhitzt und in der Hitze mit 1,07 g KOH (16,8 mmol) in Pulverform portionsweise innerhalb von 30 Minuten versetzt. Die Lösung wurde 12 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei sich mit der Zeit ein weißer Niederschlag bildete. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Wasser und Methylenchlorid aufgenommen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Methylenchlorid gewaschen und anschließend mit 1,7 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Der dadurch gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und in Essigester aufgelöst. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel bis zur Trockene entfernt. Nach der Kristallisation aus Ethanol wurden 3,7 g (14,9 mmol, 77 % Ausbeute) des Produktes in Form weißer Kristalle erhalten. Schmelzpunkt 153 °C

$C_{13}H_{14}O_6$ (266 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,45 (t, 6H, J= 7,4 Hz); 4,45 (q, 4H, J=7,4 Hz); 8,85 (s, 3H, Aromat).

Masse (EI, 80 eV, 100°C): [m/z] = 266 ($[\text{M}]^+$, 24 %); 221 ($[\text{M-COOH}]^+$, 100 %)

Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretriethylester 2a

10 g 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (47,6 mmol) wurden in 200 mL absoluten Ethanol gelöst und mit 3 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren 12 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierte der Triethylester in Form von weißen Nadeln aus. Die Kristalle wurde auf einer Nutsche gesammelt und das Filtrat wurde weiter eingengt. Nachdem keine weitere Kristallisation im Filtrat mehr eintrat, wurde der Rückstand zuerst mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach Wiederauflösung der Kristalle in Essigester und Trocknung mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt erneut in Ethanol kristallisiert. Man erhielt 13,5 g (46 mmol, 96 % Ausbeute) weiße Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 133°C.

$C_{15}H_{18}O_6$ (294 $g\ mol^{-1}$)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 1,40 (t, 6H, J= 7,5 Hz); 4,45 (q, 4H, J=7,5 Hz); 8,90 (s, 3H, Aromat).

5-Hydroxymethyl-isophthalsäurediethylester 3

Methode 1:

Eine Lösung von 5g **2a** (16,7 mmol) in 250 mL absolutem THF wurde mit 2 mL $LiBH_4$ (2M in THF) tropfenweise unter Stickstoffatmosphäre versetzt. Nach Rückflusskochen für vier Stunden und anschließendem Abkühlen wurden bei 0 °C 20 mL Eiswasser zugegeben und solange mit 5 %iger Schwefelsäure versetzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Das organische Lösungsmittel wurde abgezogen und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinten Extrakte wurden vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in heißem Ethanol aufgenommen. Der nichtumgesetzte Triethylester kristallisierte beim Abkühlen nach 30 Minuten aus und wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde anschließend nach dem Entfernen des Lösungsmittels auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit Hexan/Essigester (1:1) eluiert. Es wurden 1,64 g weißer Feststoff erhalten (6,5 mmol, 39 % Ausbeute)

Methode 2:

5 g **2** (18,7 mmol) wurden in 30 mL absolutem THF in einem mit Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben gelöst. Unter Kühlung in einem Eisbad wurden 10 mL einer Lösung von $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ (2 M in THF, 20,4 mmol) innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Nachdem etwa zwei Drittel der Boranlösung zugetropft worden waren und sich langsam ein Niederschlag bildete, wurde das Eisbad entfernt. Schließlich wurde mit einem Heizbad auf 60°C erhitzt, um den entstehenden Niederschlag wieder aufzulösen. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktion noch 12 Stunden bei 60°C gehalten. Dann wurde die Reaktionsmischung mit Wasser/Eisessig (1:1) neutralisiert. Die Mischung wurde im Vakuum konzentriert, in 50 mL heißem Ethanol gelöst und in Wasser suspendiert. Nach Filtration wurden 3,6 g (14,586 mmol, 78 % Ausbeute) weißer Feststoff erhalten. Schmelzpunkt 82-84°C

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (252 g mol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,42 (t, 8H, $J=7,5$ Hz); 4,40 (q, 6H, $J=7,5$ Hz); 4,80 (s, 2H); 8,2 (s, 2H, Aromat); 8,6 (s, 1H, Aromat)

Masse (EI, 80 eV, 80°C): $[m/z] = 252$ ($[\text{M}]^+$, 36 %); 223 ($[\text{M-Et}]^+$, 18 %); 207 ($[\text{M-EtO}]^+$, 100 %)

Elementaranalyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$:	Ber.: C: 61,89 %	H: 6,39 %
	Gef.: C: 61,49 %	H: 6,28 %

5-Formyl-isophtalsäurediethylester 4

Methode 1:

5 g **2a** (16,7 mmol) wurden in 250 mL absolutem THF gelöst und bei -50°C mit 8 mL Diisobutylaluminiumhydrid (1 M in THF, 8 mmol) unter langsamen Zutropfen versetzt. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung beendet. Nach dem Entfernen des organischen Lösungsmittels wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und nach Trocknen über Magnesiumsulfat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit Hexan/Essigester (3/1) eluiert. Es wurde ein weißer Feststoff erhalten. Ausbeute 1,3 g (5,3 mmol, 32%).

Methode 2:

2 g **3** (8 mmol) wurden in 20 mL Eisessig gelöst. 9,8 g (18 mmol) Cerammoniumnitrat in 20 mL Wasser wurden tropfenweise der Lösung zugesetzt. Danach wurde die Reaktionsmi-

sung auf 70 °C erhitzt. Dabei wechselte die Farbe von anfangs tiefrot in 30 Minuten nach hellgelb. Es wurden noch weitere 30 Minuten erhitzt und dann abgekühlt. Die Mischung wurde mit der zweifachen Menge Wasser verdünnt und drei mal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 N Natriumhydrogencarbonat gewaschen. Nach der Trocknung mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt. Es wurden 1,8 g (7,2 mmol, 90 % Ausbeute) eines weißen Feststoffes erhalten. Schmelzpunkt 68 °C.

$C_{13}H_{14}O_5$ (250 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 1,45 (t, 8H, $J=7,8$ Hz); 4,45 (q, 6H, $J=7,8$ Hz); 8,65 (2H, s, Aromat); 8,85 (1H, s, Aromat); 10,2 (1H, s)

Masse (EI, 80 eV, 80°C): $[m/z]$ = 250 ($[\text{M}]^+$, 33 %), 205 ($[\text{M-EtO}]^+$, 100%), 177 ($[\text{M-EtOOC}]^+$, 13 %)

5,10,15,20-Tetrakis-(3,5-diethoxycarbonylphenyl)porphyrin 5

1,6 g (6,4 mmol) **4** wurden in 600 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren mit einem konstanten Stickstoffstrom durchspült und 0,42 g (470 μL , 6,4 mmol) Pyrrol zugegeben. Nach 15 Minuten wurden 0,34 mL Bortrifluoriddiethyletherat in 10 mL Dichlormethan zugesetzt und die Reaktionsmischung vor äußerer Lichtzufuhr geschützt. Nach einer Stunde wurden 1,18 g p-Chloranil in einer Portion zugegeben und die Lösung verfärbte sich tiefviolett. Darauf wurde für 30 Minuten unter Rückfluss auf 40 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde auf 20 mL eingengt und mit 10 g Kieselgel versetzt. Nach vollständiger Entfernung der Lösungsmittels wurde das schwarze Pulver auf eine mit Kieselgel gefüllte Chromatographiersäule gegeben und mit Dichlormethan/Essigester (3:1) eluiert. Die erste gelb gefärbte Fraktion wurde verworfen, die folgenden Fraktionen wurden anschließend mit dem selben Lösungsmittelgemisch (10:1) chromatographiert. Das Produkt erschien in einer violetten Fraktion, die in Hexan/Essigester kristallisiert werden konnte. Es wurden 0,5 g (0,42 mmol, 26 % Ausbeute) violettes Pulver erhalten.

$C_{68}H_{62}N_4O_{16}$ (1190 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = -2,8 (s, 2H); 1,25 (t, 24H, $J= 7,0$ Hz); 4,45 (q, 16 H, $J = 7,0$ Hz); 8,6 (s, 8H, Pyrrol); 9,05 (s, 8H, Phenyl); 9,25 (s, 4H, Phenyl)

Masse (EI, 80 eV, 80°C): $[m/z]$ = 1190 ($[\text{M}]^+$, 35 %)

Elementaranalyse für $C_{68}H_{62}N_4O_{16}$: Ber.: C: 68,53 % H: 5,24 % N: 4,70 %

Gef.: C: 68,10 % H: 5,44 % N: 4,44 %

5,10,15,20-Tetrakis-(3,5-dicarboxyphenyl)porphyrin 1

0,5g **5** (0,42 mmol) und 2 g Kaliumhydroxid wurden in 10 mL Wasser und 100 mL Methanol gelöst und 6 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit konz. Salzsäure auf pH = 1 angesäuert und der Niederschlag abfiltriert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknung im Hochvakuum wurden 0,4 g eines grünen Pulvers in quantitativer Ausbeute erhalten.

$C_{52}H_{30}N_4O_{16}$ (966 g mol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ [ppm] = 8,9 (s, 8H, Pyrrol); 8,95 (m, 12H, Phenol)

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ [ppm] = 8,8 (s, 8H, Pyrrol); 8,9 (m, 12H, Phenol)

Masse (neg. FAB, DMSO/m-Nitrobenzylalkohol): $[m/z] = 966$ ($[M]^-$, 1 %)

UV/Vis (H_2O , pH=12): λ_{max} nm ($\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 414 (446200), 516 (18600), 553 (1200), 580 (800)

IR (KBr) [cm^{-1}] 3424 (s); 3078 (w); 3018 (w); 2919 (w); 1701 (s); 1600 (m); 1442 (m); 1377 (w); 1213 (s); 1106 (s)

4-Pyridin-2-yl-benzaldehyddiacetat 6a

15 mL konz. Schwefelsäure wurden tropfenweise unter starkem Rühren zu einer Lösung von 10 g (59 mmol) p-2-Pyridyltoluol in 100 mL Acetanhydrid und 100 mL Essigsäure bei einer Temperatur von 10 °C gegeben. 18 g (180 mmol) Chromtrioxid wurden portionsweise zugeetzt und unter Kühlung dreißig Minuten gerührt. Dann ließ man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Es wurde mit 400 mL Eiswasser versetzt und mit Ammoniaklösung neutralisiert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol kristallisiert. Man erhielt 3.1 g (11,21 mmol, 19 % Ausbeute) gelbe Kristalle. Schmelzpunkt 103 °C.

$C_{16}H_{15}O_4N$ ($285,26 \text{ g mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): δ [ppm] 2,05 (s , 6H, Acetyl); 7,25 (s, 1H, Pyridyl); 7,6 (d, 2H, Phenyl); 7,7 (s, 3H, Pyridyl, Formyl); 8,7 (s, 1H)

Masse (EI, 80 eV, 30°C): $[m/z] = 285$ ($[M]^+$, 12 %)

4-Pyridin-2-yl-benzaldehyd 6

3 g (10,5 mmol) **6a** wurden in 50 mL THF gelöst und in 50 mL 1 N HCl versetzt. Nach 1 Stunde Rückflusskochen wurde das organische Lösungsmittel am Vakuum abgezogen und darauf mit 50 mL Ether versetzt.. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 1,8 g (10 mmol, 95 % Ausbeute) weiße Kristalle erhalten. Schmelzpunkt 55 °C.

$C_{12}H_9NO$ (183,17 $g\ mol^{-1}$)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] 7,25 (s, 1H, Pyridyl); 7,6 (m, 2H, Pyridyl); 7,95 (d, 2H, Phenyl); 8,2 (d, 2H, Phenyl); 8,75 (s, 1H, Pyridyl); 10,05 (s, 1H, Formyl)

Masse (EI, 80 eV, 100°C): [m/z] = 183 ($[M]^+$, 5 %); 182 ($[M-H]^+$, 7 %); 154 ($[M-CHO]^+$, 6 %)

5,10,15,20-Tetrakis-(4-pyridin-2-yl-phenyl)-porphyrin 7

2,3 g (12,5 mmol) **6** wurden in 60 mL Propionsäure gelöst und mit 0,83 g (12,5 mmol) Pyrrol versetzt. Die Lösung wurde 4 Stunden unter Luftzufuhr am Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde darauf im Vakuum abgezogen und der Rückstand in DMF aufgenommen. Nach der Filtration und Waschen mit DMF blieben 0,65 g (0,71 mmol, 23 % Ausbeute) purpurfarbene Kristalle zurück.

$C_{64}H_{42}N_8$ (922,98 $g\ mol^{-1}$)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] -2,7 (s, 2H); 7,4 (m, 4H, Pyridyl); 7,9 (m, 4H, Pyridyl); 8,1 (m, 4H, Pyridyl); 8,4 (m, 16H, Phenyl); 8,8 (d, 4H, Pyridyl); 8,95 (s, 8H, Pyrrol)

Masse (pos. FAB, Xenon, MNBA/ CH_2Cl_2): [m/z] = 923 ($[M+H]^+$, 0,89 %);

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} nm (ϵ $M^{-1} cm^{-1}$) = 418 (425000); 515 (19000); 552 (7300); 590 (4800); 649 (3800)

Elementaranalyse für $C_{64}H_{42}N_8$ (922,98 $g\ mol^{-1}$)

Ber.: C: 83,20 % H: 4,55 % N: 12,13 %

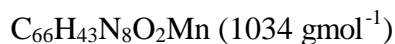
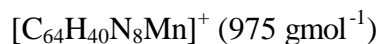
Gef.: C: 80,15 % H: 4,68 % N: 11,33 %

Für $C_{64}H_{42}N_8 \cdot 2H_2O$ (959,0 $g\ mol^{-1}$)

Ber.: C: 80,16 % H: 4,80 % N: 11,69 %

5,10,15,20-Tetrakis-(4-pyridin-2-yl-phenyl)-porphyrinato-mangan(III)-acetat Mn-7

230 mg (0,25 mmol) **7** und 140 mg (0,5 mmol) Mangan(II)acetat Hexahydrat wurden in 50 mL Pyridin gelöst und 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Rohprodukt in Chloroform/Methanol (9/1) auf einer mit neutralem Aluminiumoxid gefüllten Säule chromatographiert. Es wurden 150 mg (0,14 mmol, 56 % Ausbeute) eines schwarzgrünen Pulvers erhalten.

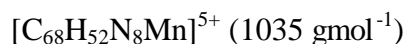


Masse (EI, 80 eV, 340°C): [m/z] = 975 ([M-Acetat]⁺, 100 %)

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} nm ($\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 380, 405, 468, 578, 615

5,10,15,20-Tetrakis-[4-(1-methyl-pyridin-2-yl)-phenyl]-porphyrinato-mangan(III) Mn-8 pentakis(trifluormethansulfonat) bzw. pentachlorid

100 mg (0,1 mmol) **Mn-7** wurden in 10 mL DMF gelöst und bei 0 °C mit 130 mg (0,8 mmol) Methyltrifluormethansulfonat versetzt. Unter Rühren wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösung über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methyltrifluormethansulfonats wurden 140 mg (0,09 mmol; 90 % Ausbeute) eines schwarzen Feststoffes erhalten. Das Produkt wurde zur weiteren Verwendung in Wasser gelöst und über einen Ionenaustauscher Dowex 1x2-400 (Chloridform) filtriert.



Masse (pos. FAB, m-Nitrobenzylalkohol/Benzol): [m/z] = 990 ([M-3CH₃]⁺, 0,36 %)

UV/Vis (Wasser. PH=2): λ_{max} nm ($\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 380 (37000) ; 401 (36000) ; 468 (92000); 564 (8100); 597 (6100)

Nach Fällung durch Natriumperchlorat und Filtration:

Masse (pos. FAB, DMSO/MNBA; 3kV): [m/z] = 1035 ([M]⁺); 1019 ([M-H-CH₃]⁺), 1005 ([M-2CH₃]⁺); 990 ([M-3CH₃]⁺)

5-Formylsalicylsäuremethylester 9

7 g (42 mmol) 5-Formylsalicylsäure wurden zu 40 mL Methanol gegeben und unter Rühren mit 2 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden am Rückfluss erhitzt, wobei mit der Zeit der Feststoff völlig in Lösung ging. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 mL Diethylether versetzt und die Lösung in kaltes Wasser gegeben. Die abgetrennte organische Phase wurde mit 5 % Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wurde der Ether im Vakuum abgezogen. Es wurden 6,1 g (34 mmol, 82% Ausbeute) gelbliche Kristalle erhalten. Schmelzpunkt 78°C

$C_9H_8O_4$ (180 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 3,95 (s, 3H, CH_3); 7,15 (d, 1H; Ph-C3); 7,95 (d, 1H, Ph-C4); 8,4 (s, 1H, Ph-C6); 9,8 (s, 1H, Formyl); 11,3 (s, 1H, OH)

Dithiocarbonsäure-S-(8-bromooctyl)ester-O-ethylester 10

10 g (35,6 mmol) Dibromoctan wurden in 100 mL trockenem Aceton gelöst und die Lösung auf 4°C gekühlt. Unter Rühren wurden 4 g (25 mmol) Kaliummethyldithiocarbonat in 100 mL Aceton tropfenweise der Lösung zugegeben. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen und der Rückstand in Diethylether /Wasser aufgenommen. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das nichtumgesetzte Dibromoctan wurde durch Hochvakuumdestillation (0,1 mbar, 140°C) entfernt. Es wurden 6,2 g (20 mmol, 80% Ausbeute) gelbliches Öl erhalten.

$C_{11}H_{21}OS_2Br$ (313 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 1,3 (m, 8H, C3-C6); 1,4 (t, 3H, CH_3); 1,65 (m, 4H, C2); 1,8 (m, 4H, C7); 3,1 (t, 2H, C1); 3,4 (t, 2H, C8); 4,6 (q, 2H, CH_2CH_3)

Masse (EI, 80 eV, 50°C): $[m/z] = 314$ ($[\text{M}]^+$, 5,9 %); 312 ($[\text{M}^+]$, 5,5 %)

(8-Ethoxythiocarbonylsulfanyloctyloxy)-5-formylsalicylsäuremethylester 11

3 g (16,6 mmol) **9** und 5,2 g (16,6 mmol) **10** wurden in 200 mL absolutem Aceton gelöst und mit einer katalytischen Menge 18-Krone-6 versetzt. Nach Zugabe von 8 g Kaliumcarbonat

wurde der Reaktionsansatz 48 Stunden am Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen und der Rückstand zwischen Diethylether und Wasser verteilt. Nach Abtrennung der organischen Phase und Waschen mit neutralem Wasser wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel mit Hexan/Essigester (5:1) chromatographiert. Es wurden 3,8 g (9 mmol, 54 % Ausbeute) farbloses Öl erhalten.

$C_{20}H_{28}S_2O_5$ (412 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 1,4 (m, 8H, C3-C6); 1,45 (t, 3H, CH_2CH_3); 1,7 (m, 2H, C7); 1,85 (m, 2H, C2); 3,1 (t, 2H, C8); 3,9 (s, 3H, COOCH_3); 4,1 (t, 2H, C1); 4,6 (q, 2H, CH_2CH_3); 7,1 (d, 1H, Ph-C3); 7,95 (d, 1H, Ph-C4); 7,4 (s, 1H, Ph-C6); 9,95 (s, 1H, Formyl)

Masse (EI, 80 eV, 60-80°C): $[m/z] = 412$ ($[\text{M}]^+$, 10 %)

Elementaranalyse für $C_{20}H_{28}S_2O_5$: Ber.: C: 58,25 % H: 6,79 %

Gef.: C: 58,45 % H: 6,81 %

(5-Bromopentyloxy)-5-formylsalicylsäuremethylester 12

3 g (16,6 mmol) **9** und 6 g (24 mmol) Dibrompentan wurden analog der Synthese von **11** mit Kaliumcarbonat und 18-Krone-6 umgesetzt und das Rohprodukt durch Hochvakuumdestillation von überschüssigem Dibrompentan befreit. Nach Chromatographie über Kieselgel in Hexan/Essigester (3:1) wurden 2,6 g (8 mmol, 48% Ausbeute) farbloses Öl erhalten.

$C_{14}H_{17}BrO_4$ (329 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 1,6 (m, 2H, C3); 1,9 (m, 4H, C2+C4); 3,45 (t, 2H, C5); 3,9 (s, 3H, CH_3); 4,15 (t, 2H, C1); 7,05 (d, 1H, Ph-C3); 7,9 (d, 1H, Ph-C4); 8,35 (s, 1H, Ph-C6); 9,9 (s, 1H, Formyl)

Masse (EI, 80eV, 60 °C) $m/z = 330$ ($[\text{M}^+]$, Br^{81}); 328 ($[\text{M}^+]$, Br^{79}); 297 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, Br^{81}); 299 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$, Br^{79})

(12-Bromododecyloxy)-5-formylsalicylsäuremethylester 13

3 g (16,6 mmol) **9** und 7,8 g (24 mmol) Dibromdodecan wurden analog der Synthese von **11** mit Kaliumcarbonat und 18-Krone-6 umgesetzt. Nach Chromatographie des Rohproduktes

über Kieselgel in Hexan/Essigester (6:1) wurden 3,2 g (7,4 mmol, 45% Ausbeute) farbloses Öl erhalten.

$C_{21}H_{31}BrO_4$ (427 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 1,4 (m, 16H, C3-C10); 1,9 (m, 4H, C2+C11); 3,45 (t, 2H, C12); 3,85 (s, 3H, CH_3); 4,1 (t, 2H, C1); 7,05 (d, 1H, Ph-C3); 7,95 (d, 1H, Ph-C4); 8,35 (s, 1H, Ph-C6); 9,9 (s, 1H, Formyl)

Masse (pos FAB, Xenon, MNBA, CH_2Cl_2) $m/z = 429$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, Br^{81}); 427 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, Br^{79})

Elementaranalyse für $C_{21}H_{31}BrO_4$: Ber.: C: 59,02 % H: 7,25 %

Gef.: C: 59,35 % H: 7,43 %

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(8-ethoxythiocarbonylsulfanyl-octyloxy)phenyl]porphyrin 14

1 g (2,42 mmol) **11** und 162 mg (2,42 mmol) Pyrrol wurden in 200 mL Propionsäure gelöst und unter Luftkontakt für 2 Stunden auf 140°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und auf eine kurze mit Kieselgel gefüllte Chromatographiersäule gegeben. Die vereinigten Fraktionen wurden darauf über Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigester (10:1) und anschließend mit Hexan/essigester (3:1) chromatographiert. Es wurden 121 mg (0,06 mmol, 11 % Ausbeute) einer schwarzvioletten Substanz erhalten.

$C_{96}H_{118}N_4S_8O_{16}$ (1838 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] -2,7 (s, 2H, Ring); 1,4 (m, 40H, C3-C7); 1,45 (t, 12H, CH_2CH_3); 2,0 (m, 16H, C2); 3,1 (t, 8H, C8); 3,9 (s, 12H, COOCH_3); 4,35 (t, 8H, C1); 4,6 (q, 8H, CH_2CH_3); 7,3 (d, 4H, Ph-C3); 8,2 (d, 4H, Ph-C4); 8,55 (s, 4H, Ph-C6); 8,85 (s, 8H, Pyrrol)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(8-ethoxythiocarbonylsulfanyl-octyloxy)phenyl]porphyrinato-Zink Zn-14

1,4 g (3,40 mmol) **11**, 228 mg (3,40 mmol) Pyrrol wurden in Anwesenheit von 2 g Zink(II)acetat analog zur Synthese von **14** dargestellt. Es wurden 257 mg (0,13 mmol, 16% Ausbeute) einer schwarzgrünen Substanz erhalten.

$C_{96}H_{116}N_4S_8O_{16}Zn$ (1901 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 1,3 (t, 12H, CH_2CH_3); 1,45 (m, 40H, C3-C7); 1,9 (m, 8H, C2); 3,05 (t, 8H, C8); 3,8 (s, 12H, COOCH_3); 4,25 (t, 8H, C1); 4,55 (q, 8H, CH_2CH_3); 7,25 (d, 4H, Ph-C3); 8,2 (d, 4H, Ph-C4); 8,5 (s, 4H, Ph-C6); 8,8 (s, 8H, Pyrrol)

Masse (pos. FAB, 2 kV, Xenon, MNBA, CH_2Cl_2) $m/z = 1903$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 1,16 %)

IR(Film): Wellenzahlen [cm^{-1}] 2985 (w); 2929 (m); 2853 (w); 1731 (s); 1606 (m); 1570 (w); 1524 (w); 1498 (m); 1464 (m); 1434 (w); 1256 (w); 1215 (m); 1151 (m); 1112 (m); 1080 (m); 1050 (s); 1001 (w); 974 (w)

Elementaranalyse für $C_{96}H_{116}N_4S_8O_{16}Zn$:

Ber.: C: 60,59 %	H: 6,10 %	N: 2,94 %
Gef.: C: 60,65 %	H: 6,27 %	N: 2,94 %

UV/Vis (Chloroform): λ_{max} nm ($\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 424 (393500) , 551 (41500)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(5-bromopentyloxy)phenyl]porphyrin 15

1,6 g (4,8 mmol) **12** und 321 mg (4,8 mmol) Pyrrol wurden in 600 mL absolutem Chloroform gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren von einem ständigen Stickstoffstrom durchspült. Nach 15 Minuten wurden 0,3 g Bortrifluoriddiethyletherat zugesetzt und die Reaktionsmischung vor äußerer Lichtzufuhr geschützt. Nach einer Stunde wurden 0,25 g Triethylamin und anschließend 0,9 g p-Chloranil in einer Portion zugegeben und die Lösung verfärbte sich tiefviolett. Darauf wurde für 30 Minuten unter Rückfluss auf 40 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde auf 20 mL eingeeengt und 10 g Kieselgel zugesetzt. Nach vollständiger Entfernung der Lösungsmittels wurde das schwarze Pulver auf eine kurze mit Kieselgel gefüllte Chromatographiersäule gegeben und mit Dichlormethan eluiert. Die erste gelb gefärbte Fraktion wurde verworfen, die folgenden Fraktionen wurden anschließend mit dem selben Lösungsmittelgemisch (4:1) chromatographiert. Das Produkt konnte aus Methylenchlorid/Methanol auskristallisiert werden. Es wurden 0,5 g 0,39 mmol, 33% Ausbeute) rot-violette Kristalle erhalten.

$C_{72}H_{74}N_4Br_4O_{12}$ (1506 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] -2,8 (s, 2H, Ring); 1,8 (m, 8H, C3); 2,1 (m, 16H, C2+C4); 3,55 (t, 8H, C5); 3,9 (s, 12H, COOCH_3); 4,45 (t, 8H, C1); 7,4 (d, 4H, Ph-C3); 8,3 (d, 4H, Ph-C4); 8,7 (s, 4H, Ph-C6); 8,8 (s, 8H, Pyrrol)

Masse (pos. FAB, Xenon, MNBA, CH_2Cl_2) $m/z = 1507$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-bromododecyloxy)phenyl]porphyrin 16

1,5 g (3,5 mmol) **13**, 235 mg (3,5 mmol) Pyrrol, 0,21 g Bortrifluoriddiethyletherat, 0,18 g Triethylamin und 0,65 g p-Chloranil wurden analog der Synthese von **15** umgesetzt. Das Produkt wurde über Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigester (10:1) chromatographiert. Es wurden 0,43 g (0,26 mmol, 30% Ausbeute) eines roten Feststoffs erhalten.

$C_{100}H_{130}N_4BrO_{12}$ (1658 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] -2,8 (s, 2H, Ring); 1,4 (m, 64H, C3-C10); 1,6 (m, 8H, C11); 2,05 (m, 8H, C2); 3,4 (t, 8H, C12); 3,8 (s, 12H, COOCH_3); 4,4 (t, 8H, C1); 7,4 (d, 4H, Ph-C3); 8,2 (d, 4H, Ph-C4); 8,6 (s, 4H, Ph-C6); 8,8 (s, 8H, Pyrrol)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-bromododecyloxy)phenyl]porphyrinato-Zink Zn-16

1 g (2,3 mmol) **13**, 156 mg (2,3 mmol) Pyrrol, 1,5 g Zinkacetat Hexahydrat, 0,14 g Bortrifluoriddiethyletherat, 0,12 g Triethylamin und 0,43 g p-Chloranil wurden analog der Synthese von **15** umgesetzt. Das Produkt wurde über Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigester (10:1) chromatographiert. Es wurden 0,32 g (0,18 mmol, 33% Ausbeute) eines roten Feststoffs erhalten.

$C_{100}H_{128}N_4BrO_{12}Zn$ (1721 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 1,4 (m, 64H, C3-C10); 1,6 (m, 8H, C11); 2,05 (m, 8H, C2); 3,4 (t, 8H, C12); 3,8 (s, 12H, COOCH_3); 4,4 (t, 8H, C1); 7,3 (d, 4H, Ph-C3); 8,2 (d, 4H, Ph-C4); 8,6 (s, 4H, Ph-C6); 8,9 (s, 8H, Pyrrol)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(5-ethoxythiocarbonylsulfanyl-pentyloxy)phenyl]porphyrin 17

0,4 g (0,2 mmol) **15** wurden in 50 mL Aceton und 50 THF gelöst und unter Rühren 1,6 g (10 mmol) Kaliumethyldithiocarbonat in 50 mL Aceton tropfenweise der Lösung zugegeben. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen und der Rückstand in

Chloroform /Wasser aufgenommen. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Es wurden 0,5 g (0,3 mmol, quantitative Ausbeute) eines roten Feststoffs erhalten.

$C_{84}H_{94}N_4S_8O_{16}$ (1672.1 gmol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] $-2,8$ (s, 2H, ring); $1,4$ (t, 12H, CH_2CH_3); $1,9$ (m, 16H, C3+C4); $2,1$ (m, 8H, C2); $3,25$ (t, 8H, C5); $3,9$ (s, 12H, COOCH_3); $4,4$ (t, 8H, C1); $4,7$ (q, 8H, CH_2CH_3); $7,25$ (d, 4H, Ph-C3); $8,2$ (d, 4H, Ph-C4); $8,6$ (s, 4H, Ph-C6); $8,8$ (s, 8H, Pyrrol)

Masse (pos. FAB, Xenon, MNBA, CH_2Cl_2) $m/z = 1672$ $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse für $C_{84}H_{94}N_4S_8O_{16}$:

Ber.: C: 60,28 % H: 5,62 % N: 3,34 %

Gef.: C: 59,75 % H: 5,47 % N: 3,21 %

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-ethoxythiocarbonylsulfanyl-dodecyloxy)phenyl]porphyrin 18

0,35 g (0,2 mmol) **16** wurden in 50 mL Aceton und 50 THF mit 1,6 g (10 mmol) Kaliummethylthiocarbonat analog der Darstellung von **17** umgesetzt. Es wurden 0,4 g (0,2 mmol, quantitative Ausbeute) eines roten Feststoffs erhalten.

$C_{112}H_{150}N_4S_8O_{16}$ (2062 gmol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] $-2,8$ (s, 2H, Ring); $1,5$ (m, 84H, C3-C11, CH_2CH_3); $2,05$ m, 8H, C2); $3,15$ (t, 8H, C12); $3,9$ (s, 12H, COOCH_3); $4,35$ (t, 8H, C1); $4,6$ (q, 8H, CH_2CH_3); $7,35$ (d, 4H, Ph-C3); $8,25$ (d, 4H, Ph-C4); $8,6$ (s, 4H, Ph-C6); $8,85$ (s, 8H, Pyrrol)

Masse (pos. FAB, 1,5 kV, Xenon, MNBA, CH_2Cl_2) $m/z = 2065$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 17, 11 %)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-ethoxythiocarbonylsulfanyl-dodecyloxy)phenyl]porphyrinato-Zink Zn-18

0,3 g (0,17 mmol) **Zn-16** wurden in 50 mL Aceton und 50 THF mit 1,6 g (10 mmol) Kaliummethylthiocarbonat analog der Darstellung von **17** umgesetzt. Es wurden 0,36 g (0,17 mmol, quantitative Ausbeute) eines roten Feststoffs erhalten.

$C_{112}H_{148}N_4S_8O_{16}Zn$ (2125 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 1,35 (m, 56H, C4-C10) 1,45 (t, 12H, CH_2CH_3); 1,75 (m, 16H, C3+C11); 2,1 (m, 8H, C2); 3,1 (t, 8H, C12); 3,9 (s, 12H, COOCH_3); 4,4 (t, 8H, C1); 4,65 (q, 8H, CH_2CH_3); 7,4 (d, 4H, Ph-C3); 8,2 (d, 4H, Ph-C4); 8,55 (s, 4H, Ph-C6); 8,9 (s, 8H, Pyrrol)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(5-methyldisulfanyl)pentyl]phenyl-porphyrin 19

100 mg (0,06 mmol) **17** wurden in 10 mL Dimethyldisulfid gelöst und mit 0,1 mL N-Methylpiperazin und 1 mL Triethylamin versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren 24 h auf 100°C erhitzt und das Dimethyldisulfid im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und über Kieselgel in Chloroform/Methanol (10:1) chromatographiert. Es wurden 25 mg (0,02 mmol, 33% Ausbeute) eines rot-violetten Feststoffs erhalten.

$C_{76}H_{86}N_4S_8O_{12}$ (1502 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] -2,85 (s, 2H, Ring); 1,75 (m, 8H, C4); 1,9 (m, 8H, C3); 2,1 (m, 8H, C2); 2,45 (s, 12H, SSCH_3); 2,85 (t, 8H, C5); 3,9 (s, 12H, COOCH_3); 4,4 (t, 8H, C1); 7,35 (d, 4H, Ph-C3); 8,25 (d, 4H, Ph-C4); 8,6 (s, 4H, Ph-C6); 8,85 (s, 8H, Pyrrol)

MS (pos. FAB, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMSO}/\text{MNBA}$, 2kV) $[m/z] = 1502$ ($[\text{M}]^+$, 0,55 %);

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-methyldisulfanyldodecyl)-phenyl]porphyrinato-Zink Zn-20

100 mg (0,047 mmol) **Zn-18** wurden in 10 mL Dimethyldisulfid gelöst und mit 0,1 mL N-Methylpiperazin und 1 mL Triethylamin analog der Synthese von **19** umgesetzt. Nach Chromatographie über Kieselgel in Chloroform/Methanol (15:1) wurden 25 mg (0,015 mmol, 34% Ausbeute) eines rot-violetten Feststoffs erhalten.

$C_{104}H_{142}N_4S_8O_{12}$ (1894 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] 1,4 (m, 72H, C3-C11); 2,0 (m, 8H, C2); 2,4 (s, 12H, SSCH_3); 2,7 (t, 8H, C12); 3,8 (s, 12H, COOCH_3); 4,4 (t, 8H, C1); 7,35 (d, 4H, Ph-C3); 8,25 (d, 4H, Ph-C4); 8,6 (s, 4H, Ph-C6); 8,95 (s, 8H, Pyrrol)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxymethyl-4-(12-mercaptododecyloxy)phenyl]porphyrinato-Zink Zn-21

1 mg (0,001 mmol) **Zn-18** wurden in 15 mL THF und 10 mL Ethanol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre 0,1 mL N-Methylpiperazin zugesetzt. Nach 24 Stunden Rühren unter Stickstoffatmosphäre wurden 10 mL 1N Salzsäure zugegeben und die Lösung im Vakuum eingengt. Das Produkt wurde durch Extraktion in 100 mL Chloroform überführt.

UV/Vis (CHCl_3) λ_{max} [nm] = 427, 561, 604

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein unlöslicher Feststoff erhalten.

IR (KBr): Wellenzahl [cm^{-1}] 2926 (m); 2852 (w); 1731 (m); 1606 (w); 1498 (w); 1467 (w); 1437 (w); 1153 (w); 1083 (w); 1020 (w)

5,10,15,20-Tetrakis-[3-carboxy-4-(5-methyldisulfanyl)pentyl]porphyrin 22 (Lösung in Wasser $6,6 \cdot 10^{-6}$ M)

10 mg (0,0066 mmol) **19** wurden in 25 mL THF, 25 mL Ethanol, 10 mL Wasser und 5 mg KOH gelöst und 8 Stunden auf 60°C erhitzt. Nach Ende der Reaktion wurde mit Wasser verdünnt und die Lösung eingengt. Danach wurde die Lösung mit Wasser auf 100 mL verdünnt

UV/Vis (Wasser, pH 12) λ_{max} [nm] = 421

Nachdem durch Zugabe von HCL ein pH-Wert von etwa 1 eingestellt worden war, wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und getrocknet.

IR (KBr): Wellenzahlen [cm^{-1}] 2925 (s); 2853 (s); 1683 (w); 1607 (m); 1568 (m); 1486 (w); 1465 (m); 1413 (w); 1378 (m); 1239 (m); 1154 (w); 1098 (w); 1018 (s)

(10-tert-Butoxycarbonylamino-decyl)-carbamidsäure-tert-butylester 23a

10 g (58,8 mmol) 1,10-Diaminodecan und wurden in 150 ml THF und 12,6 g (125 mmol) Ethylendiamin gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren wurde mit 27,2 g (125 mmol) Di-tert-butylidicarbonat portionsweise versetzt. Die Mischung wurde ca. 30 min. bei Raumtemperatur

gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abgetrennt. Der feste Rückstand wurde in Wasser suspendiert und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Das Produkt kristallisierte nach Zugabe von Petrolether aus. Es wurden 18,6 g (50 mmol, 85% Ausbeute) erhalten. Schmelzpunkt 108°C

$C_{20}H_{40}N_2O_4$ (372 $g\text{mol}^{-1}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 1,25 (m, 16H, C2-C9); 1,45 (s, 18H, Boc); 3,1 (q, 4H, NCH_2); 4,5 (s, 2H, Amid)

(10-Amino-decyl)-carbamidsäure-tert-butylester (Hydrochlorid) 23

16 g (43 mmol) **23a** wurden in 250 mL Eisessig gelöst und 14 mL 2N Salzsäure/ Eisessig versetzt. Nachdem 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel vollständig am Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Durch Soxhlett Extraktion mit Diethylether wurde der Feststoff von der nicht umgesetzten Di-Boc-Verbindung befreit und anschließend das Mono-Boc-Produkt mit Essigester angereichert. (Das teilweise entstandene Diamin Dihydrochlorid ist in Essigester unlöslich). Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 7,5 g (24,5 mmol, 57% Ausbeute) durch Kristallisation aus Methanol erhalten.

Schmelzpunkt 152 °C

$C_{15}H_{33}N_2O_2Cl$ (309 $g\text{mol}^{-1}$)

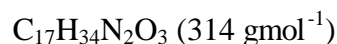
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 1,25 (m, 16H, C2-C9); 1,45 (s, 9H, Boc); 2,6 (t, 2H, CH_2NH_2), 3,1 (q, 2H, BocHNCH_2); 4,55 (s, 1H, Amid)

Masse (EI, 80 eV, 240°C): $[m/z] = 272$ ($[\text{M-HCl}]^+$, 61%)

(10-Acetylamino-decyl)-carbamidsäure-tert-butylester 24a

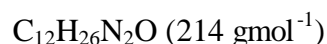
6 g (19,4 mmol) **23** wurden in 100 mL THF gelöst und bei 5°C mit 2,2 g (22 mmol) Acetanhydrid und 2,3 g (22 mmol) Triethylamin versetzt. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und

der Rückstand mit Wasser/Essigester aufgenommen. Die abgetrennte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 5,6 g (18 mmol, 93% Ausbeute) Rohprodukt erhalten.



N-(10-Amino-decyl)-acetamid 24

5,6 g (18 mmol) **24a** wurden in 100 mL Eisessig gelöst und mit 9 mL 2N Salzsäure versetzt. Nachdem 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wurde in 1N Salzsäure aufgenommen und zweimal mit Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Natriumhydroxidlösung neutralisiert bis ein weißer Niederschlag entstand. Nach der Filtration wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, in Essigester aufgelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden 2,5 g (11,7 mmol, 65% Ausbeute) erhalten.

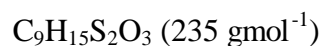


¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] 1,25 (m, 16H, C2-C9); 1,95 (s, 3H, CH₃); 2,65 (m, 2H, CH₂NH₂), 3,2 (q, 2H, AcetylHNCH₂); 5,55 (s, 1H, Amid)

Masse (EI, 80 eV, 230°C): [m/z] = 214 ([M]⁺, 85%); 198 ([M-NH₂]⁺, 10%); 185 ([M-CO]⁺, 76%)

6-Ethoxythiocarbonylsulfanylhexansäure 25

5 g (25,6 mmol) 6-Bromhexansäure wurden in 100 mL absolutem Aceton gelöst und portionweise mit 4,6 g Kaliummethyldithiocarbonat gelöst in 100 mL Aceton versetzt. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Aceton im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Diethylether/Wasser aufgenommen. Nach Neutralisation mit 1N Salzsäure wurde die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 5,3 g (22 mmol, 90% Ausbeute) eines weißen Feststoffes erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 1,4 (t, 3H, CH_3); 1,45 (m, 2H, C4); 1,7 (m, 4H, C3+C5); 2,4 (t, 2H, C2); 3,1 (t, 2H, C6); 4,6 (q, 2H, OCH_2CH_3); 7,75-11,3 (s, 1H, COOH)

11-Ethoxythiocarbonylsulfanylundecansäure 26

Analog der Synthese von **25** wurden 5 g (18 mmol) 11-Bromundecansäure mit 4 g Kaliummethylthiocarbonat in 200 mL Aceton umgesetzt. Es wurden 4,9 g (16,2 mmol, 90% Ausbeute) eines weißen Feststoffes erhalten.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{O}_3$ (306 gmol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 1,4 (m, 12H, C4-C9); 1,45 (t, 3H, CH_3); 1,7 (m, 4H, C3+C10); 2,4 (t, 2H, C2); 3,1 (t, 2H, C11); 4,6 (q, 2H, OCH_2CH_3)

Dithiocarboxy-S-[5-(10-acetylamino-decylcarbamoyl)-pentyl]ester-O-ethylester 27

1g (4,2 mmol) **25** wurden in 100 mL absolutem THF gelöst und bei 0 °C unter Rühren mit 0,48 g (4,5 mmol) Chlorameisensäureethylester und 0,45 g Triethylamin versetzt. Nach 15 Minuten wurde eine Lösung von 0,9 g (4,2 mmol) **24** und 0,48 g Triethylamin in 20 mL THF langsam zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach zwei Stunden durch Zugabe von 50 mL Wasser beendet. Nach Entfernen des organischen Lösungsmittels im Vakuum wurde die verbleibende wässrige Suspension mit 1N HCl angesäuert und mit Essigester extrahiert. Die separierte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es wurden 1,6 g (3,8 mmol, 91% Ausbeute) eines weißen Feststoffes erhalten.

$\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (432 gmol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 1,25 (m, 12H, DiaminC3-C8); 1,4 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1,45 (m, 6H, $\text{C}_\beta\text{-C}_\delta$); 1,7 (m, 4H, DiaminC2+C9); 1,95 (s, 3H, NHCH_3); 2,2 (t, 2H, HNCOCH_2); 3,15 (t, 2H, SCH_2); 3,25 (q, 4H, DiaminC1+C10); 4,6 (q, 2H, OCH_2CH_3); 5,45 (s, 2H, Amid)

IR (KBr) [cm^{-1}] 3285 (s); 3098 (m); 2918 (s); 2848 (s); 1635 (s); 1559 (m); 1463 (m); 1422 (w); 1375 (w); 1287 (w); 1235 (m); 1219 (m); 1145 (w); 1113 (m); 1076 (w); 1051 (m)

Masse (pos. FAB, 3kV, Xenon, MNBA, CH_3OH) $m/z = 433$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 11,7%)

Elementaranalyse für $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$:	Ber.: C: 58,33 %	H: 9,25 %	N: 6,64 %
	Gef.: C: 57,61 %	H: 9,64 %	N: 6,64 %

Dithiocarboxy-S-[11-(10-acetylamino-decylcarbamoyl)-undecyl]ester-O-ethylester 28

1,28 g (4,2 mmol) **26** und 0,9 g (4,2 mmol) **24** wurden analog der Synthese von **27** umgesetzt. Es wurden 1,9 g (3,8 mmol, 91%) eines weißen Feststoffes erhalten.

$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (502 g mol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 1,25 (m, 24H, Alkylketten); 1,4 (t, 3H, OCH_2CH_3); 1,45 (m, 4H; undecanoylC2+C10); 1,6 (m, 4H, DiaminC2+C9); 1,95 (s, 3H, NHCH_3); 2,15 (t, 2H, HNCOCH_2); 3,1 (t, 2H, SCH_2); 3,2 (q, 4H, DiaminC1+C10); 4,65 (q, 2H, OCH_2CH_3); 5,5 (s, 1H, Amid); 5,55 (s, 1H; Amid)

Masse (pos. FAB, 3kV, Xenon, MNBA, CH_3OH) $m/z = 503$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 84%)

6-Mercapto-hexansäure-(10-acetylamino-decyl)-amid 29

0.1 g (0,23 mmol) **27** wurden in einer frisch hergestellten Lösung von 4 g Natriumborhydrid in 100 mL absolutem Ethanol gelöst und mit 10 mL Ethylendiamin versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre für 24 Stunden gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der weiße Rückstand unter Stickstoff in Diethylether/Wasser aufgenommen. Unter Eiskühlung wurde die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt. Es wurden 20 mg (0,05 mmol, 30 % Ausbeute) eines weißen Feststoffes erhalten.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SO}_2$ (344 g mol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 1,25 (m, 14H, Alkylketten); 1,45 (m, 4H; undecanoylC2+C10); 1,65 (m, 4H, DiaminC2+C9); 1,95 (s, 3H, NHCH_3); 2,2 (t, 2H, HNCCH_2); 2,45 (m, 2H, SCH_2); 3,2 (q, 4H, DiaminC1+C10); 5,45 (s, 1H, Amid); 6,0 (s, 1H; Amid)

Masse (EI, 180° C, 80 eV) m/z = 344 ($[\text{M}^+]$, 57%); 343 ($[\text{M-H}]^+$; 57,3%); 311 ($[\text{M-SH}]^+$; 55,9%)

IR (KBr): Wellenzahlen [cm^{-1}] 3302 (s); 2919 (s); 2850 (s); 1633 (s); 1536 (m); 1472 (m); 1373 (w); 1202 (w); 1115 (w)

11-Mercapto-undecansäure-(10-acetylamino-decyl)-amid 30

0,1 g (2 mmol) **28** wurden analog der Synthese von **29** hergestellt. Es wurden 40 mg (0,1 mmol, 45%) eines weißen Feststoffes erhalten.

$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{SO}_2$ (414 g mol^{-1})

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] 1,3 (m, 24H, Alkylketten); 1,45 (m, 4H; undecanoylC2+C10); 1,6 (m, 4H, DiaminC2+C9); 1,95 (s, 3H, NHCH_3); 2,15 (t, 2H, HNCCH_2); 2,4 (q, 2H, SCH_2); 3,2 (q, 4H, DiaminC1+C10); 5,6 (s, 1H, Amid); 5,7 (s, 1H; Amid)

Masse (EI, 200° C, 80 eV) m/z = 414 ($[\text{M}^+]$, 72,3%); 381 ($[\text{M-SH}]^+$; 97,1%)

IR (KBr): Wellenzahlen [cm^{-1}] 3309 (s); 3059 (m); 2920 (s); 2850 (s); 2572 (w); 1632 (s); 1537 (m); 1472 (m); 1372 (w); 1284 (w); 1209 (w); 1117 (w)