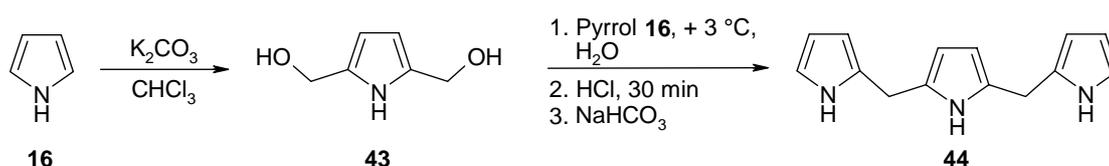


IV Porphyrine des A₂B₂-Typs

1 Darstellung von Porphyrinen des A₂B₂-Typs durch Organolithiumverbindungen

1.1 Einführung

Der Erfolg in der Methodenentwicklung für eine vielseitig anwendbare Synthese von mono-*meso*-substituierten Porphyrinen **8** veranlasste die Arbeitsgruppe, auch auf das bis dato wenig beachtete Gebiet der 5,10-A₂-Porphyrine **45** vorzustoßen. In der Literatur sind nur einige wenige Beispiele für diese Klasse der Porphyrine zu finden. Bereits 1974 nitrierte Longo 5-Nitroporphyrin und erhielt dabei ein Produkt, für das er ein 5,10-Substitutionsmuster vermutete.¹ Den Beweis dafür blieb er jedoch schuldig. Der erste rationale Weg zu 5,10-A₂-Porphyrinen **45** wurde durch Brückner et al. beschritten.² Ihnen gelang die Synthese von 5,10-Diphenylporphyrin (10-20 %) in einer Fünfschrittsynthese aus einem Dipyrromethandicarbinol. Ein weiteres Beispiel ist die Synthese von 5,10-Bis-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (Ausbeute 3 %).³ Selbst ein *N-confused* 5,20-Diphenylporphyrin wurde inzwischen beschrieben.⁴ Eine retrosynthetische Betrachtung von 5,10-A₂-Porphyrinen **45** weist darauf hin, dass die einfachsten Komponenten für eine Kondensationsreaktion Pyrrol **16** und Tripyrran **44**, wie schon von Sugiura et al. beschrieben, dar-



Schema 4.1: Darstellung von Tripyrran **44**.

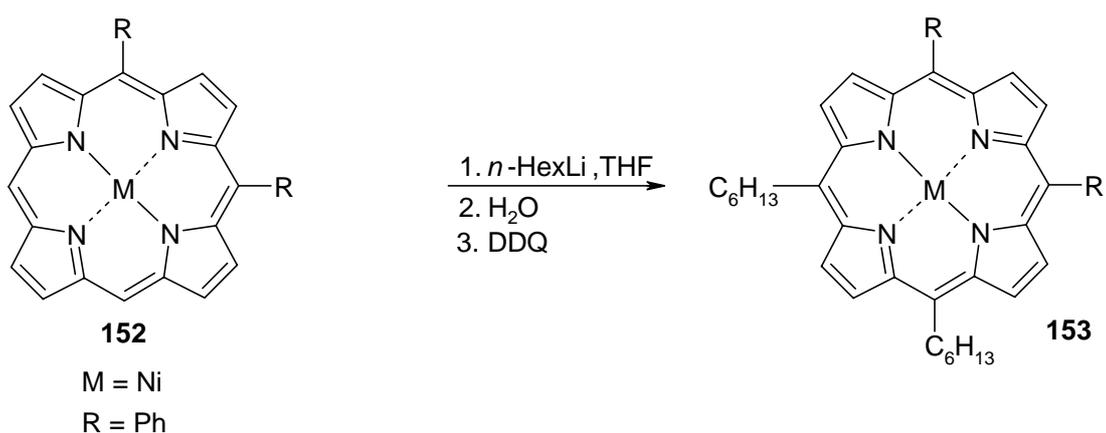
stellen. Durch die Umsetzung von Pyrrol **16** zu 2,5-Bis-(hydroxymethyl)pyrrol **43**⁵ konnte Tripyrran **44** nach einer modifizierten Literatursynthese^{6,7} hergestellt werden (Schema 4.1). Die anschließende Umsetzung von Tripyrran **44** mit Pyrrol **16** in einer TFA-katalysierten [3+1]-Kondensation ergab 5,10-Diphenylporphyrin in einer Ausbeute von 6%.⁸ Durch Variation des Aldehyds konnte eine Reihe alkyl- und arylsubstituierter Verbindungen in Ausbeuten bis zu 11 % dargestellt werden. Als Nebenprodukte entstehen aufgrund des

säurebedingten Scramblings dabei auch die mono-*meso*-substituierten Porphyrine **8** in Aubeuten bis zu 5 %.

1.2 Ergebnisse

Ausgehend von diesen Verbindungen sollten Porphyrine des 5,10-A₂-15,20-B₂-Typs **38** dargestellt werden. In der Literatur gibt es einige Beispiele für dieses Substitutionsmuster. Sie werden durch gemischte Kondensationen aus Pyrrol **16** und den entsprechenden Aldehyden erhalten.^{9,10} Dabei entstehen jedoch statistisch bedingte Produktgemische aus sechs Porphyrinen, deren Trennung einen hohen chromatographischen Aufwand bedingt. Eine andere Variante ist die [3+1]-Kondensation von Tripyrran und Pyrrolderivaten¹¹ oder Verwendung von Dipyrrromethanen und Diacyldipyrrromethanen.¹² Problematisch bei allen genannten Methoden ist entweder der hohe synthetische oder chromatographische Aufwand.

Um eine möglichst „saubere“ Umsetzung zu nur einem Produkt zu erreichen, erfolgte die Einführung der Substituenten deshalb mit Hilfe der Organolithiumverbindungen. Als Testsubstanz wurden *n*-Hexyllithium und (5,10-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **152** verwendet (Schema 4.2). Um eine vollständige Alkylierung zu bewerkstelligen, wurden in



Schema 4.2: Darstellung von Porphyrin **153**.

Diesmal entstand als einziges Produkt das gewünschte 5,10-Di-*n*-hexyl-10,15-di-*p*-tolylporphyrin **156** in einer Ausbeute von 22 %. Auch das Porphyrin **157** wurde analog dialkyliert. Eine Zusammenfassung der Ausbeuten der freien Basen **154** und **157** wird in der Tabelle 4.1 wiedergegeben. Um die Übertragbarkeit der Methode zu testen, wurden auch *in situ* hergestellte Lithiumorganylen genutzt. Wie schon im Kapitel

3.2.2.1 vorgestellt, wurde 4-(*N,N*-Dimethylamino)phenyllithium **99** als geeignetes Edukt verwendet (Schema 4.3). In Anlehnung an die Arylierung von 5-(1-Ethylpropyl)porphyrin **54**, bei der für eine Monoarylierung zehn Äquivalente R¹Li **99** nötig waren, wurden unter Berücksichtigung der Hexylierung von 5,10-Di-*p*-tolylporphyrin **154** nunmehr 100 Äquivalente **99** eingesetzt. Als einziges Produkt wurde das gewünschte 5,10-Bis-[4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]-15,20-di-*p*-tolylporphyrin **159** in einer Ausbeute von 71 % isoliert (Tabelle 4.2).

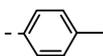
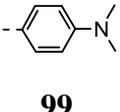
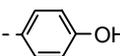
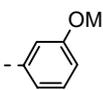
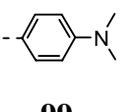
Des Weiteren wurde Porphyrin **154** mit 4-Hydroxyphenyllithium **160** umgesetzt. Auch hier konnte das diarylierte Produkt **161** gewonnen werden. Bei der Umsetzung von 5,10-Bis-(3-methoxyphenyl)porphyrin **162** wurde neben dem diarylierten Porphyrin **163** auch das monoarylierte Porphyrin **164** als Nebenprodukt erhalten.

2 A₂B₂-Porphyrine mit *push-pull*-Muster

2.1 Einführung

Die Methodik sollte weiterhin auf Porphyrine mit *push-pull*-Substitutionsmuster **165** (Abb. 4.1), das heißt mit elektronenziehenden Akzeptor- und -schiebenden Donorgruppen, ausge-

Tabelle 4.2: Umsetzung von **154** und **162** mit R¹Li.

R	R ¹	Ausbeute [%]
 154	 99	159 71
	 160	161 57
 162	 99	163 32
		164 5

weitert werden. Die Darstellung von *push-pull*-Porphyrinen des 5,10-A₂-15,20-B₂-Typs **165** ging in früheren Jahren meist von TPP aus. So wurde 1989 die Darstellung von 5,10-Bis-(4-nitrophenyl)-15,20-diphenylporphyrin durch regio-selektive Nitrierung von TPP beschrieben.¹⁵ Dabei entstehen jedoch Produktgemische, die es zu trennen gilt. In der Folgezeit arbeiteten einige Gruppen auf diesem Gebiet.^{16,17} Durch partielle

Reduktion von 5,10,15,20-Tetrakis-(4-nitrophenyl)porphyrin lässt sich 5,10-Bis-(4-amino-phenyl)-15,20-bis-(4-nitrophenyl)porphyrin herstellen.¹⁸ Auch durch gemischte Kondensationen aus Pyrrol **16** und den entsprechenden Aldehyden nach Adler^{19,20} oder Lindsey²¹ lassen sich eine Reihe der *push-pull*-Porphyrine **165** darstellen. Wiederum ist der chromatographische Aufwand aufgrund der entstehenden Gemische sehr hoch. Eine weitere Möglichkeit bieten Mehrschrittsynthesen ausgehend von Monoacyl-²² oder Diacyldipyrromethanen.¹² Lindsey et al. synthetisierte z. B. aus Diacyldipyrromethan **166** das Porphyrin **167**, welches er anschließend zum Porphyrin **168** hydrolysierte (Schema 4.4).²¹ Bei der

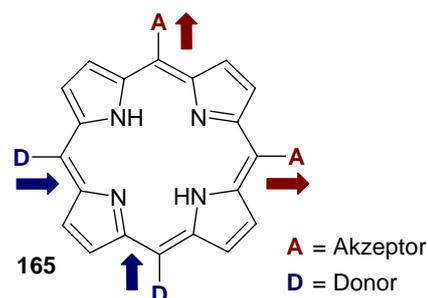
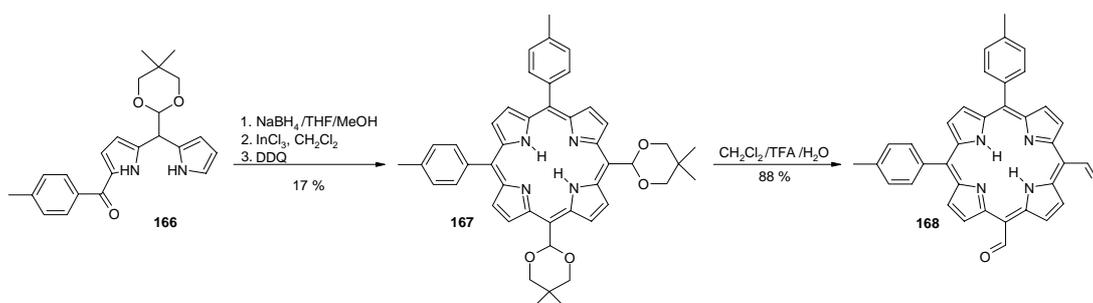


Abb. 4.1: *Push-pull*-Porphyrin **165**.



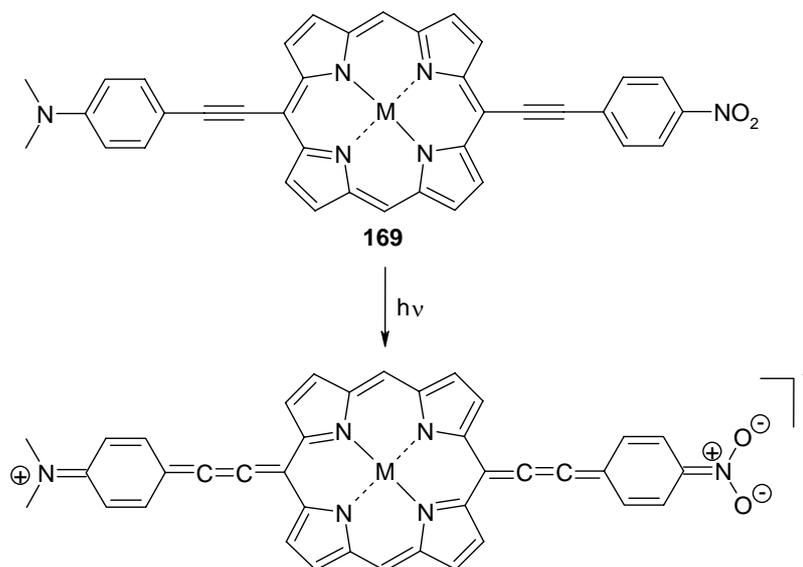
Schema 4.4: Darstellung eines *push-pull*-Porphyrins **168**.

Darstellung von NLO-Porphyrinen geht man auch häufig von (5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **83** aus.²³ Dieses wird Vilsmeier-formyliert²⁴ und/oder bromiert.²⁵ Die Formylgruppe lässt sich anschließend durch Knoevenagel-Reaktion, das Brom durch Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen funktionalisieren.

Solche Moleküle mit einem ausgedehnten π -konjugierten System sind interessante Verbindungen für die nichtlineare Optik (NLO). Die Anwendungen für diese Porphyrine liegen in optoelektronischen Geräten für die Telekommunikation, Informationsspeicherung, optischen Schaltern oder Signalprozessierung.^{26,27}

2.2 Exkurs NLO

Nichtlineare Optik ist ein Sammelbegriff für bei hohen Lichtintensitäten auftretende Effekte, die ihre Ursache in einer nichtlinearen Reaktion des Mediums auf die Lichtwirkung haben. Nichtlineare Eigenschaften können bei Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern vorliegen. Einen großen NLO-Effekt zeigen *push-pull*-Polyene, Polyphenyle, Polyine, Kummulene oder ihre Kombinationen. Ein Nachteil dieser ausgedehnten quasi eindimensionalen Chromophore ist eine bathochrome Verschiebung des intramolekularen Charge-Transfer-Komplexes. Dies untergräbt die chromophore Transparenz im sichtbaren Bereich, was diese Verbindungen für viele Anwendungen unnütz macht. Deshalb wurde nach anderen Substanzen gesucht, bis man schließlich auch auf Tetrapyrrolysysteme stieß. Neben ihrer strukturellen Flexibilität und attraktiven optischen und elektronischen Eigenschaften²⁸ bieten sie Vorteile hinsichtlich der relativ leichten Zugänglichkeit und hohen thermischen Stabilität. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet lieferte Li 1988 für Phthalocyanine,²⁹ später folgten Veröffentlichungen über Porphyrine von Suslick et al.¹⁸ Porphyrine mit NLO-Effekt bestehen aus Donor- und/oder Akzeptorgruppen in *meso*-tetra-arylierten Porphyrinen^{18,30} oder Akzeptorsubstituenten in β -Position.³¹ Obwohl man sich sehr viel von diesen Porphyrinen auf diesem Gebiet verspricht, ist der NLO-Effekt relativ gering in Bezug auf die relativ hohe Anzahl der π -Elektronen.¹⁸ Dies liegt daran, dass eine dihedrale Verdrehung des Porphyringrundgerüsts dessen Konjugation mit den Phenylringen (der Winkel beträgt ca. 60 °)³² und somit den effektiven Ladungstransfer reduziert. Dementsprechend wird der NLO-Effekt geringer. Die Lösung bieten Alkenyl- oder Alkynylspacer zwischen dem Porphyrin und den Phenylgruppen. LeCours zeigte 1996, dass Metalloporphyrine mit verbrückenden Alkenyl- oder Alkynylgruppen einen starken NLO-Effekt aufweisen (Schema 4.5).³³ Den theoretischen Beweis dazu lieferten Priyadarshy et al.³⁴ Um perfekte NLO-Chromophore zu entwerfen, hat man jedoch noch weitere Möglichkeiten: Anstelle der Phenylgruppen kann man Heterozyklen mit Elektronenüber-



Schema 4.5: Anregung des Moleküls **169** und resultierender Ladungstransfer.

oder -unterschuss^{35*} verwenden. So hat beispielsweise Pyrrol mit seinen fünf π -Orbitalen und sechs π -Elektronen Elektronenüberschuss, dagegen Pyridin mit sechs π -Orbitalen und sechs π -Elektronen Elektronenunterschuss. Der andere Aspekt beinhaltet die Identifizierung des passenden Substitutionsmusters des Porphyrins. Das Grundgerüst hat zwei mögliche Konjugationen, basierend auf dem aromatischen Ringstrom und den Daten der Bindungslängen (Abb. 4.2). Es existiert das innere 18-Elektronen-16-Orbital-Subfragment **170** mit Elektronenüberschuss, ähnlich dem [16]-Annulen und das äußere 18-Elektronen-18-Orbital-Subfragment **171** mit Elektronenunterschuss, ähnlich dem [18]-Annulen.^{36,37} Für beide Fragmente sind

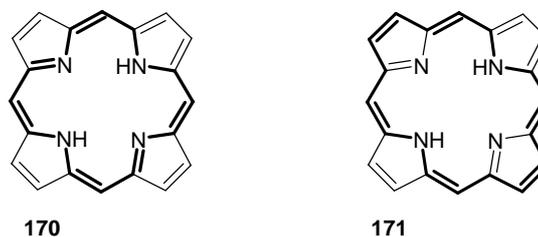


Abb. 4.2: Substrukturen des Porphyrins.

* Als Elektronenüber- oder -unterschuss definiert man die effektive Elektronendichte am Kohlenstoffatom des Heterozyklus minus der Anzahl der π -Elektronen, die formal vom Kohlenstoff an das π -System gegeben werden.

die *meso*-Positionen Elektronen-defizient, die β -Positionen Elektronen-exessiv. Dementsprechend müssen diese Punkte bei der Synthese beachtet werden. Die optischen Eigenschaften können weiterhin durch die Änderung des Metallzentrums, seiner Oxidationsstufe oder die Art der Axialliganden maßgeschneidert werden.³⁸ Andere Beispiele für verwendete Substituenten sind Chinone³⁹ und Ferrocene.⁴⁰

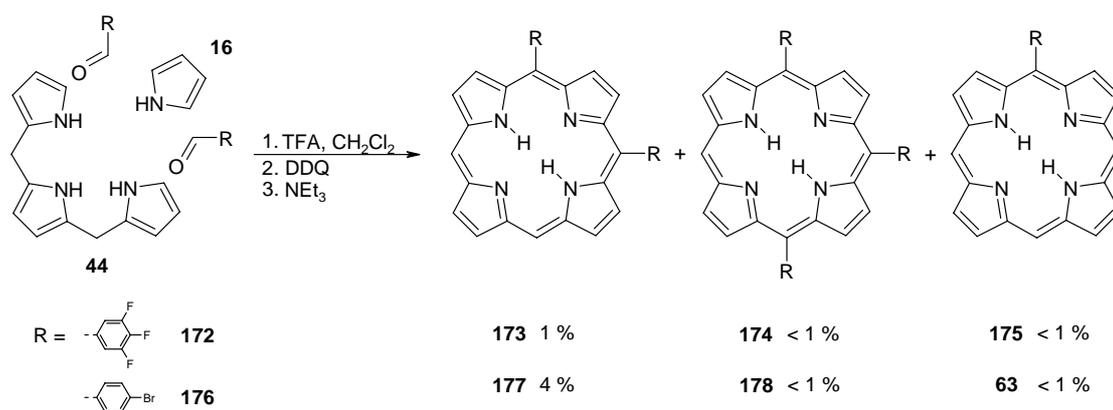
Ein Maß für die Güte der Verbindungen für NLO ist die erste Hyperpolarisierbarkeit β . Sie ist nach Oudars Zwei-Zustandsmodell abhängig von den Dipolmomenten und der Energie des Übergangs zwischen Grund- und angeregtem Zustand.⁴¹

$$\beta \sim (\mu_{ee} - \mu_{gg}) \frac{\mu_{ge}}{E_{ge}^2} \quad (\text{g,e = Indizes für den Grund- und 1. angeregten Zustand})$$

Aus dieser Gleichung wird das empfindliche Verhältnis der einzelnen Komponenten und damit die Probleme, geeignete Chromophore zu synthetisieren, deutlich.

2.3 Ergebnisse

Für die Darstellung der *push-pull*-Porphyrine wurden zwei Ansätze gewählt: Entweder wird das Akzeptorporphyrin zuerst entworfen und anschließend der Donor eingeführt (1) oder umgekehrt (2). Die Grundlage für beide Wege bietet das Tripyrran **44** (s. Kapitel 4.1.1).³ Zunächst wurde Weg (1) gewählt. Als Aldehydkomponente wurden 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd **172** und 4-Brombenzaldehyd **176** gewählt. Bei der Umsetzung entstanden neben dem gewünschten 5,10-disubstituierten Produkt **173** und **177** auch die 5,10,15-tri-**174** und **178** und 5-substituierten Porphyrine **175** und **63** (Schema 4.6). Die Ausbeute für **173** ist jedoch mit 1 % weniger als zufriedenstellend. Die Verwendung von Aldehyd **176** ergab das gewünschte Porphyrin **177** in einer Ausbeute von 4 %, was im Rahmen der bislang veröffentlichten Ergebnisse liegt.³ Weiterhin wurden 4-Nitro-, 3-Nitro- und (*E*)-4-(2-Butoxycarbonylphenyl)benzaldehyd^{42,43} für die [3+1]-Kondensation verwendet. Die Bildung der gewünschten Porphyrine konnte zwar mit DC-Kontrolle beobachtet werden, allerdings in so geringer Menge, dass von ihnen als geeignete Vorstufen abgesehen wurde.



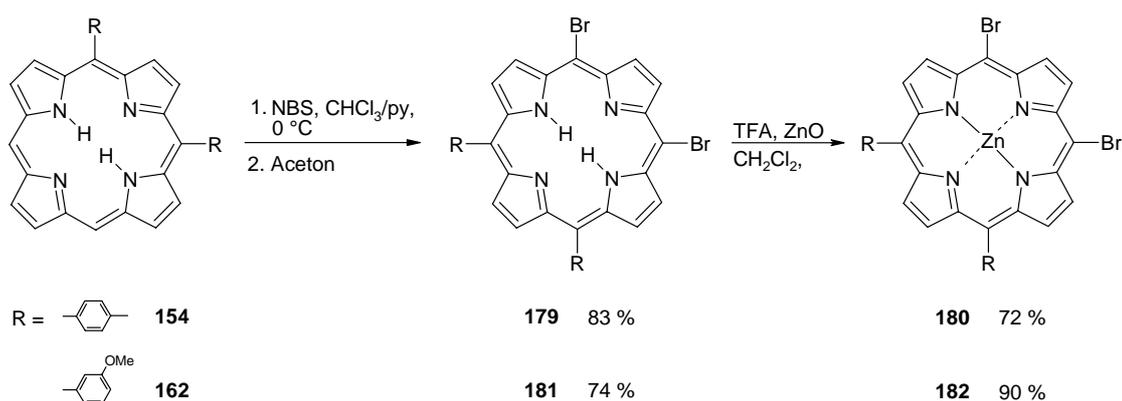
Schema 4.6: [3 + 1]-Kondensation von Tripyrran **44** und Pyrrol **16**.

Anschließend wurden die Porphyrine **173** und **177** mit *n*-Hexyllithium umgesetzt. Es wurden jeweils Gemische von mehreren Porphyrinen erhalten. Auf eine Trennung wurde aufgrund der Vielzahl der Produkte und der geringen Gesamtmenge verzichtet. Es wird angenommen, dass es sich bei diesem Gemisch sowohl um mono- und di-*meso*-hexylierte als auch um in *p*-Aryl-Position hexylierte Porphyrine oder Bisporphyrine handelt. Eine Alkylierung des *p*-Fluoratoms wurde für Pentafluorverbindungen beschrieben.⁴⁴ Deshalb wird hier eine Alkylierung in *p*-Position vermutet.

Aufgrund der missglückten Alkylierung und der von vornherein geringen Ausbeuten der 5,10-A₂-Porphyrine **173** und **177** wurde Weg (2), die Darstellung eines 5,10-A₂-Porphyrins **45** mit Donorsubstituenten und die anschließende Einführung des Akzeptors, getestet. Eine Einführung von Akzeptorgruppen (z. B. 4-Nitrophenyl) mit Hilfe der aromatischen Substitution war nicht erfolgreich. Deshalb sollte sie über eine Bromierung und anschließende Folgeumsetzung durch eine Heck-Reaktion erfolgen. Von einer Funktionalisierung via Vilsmeier wurde aufgrund des deaktivierenden Effekts der Formylgruppe für weitere Formylierungen abgesehen. Die Formylgruppe ließe sich natürlich über 1,3-Dithian⁴⁰ oder ein Dithiolan³¹ einführen, beinhaltet jedoch einen größeren Synthese- und Trennaufwand.

Als geeignetes Startmolekül wurde 5,10-Di-*p*-tolylporphyrin **154** (Ausbeute 11 %) und 5,10-Bis-(3-methoxyphenyl)porphyrin **162** (Ausbeute 8 %) gewählt.⁸ Die Einführung von Brom

erfolgte durch die Zugabe von NBS (Schema 4.7).⁴⁵ Bei beiden Umsetzungen entstanden die dibromierten Porphyrine **179** und **181** als jeweils einzige Produkte in Ausbeuten von 83 % für **179** und 74 % für **181**. Anschließend wurden beide Verbindungen zu den Porphyrinen **180** (72 %) und **182** (90 %) metalliert. Der Einbau von Zink sollte bei der nachfolgenden Heck-Reaktion eine unerwünschte Metallierung durch Palladium vermeiden.



Schema 4.7: Bromierung und Metallierung der Porphyrine **154** und **162**.

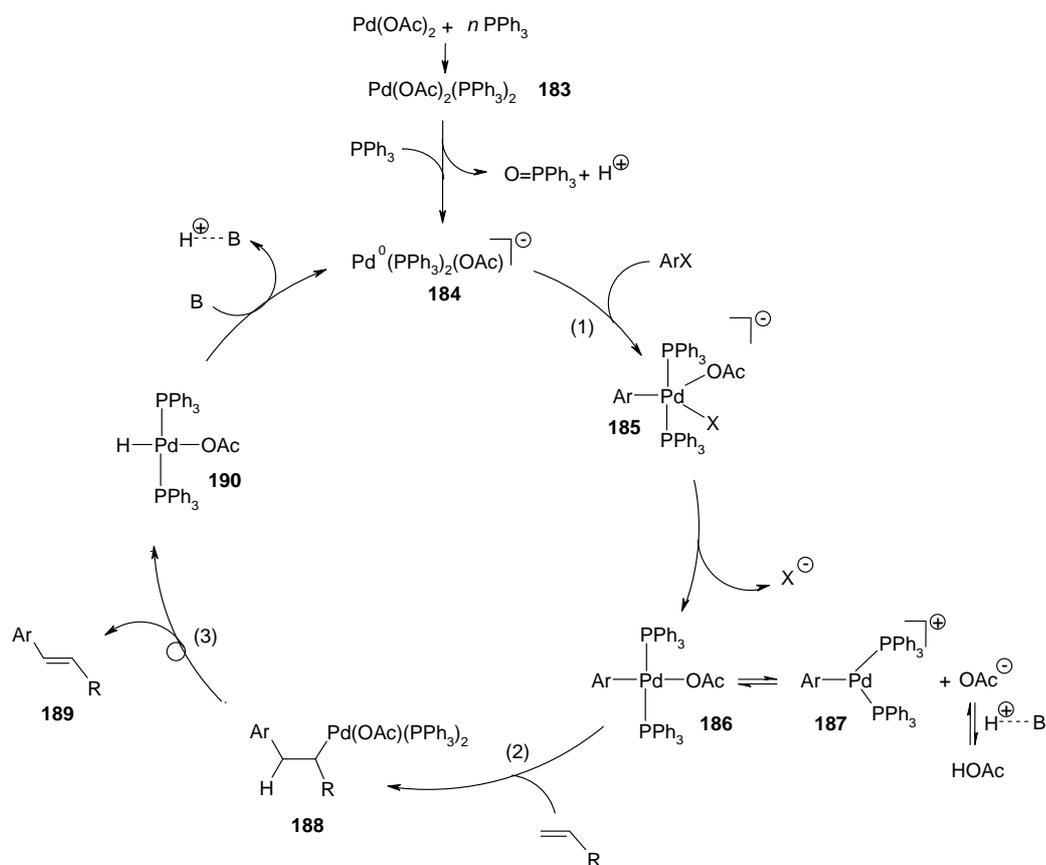
Die Porphyrine **179** und **181** sowie deren Zinkkomplexe **180** und **182** gehören mit Brom als elektronenziehenden und der Tolygruppe als elektronenschiebenden Substituenten bereits in die Klasse der *push-pull*-Porphyrine.

2.4 Darstellung von *push-pull*-Porphyrinen durch die Heck-Reaktion

2.4.1 Grundlagen der Heck-Reaktion

Die Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion von Halogenarylen via Heck⁴⁶ ist eine weit verbreitete Methode in der modernen organischen Chemie. Die Substanzen fungieren als geeignete Precursor für die Darstellung von Feinchemikalien,^{47,48} Naturprodukten⁴⁹ oder biologisch aktiven Verbindungen.⁵⁰

Die traditionelle Heck-Kupplung basierte auf einem Aryliodid oder -bromid als elektro-phil und einem terminalen Alken als nukleophile Komponente.⁵¹ Der Mechanismus für



Schema 4.8: Mechanismus der Heck-Reaktion.

die Reaktion wird im Schema 4.8 wiedergegeben.⁵² Eine gebräuchliche Kombination der Katalysatorkomponente stellt Palladiumacetat und Triphenylphosphin dar. In polaren Lösungsmitteln wie z. B. DMF erfolgt die unverzügliche Bildung der Spezies **183**.⁵³ Diese Pd(II)-Verbindung bildet spontan die 14- π -Elektronen-Verbindung [Pd(PPh₃)₂(OAc)]⁻ **184**, welche ungesättigt und stark nukleophil ist, so dass anschließend das Arylhalogenid oxidativ zu Komplex **185** addiert wird (1). Nach Abspaltung des Halogenids erfolgt eine *syn*-Addition des Olefins (2), so dass durch Isomerisierung des thermodynamisch weniger stabilen *cis*-Isomers das *trans*-Addukt **188** gebildet wird. Die Verbindung ist ein relativ instabiler Bindungskomplex, in dem eine Rotation um die C-C-Einfachbindung erfolgt, so dass Palladium und der β -Wasserstoff *syn*-koplanar zueinander stehen und eine β -Eliminierung (3) stattfindet. Die Rolle der Base liegt in der Verlangsamung der oxidativen Addition mit dem Arylhalogenid (1), um den anionischen Komplex **184** zu stabilisieren.

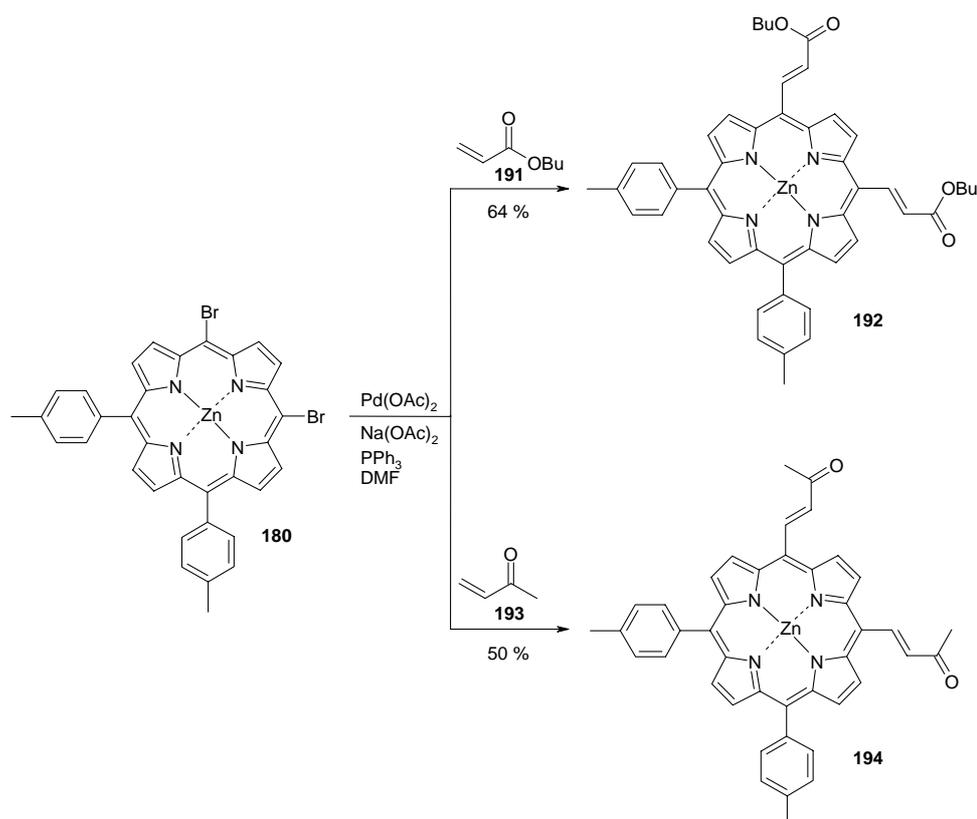
Weiterhin beschleunigt sie den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Zyklus, die Reaktion des Olefins mit Komplex **186**.

Heck-Reaktionen an Porphyrinen erfolgen meist in der β -Position^{54,55,56,57} oder an den Arylsubstituenten in den *meso*-Positionen.^{43,58} Da schon eine Reihe von *push-pull*-Porphyrinen **165** mit Arylakzeptorsubstituenten existieren, sollte eine Vinylgruppe als aliphatischer Akzeptorsubstituent eingeführt werden. Die direkte Einführung einer Vinylgruppe in die *meso*-Position wurde durch eine Heck-Reaktion noch nicht bewerkstelligt. Dabei gibt es einige Beispiele für die Vinylgruppe in der Literatur. Erstmals wurden Vinylporphyrine 1978 erwähnt.⁵⁹ Aus NiOEP mit einer *meso*-Formylgruppe wurde mit MeMgBr das entsprechende Carbinol hergestellt, das anschließend zur Vinylgruppe dehydriert wurde. Vicente et al. beschrieben die Einführung der Gruppe über die Vilsmeier-Formylierung von NiOEP.²⁴ Alle anderen Arbeiten bedienen sich der Stille-Kupplung.^{60,61,62,63}

Die Geschwindigkeit der Heck-Reaktion hängt von der elektronischen Struktur der Olefine ab. Elektronenreiche Verbindungen werden langsamer konvertiert als elektronenarme.⁶⁴ Experimentell gefunden wurde, dass nur elektronenarme Olefine reagieren.⁴³ Zahlreiche experimentelle³⁹ und theoretische⁶⁵ Studien belegen weiterhin, dass die *meso*-Position elektronenreicher ist als die β -Position.

2.4.2 Ergebnisse

Zuerst wurde (5,10-Dibrom-15,20-di-*p*-tolylporphyrinato)zink(II) **180** mit Butylacrylat **191** umgesetzt (Schema 4.9).⁴² Dafür wurde die Lösung unter Argon für 24 Stunden auf 120 °C erwärmt. Als einziges Porphyrin ließ sich das gewünschte {(*all*-E)-5,10-Bis-(4-(2-butoxycarbonylethenyl)-15,20-di-*p*-tolylporphyrinato)}zink(II) **192** in einer Ausbeute von 64 % isolieren. Anschließend wurde unter den gleichen Bedingungen Methylvinylketon **193** umgesetzt. Auch diese Reaktion lieferte als einziges Porphyrin das gewünschte {(*all*-E)-5,10-Bis-(4-(3-oxobut-1-enyl)-15,20-di-*p*-tolylporphyrinato)}zink(II) **194** in einer Ausbeute von 50 %. Dass es sich um das E-Isomer und nicht um das Z-Isomer handelt, lässt sich aus der Größe der



Schema 4.9: Heck-Reaktion mit Porphyrin **180**.

Kopplungskonstante ableiten. Sie beträgt für beide Porphyrine **192** und **194** ca. 16 Hz (vgl. $^3J(Z) \approx 10$ Hz).

3 Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe neuer Porphyrine des 5,10-A₂-15,20-B₂-Typs **38** dargestellt. Die nukleophile aromatische Substitution mit Hilfe von Lithiumorganyle erwies sich als geeignete Methode zur gleichzeitigen Einführung von zwei Substituenten. Es wurden zunächst Porphyrine des 5,10-A₂-Typs **45** mit *n*-Hexyllithium zu den entsprechenden Porphyrinen umgesetzt. Die Einführung von funktionalisierten Gruppen erfolgte durch die Verwendung von *in situ* hergestellten Lithiumorganyle.

Für die Darstellung von *push-pull*-Porphyrinen **165** wurden zwei Wege untersucht. Zunächst wurden Porphyrine mit Akzeptorsubstituenten mittels der [3+1]-Kondensation

von Tripyrran **44** dargestellt. Anschließende Testreaktionen für die Einführung einer *n*-Hexylgruppe verliefen jedoch nicht erfolgreich. Es wurde eine Vielzahl von Produkten erhalten, deren Trennung nicht zweckmäßig war. Deshalb wurden die Porphyrine mit Donorsubstituenten via [3+1]-Kondensation umgesetzt. Dabei konnten durch Bromierung, Metallierung und anschließender Heck-Reaktion die gewünschten *push-pull*-Porphyrine **165** dargestellt werden.

4 Literatur

- ¹ J. E. Drach, F. R. Longo, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3282–3284.
- ² R. P. Briñas, C. Brückner, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4375–4381.
- ³ K.-i. Sugiura, Y. Fujimoto, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **2000**, 1105–1106.
- ⁴ H. Furuta, T. Morimoto, A. Osuka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1427–1430.
- ⁵ W. W. Tschelinzew, B. W. Maxorow, *Chem. Zentr.* **1923**, 1505.
- ⁶ S. Taniguchi, H. Hasegawa, M. Nishimura, M. Takahashi, *Synlett* **1999**, *1*, 73–74.
- ⁷ S. Taniguchi, H. Hasegawa, S. Yanagiya, Y. Tabeta, Y. Nakano, M. Nishimura, M. Takahashi, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2103–2108.
- ⁸ S. Hatscher, M. O. Senge, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 157–160.
- ⁹ V. Thanabal, V. Krishnan, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3606–3613.
- ¹⁰ V. Sol, J. C. Blais, V. Carré, R. Granet, M. Guilloton, M. Spiro, P. Krausz, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4431–4444.
- ¹¹ P.-Y. Heo, K. Shin, C.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *37*, 197–200.
- ¹² P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323–7344.
- ¹³ C. Ryppa, Diplomarbeit, FU Berlin 2000.
- ¹⁴ M. O. Senge, I. Bischoff, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1735–1751.
- ¹⁵ W. J. Kruper, Jr., T. A. Chamberlin, M. Kochanny, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2753–2756.
- ¹⁶ N. Gündüz, T. Gündüz, M. Hayvalı, *Talanta* **1999**, *48*, 71–79.
- ¹⁷ S. Ostrowski, N. Urbańska, A. Mikus, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4373–4377.
- ¹⁸ K. S. Suslick, C.-T. Chen, G. R. Meridith, L.-T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6928–6930.
- ¹⁹ F. A. Walker, V. L. Balke, G. A. McDermott, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3342–3348.
- ²⁰ L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1483–1487.
- ²¹ V. Sol, P. Branland, R. Granet, C. Kaldapa, B. Verneuil, P. Krausz, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**, *8*, 3007–3010.
- ²² A. Balakumar, K. Muthukumaran, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5112–5115.

-
- ²³ M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpapel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7143–7150.
- ²⁴ M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4407–4418.
- ²⁵ L. R. Nudy, H. G. Hutchinson, C. Schieber, F. R. Longo, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2359–2363.
- ²⁶ *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*; P. N. Prasad, D. R. Ulrich, Eds.; Plenum, New York, 1988.
- ²⁷ *Nonlinear Optical Properties of Polymers*; A. J. Heeger, J. Orenstein, D. R. Ulrich, Eds.; Materials Research Society, Pittsburgh, Vol. 109, 1988.
- ²⁸ T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**, *413*, 619–621.
- ²⁹ D. Q. Li, M. A. Ratner, T. M. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1707–1715.
- ³⁰ I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 753–762.
- ³¹ A. Sen, V. Krishnan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4281–4289.
- ³² S. J. Sliver, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3331–3337.
- ³³ S. M. LeCours, H.-W. Guan, S. G. DiMagno, C.-H. Wang, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1497–1503.
- ³⁴ S. Priyadarshy, M. J. Therien, D. N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1504–1510.
- ³⁵ P. R. Varanasi, A. K.-Y. Jen, J. Chandrasekar, I. N. N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12443–12448.
- ³⁶ E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 105–112.
- ³⁷ J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 321–335.
- ³⁸ K. Kandasamy, S. J. Shetty, P. N. Puntambekar, T. S. Srivastava, T. Kundu, B. P. Singh, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 81–86.
- ³⁹ A. D. Tillekaratne, R. M. de Silva, K. M. N. de Silva, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **2003**, *638*, 169–176.
- ⁴⁰ S. Venkatraman, R. Kumar, J. Sankar, T. K. Chandrashekar, K. Sendhil, C. Vijayan, A. Kelling, M. O. Senge, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1423–1432.
- ⁴¹ J. L. Oudar, H. Le Person, *Opt. Commun.* **1975**, *15*, 258–262.

-
- ⁴² M. M. Pereira, G. Muller, J. I. Ordinas, M. E. Azenha, L. G. Arnaut, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1583–1588.
- ⁴³ Q. Yao, E. P. Kinney, Z. Yang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7528–7531.
- ⁴⁴ P. L. Coe, D. Oldfield, C. Tatlow, *J. Fluor. Chem.* **1985**, *29*, 341–347.
- ⁴⁵ C. Ikeda, Y. Tanaka, T. Fujihara, Y. Ishii, T. Ushiyama, K. Yamamoto, N. Yoshioka, H. Inoue, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3395–3405.
- ⁴⁶ R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518–5526.
- ⁴⁷ J. Tsuji, *Synthesis* **1990**, 739–749.
- ⁴⁸ L. F. Tietze, G. Ketschau, U. Heuschert, G. Nordmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 368–373.
- ⁴⁹ *Classics in Total Synthesis*; K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, Eds.; VCH New York, 1996.
- ⁵⁰ R. R. Badar, P. Baumeister, H.-U. Blaser, *Chimia* **1996**, *50*, 99–105.
- ⁵¹ G. T. Grisp, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427–436.
- ⁵² C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
- ⁵³ C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605–5614.
- ⁵⁴ I. K. Morris, K. M. Snow, N. W. Smith, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1231–1236.
- ⁵⁵ R. Gauler, N. Risch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 223–224.
- ⁵⁶ N. Risch, R. Gauler, R. Keuper, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2925–2926.
- ⁵⁷ M. Castella, F. Calahorra, D. Sainz, D. Velasco, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 541–544.
- ⁵⁸ Z. Bao, Y. Chen, L. Yu, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4629–4631.
- ⁵⁹ D. P. Arnold, A. W. Johnson, M. Mahendran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 366–370.
- ⁶⁰ S. G. DiMagno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2513–2515.
- ⁶¹ X. Shi, Sk. R. Amin, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1650–1664.
- ⁶² F. Odobel, F. Suzenet, E. Blart, J.-P. Quintard, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 131–133.
- ⁶³ S. Shanmugathan, C. K. Johnson, C. Edwards, E. K. Matthews, D. Dolphin, R. W. Boyle, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 228–232.

- ⁶⁴ T. Hayashi, M. Konishi, Y. Kobori, M. Kumada, T. Higuchi, K. Hirotsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158–163.
- ⁶⁵ M. Gouterman in *The Porphyrins*; D. Dolphin, Ed.; Academic Press, London, 1978, Vol. 111, pp. 1–165.