

7 Experimenteller Teil

7.1 Instrumentelle Analytik

7.1.1 NMR-Spektroskopie (^1H , ^2H und ^{13}C)

^1H , ^2H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit Spektrometern der Firma *Bruker AM 270* (270 MHz) und *AMX 500* (500 MHz) bei Raumtemperatur aufgenommen und nach erster Ordnung ausgewertet. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Als interner Standard dienten die Lösungsmittelresonanzen bzw. Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ bei Messungen in Deuteriochloroform, d^6 -DMSO). Signale werden durch Singulett (**s**), breites Singulett (**ws**), Dublett (**d**), Triplett (**t**), Quartett (**q**), Quintett (**quint**), Sextett (**sext**), Multipllett (**m**) charakterisiert. Die Zuordnung aller ^1H -Spektren wurde, sofern eindimensionale Spektren nicht eindeutig waren, durch ^1H - ^1H -COSY, ^1H - ^{13}C -COSY (^1J -Kupplung bzw. „*long-range*“-Verfahren) und NOE-Experimente zusätzlich gesichert. Bei Deuterieriumsmarkierungs-Experimenten wurde auch ^2H -NMR-Spektroskopie [*AMX 500* (500 MHz)] verwendet. Alle ^{13}C -NMR-Spektren zur Zuordnung der chemischen Verschiebung wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen und auf ± 0.01 ppm gerundet.

7.1.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem *MAT 711* Spektrometer der Firma *Varian* aufgenommen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß, das gleiche gilt für die hochaufgelösten Massenspektren (HRMS). Die Anregungsenergie sowie die Temperatur der Ionenquelle sind bei den einzelnen Substanzen vermerkt. Fast-Atom-Bombardment-Spektren (FAB-Spektren) wurden mit einem *CH-5 DF*-Gerät der Firma *Varian* aufgenommen.

7.1.3 Elementaranalysen

Die elementare Zusammensetzung der Verbindungen wurde mit einem *Perkin-Elmer 2400* CHN Elemental-Analyzer bestimmt. Bei einigen Porphyrinen konnte trotz intensivem Trocknen (Ölpumpenvakuum, 70-80 °C) keine Übereinstimmung mit den berechneten Werten erzielt werden. Über Schwierigkeiten bei der Anfertigung von Elementaranalysen von Porphyrinen wird in der Literatur vielfach berichtet.¹⁴⁶⁻¹⁴⁷ Es ist bekannt, daß Porphyrine Lösungsmittelmoleküle einschließen, bzw. mit Lösungsmitteln in einem festen Verhältnis

kristallisieren, daher wurde in einigen Fällen eine Rechnung unter Berücksichtigung der eingesetzten Lösungsmittel durchgeführt.

7.1.4 UV/vis-Spektroskopie

Die Spektren wurden mit einem *Specord UV-Vis S10* der Firma *Carl-Zeiss* aufgezeichnet. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurden ca. 1-2 mg der Probe eingewogen und im Bereich von 10^{-7} - 10^{-5} mol/l verdünnt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Methanol (Uvasol der Firma *Merck*) verwendet. Der Fehler der bestimmten Extinktionskoeffizienten ist mit maximal 10 % anzunehmen. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *Aspect Plus* von *Carl-Zeiss*. Zur Untersuchung der Reaktionsintermediate wurden die Messungen unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. 10 µl Lösung wurde aus der Reaktionslösung jedes Reaktionsschrittes entnommen und in eine modifizierte mit 2.5 ml entgastem THF(abs.) gefüllte Küvette gegeben. Anschließend wurden die entsprechenden Spektren aufgenommen.

7.1.5 Schmelzpunkte

Schmelzpunkte bis 300 °C wurden mit einem *Büchi 510* bzw. mit einem *Reicher Thermovar* -Gerät bestimmt und sind unkorrigiert.

7.1.6 Bestimmung der pH-Werte

Die pH-Werte für die mechanistischen Untersuchungen wurden mit einem *pH-Meter E 603* von *Metrohm Herisan* bestimmt.

7.1.7. Röntgenkristallographische Untersuchungen

Röntgenkristallstrukturuntersuchungen wurden mit einem Diffraktometer *Siemens P4/RA* (Ni-gefilterte Cu-K α Strahlung $\lambda = 1.541784$) durchgeführt.

7.2 Chromatographische Verfahren

Zur Dünnschichtchromatographie wurden DC-Alufolien der Firma *Merck* mit folgenden Beschichtungen verwendet: Aluminiumoxid 60 mit, Kieselgel 60 mit und ohne Fluoreszenzindikator (F₂₅₄) und unter Verwendung von Licht der Wellenlänge 254 bzw. 366 nm ausgewertet. Zur Bestimmung des R_f-wertes extrem polarer Verbindungen wurden RP-Fertigplatten (RP-18 F₂₅₄S, Schichtdicke 0.25 mm von *Merck*) verwendet. Zur präparativen

Säulenchromatographie wurde neutrales Kieselgel 60 (230-400 mesh, Korngröße 40-63 μm) von *Merck* und basisches sowie neutrales Aluminiumoxid 60 (60 mesh, aktiviert) von *Alfa* bezogen. Das Aluminiumoxid wurde vor Gebrauch mit Wasser deaktiviert, normalerweise: Brockmann Grad III = 7 % Wasserzusatz. Zur Trennung einiger extrem polarer Porphyrine wurde Celite von *Merck* verwendet.

Die Gelpermetationschromatographie (GPC) wurde mit einem Gerät *150-C ALC/GPC* der Firma *Waters* durchgeführt. Es erfolgte UV-Detektion bei 254 nm. Zur Auswertung diente Toluol als Standard (Eichsubstanz: Polystyrol).

7.3 Lösungsmittel, Chemikalien, synthetische Methoden

Alle technisch bezogenen Lösungsmittel und Chemikalien wurden vor Gebrauch auf ihren Reinheitsgrad hin untersucht und falls nötig durch allgemeine Methoden aufgereinigt. Hexan, Ethylacetat, Dichlormethan, Toluol, Methanol und Ethanol wurden als technische Chargen von *Schering* bezogen und vor Gebrauch in der Säulenchromatographie oder Kristallisation destilliert. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach allgemeinen Vorschriften hergestellt: Dichlormethan wurde nach Behandlung mit P_2O_5 abdestilliert. Kleine Mengen (< 10 ml) von Hexan und Diethylether wurden über basischem Aluminiumoxid der Aktivität I getrocknet und, falls erforderlich, zusätzlich entgast. THF und Pentan wurden mit Benzophenon als Indikator über metallischem Natrium unter Argon absolutiert. Die absolutierten Lösungsmittel wurde kurz vor Gebrauch hergestellt, und anschließend für die Reaktion verwendet.

Die Handhabung wasser- und luftempfindlicher Substanzen ist den experimentellen Vorschriften zu entnehmen. Reaktionen mit empfindlichen Substanzen wurden unter einer Argonatmosphäre mittels SCHLENK-Technik in absolutierte Lösungsmittel durchgeführt. Mit der Beschreibung „unter inerten“ oder „unter absoluten Bedingungen“ ist der generelle Ausschluß von Wasser und Sauerstoff gemeint. Entsprechende Lösungsmittel wurden absolutiert und zusätzlich durch zweimaliges Einfrieren und Auftauen unter Vakuum entgast.

Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurden Deuteriochloroform (CDCl_3) der Firma *Aldrich* und D_6 -DMSO, von der Firma *Merck*, verwendet. Für den Versuch der Deuteriumsmarkierung wurden DCl (37 %) und D_2O (99.8 %) der Firma *Merck* verwendet.

Pyrrrol und Benzaldehyd wurden frisch unter Argon destilliert. Alle anderen verwendeten Reagenzien sind, falls nicht anders erwähnt, bei *Lancaster*, *Merck*, oder *Aldrich* käuflich zu erwerben und wurden je nach Substanz destilliert, umkristallisiert oder unbehandelt eingesetzt.

7.4 Standard-Vorschriften für Metallierungen und Demetallierungen

7.4.1 Zinkeinbau nach der Acetat-Methode in Dichlormethan

Die Porphyrine (500 mg, ca. 1 mmol) wurden in 100 ml Dichlormethan bei RT gelöst; 5 ml trockenes Methanol und 2 g Zinkacetat wurden dann hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bis zum vollständigen Umsatz bei RT (ca. 30 min) gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser 2-3 mal gewaschen, und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum, wurde dann chromatographisch an Aluminiumoxid aufgearbeitet.

7.4.2 Nickel- und Kupfereinbau nach der Acetat-Methode in DMF

Die Porphyrine (500 mg, ca. 1 mmol) in 60 ml DMF wurden mit 3 g des entsprechenden Acetates für 30-40 min bis zum vollständigen Umsatz am Rückfluß erhitzt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, anschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Aluminiumoxid aufgearbeitet.

7.4.3 Palladiumeinbau nach der Acetat-Methode in DMF

Porphyrene (300 mg, ca. 0.6 mmol) in 30 ml DMF wurden mit 0.3 g (1.22 mmol) Palladium^{II}-Acetat und 1 g (12.2 mmol) Natriumacetat für 120 min bis zum vollständigen Umsatz am Rückfluß leicht erhitzt (DC-Kontrolle). Die anschließende Aufarbeitung erfolgte wie bei der oben beschriebenen Vorschrift des Nickel- und Kupfereinbaus.

7.4.4 Demetallierung von Ni^{II}-Komplexen nach der BBr₃-Methode¹³⁶

Die Ni^{II}-Porphyrene (ca. 0.1 mmol) wurden in 15-20 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst und auf -70 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 3-5 ml BBr₃ unter Argon zugetropft. Die rote Porphyrinlösung verfärbte sich nach grün. Nach der Entfernung des Kältebades wurde die Reaktionsmischung weitere zehn h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Hydrolyse wurden 5 ml Wasser vorsichtig hinzugeben. Das Gemisch wurde dann 3-4 mal mit Wasser bzw. wässriger K₂CO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Dichlormethans wurde der Rückstand über Aluminiumoxid oder Kieselgel gereinigt.

7.4.5 Demetallierung für Zink^{II}-Komplex nach der HCl-Methode

Das Zink^{II}-Porphyrin (ca. 0.1 mmol) wurde in 15-20 ml Dichlormethan gelöst. Unter starkem Rühren wurde HCl (15-20 %, 5 ml) bei RT tropfenweise zugegeben und die Reaktionslösung wurde weitere 30-40 min gerührt. Das Gemisch wurde zuerst mit verdünnter wässriger Natriumacetat-Lösung (ca. 20 ml) aufgenommen und im Schütteltrichter extrahiert. Die organische Phase wurde dann 3-4 mal mit Wasser bzw. K₂CO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Dichlormethans wurde der Rückstand über Aluminiumoxid oder Kieselgel gereinigt.

7.5 Synthese von 5,15-disubstituierten Porphyrinen

5,15-Diphenylporphyrin 15

VDPP-019B-97, 172

Dipyromethan¹⁴⁸ (1.22 g, 8.35 mmol) und Benzaldehyd (0.86 ml, 8.48 mmol) wurden in 2000 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Zuerst wurde Argon 15 min durch die Lösung geleitet, um den in der Lösung enthaltenen Sauerstoff zu entfernen, dann wurden 0.14 ml TFA (Trifloressigsäure) zugegeben. Die Lösung wurde für 17 h bei RT und Dunkelheit unter Argon gerührt. Die Reaktionslösung verfärbte sich dabei von farblos nach rot. Nach der Zugabe von DDQ (5.52 g, 0.024 mol) wurde das Reaktionsgemisch weiter für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Neutralisierung der TFA wurde 0.1 ml Triethylamin hinzugegeben. Anschließend erfolgte eine chromatographische Trennung über Aluminiumoxid. Als Laufmittel diente Dichlormethan/Hexan (1:1, v/v). Das Produkt wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen wurden 1.03 g (53 %) 5,15-Diphenylporphyrin **15** (violette Kristalle) erhalten.

Die isolierte Verbindung stimmt in ihren UV-, massen-, und kernresonanzspektroskopischen Eigenschaften mit literaturbekannten Angaben überein.¹⁴⁸

5,15-Dibutylporphyrin 76

VDBP-040-128

Dipyromethan (1.22 g, 8.35 mmol) und Pentanal (5.52 g, 0.024 mol) wurden für die Synthese verwendet. Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift für die Synthese von 5,15-Diphenylporphyrin. Eine anschließende chromatographische Trennung erfolgte über Aluminiumoxid. Als Laufmittel diente Dichlormethan/Hexan (1:3, v/v). Das Produkt wurde

aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen wurden 0.53 g (1.25 mmol, 30 %) 5,15-Dibutylporphyrin **76** (violette Kristalle) erhalten.

Der isolierte Produkt stimmt in seinen UV-, massen-, und kernresonanzspektroskopischen Eigenschaften mit literaturbekannten Angaben überein.¹⁴⁹

Ni^{II}-, Zn^{II}- und Pd^{II}-Komplexe

Die Metallierung zu den entsprechenden Metallkomplexen erfolgte nach den Standardmethoden, die in Abschnitt 7.4 beschrieben wurden. (5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (520 mg, 93 %), (5,15-Diphenylporphyrinato)zink(II) **93** (507 mg, 90 %), (5,15-Diphenylporphyrinato)palladium(II) **94**, und (5,15-Dibutylporphyrinato)nickel(II) **54** (523 mg, 86 %) wurden jeweils ausgehend von 500 mg (1.08 mmol) 5,15-Diphenylporphyrin nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂ und CH₃OH isoliert. Die isolierten Verbindungen stimmen in ihren UV-, massen-, und kernresonanzspektroskopischen Eigenschaften mit literaturbekannten Angaben überein.¹⁵⁰

7.6 Umsetzungen von Porphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien

7.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Porphyrine (50 mg, ca. 0.1 mmol) wurden in 30-40 ml absolutem THF gelöst bzw. suspendiert[⊗] und auf -70 °C für Alkylolithium Reagenzien oder 0 °C für Aryllithium Reagenzien abgekühlt. Die lithiumorganischen Verbindung (0.3 ml, 0.6 mmol, 2.0 M Lösung in Cyclohexan) wurden innerhalb von 15 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurden 0.5 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung getropft. Es wurde weiter für 15 min gerührt und anschließend wurden 6 ml einer 0.1 M Lösung von DDQ in THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. 20 min später wurde das Reaktionsgemisch über neutrales Aluminiumoxid filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid oder Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat als Laufmittel. Anschließend wurde aus Dichlormethan/Hexan oder Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

[⊗] Metallkomplexe der Porphyrine lösten sich oft nicht vollständig in den angegebenen Volumina von THF; daher wurden die Reaktionen in einer Porphyrin-THF-Suspension durchgeführt.

7.6.2 Deuterium-Markierungsexperimente

Hydrolyse mit D₂O

V-D₂O-71a-164; V-D₂O-71b-164; V-D₂O-71c-164

Die Umsetzungen der Porphyrine **15** (50 mg, 0.11 mmol), **16** (50 mg, 0.1 mmol) und **54** (50 mg, 0.11 mmol) wurden mit LiBu nach der Standardvorschrift 7.6.1 durchgeführt, wobei statt H₂O D₂O für die Hydrolyse eingesetzt wurde. Die Umsetzungen verliefen fast quantitativ. Die spektroskopischen Daten der isolierten Produkte stimmten mit denen von **55**, **53** bzw. **56** überein.

Hydrolyse mit DCl (2N)

Die Deuteriummarkierung erfolgte nach der Standardvorschrift 7.6.1 für die Umsetzung der Porphyrine **15** (50 mg, 0.11 mmol), **16** (50 mg, 0.1 mmol) und **54** (50 mg, 0.11 mmol). Die Hydrolyse wurde mit 1 ml DCl (2N) durchgeführt. Die hydrolysierten Reaktionslösungen hatten einen pH-Wert von ca. 4. Bei den Umsetzungen wurden neben einer unpolaren, violetten Hauptfraktion noch einige kleine, polare, grüne und blaue Fraktionen beobachtet, die nicht weiter getrennt wurden. Nach den säulenchromatographischen Aufarbeitungen an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) wurde die erste Fraktion als das gewünschte Produkt identifiziert. Die Porphyrine **55** (32 mg, 0.06 mmol, 57 %), **57** (37 mg, 0.064 mmol, 65 %) und **59** (29 mg, 0.055 mmol, 55 %) wurden jeweils aus **15**, **16**, **54** nach der Umkristallisation aus Methanol/Dichlormethan als violette Kristalle erhalten.

(5-Butyl-15-deutero-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **57**

(V-D-135b-277)

Fp.: 230 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.75 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 408 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.16), 523 (4.00), 556 (3.17).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.15 (3 H, t, ³J 7.6, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.60-1.75 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.25-2.45 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.60 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.55-7.65, 7.95-8.05 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.85 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.05, 9.35, (4 H, je d, ³J 4.9, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.70 (0.25 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 230 °C): *m/z* 575 (100 %, M⁺), 532 (76, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 288 (5, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₂₇DN₄Ni gef. 575.1763 ber. 575.1730.

(5,10,15-Tributyl-20-deuteroporphyrinato)nickel(II) 59

V-D-135a-277

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).**R_f:** 0.73 (Ethylacetat/Hexan: 1:15, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 408 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.14), 528 (4.06).**¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.10-1.15 (9 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.60-1.75 (6 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.25-2.45 (6 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.55-4.60 (6 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 9.00-9.05 (2 H, d, ³J 4.7, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.25-9.35 (6 H, m, 8 x H_{β-Pyrrol}) 9.45 (0.4 H, s, H_{meso}).**MS** *m/z* (EI, 80 eV, 130 °C): *m/z* 535 (100 %, M⁺), 492 (51, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 449 (9, M⁺ - 2 x CH₂CH₂CH₃), 406 (17, M⁺ - 3 x CH₂CH₂CH₃), 268 (6, M²⁺).**HRMS:** C₃₂H₃₅DN₄Ni gef. 535.2396 ber. 535.2356.**Hydrolyse mit DCI (4 N)**

Die Deuterierung erfolgte nach der Standardvorschrift 7.6.1 für die Umsetzungen der Porphyrine **15** (50 mg, 0.11 mmol) und **16** (50 mg, 0.1 mmol). Die Hydrolyse wurde mit 1 ml DCI (4 N) durchgeführt. Die hydrolysierten Reaktionslösungen hatten einen pH-Wert von 1.5-2.0. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/-Hexan (1:100, v/v) ergab die Porphyrine **62** (43 mg, 0.075 mmol, 75 %) aus **16**, **58** (17 mg, 0.033 mmol, 33 %) als zweite Fraktion und **61** (15 mg, 0.026 mmol, 27 %) als erste Fraktion aus **15**. Neben den isolierten Hauptfraktionen wurden einige grüne und blaue Nebenfraktionen beobachtet,[⊗] die nicht vollständig getrennt werden konnten.

5-Butyl-15-deutero-10,20-diphenylporphyrin 58

V-D-94aF2-210

Fp.: 250 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).**R_f:** 0.73 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 411 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.12), 509 (3.84), 543 (3.27), 584 (3.35), 641 (3.07).

[⊗] Nach den spektroskopischen Untersuchungen mittels UV/vis, ¹H-NMR und MS könnte es sich um offenkettige Tetrapyrrole und Hydroxychlorine handeln.^{70b} Aufgrund der vielen möglichen auftretenden Isomere konnten die Strukturen der isolierter Nebenprodukte nicht eindeutig identifiziert werden.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -3.02 (2 H, s, 2 x NH), 1.15 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.78-1.90 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.55-2.60 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.05 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.75-7.85, 8.25-8.32 (10 H, je m, 10 H, H_{Ph}), 8.95, 9.25, 9.55, (8 H, je d, ³J 4.9, 8 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV, 150 °C): *m/z* 519 (100 %, M⁺), 476 (87, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 259 (11, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₂₉DN₄ gef. 519.2537 ber. 519.2533.

5-Butyl-15-chloro-10,20-diphenylporphyrin 61

V-D-94aF1-210

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.78 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 418 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.24), 518 (3.99), 551 (3.76), 601 (3.52), 655 (3.68).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -2.60 (2 H, s, NH), 1.15 (3 H, t, ³J 7.6, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.60-1.75 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.45-2.55 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.85 (2 H, t, ³J 7.7, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.75-7.85, 8.15-8.25 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.85 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.45, 9.60, (4 H, je d, ³J 4.8, 4 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV, 260 °C) *m/z* 552 (100 %, M⁺), 509 (94, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 276 (16, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₂₉ClN₄ gef. 552.2067 ber. 552.2081.

(5-Butyl-3,7,13,15,17-pentadeutero-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 62

V-D-69a-188

Fp.: 230 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.75 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 408 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.16), 523 (4.00), 556 (3.17).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.15 (3 H, t, ³J 7.6, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.60-1.75 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.25-2.45 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.60 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.55-7.65, 7.95-8.05 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.85 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.05, (0.3 H, d, ³J 4.9, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.35 (0.3 H, d, ³J 4.9, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.70 (0.14 H, s, H_{meso}).

²H-NMR (500MHz, CDCl₃: SiMe₄): δ_D 9.05, 9.35, 9.65 (je ws).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 579 (100 %, M⁺), 536 (92, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 290 (2, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₂₃D₅N₄Ni gef. 579.1985 ber. 579.1981.

7.6.3. Synthesen zur Bestimmung der Regioselektivität

(5-Butyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 53

V-BDPPNi-28a-102

Die Umsetzung von **16** (50 mg, 0.1 mmol) mit LiBu (0.3 ml, 2.5 M in Cyclohexan) erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.6.1. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) ergab 55 mg (95 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan und Methanol.

Fp: 240 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.75 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 408 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.16), 523 (4.00), 556 (3.17).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.15 (3 H, t, ³J 7.6, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.60-1.75 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.25-2.45 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.60 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.55-7.65, 7.95-8.05 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.85 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.05, 9.35, (4 H, je d, ³J 4.9, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.70 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, > 200 °C): *m/z* 574 (98 %, M⁺), 531 (100, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 453 (7, M⁺ - C₆H₅), 287 (4, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₂₈N₄Ni gef. 574.1642 ber. 574.1667.

EA: gef. (%): C, 73.70 H, 4.92 N, 9.77

ber. (%): C, 73.87 H, 5.17 N, 9.57.

C₃₆H₂₈N₄Ni · 0.5 H₂O

5-Butyl-10,20-diphenylporphyrin 55

V-BDPP-25a-114

5,15-Diphenylporphyrin (50 mg, 0.11 mmol) **15** wurde in 40 ml THF (abs.) gelöst und auf –70 °C gekühlt. LiBu (0.3 ml, 2.5 M in Cyclohexan) wurde tropfenweise hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der Standardvorschrift 7.6.1. Die säulenchromatographische Trennung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:150, v/v) ergab 47 mg (94 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 250 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.73 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 411 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.12), 509 (3.84), 543 (3.27), 584 (3.35), 641 (3.07).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H-3.02 (2 H, s, 2 x NH), 1.15 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.78-1.90 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.55-2.60 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.05 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.75-7.85, 8.25-8.32 (10 H, je m, 10 H, H_{Ph}), 8.95, 9.25, 9.55, (8 H, je d, ³J 4.9, 8 x H_{β-Pyrrol}), 10.07 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 518 (61 %, M⁺), 475 (100, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 259 (9, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₃₀N₄ gef. 518.2441 ber. 518.2476.

EA: gef. (%): C, 83.11 H, 5.64 N, 10.58

 Ber. (%): C, 83.37 H, 5.83 N, 10.80

C₃₆H₃₀N₄.

(5,10,15-Tributylporphyrinato)nickel(II) 56

V-TBPNi-131a-272

Die Umsetzung von 50 mg (5,15-Dibutylporphyrinato)nickel(II) **16** mit LiBu (0.3 ml, 2.5 M in Cyclohexan) wurde nach der Standardvorschrift in 7.6.1 durchgeführt. Neben der unpolaren Hauptfraktion (erste Fraktion) wurde Edukt als zweite Fraktion (<1 %) isoliert, während einige kleine polare, grüne und blaue Fraktionen im DC beobachtet wurden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) ergab 41 mg (0.08 mmol, 79 %) violette Kristalle von **56** nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.73 (Ethylacetat/Hexan: 1:15, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 410 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.12), 528 (4.04).

¹H-NMR: (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.10-1.15 (9 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.60-1.75 (6 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.25-2.45 (6 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.55-4.60 (6 H, m, 3 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 9.00-9.05 (2 H, d, ³J 4.7, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.25- 9.35 (6 H, m, 8 x H_{β-Pyrrol}) 9.45 (1 H, s, H_{meso}).

MS: (EI, 80 eV, 130 °C): *m/z* 534 (100 %, M⁺), 491 (50, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 448 (7, M⁺ - 2 x CH₂CH₂CH₃), 405 (14, M⁺ - 3 x CH₂CH₂CH₃), 267 (6, M²⁺).

HRMS: C₃₂H₃₆N₄Ni gef. 534.2298 ber. 534.2293.

5,15-Dibutyl-10-phenylporphyrin 77

V-DBP-47b-135

Die Umsetzung von 5,15-Dibutylporphyrin **76** (50 mg, 0.12 mmol) mit LiPh (0.3 mmol, 1.7 M in Cyclohexan) wurde nach der Standardvorschrift 7.6.1 durchgeführt. Edukt (<3 %) wurde


(5,10,15-Triphenylporphyrinato)nickel(II) 79

V-TPPNi-29a-103, 117

Die Umsetzung von (5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) mit LiPh (0.3 ml, 1.7 M in Cyclohexan) erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.6.1. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:200, v/v) ergab 55 mg (92 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 278 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.74 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 406 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.18), 520 (3.98), 554 (3.29).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 7.55-7.65, 7.85-8.05 (15 H, je m, H_{Ph}), 8.75-8.78 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 8.85, 9.07 (4 H, je d, ³J 5.0, 8 x H_{β-Pyrrol}), 9.80 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 230 °C): *m/z* 594 (100 %, M⁺), 516 (19, M⁺ - C₆H₅), 297 (14, M²⁺).

HRMS: C₃₈H₂₄N₄Ni gef. 594.1387 ber. 594.1354.

EA: gef. (%): C, 72.78 H, 3.96 N, 8.60

ber. (%): C, 72.50 H, 3.95 N, 8.78


5-Isopropyl-10,20-diphenylporphyrin 80

V-IPDPP-66a-156, 194

Die Umsetzung von 5,15-Diphenylporphyrin **15** (50 mg, 0.11 mmol) mit LiPrⁱ 151 (ca. 8 äquiv.) wurde nach der Standardvorschrift in 7.6.1 durchgeführt. Im DC wurden zahlreiche polare, grüne, braune, blaue und rosa Fraktionen beobachtet, die bei der nachfolgenden Aufarbeitung weiter zersetzt und nicht isoliert wurden. Als erste Fraktion ergab die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) 15 mg (30 %) tief violette Kristalle des isopropyl-substituierten Porphyrins nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 270 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.71 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 412 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.11), 509 (3.95), 542 (3.89), 585 (3.61), 639 (3.49).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -3.01 (2 H, s, 2 x NH), 2.48 (6 H, t, ³J 7.3, CH(CH₃)₂), 5.76 (1 H, q, ³J 7.3, CH(CH₃)₂), 7.75-7.85, 8.25-8.32 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.85-8.95 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.22, 9.65 (4 H, je d, ³J 4.8, 4 x H_{β-Pyrrol}), 10.02 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 504 (100 %, M⁺), 489 (72, M⁺ - CH₃), 252 (12, M²⁺).

HRMS: C₃₅H₂₈N₄ gef. 504.2354 ber. 504.2314.

EA: gef. (%): C, 82.88 H, 5.62 N, 10.84

ber. (%): C, 83.30 H, 5.59 N, 11.18.

C₃₅H₂₈N₄

Röntgenstrukturdaten: C₃₅H₂₈N₄, Kristallgröße 0.60 x 0.30 x 0.30 mm, MW = 505.61 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 12.157(5) Å, b = 18.255(10) Å, c = 13.045(6) Å, α = 90°, β = 116.75(3)°, γ = 90°, V = 2585(2) Å³, T = 130 K, Z = 4, d_{calc.} = 1.296 Mg.m⁻³, μ (Cu-Kα) = 0.597 mm⁻¹, T_{min} = 0.7160, T_{max} = 0.8413, θ_{min} = 42, θ_{max} = 58, 3746 gemessene Reflexe, 3415 unabhängige Reflexe mit R_{int} = 0.0510, 2885 beobachtete Reflexe mit I > 2.0σ(I), 354 Parameter, Δρ_{max} = 0.315 e Å⁻³, R₁ [I > 2.0σ(I)] = 0.0418, R₁ (alle Daten) = 0.0514, wR₂ (alle Daten) = 0.1182.

(5-Isopropyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 81

V-IPDPPNi-85a-193

Die Umsetzung von **16** (50 mg, 0.1 mmol) mit LiPrⁱ ¹⁵¹ (ca. 8 equiv.) wurde nach der Standardvorschrift in 7.6.1 durchgeführt. Im DC wurden einige polare, grüne, blaue und rosa Fraktionen beobachtet, die nicht vollständig isoliert werden konnten. Als erste Fraktion ergab die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) 30 mg (52 %) tiefviolette Kristalle des isopropylsubstituierten Porphyrins nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 245 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.78 (Ethylacetat/Hexan: 1:8, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 410 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.14), 527 (4.09), 558 (3.14).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 2.30 (6 H, t, ³J 7.3, CH(CH₃)₂), 5.15 (1 H, q, ³J 7.3, CH(CH₃)₂), 7.60-7.75, 7.85-8.05 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.90 (4 H, d, ³J 4.8, 4x H_{β-Pyrrol}), 9.05, 9.45 (4 H, je d, ³J 4.8, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.60 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 230 °C): *m/z* 560 (100 %, M⁺), 545 (45, M⁺ - CH₃), 280 (6, M²⁺).

HRMS: C₃₅H₂₆N₄Ni gef. 560.1553 ber. 560.1510.

EA: gef. (%): C, 75.16 H, 4.91 N, 9.74

ber. (%): C, 74.89 H, 4.67 N, 9.98

C₃₅H₂₆N₄Ni.

5-(1-Methylpropyl)-10,20-diphenylporphyrin 82

V-SBDPP-74b-175

Die Umsetzung von Porphyrin **16** (50 mg, 0.11 mmol) mit LiBu^s (0.5 ml, 1.0 M in Cyclohexan) erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.6.1. Es wurden einige rote, braune und blaue Fraktionen im DC beobachtet und davon wurden zwei Fraktionen isoliert. Die erste der beiden Fraktionen lieferte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) 8 mg (15 %) violette Kristalle der Verbindung **82** nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol. Die zweite braune Fraktion wurde als **85** identifiziert.

Fp.: 270 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.72 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 410 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.12), 448 (5.08), 524 (4.53), 558 (4.14), 598 (4.16), 664 (4.07).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H-3.05 (2 H, s, 2 x NH), 1.15 (3 H, t, ³J 7.3, CH(CH₃)(CH₂CH₃)), 2.45 (3 H, d, ³J 7.4, CH(CH₃)(CH₂CH₃)), 2.75-3.25 (2 H, m, CH(CH₃)(CH₂CH₃)), 5.45-5.55 (1 H, m, CH(CH₃)(CH₂CH₃)), 7.75-7.85, 8.15-8.35 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.90, 9.30, 9.65 (8 H, je d, ³J 4.8, 4 x H_{β-Pyrrol}), 10.20 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 220 °C): *m/z* 518 (100 %, M⁺), 503 (4, M⁺ - CH₃), 489 (62, M⁺ - CH₂CH₃) 259 (12, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₃₀N₄ gef. 518.2454 ber. 518.2470.

[5-(1-Methylpropyl)-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) 83

V-SBDPPNi-82a-190

Die Umsetzung von **16** (50 mg, 0.1 mmol) mit LiBu^s (0.5 ml, 1 M in Cyclohexan) wurde nach der Standardvorschrift von 7.6.1 durchgeführt. Im DC wurden neben einer unpolaren, roten Hauptfraktion einige polare, grüne, braune, blaue und rosa Fraktionen beobachtet, die bei der nachfolgenden Aufarbeitung weiter zersetzt und nicht isoliert wurden. Als erste Fraktion ergab die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) 37 mg (65 %) tief violette Kristalle der Verbindung **83** nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 220 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.74 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 410 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.24), 526 (4.15) 560 (3.29).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} 0.85 (3 H, t, ³*J* 7.3, CH(CH₃)(CH₂CH₃)), 2.35 (3 H, d, ³*J* 7.4, CH(CH₃)(CH₂CH₃)), 2.55-2.80 (2 H, m, CH(CH₃)(CH₂CH₃)), 4.65-4.80 (1 H, m, CH(CH₃)(CH₂CH₃)), 7.60-7.75, 7.85-8.05 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.75-8.85 (4 H, m, 4 x H _{β} -Pyrrol), 9.05, 9.45 (4 H, je d, ³*J* 4.8, 4 x H _{β} -Pyrrol), 9.60 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 574 (100 %, M⁺), 559 (4, M⁺ - CH₃), 545 (63, M⁺ - CH₂CH₃), 287 (5, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₂₆N₄Ni gef. 574.1639 ber. 574.1667.

EA: gef. (%): C, 73.92 H, 4.77 N, 9.19

ber. (%): C, 73.87 H, 5.17 N, 9.57

C₃₆H₂₈N₄Ni · 0.5H₂O.

Röntgenstrukturdaten: C₃₆H₂₆N₄, Kristallgröße 0.80 x 0.40 x 0.05 mm, MW = 575.33 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 12.738(6) Å, b = 14.973(8) Å, c = 28.374(15) Å, α = 90°, β = 93.06(4)°, γ = 90°, V = 5404(5) Å³, T = 130 K, Z = 8 (2 unabhängige Moleküle), $d_{\text{calc.}}$ = 1.414 Mg.m⁻³, μ (Cu-K α) = 1.289 mm⁻¹, T_{min} = 0.4254, T_{max} = 0.9384, θ_{min} = 23, θ_{max} = 55, 7578 gemessene Reflexe, 7123 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.091), 4789 beobachtete, Reflexe mit $I > 2.0\sigma(I)$, 570 Parameter, Δ/ρ_{max} = 0.940 e Å⁻³, R₁ [$I > 2.0\sigma(I)$] = 0.0786, R₁ (alle Daten) = 0.1170, wR₂ (alle Daten) = 0.2365. Unordnung in der Methylisopropyl-Seitenkette von ein der zwei unabhängigen Molekülen. Alle Phenylringe waren als starre Hexagone mit isotropisch thermale Parameter verfeinert.

(5,15-Diphenyl-10-*tert*-butylporphyrinato)nickel(II) 84

V-TBDPPNi-74a-169

Die Umsetzung von **16** (50 mg, 0.1 mmol) mit LiBu^t (0.3 ml, 1.7 M in Pentan) erfolgte nach der Standardvorschrift von 7.6.1. Im DC wurden neben einer unpolaren, roten Hauptfraktion einige polare, grüne, braune, blaue und rosa Fraktionen beobachtet, die bei der nachfolgenden Aufarbeitung weiter zersetzt und nicht isoliert wurden. Die erste Fraktion ergab nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) 30 mg (53 %) tiefviolette Kristalle der Verbindung **84** nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.68 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 418 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.17), 542 (4.05), 581 (3.25).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 2.15 (9 H, s, C(CH₃)₃), 7.60-7.70, 7.80-7.95 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.55-8.65 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 8.95 (2 H, d, ³J 4.8, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.45-9.55 (3 H, m, 2 x H_{β-Pyrrol}, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 230 °C): *m/z* 574 (100 %, M⁺), 559 (93, M⁺ - CH₃), 544 (9, M⁺ - 2CH₃), 287 (5, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₂₈N₄Ni gef. 574.1661 ber. 574.1667.

EA: gef. (%): C, 74.78 H, 4.65 N, 9.45

ber. (%): C, 75.16 H, 4.91 N, 9.74

Bis[15-(1-methylpropyl)-10,20,-diphenyl-5-yl] 85

Säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) lieferte als zweite Fraktion in der Synthese von **82** 15 mg (30 %) der Verbindung **85** als violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.52 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 406 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.42), 446 (4.52), 506 (4.01), 530 (3.43), 582 (3.15).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -2.25 (4 H, s, 4 x NH), 1.15 (6 H, t, ³J 7.3, 2 x CHCH₃CH₂CH₃), 2.55 (6 H, d, ³J 7.4, 2 x CHCH₃CH₂CH₃), 2.75-3.25 (4 H, m, 2 x CHCH₃CH₂CH₃), 5.40-5.55 (2 H, m, 2 x CHCH₃CH₂CH₃), 7.60-7.75, 8.25-8.45 (20 H, je m, H_{Ph}), 8.05, 8.50, 8.95, 9.75 (16 H, je d, ³J 4.8, 16 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV, 300 °C): 1034 (100 %, M⁺), 1019 (10, M⁺ - CH₃), 1005 (89, M⁺ - CH₂CH₃), 517 (6, M²⁺).

HRMS: C₇₂H₆₈N₈ gef. 1034.4738 ber. 1034.4784.

EA: gef. (%): C, 82.76 H, 5.38 N, 10.54

ber. (%): C, 82.81 H, 5.69 N, 10.73

C₇₂H₅₈N₈ · 0.5H₂O

5-Butyl-10,15,20-Triphenylporphyrin 86

V-BTPP-32a-116

Die Umsetzung von 5-Butyl-10,20-diphenylporphyrin **55** (50 mg, 0.09 mmol) mit LiPh (0.3 ml, 1.7 M in Cyclohexan) erfolgte nach der Standardvorschrift 7.6.1. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:200, v/v) ergab 55 mg (88 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.76 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 417 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.23), 515 (3.89), 551 (3.46), 593 (3.27), 648 (3.24).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -2.75 (2 H, s, NH), 1.10 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75-1.85 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.45-2.60 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.05 (2 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.60-7.75, 8.10-8.25 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.75 (4 H, s, 4 x H_{β-Pyrrol}), 8.90, 9.45 (4 H, je d, ³J 4.9, 4 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 594 (100 %, M⁺), 551 (56, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 297 (10, M²⁺).

HRMS: C₄₂H₃₄N₄ gef. 594.2743 ber. 594.2783.

EA: gef. (%): C, 79.49 H, 5.30 N, 8.80

ber. (%): C, 80.11 H, 5.54 N, 8.79

C₄₂H₃₄N₄ · 0.5CH₂Cl₂.

Umsetzung von 5,10,15-Triphenylporphyrin mit LiBu

V-DPPP-32b-112

Die Umsetzung von (5,10,15-Triphenylporphyrinato)nickel(II) **78** (50 mg, 0.1 mmol) mit LiBu (0.3 ml, 2.5 M in Cyclohexan) erfolgte nach der Standardvorschrift 7.6.1. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:150, v/v) ergab 45 mg (82 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Die isolierte Verbindung stimmte in ihren UV-, massen-, und kernresonanzspektroskopischen Eigenschaften mit denen von **86** überein.

(5-Butyl-10,15,20-triphenylporphyrinato)nickel(II) **87**

V-BTTPNi-34a-120

Die Umsetzung von (5,10,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **79** (50 mg, 0.084 mmol) mit LiBu (0.25 ml, 2.5 M in Cyclohexan) erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.6.1. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:150, v/v) ergab 60 mg (93 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.37 (Ethylacetat/Hexan: 1:20, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 415 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.29), 529 (4.14), 556 (3.44).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.05 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.55-1.65 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.25-2.40 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.65 (2 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.55-7.70, 7.95-8.05 (15 H, je m, H_{Ph}), 8.65 (4 H, s, 4 x H_{β-Pyrrol}), 8.80, 9.35, (4 H, je d, ³J 4.8, 4 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV, 180 °C): *m/z* 650 (100 %, M⁺), 607 (94, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 325 (4, M²⁺).

HRMS: C₄₂H₃₂N₄Ni gef. 650.1946 ber. 650.1980.

EA: gef. (%): C, 76.62 H, 4.98 N, 8.36

ber. (%): C, 76.62 H, 4.75 N, 8.51.

Umsetzung von (5-Butyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) mit LiPh

V-BTPPNi-34b-120

Die Umsetzung von (5-Butyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **53** (50 mg, 0.084 mmol) mit LiPh (0.25 ml, 1.7 M in Cyclohexan) erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.6.1. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:200, v/v) ergab 50 mg (89 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Die isolierte Verbindung stimmte in ihren UV-, massen-, und kernresonanzspektroskopischen Eigenschaften mit denen von **87** überein.

[5-(1-Methylpropyl)-10,20-diphenyl-15-*tert*-butylporphyrinato]nickel(II) 88

V-TSDBDPPNi-074b-204

Die Umsetzung von (5-*tert*-Butyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) **84** (50 mg, 0.084 mmol) mit LiBu^s (0.4 ml, 1.0 M in Cyclohexan) erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.6.1. Im DC wurden neben einer unpolaren roten Fraktionen einige polare, rosa, blaue Fraktionen beobachtet, die nicht vollständig getrennt werden konnten. Die säulenchromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) ergab 35 mg (55 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: 285 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.55 (Ethylacetat/Hexan: 1:15, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV-vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 424 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.13), 551 (4.13), 580 (3.92).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 0.85 (3 H, t, ³J 7.3, CHCH₃CH₂CH₃), 2.15 (9 H, s, C(CH₃)₃), 2.25 (3 H, d, ³J 7.4, CHCH₃CH₂CH₃), 2.45-2.70 (2 H, m, CHCH₃CH₂CH₃), 4.5 (1 H, m, CHCH₃CH₂CH₃), 7.65-7.75, 7.85-8.05 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.50-8.65 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.25, 9.45 (4 H, je d, ³J 4.8, 4 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV, 210 °C): m/z 630 (100 %, M^+), 615 (35, $M^+ - CH_3$), 601 (13, $M^+ - CH_2CH_3$), 315 (2, M^{2+}).

HRMS: $C_{36}H_{30}N_4$ gef. 630.2290 ber. 630.2293.

EA: gef. (%): C, 74.82 H, 5.56 N, 8.25

ber. (%): C, 75.02 H, 5.82 N, 8.65.

$C_{40}H_{36}N_4Ni \cdot 0.45H_2O$

7.6.4 Umsetzungen mit LiR mit unterschiedlichen Reaktivitäten

V-Alken-161a-321; V-Alkin-164-326; V-DPhPH-055-144; V-DPhPNi-056a-145; V-Benz-056b-145

Die jeweiligen Porphyrine (50 mg, ca. 0.1 mmol) wurden in 30-40 ml absolutem THF gelöst und auf -50 °C abgekühlt. Zu der Porphyrinlösung wurde unter Argon eine Lösung des frisch hergestellten LiR-Reagenzes (R = Benzyl-, Diphenylmethyl-, *cis*-Propenyl-, 1-Heptynyl-, 1-1.5 mmol) hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 60 min weiter gerührt. Die rote Porphyrinlösung wurde, falls keine Farbänderung zu beobachten war, bis zum Rückfluß (ca. 70 °C) erwärmt. Dann wurden 5 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 30 min gerührt und anschließend wurden 10-15 Äquivalente DDQ Lösung (ca. 0.06 M) in THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.6.1. Aus den Umsetzungen mit LiR (R = Benzyl-, Diphenylmethyl-) wurde das Edukt als einzige Fraktion zurückgewonnen. Die Umsetzung mit 1-Heptynyllithium lieferte komplexe Fraktionen im DC (s. Kapitel 4.3) und Edukt wurde als Hauptfraktion (> 85 %) nach der chromatographischen Aufarbeitung an Aluminiumoxid isoliert. Aus der Reaktion mit *cis*-propenyllithium wurden 6 mg Porphyrin **90** als *cis*- und *trans*-Isomerengemisch (NMR-spektroskopisch nicht vollständig charakterisiert) wurde in einer Ausbeute von 10 % nach der chromatographischen Aufarbeitung mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) an Aluminiumoxid erhalten.

5,15-Diphenyl-10-propenylporphyrin (*cis/trans*-Isomerengemisch) **90**

Fp.: 230 °C (CH_2Cl_2/CH_3OH).

R_f: 0.52 (Ethylacetat/Hexan: 1:20, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 406 ($\lg \epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 5.23), 503 (3.86), 538 (3.25), 577 (3.14) (3.07).

¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$, $SiMe_4$): δ_H -3.00 - -3.05 (2 s), 1.60 (m), 2.55 (m), 6.80-6.85 (m), 7.75-7.85, 8.25-8.32 (je, m), 8.75-8.80 (m), 8.95, 9.25, 9.55, (je, m), 10.02-10.20 (2 s).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): m/z 502 (100 %, M^+), 475 (24, $M^+ - CH_3$), 475 (11, $M^+ - C_3H_5$), 251 (8, M^{2+}).

HRMS: $C_{36}H_{26}N_4$ gef. 502.2147 ber. 502.2157.

7.6.5 Die Reaktivitätsuntersuchung verschiedener Metalloporphyrine

(5,15-Diphenylporphyrinato)zink(II) (50 mg, 0.1 mmol) **93** bzw. (5,15-Diphenylporphyrinato)palladium(II) (50 mg, 0.09 mmol) **94** wurden nach der Standardvorschrift in 7.6.1 mit 0.25 ml LiBu (2.5 M in Cyclohexan) bei -70 °C umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung mit Dichlormethan/Hexan (20:1) an Aluminiumoxid wurden Porphyrin **97** (14 mg, 25 %) als erste Fraktion und **55** (35 mg, 67 %) als zweite Fraktion aus der Umsetzung von (5,15-Diphenylporphyrinato)zink(II) erhalten, während Porphyrin **98** (35 mg, 62 %) als erste Fraktion und Bisporphyrin **101** (6 mg, 5 %) als zweite Fraktionen aus der Umsetzung von (5,15-Diphenylporphyrinato)palladium(II) **94** isoliert wurden. Bei den Umsetzungen wurden im DC einige polare, grüne, orange Fraktionen detektiert, die nicht vollständig charakterisiert werden konnten.

(5-Butyl-10,20-diphenylporphyrinato)zink(II) **97**

V-ZnBu-145c-289

Fp.: 283 °C (CH_2Cl_2/CH_3OH).

R_f: 0.83 (Dichlormethan/Hexan: 1:3, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 415 ($\lg \epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 5.21), 545 (4.03).

¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$, $SiMe_4$): δ_H 1.15 (3 H, t, 3J 7.6, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.75-1.88 (2 H, sext, 3J 7.8, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.45-2.65 (2 H, q, 3J , 7.8, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 4.95-5.05 (2 H, t, 3J 7.8, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 7.75-7.85, 8.20-8.25 (10 H, je m, H_{Ph}), 9.15 (4 H, m, 4 x $H_{\beta-Pyrrol}$), 9.30, 9.55, (4 H, je d, 3J 4.9, 4 x $H_{\beta-Pyrrol}$), 10.15 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 310 °C): m/z 580 (69 %, M^+), 537 (100, $M^+ - CH_2CH_2CH_3$), 290 (4, M^{2+}).

HRMS: $C_{36}H_{28}N_4Zn$ gef. 580.1642 ber. 580.1603.

(5-Butyl-10,20-diphenylporphyrinato)palladium(II) **98**

V-PdBu-156-307

Fp.: 260 °C (CH_2Cl_2/CH_3OH).

R_f: 0.80 (Dichlormethan/Hexan: 1:3, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 410 ($\lg \epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 5.16), 519 (4.11), 548 (2.89).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.20 (3 H, t, ³J 7.6, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.65-1.80 (2 H, sext, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.45-2.70 (2 H, q, ³J, 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.85 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.75-7.85, 8.20-8.25 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.85 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.20, 9.45, (4 H, je d, ³J 4.9, 4 x H_{β-Pyrrol}), 10.15 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 280 °C): *m/z* 522 (100 %, M⁺), 579 (83, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 566 (13, M⁺ - C₄H₉), 311 (4, M²⁺).

HRMS: C₃₆H₂₈N₄Pd gef. 622.1364 ber. 622.1349.

(15,15'-Dibutyl-10,10',20,20'-tetraphenyl-5,5'-biporphyrinato)palladium(II) 101

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.27 (Dichlormethan/Hexan: 1:5, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 407 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 4.74), 421 (4.76), 430 (4.73), 442 (4.90), 532 (4.25).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.15 (6 H, t, ³J 7.5, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75-1.85 (4 H, sext, ³J 7.5, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.45-2.70 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.95 (4 H, t, ³J 7.9, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.65-7.75 und 8.20-8.30 (20 H, je m, H_{Ph}), 7.90, 8.45, 8.80 und 9.45 (16 H, je d, ³J 4.9, 16 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV, 340 °C) 1244 (50 %, M⁺), 1203 (11, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 622 (11, M²⁺), 566 [100, (M + 2H)²⁺ - C₄H₉].

7.6.6 Synthese funktionalisierter unsymmetrischer Porphyrine

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Porphyrine (200 mg, ca. 0.4 mmol) wurden in 80 ml absoluten THF gelöst und auf -40 °C abgekühlt. Die Porphyrinlösung wurde unter Argon zu einer Lösung der hergestellten LiR-Reagenzien (4-6 mmol) in das Schlenkrohr eingeleitet. Die *in situ* hergestellten LiR-Reagenzien waren oft gummiartig und klebten am Schlenkrohrenboden. In diesem Fall wurde die abgekühlte Porphyrinlösung zu der stark gerührten Lösung des LiR hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 60 min weiter gerührt. Die rote Porphyrinlösung wurde bräunlich (falls keine Farbänderung zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch leicht bis zum Rückfluß erwärmt). Dann wurden 5 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 30 min gerührt und anschließend wurden 10-15 Äquivalente DDQ-Lösung (ca. 0.06 M) in THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Nach 60 min wurde das Reaktionsgemisch durch neutrales Aluminiumoxid

filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid oder Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat oder Dichlormethan als Laufmittel, wobei das überschüssige hydrolysierte LiR aus dem Rohprodukt unter Hochvakuum oder mit Hexan bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung entfernt wurde. Anschließend wurde aus Dichlormethan/Hexan oder Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

5-(*p*-Aminophenyl)-10,20-diphenylporphyrin 102

V-A-108c-239

Zu der Lösung von *p*-Bromoanilin (1 g, 5 mmol) in 15 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurden 6 ml LiBu (2.5 M in Hexan, 15 mmol) langsam innerhalb von 1 h unter Argon bei 0 °C zugetropft. Nach der Zugabe von LiBu wurde das Kältebad entfernt und weiter für 1 h bei RT gerührt. Die Lösung war gelb-braun und auf der Boden des Schlenkrohrs entstand ein gummiartiger Niederschlag. Eine Lösung von 5,15-Diphenylporphyrin **15** (200 mg, 0.43 mmol) in 60 ml THF (abs.) wurde zuerst bis -40 °C gekühlt und dann unter Argon Atmosphäre zum stark gerührten Reaktionsgemisch des lithiumorganischen Reagenzes hinzugegeben. Das Reaktionsmischung wurde bei RT 60 min gerührt und verfärbte sich langsam von violett nach braun. Im DC wurden drei rote Fraktionen beobachtet. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 7.6.6. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (5:1) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als **55** (10 mg, 0.02 mmol, 5 %) und die zweite als **15** (6 mg, 0.014 mmol, 3 %) identifiziert. Porphyrin **102** wurde als dritte Fraktion in einer Ausbeute von 196 mg (0.35 mmol, 82 %) erhalten.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/Hexan).

R_f: 0.18 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 408 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.21), 514 (4.18), 556 (3.97), 590 (3.82), 646 (3.69).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -2.85 (2 H, s, 2 x NH), 3.90-4.00 (2 H, s, NH₂), 6.96 (2 H, d, ³J 7.5, H_{Ph}), 7.70-7.80 (6 H, m, H_{Ph}), 8.00 (2 H, d, ³J 7.5, H_{Ph}), 8.25 (4 H, m, H_{Ph}), 8.85 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.05-9.15 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.30 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 10.20 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 170 °C): *m/z* 553 (100 %, M⁺), 277 (11, M²⁺).

HRMS: C₃₈H₂₇N₅ gef. 553.2261 ber. 553.2267.

EA: gef. (%): C, 80.08 H, 4.78 N, 11.88

ber. (%): C, 79.83 H, 5.12 N, 12.26

$C_{38}H_{27}N_5 \cdot 1H_2O$.

5-(*p*-Hydroxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin 103

V-ArOH-114a-245

Zu der Lösung von *p*-Bromphenol (0.87 g, 5 mmol) in 15 ml absolutiertem Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurden 4 ml LiBu (2.5 M in Hexan, 10 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei -78 °C hinzugetropft. Nach der Zugabe von LiBu wurde das Kältebad entfernt und weiter für 16 h bei RT unter Argon gerührt. Die Lösung wurde weiß und trüb. Eine Lösung von 5,15-Diphenylporphyrin **15** (200 mg, 0.43 mmol) in 80 ml THF (abs.) wurde zuerst bis -20 °C gekühlt und dann unter Argonatmosphäre zu dem stark gerührten Reaktionsgemisch der lithiumorganischen Verbindung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 60 min gerührt und verfärbte sich langsam von violett nach braun. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 7.6.6. Nach Oxidation mit DDQ wurden im DC zwei rote Fraktionen beobachtet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (2:1) auf Kieselgel. Bei der ersten Fraktion handelte es sich um Edukt (30 mg, 0.06 mmol, 15 %). Porphyrin **103** wurde als zweite Fraktion nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan in Form violetter Kristalle erhalten. Ausbeute: 179 mg (0.32 mmol, 75 %).

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/Hexan).

R_f: 0.28 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV-Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 413 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.21), 509 (3.81), 544 (3.12), 584 (3.05), 639 (2.42).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -3.01 (2 H, s, -NH), 6.85 (2 H, d, ³J 7.5, H_{Ph}), 7.75-7.80 (6 H, m, H_{Ph}), 8.00 (2 H, d, ³J 7.5, H_{Ph}), 8.25 (4 H, m, H_{Ph}), 8.85-9.10 (4 H, m, 4 x H _{β} -Pyrrol), 9.15 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H _{β} -Pyrrol), 9.40 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H _{β} -Pyrrol), 10.20 (1 H, s, H_{meso})

MS (EI, 80 eV, 180 °C): m/z 554 (100 %, M⁺), 277 (37, M²⁺).

HRMS: C₃₈H₂₆N₄O gef. 554.2152 ber. 554.2107.

EA: gef. (%): C, 80.85 H, 4.50 N, 9.68

 Ber. (%): C, 80.96 H, 4.83 N, 9.95.

$C_{38}H_{26}N_4O \cdot 0.5H_2O$

5-(*m*-Hydroxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin 104

V-MArOH-162b-322

Zu der Lösung von *m*-Bromphenol (0.87 g, 5 mmol) in 15 ml absolutiertem Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurden 4 ml LiBu (2.5 M in Hexan, 10 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzugegeben. Nach der Zugabe von LiBu wurde das Kältebad entfernt und weiter für 16 h bei RT unter Argon gerührt. Eine Lösung von 5,15-Diphenylporphyrin **15** (200 mg, 0.43 mmol) in 40 ml THF (abs.) wurde schnell zu dem LiR-Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 7.6.6. Die Reaktionslösung nach der Oxidation mit DDQ wurde mittels DC untersucht, dabei wurden zwei rote Fraktionen beobachtet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (2:1) auf Kieselgel. Bei der ersten Fraktion handelte es sich um das Edukt (130 mg, 0.28 mmol, 65 %). Porphyrin **104** (66 mg, 0.13 mmol) wurde als zweite Fraktion in einer Ausbeute von 30 % erhalten.

Fp.: $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$).**R_f:** 0.23 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 412 ($\lg \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 5.31), 509 (4.06), 548 (3.42), 580 (3.25).**¹H-NMR** (250 MHz, CDCl_3 , SiMe_4): δ_{H} -3.00 (2 H, s, -NH), 7.25 (1 H, m, H_{Ph}), 7.50-7.60 (1 H, m, H_{Ph}), 7.70-7.75 (1 H, m, H_{Ph}), 7.70-7.80 (6 H, m, H_{Ph}), 8.00 (1 H, s, H_{Ph}), 8.25 (4 H, m, H_{Ph}), 8.85 (2 H, d, 3J 5.0, 2 x $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 8.90 (2 H, d, 3J 5.0, 2 x $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9.00 (2 H, d, 3J 5.0, 2 x $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 9.30 (2 H, d, 3J 5.0, 2 x $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$), 10.20 (1 H, s, H_{meso}).**MS** (EI, 80 eV, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z 554 (100 %, M^+), 277 (25, M^{2+}).**HRMS:** $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$ gef. 554.2139 ber. 554.2107.**5-(*o*-Methoxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin 105**

V-OArOME-163a-325

Zu der Lösung von *o*-Brom-Anisol (1 g, 5.4 mmol) in 15 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurden 2.2 ml Butyllithium (2.5 M in Hexan, 5.5 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Nach der Zugabe von Butyllithium wurde das Kältebad entfernt und weiter für 1 h bei RT unter Argon gerührt. Eine Lösung von 5,15-Diphenylporphyrin **15** in 40 ml THF (abs.) wurde bei RT schnell zum LiR-Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei $50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 h gerührt. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 7.6.6. Im DC wurde eine polare Hauptfraktion neben zwei kleinen, unpolaren Fraktionen beobachtet. Die

säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (1:1) auf Kieselgel. Bei den zwei unpolaren Fraktionen handelte es sich um die Porphyrine **55** und **15** (< 5 %). Porphyrin **105** wurde als dritte Fraktion in einer Ausbeute von 83 % (188 mg, 0.36 mmol) erhalten.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/Hexan).

R_f: 0.42 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 412 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.27), 508 (3.97), 547 (3.37), 580 (3.18).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -2.85 (2 H, s, -NH), 3.50 (3 H, s, -OCH₃), 7.35-7.45 (2 H, m, H_{Ph}), 7.70-7.80 (7 H, m, H_{Ph}), 8.02 (1 H, d, ³J 8.1, H_{Ph}), 8.25-8.35 (4 H, m, H_{Ph}), 8.80 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 8.90 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.05 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.40 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 10.20 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 170 °C): *m/z* 568 (100 %, M⁺), 285 (6, M²⁺).

HRMS: C₃₉H₂₈N₄O gef. 568.2229 ber. 568.2263.

5-[*p*-(*N,N*-Dimethyl-amino)-phenyl]-10,20-diphenylporphyrin **106**

V-DMA-108b-239

Zu der Lösung von *N,N*-Dimethyl-*p*-bromanilin (0.5 g, 2.5 mmol) in 10 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurde 1 ml LiBu (2.5 M in Hexan, 2.5 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei 0 °C hinzugetropft. Nach der Zugabe von LiBu wurde das Kältebad entfernt und weiter für 1 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde hellgelb und trüb. Eine Lösung von 5,15-Diphenylporphyrin **15** (100 mg, 0.22 mmol) in 40 ml THF (abs.) wurde zuerst bis -20 °C gekühlt und dann unter Argonatmosphäre zu dem stark gerührten Reaktionsgemisch der lithiumorganischen Verbindung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 60 min gerührt und verfärbte sich langsam von violett nach braun. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift in Kapitel 7.6.6. Es wurden drei rote Fraktionen im DC der Reaktionslösung nach Oxidation mit DDQ beobachtet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (1:1) auf Kieselgel. Die zwei zuerst eluierten unpolare Fraktionen (<10 %) wurden als die Porphyrine **55** und **15** identifiziert. Porphyrin **106** wurde als dritte Fraktion nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan in Form violetter Kristalle erhalten. Ausbeute: 100 mg (0.17 mmol, 78 %).

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.51 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV-Vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 412 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.22), 513 (4.05), 553 (3.60), 587 (3.45), 643 (3.10).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} -2.95 (2 H, s, 2 x NH), 3.20 (6 H, s, CH₃), 7.00 (2 H, d, ³J 7.5, H_{Ph}), 7.75-7.80 (6 H, m, H_{Ph}), 8.15 (2 H, d, ³J 7.5, H_{Ph}), 8.25 (4 H, m, H_{Ph}), 8.80 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H _{β} -Pyrrol), 9.05-9.15 (4 H, m, 4 x H _{β} -Pyrrol), 9.25 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H _{β} -Pyrrol), 10.15 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 180 °C): m/z 581 (96 %, M⁺), 566 (39, M⁺ - CH₃), 291 (100, M²⁺).

HRMS: C₄₀H₃₁N₅ gef. 581.2547 ber. 581.2579.

EA: gef. (%): C, 81.70 H, 5.28 N, 11.53.

ber. (%): C, 81.32 H, 5.46 N, 11.86

C₄₀H₃₁N₅·0.5H₂O.

5-[*p*-(1,2)-Dioxolan-2-yl]-phenyl-10,20-diphenylporphyrin 107

V-AAr-123a-259

Zu einer Lösung von 2-*p*-Bromphenyldioxolan (0.5 g, 2.2 mmol) in 10 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurde 1 ml LiBu (2.5 M in Hexan, 2.5 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei 0 °C hinzugegeben. Nach der Zugabe von *n*-Butyllithium wurde das Kältebad entfernt und weiter für 1 h bei RT unter Argon gerührt. 5,15-Diphenylporphyrin **15** (100 mg, 0.22 mmol) wurde in 40 ml THF (abs.) gelöst und die Lösung wurde dann zu dem stark gerührten LiR-Reaktionsgemisch schnell hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift 7.6.6. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (1:1) auf Kieselgel. Ausbeute: 116 mg (0.19 mmol, 86 %) violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.35 (Dichlormethan/Hexan: 3:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 411 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.23), 508 (4.01), 544 (3.60), 584 (3.61), 636 (3.45).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} -3.02 (2 H, s, NH), 4.20, 4.35 (4 H, je m, OCH₂CH₂O), 6.15 (1 H, s, CHOCH₂CH₂O), 7.75-7.85 (8 H, m, H_{Ph}), 8.25-8.35 (6 H, m, H_{Ph}), 8.80-8.90 (4 H, m, 4 x H _{β} -Pyrrol), 9.05 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H _{β} -Pyrrol), 9.40 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H _{β} -Pyrrol), 10.20 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 180 °C): m/z 610 (M⁺, 100 %), 566 (13, M⁺ - CH₂CH₂O), 538 (16, (M+H)⁺ - CH(OCH₂)₂).

HRMS: C₄₁H₃₀N₄O₂ gef. 610.2329 ber. 610.2369.

5-(*p*-Acetylenphenyl)-10,20-diphenylporphyrin 108

V-AE-122a-258

Zu einer Lösung von *p*-Bromphenylethin (0.91 g, 5.0 mmol) in 15 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurden 4 ml LiBu (2.5 M in Hexan, 15 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei -70 °C hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bis -40 °C erwärmt und THF (abs., ca. 1 ml) wurde dann so hinzugegeben, daß die Aryllithiumverbindung eine weiße helle Suspension bildete. Nach der Entfernung des Kältebades wurde weiter für 15 min unter Argon gerührt. Eine Lösung von 5,15-Diphenylporphyrin **15** (200 mg, 0.43 mmol) in 60 ml THF (abs.) wurde zuerst auf -20 °C gekühlt und dann unter Argon zu dem stark gerührten Reaktionsgemisch der lithiumorganischen Verbindung hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (in 7.6.6). Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (1:5) auf Kieselgel. Ausbeute: 205 mg (0.37 mmol, 85 %) violette Kristalle.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).**R_f:** 0.42 (Dichlormethan/Hexan: 1:5, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 413 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.21), 509 (4.01), 544 (3.51), 585 (3.48), 639 (3.16).**¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -3.15 (2 H, s, 2 x NH), 3.40 (1 H, s, HC≡C), 7.75-7.80 (6 H, m, H_{Ph}), 7.90 (2 H, d, ³J 7.4, H_{Ph}), 8.20 (2 H, d, ³J 7.4, H_{Ph}), 8.25-8.35 (4 H, m, H_{Ph}), 8.80 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 8.90 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.10 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.40 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 10.20 (1 H, s, H_{meso}).**MS** (EI, 80 eV, 170 °C): *m/z* 562 (M⁺, 100 %), 281 (8, M²⁺).**HRMS:** C₄₀H₂₆N₄ gef. 562.2152 ber. 562.2158.**5-(*p*-Carboxyethinyl)-phenyl-10,20-diphenylporphyrin** 109

V-ACOO-124a-261

Zu einer Lösung von 4-Bromphenylethin (0.91 g, 5.0 mmol) in 15 ml Diethylether (abs.) in einem 250 ml Schlenkrohr wurden 4 ml LiBu (2.5 M in Hexan, 10 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei -70 °C hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bis -40 °C erwärmt und THF (abs., ca. 1 ml) wurde dann so hinzugegeben, daß die Aryllithiumverbindung eine weiße helle Suspension bildete. Nach der Entfernung des Kältebades wurde weiter für 15 min unter Argon gerührt. Eine Lösung von 5,15-

Diphenylporphyrin **15** (200 mg, 0.43 mmol) in 60 ml THF (abs.) wurde zuerst bis -20 °C gekühlt und dann unter Argon zu dem stark gerührten Reaktionsgemisch der lithiumorganischen Verbindung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 60 min gerührt und verfärbte sich langsam von violett nach braun. Die Reaktionslösung wurde wieder bis -40 °C gekühlt. Frisch zerkleinerte Trockeneis (ca. 5 g) wurde portionsweise unter starkem Gegenstrom von Argon innerhalb von 30 min ins Schlenkrohr eingetragen, so daß das gasförmige CO₂ langsam freigesetzt wurde. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.6). Das DC der Reaktionslösung nach der Oxidation mit DDQ zeigte zwei Fraktionen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Methanol (2:1, v/v) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als Porphyrin **108** (109 mg, 0.19 mmol, 45 %) identifiziert und **109** wurde als zweite polare Fraktion in einer Ausbeute von 112 mg (0.18 mmol, 43 %) erhalten.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/Hexan).

R_f: 0.33 (Dichlormethan/Methanol: 2:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 413 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.29), 509 (4.78), 545 (4.75), 582 (4.75), 634 (4.74).

¹H-NMR (250 MHz, DMSO, SiMe₄): δ_H -3.20 (2 H, s, 2 x NH), 7.75-7.90 (8 H, m, H_{Ph}), 8.15-8.30 (6 H, m, H_{Ph}), 8.80-8.90 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 8.95 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.60 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 10.55 (1 H, s, H_{meso}).

MS: FAB (+): *m/z* 607 (M + H⁺, 100 % C₄₁H₂₈N₄O₂ ber. 607), 563 (52, M + H⁺ - CO₂); (EI, 80 eV, 230 °C): 562 (M⁺ - CO₂, 100 %).

HRMS: (M⁺ - CO₂, C₄₀H₂₆N₄) gef. 562.2198 ber. 562.2157.

5-[3-(*N,N*-Dimethyl-amino)]-propyl-10, 20-diphenylporphyrin 110

V-Aak-112a-243

Zu einer Suspension von granularem Lithium (0.5 g, 0.07 mol) in Diethylether (abs., 20 ml) wurde frisch destilliertes 3-*N,N*-Dimethylaminopropylchlorid (3.7 g, 0.025 mol) unter Argon hinzuge tropft. Zum Start der Reaktion wurde die Lösung leicht erwärmt. Das Reagenz wurde so schnell hinzugegeben, daß das Reaktionsgemisch ständig leicht siedete. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weiter 1 h bei RT gerührt und für die Umsetzung mit dem Porphyrin **15** (100 mg, 0.22 mmol) verwendet. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift in 7.6.6. Das DC der Reaktionslösung nach der Oxidation zeigte zwei rote Fraktionen und einige polare, grüne und blaue Fraktionen, bei denen es sich um offenkettige Tetrapyrrole handeln könnte. Die säulenchromatographische Aufarbeitung

erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (10:1) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als Edukt (10 mg, 10 %) und die zweite Fraktion als Porphyrin **110** (82 mg, 0.17 mmol, 75 %) identifiziert.

Fp.: 276 °C (CH₂Cl₂/Hexan).

R_f: 0.35 (Dichlormethan/Hexan: 3:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 413 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.21), 509 (3.86), 545 (3.03), 586 (2.97), 640 (2.02).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -3.05 (2 H, s, NH), 2.35 (6 H, s, CH₃N-), 2.75 (2 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.95 (2 H, q, ³J 7.5 CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂), 5.10 (2 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂), 7.70-7.80, 8.15-8.25 (10 H, m, H_{Ph}), 8.90-8.95 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.25 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.55 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 10.10 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV): 547 (17 %, M⁺), 502 (3, M⁺ - C₂H₆N), 489 (100, M⁺ - C₃H₈N), 476 [11, (M+H)⁺ - C₄H₁₀N], 463 [27, (M-2 H)⁺ - C₅H₁₂N].

HRMS: C₃₇H₃₃N₅ gef. 547.2762 ber. 547.2736.

{5-[2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl]-10,20-diphenylporphyrinato}nickel(II) **111**

V-Aak-125a-262

Zur Darstellung von 3,5-Di-*tert*-butylbiphenyllithium wurden 0.067 g (9.6 mmol) in THF(abs.) gewaschene Lithiumspäne mit 1 g (4.42 mmol) 3,5-Di-*tert*-butylbiphenyl in 5 ml THF(abs.) umgesetzt. Kurz nach der Zugabe entstand eine tiefblaue Lösung, die die Bildung des Radikalanions anzeigte. Es wurde für 12 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde zur Darstellung von 2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethylolithium verwendet. Hierzu wurden 0.2 ml (0.286, 1.47 mmol) 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan in 1 ml THF (abs.) gelöst und auf -60 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde solange tiefblaue 3,5-Di-*tert*-butylphenyllithium-Lösung hinzugegeben, bis eine schwach blaue Farbe bestehen blieb, die den vollständigen Umsatz anzeigte. Zur der entstandenen Lösung wurde eine Lösung von 100 mg (5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** in 60 ml THF(abs.) hinzugegeben und anschließend für 10 min in der Kälte (-20 °C) gerührt. Nach Zugabe von Wasser (2 ml) wurde weiter für 20 min gerührt. Zum Schluß wurde 5 ml DDQ-Lösung (0.2 M in THF) hinzugegeben. Das DC der Reaktionslösung zeigte zwei rote Fraktionen. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift in 7.6.6. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (3:1) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als Edukt (<5 %) identifiziert. Als zweite Fraktion wurde Porphyrin **111** (116 mg, 0.17 mmol, 86 %) erhalten.

Fp.: 283 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.42 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 408 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.27), 523 (4.22).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 2.15-2.40 (2 H, m, OCH₂CH₂CH₂O), 2.75-2.85 (2 H, q, ³J 7.5, CH₂CH₂CH(OCH₂CH₂CH₂O)), 4.20-4.30 (4 H, m, OCH₂CH₂CH₂O), 4.55 (1 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH), 4.75 (2 H, t, ³J 7.6, CH₂CH₂CH), 7.70-7.85, 7.95- 8.15 (10 H, m, H_{Ph}), 8.80 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 8.85-8.95 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.45 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.50 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 220 °C): *m/z* 632 (100 %, M⁺), 531 (51, M⁺ - C₅H₉O₂).

HRMS C₃₈H₃₀N₄O₂Ni gef. 632.1768 ber. 632.1722.

EA: gef. (%): C, 71.44 H, 4.68 N, 8.58

ber.(%) C, 72.06 H, 4.77 N, 8.85

C₃₈H₃₀N₄O₂Ni·0.5H₂O.

7.6.7 Synthese von A₂BC-Porphyrine durch Umsetzung der Monoanionen mit Alkyliodiden

Die allgemeine Arbeitsvorschrift

(5,15-Diaryl- oder Dialkylporphyrinato)nickel(II) (50 mg, ca. 0.1 mmol) wurden in 60 ml absolutem THF gelöst und auf -70 °C für LiBu bzw. 0 °C für LiPh abgekühlt. 0.5 mmol LiR wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurde 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung getropft. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 15-20 Äquivalente Alkyliodid zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich innerhalb von 2 h langsam von braun nach rot und wurde weiter an der Luft über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann durch neutrales Aluminiumoxid filtriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgewaschen. Das überschüssige Alkyliodid wurde unter Hochvakuum oder durch Hexan bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufarbeitung entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat als Laufmittel. Die Produkte wurden aus Dichlormethan/Methanol oder Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

(5,15-Diphenyl-10,20-dibutylporphyrinato)nickel(II) 60

V-BuI-045b-183

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 40 ml absolutem THF gelöst und auf -70 °C abgekühlt. LiBu (0.3 ml, 2.5 M in Cyclohexan, 0.75 mmol) wurde innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurde 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.23 ml (2 mmol) *n*-Butyliodid in die Reaktionslösung gegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.7). Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) auf Aluminiumoxid. Ausbeute: 55 mg (0.092 mmol, 92 %) von **60** als violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan.

Fp.: 270°C.**R_f:** 0.80 (Dichlormethan/Hexan: 1:8, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 417 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.30), (5.30), 536 (3.81).**¹H NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ_{H} 1.00 (t, ³J 7.5 Hz, 6 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.45-1.60 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.25-2.40 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.55 (t, ³J 7.8 Hz, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.65-7.75, 7.95-8.05 (je m, 10 H, H_{Ph}), 8.65, 9.35, (je d, ³J 4.8 Hz, 8 H, H _{β} -Pyrrol).**MS** (EI, 80 eV, 300 °C): *m/z* 630 (100 %, M⁺), 587 (57, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 544 (50, M⁺ - 2 x CH₂CH₂CH₃), 315 (17, M²⁺).**HRMS** [C₃₆H₃₀N₄]: ber. 630.2293 gef. 630.2263.**(5,10,15-Triphenyl-20-butylporphyrinato)nickel(II) 87**

V-PBu-91b-205

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 40 ml absolutem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine 1 M Lösung (0.5 ml, 0.5 mmol) von LiPh in Cyclohexan wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurde 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.23 ml (2 mmol) *n*-Butyliodid in die Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich innerhalb von 2 h langsam von braun nach rot und wurde weiter an der Luft über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann durch neutrales Aluminiumoxid filtriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgewaschen. Das überschüssige *n*-Butyliodid wurde

zuerst unter Hochvakuum abdestilliert. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (100:1, v/v) als Laufmittel. Das Produkt wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Ausbeute 56 mg (0.09 mmol, 90 %).

Die isolierte Verbindung stimmte in ihren UV-, massen-, und kernresonanzspektroskopischen Eigenschaften mit denen von **87** in 7.6.3 überein.

[5-Butyl-15-(4-iod-butyl)-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) 118

V-IbuI-77a-184

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 40 ml absolutem THF gelöst und auf -70 °C abgekühlt. 0.3 ml (0.75 mmol) einer 2.5 M Lösung von LiBu in Cyclohexan wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurde 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.4 ml (3 mmol) 1,4-Diodobutan in die Reaktionslösung gegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.7). Das DC der Reaktionslösung nach der Oxidation zeigte drei dicht nacheinander liegende rote Banden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) auf Kieselgel. Die erste und die dritte Fraktion (<5 %) wurden als Porphyrin **53** bzw. **16** indentifiziert. Als zweite Fraktion wurde Porphyrin **118** (violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol) in einer Ausbeute von 57 mg (0.79 mmol, 79 %) erhalten.

Fp.: 193 °C.

R_f: 0.63 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 415 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.31), 531 (4.17).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ_{H} 1.05 (t, ³J 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.45-1.65 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75-1.95 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂I), 2.25-2.40 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.40-2.50 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂I), 3.20 (t, ³J 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂I), 4.45-4.55 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂I), 7.55- 7.70, 7.95-8.05 (je m, 10 H, H_{Ph}), 8.75, 9.20, 9.25, (je d, ³J 4.8 Hz, 8 H, H _{β} -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 200 °C): *m/z* 756 (100 %, M⁺), 713 (11, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 628 (75, M⁺ - HI), 587 (44, M⁺ - CH₂CH₂CH₂I), 544 (31, M⁺ - CH₂CH₂CH₂I - CH₂CH₂CH₃), 378 (8, M²⁺).

HRMS [C₄₀H₃₅N₄NiI]: ber. 756.1259 gef. 756.1255.

[5-(4-Iod-butyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]nickel(II) 119

V-PIBuI-84a-192

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 40 ml absolutem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine 1.0 M Lösung (0.5 ml, 0.5 mmol) von LiPh in Cyclohexan wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurde 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.4 ml (3 mmol) 1,4-Diodbutan in die Reaktionslösung gegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.7). Drei rote, dicht nacheinander laufende Banden wurden im DC der Reaktionslösung nach der Oxidation beobachtet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:100, v/v) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als Porphyrin **119** (rote Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol, 52 mg, 0.071 mmol, 71 %) identifiziert. Bei den zwei danach laufenden Fraktionen handelte sich um die Porphyrine **79** und **16** (<5 %).

Fp.: > 300 °C.**R_f:** 0.60 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 414 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.32), 529 (4.24).**¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ_{H} 1.85-2.05 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂I), 2.35-2.50 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂I), 3.20 (t, ³J 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂I), 4.60 (t, ³J 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂I), 7.65- 7.75, 7.85-7.95 (je m, 15 H, H_{Ph}), 8.65 (s, 4 H, H _{β} -Pyrrol), 8.80, 9.35, (je d, ³J 4.8 Hz, 4 H, H _{β} -Pyrrol).**MS** (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 776 (14, M⁺), 650 (100, M + H⁺ - I), 607 (27, M⁺ - CH₂CH₂CH₂I), 325 [8, (M + H)²⁺-I].**HRMS:** [C₄₂H₃₁N₄NiI] ber. 776.0946 gef. 776.0944.**[5-Butyl-15-(4-hydroxybutyl)-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) 120**

V-IOH-110a-241

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 40 ml absolutem THF gelöst und auf -70 °C abgekühlt. Eine 2.5 M Lösung (0.3 ml, 0.75 mmol) von LiBu in Cyclohexan wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurde 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.36 ml (2 mmol) 4-Iodbutanol zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.7). Die

Reaktionslösung nach der Oxidation zeigte mehrere rote, grüne und blaue Banden im DC. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:10, v/v) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als Porphyrin **53** (10 mg, 0.011 mmol, 19 %) identifiziert. Porphyrin **120** wurde als zweite Fraktion (30 mg, 0.048 mmol, 48 %, violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan) erhalten. Die danach eluierten roten, grünen und blauen Fraktionen konnten nicht getrennt werden und wurden nicht weiter verarbeitet.

Fp.: 206 °C.

R_f: 0.23 (Ethylacetat/Hexan: 1:6, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 417 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.20), 532 (4.01).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ_{H} 1.05 (t, ³J 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.50-1.65 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.75-1.85 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂OH), 2.25-2.40 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂OH), 3.20 (t, ³J 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂OH), 4.45-4.55 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂OH), 7.65- 7.75, 7.90-8.05 (je m, 10 H, H_{Ph}), 8.75, 9.25, (je d, ³J 4.8 Hz, 8 H, H _{β} -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 300 °C): *m/z* 646 (100 %, M⁺), 628 (7, M⁺ - H₂O), 603 (18, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 587 (21, M⁺ - CH₂CH₂CH₂OH), 544 (M⁺ - CH₂CH₂CH₃ - CH₂CH₂CH₂OH, 17), 323 (1.7, M²⁺).

HRMS [C₄₀H₃₆ON₄Ni]: ber. 646.2243 gef. 646.2242.

[5-(4-Ethoxycarbonyl-butyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]nickel(II) **121**

V-IEO-90b-207

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 60 ml absolutem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine 1.0 M Lösung (0.5 ml, 0.5 mmol) von LiPh in Cyclohexan wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurden 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugetropft. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.36 ml (2.5 mmol) 4-Iodethylbutylat zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.7). Im DC wurden einige rote, grüne und blaue Banden beobachtet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:10, v/v) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als Porphyrin **79** (18 mg, 0.03 mmol, 30 %) identifiziert. Porphyrin **121** wurde als zweite Fraktion (36 mg violette Kristalle, 0.052 mmol, 52 % nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol) erhalten. Die danach eluierten polaren,

grünen und blauen Fraktionen konnten nicht getrennt werden und wurden nicht weiter verarbeitet.

Fp.: > 300 °C.

R_f: 0.35 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 414 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.19), 529 (4.14).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ_{H} 1.25 (t, ³J 7.5 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.70-1.80 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂COOEt), 1.80-1.95 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂COOEt), 2.25 (t, ³J 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂COOEt), 4.15 (t, ³J 7.4 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.60 (t, ³J 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂COOEt), 7.65- 7.75, 7.90 - 8.05 (je m, 15 H, H_{Ph}), 8.65 (s, 4 H, H _{β} -Pyrrol), 8.80, 9.35, (je d, ³J 4.8 Hz, 4 H, H _{β} -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 260 °C): *m/z* 722 (100 %, M⁺), 677(2, M⁺ - OCH₂CH₃), 607 (41, M⁺ - CH₂CH₂CH₂COOEt), 361 (1.8, M²⁺).

HRMS: [C₄₅H₃₆O₂N₄Ni] ber. 722.2192 gef. 722.2198.

[5-(3-Cyano-butyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]nickel(II) **122**

V-ICN-95b-211

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurden in 40 ml absolutem THF gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Eine 1.0 M Lösung (0.5 ml, 0.75 mmol) von LiPh in Cyclohexan wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurde 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.36 ml (3 mmol) 4-Iodbutylnitril zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.7). Das DC der Reaktionslösung nach der Oxidation zeigte eine intensive rote und einige sehr polare, kleine, orange und grüne Banden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:5, v/v) auf Kieselgel. Die erste Fraktion (Hauptfraktion) wurde als Porphyrin **122** (51 mg, 0.08 mmol, 80 %) identifiziert. Die andere kleine Fraktionen konnten nicht getrennt werden und wurden nicht weiter verarbeitet.

Fp.: > 300 °C.

R_f: 0.30 (Ethylacetat/Hexan: 1:5, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 414 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.33), 529 (4.18).

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ_{H} 2.20 (t, ³J 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CN), 2.45- 2.55 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CN), 4.60 (t, ³J 7.5 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CN), 7.55-7.65, 7.85-7.95 (je m, 15 H, H_{Ph}), 8.65 (s, 4 H, H _{β} -Pyrrol), 8.75, 9.20, (je d, ³J 4.8 Hz, 4 H, H _{β} -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 300 °C): m/z 661 (100 %, M^+), 607 (50, $M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 331 (9, M^{2+}).

HRMS: [$\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{Ni}$] ber. 661.1776 gef. 661.1770.

[5,15-Dibutyl-10-(3-cyano-butyl)-20-phenylporphyrinato]nickel(II) 123

V-BICN-98a-214

(5,15-Dibutylporphyrinato)nickel(II) **54** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 40 ml absolutem THF gelöst und auf -70°C abgekühlt. Eine 1.0 M LiPh (0.5 ml, 0.75 mmol) in Cyclohexan wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurden 2 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugetropft. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.36 ml (3 mmol) 4-Cyanobutylnitril zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.7). Neben der roten Hauptfraktion wurden einige polare, grüne und blaue Banden im DC der Reaktionslösung nach der Oxidation beobachtet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:5) auf Kieselgel. Ausbeute: 37 mg (0.062 mmol, 62 %) violette Kristalle von **123** nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan.

Fp.: 153°C .

R_f: 0.32 (Ethylacetat/Hexan: 1:5, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 417 ($\lg \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 5.32), 536 (3.84).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ_{H} 1.05 (t, 3J 7.5 Hz, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.45- 1.65 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.20-2.50 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.45-2.55 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 4.45 (t, 3J 7.5 Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.70 (t, 3J 7.5 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 7.65- 7.75, 7.85-7.95 (je m, 5 H, H_{Ph}), 8.65, 9.15, 9.25, 9.35 (je d, 3J 4.8 Hz, 8 H, $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$).

MS (EI, 80 eV, 300 °C): m/z 621 (100 %, M^+), 578 (36, $M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 567 ($M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 535 (5, $M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 481 (10, $M^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 - 2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 311 (6, M^{2+}).

HRMS: [$\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{Ni}$] ber. 621.2402 gef. 621.2405.

[5-(4-Brombutyl)-15-butyl-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) 124

V-DiBr-89a-203

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 40 ml absoluten THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. Eine 2.5 M Lösung (0.3 ml, 0.75 mmol) von LiBu in Cyclohexan wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter

Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurden 2 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.37 ml (3 mmol) 1,4-Dibrombutan zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (7.6.7). Im DC aus der Reaktionslösung nach der Oxidation wurden zwei dicht nacheinander laufende rote Banden beobachtet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:100) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als Porphyrin **124** (16 mg, 0.016 mmol, 24 %, violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol) identifiziert. Die zweite Fraktion war Porphyrin **53** (32 mg, 62 %).

Fp.: 203 °C.

R_f: 0.63 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 416 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.27), 532 (3.84).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ_{H} 1.05 (t, ³J 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.45- 1.65 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.80-1.20 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂Br), 2.20-2.35 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.40-2.50 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂Br), 3.40 (t, ³J 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂CH₂Br), 4.45-4.65 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₂Br), 7.55- 7.70, 7.85-8.05 (je m, 10 H, H_{Ph}), 8.75, 9.20, 9.25, (je d, ³J 4.8 Hz, 8 H, H _{β} -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 708 (100 %, M⁺), 628 (73, M⁺ - HBr), 600 (9, M⁺ - CH₂CH₂Br), 588 (15, M⁺ - CH₂CH₂CH₂Br), 573 (64, - CH₃ - CH₂CH₂CH₂Br), 544 (28, M + H⁺ - CH₂CH₂CH₂Br - CH₂CH₂CH₃), 355 (4, M²⁺).

HRMS [C₄₀H₃₅N₄BrNi]: ber. 708.1399 gef. 708.1396.

7.6.8 Synthese spezifischer Tetrapyrrolsysteme

7.6.8.1 Amidierung von 5-(*p*-Amino-phenyl)porphyrin

5-(*p*-Amino-phenyl)-15-butyl-10,20-diphenylporphyrin **125**

V-Am-151a-301

Porphyrin **55** (100 mg, 0.17 mmol) wurde hier für die Umsetzung eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur Synthese von **102**. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (5:1) auf Kieselgel. Porphyrin **55** (10 mg, 10 %) wurde als erste Fraktion zurückgewonnen. Die zweite Fraktion wurde als Porphyrin **125** (97 mg, 0.14 mmol, 80 %, violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan) identifiziert.

Fp.: 272 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.32 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 420 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.25), 518 (3.92), 556 (3.71), 594 (3.46), 649 (3.47).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} -2.65 (2 H, s, 2 x NH), 1.20 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.80-1.90 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.45-2.55 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂-CH₃), 3.05 (2 H, s, -NH₂), 4.95 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.75, 7.90 (4 H, je d, ³J 8.2, H_{Ph}), 7.75-7.85, 8.20-8.30 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.75, 8.80, 8.85, 9.45 (8 H, je d, ³J 4.9, 8 x H_β-Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 230 °C): *m/z* 609 (100 %, M⁺), 566 (28, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 304 (8, M²⁺).

HRMS: C₄₂H₃₅N₅ gef. 609.2888 ber. 609.2893.

5-*p*-[(-)-Diaceton-2-keto-*L*-gulonsäureamido]-phenyl]-15-butyl-10,20-diphenyl-porphyrin **126**

V-Zucker-130b-271

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) 0.1 g (0.48 mmol) wurde portionsweise zu einer Lösung von (-)-2,3,4,6-Di-*O*-isopropylidene-2-keto-*L*-gulonsäure (140 mg, 0.48 mmol) und Porphyrin **125** (50 mg, 0.082 mmol) in CH₂Cl₂ (50 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei RT gerührt und dann mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und dann bis zur Trockne eingengt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung mit Dichlormethan/Hexan (3:1, v/v) auf Kieselgel und anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol erhielt man Porphyrin **126** (46 mg, 0.057 mmol, 70 %) als violette Kristalle aus der ersten Fraktion, während Porphyrin **125** (8 mg, 0.015 mmol, 18 %) als zweite Fraktion isoliert wurde.

Fp.: 216 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.28 (Dichlormethan/Hexan: 10:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 418 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.23), 516 (3.82), 552 (3.45), 593 (3.03).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} -2.70 (2 H, s, 2 x NH), 1.20 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.45, 1.48, 1.63, 1.80 (12 H, je s, 2 x OC(CH₃)₂), 1.80-1.90 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.45-2.55 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.20 (2 H, m, OCH₂CHCHO-CHOC), 4.30, 4.50, 4.80 (3 H, je s, OCH₂CHCHOCHOC), 5.05 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.70-7.80, 7.95- 8.05, 8.20-8.30 (14 H, je m, H_{Ph}), 8.85-8.90 (4 H, m, 4 x

H $_{\beta}$ -Pyrrol), 8.95 (2 H, d, 3J 5.0, 2 x H $_{\beta}$ -Pyrrol), 9.45 (1 H, s, -NHCO-), 9.50 (2 H, d, 3J 5.0, 2 x H $_{\beta}$ -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 230 °C): m/z 865 (100 %, M $^+$), 850 (6, M $^+$ - CH $_3$), 822 (14, M $^+$ - CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$), 635 (10, M $^+$ - C $_{11}$ H $_{18}$ O $_5$), 592 (19, M $^+$ - CH $_2$ CH $_2$ CH $_3$ - C $_{11}$ H $_{18}$ O $_5$).

HRMS: C $_{54}$ H $_{51}$ N $_5$ O $_6$ gef. 865.3854 ber. 865.3839.

5-*p*-[(-)-Diaceton-2-keto-*L*-gulonsäureamido]-phenyl]-10,20-diphenylporphyrin 127

V-Zucker-130a-271

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) 0.11 g (0.54 mmol) wurde portionsweise zu einer Lösung von (-)-2,3,4,6-Di-*O*-isopropylidene-2-keto-*L*-gulonsäure (160 mg, 0.54 mmol) und Porphyrin **102** (50 mg, 0.09 mmol) in CH $_2$ Cl $_2$ (50 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei RT gerührt und dann mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde über Na $_2$ SO $_4$ getrocknet und dann bis zur Trockene eingengt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung mit Dichlormethan/Hexan (3:1, v/v) auf Kieselgel und anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol erhielt man Porphyrin **127** (55 mg, 0.068 mmol, 76 %) als violette Kristalle aus der ersten Fraktion. Die zweite Fraktion wurde als Porphyrin **102** (6 mg, 0.001 mmol, 11 %) isoliert.

Fp.: > 300 °C (CH $_2$ Cl $_2$ /CH $_3$ OH).

R $_f$: 0.30 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH $_2$ Cl $_2$)/nm: 413 (lg ϵ /dm 3 mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ 5.26), 509 (4.07), 545 (3.56), 585 (3.54), 639 (3.24).

1 H-NMR (250 MHz, CDCl $_3$, SiMe $_4$): δ_{H} -3.00 (2 H, s, 2 x NH), 1.45, 1.50, 1.65, 1.70 (12 H, je s, 2 x OC(CH $_3$) $_2$), 4.15 (2 H, m, OCH $_2$ CH), 4.20, 4.50, 4.80 (3 H, je s, OCH $_2$ CHCHOCHOC), 7.70-7.80, 7.95- 8.05, 8.20-8.30 (14 H, je m, H $_{\text{Ph}}$), 8.85-8.90 (4 H, m, 4 x H $_{\beta}$ -Pyrrol), 9.00 (2 H, d, 3J 5.0, 2 x H $_{\beta}$ -Pyrrol), 9.40 (2 H, d, 3J 5.0, 2 x H $_{\beta}$ -Pyrrol), 10.20 (1 H, s, H $_{\text{meso}}$).

MS: FAB (+): m/z 810 (100 %, M $^+$ +H), ber. 810; (EI, 80 eV, 300 °C): (1 %, M $^+$), 580 (12, M+H $^+$ - C $_{11}$ H $_{17}$ O $_5$) 536 (17, M $^+$ - C $_{12}$ H $_{19}$ NO $_6$), 511 (100, M $^+$ - C $_{14}$ H $_{20}$ NO $_6$ - CH $_3$).

HRMS: C $_{50}$ H $_{43}$ N $_5$ O $_6$ gef. 809.3255 ber. 809.3213.

5-*p*-(3-Carboxy-acryloylamino)-phenyl-10,20-diphenylporphyrin 128

V-MAP-116b-252

5-(*p*-Aminophenyl)-10,20-diphenylporphyrin **102** (100 mg 0.18 mmol) wurde zu der Lösung von Maleinsäureanhydrid (63 mg, 0.64 mmol) in 30 ml abs. THF hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 1 h gerührt. Zur Neutralisation der Reaktionslösung wurde NaOH (100 ml, 0.1 M) hinzugegeben und dann wurde das Produkt mit Dichlormethan (3 x 30 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 30 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeeengt. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Methanol (3:1, v/v) auf Kieselgel. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan erhielt man 110 mg (95 %) hellviolette Kristalle.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/Hexan).**R_f:** 0.34 (Dichlormethan/Methanol: 3:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 413 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.28), 509 (3.99), 544 (3.53), 584 (3.46), 637 (3.19).**¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -3.02 (2 H, s, NH), 6.40 (2 H, m, NHCO(CH)₂COOH), 7.70-7.80, 8.05-8.15, 8.25-8.35, (14 H, m, H_{Ph}), 8.80-8.95 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.10 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.35 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 10.20 (1 H, s, H_{meso}), 13.60 (1 H, s, COOH).**MS:** FAB(+): 652 (M+H⁺); FAB(-): 650 (M-H⁻), C₄₂H₂₉N₅O₃ ber. 651; (EI, 80 eV, 300 °C): *m/z* (M⁺ - O H, 11 %), 553 (100, M⁺ - C₄H₂O₃).**HRMS:** C₄₂H₂₈N₅O₂ gef. 634.2259 ber. 634.2243.**[5-*p*-(*p*-Iodophenyl)-amido-phenyl-10,20-diphenylporphyrinato]zink(II) 129**

V-AMI-148a-296

p-Iodophenylchlorid (0.2 g, 0.73 mmol) wurde portionsweise zu einer Lösung von Porphyrin **102** (100 mg, 0.18 mmol) in THF (abs. 50 ml) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei RT gerührt und dann in 100 ml von 0.1 N NaOH gegossen. Die freie Base von Porphyrin **129** wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 50 ml) extrahiert, bis die wässrige Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na₂SO₄ getrocknet und unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst. Zinkacetat (0.24 g, 1.1 mol) wurde dazugeben und es wurde bei RT für 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann mit Wasser (3 x 30 ml) gewaschen und die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erfolgte die säulenchromatographische

Aufarbeitung mit Dichlormethan/Hexan (3:1, v/v) auf Kieselgel. Man erhielt Porphyrin **129** (130 mg, 0.15 mmol, 86 %) als hellviolette Kristalle.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.32 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 414 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.25), 542 (3.82).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 7.45-7.55, 7.75-8.05, 8.25-8.35 (18 H, m, H_{Ph}), 8.85 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.05 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.40 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 10.20 (1 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 230 °C): *m/z* 845 (100 %, M⁺), 614 (11, M⁺ - C₇H₄OI), 231 (31, C₇H₄OI⁺).

HRMS: C₄₅H₂₈N₅OIZn gef. 845.0615 ber. 845.0629

5-(*p*-3-Carboxy-acryloylamino)-phenyl-15-butyl-10,20-diphenylporphyrin **131**

V-AMB-151c-301

5-(*p*-Amino-phenyl)-15-butyl-10,20-Diphenylporphyrin **125** (100 mg 0.16 mmol) wurde zu einer Lösung von Maleinsäureanhydrid (63 mg, 0.64 mmol) in 50 ml THF (abs.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 30 min gerührt. Zur Neutralisation der Reaktionslösung wurde NaOH (100 ml, 0.1 M) zugegeben und dann wurde das Produkt mit Dichlormethan (3 x 30 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 30 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingengt. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Methanol (3:1, v/v) auf Kieselgel. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan erhielt man 104 mg (0.15 mmol, 92 %) hellviolette Kristalle.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.36 (Dichlormethan/Methanol: 3:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 420 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.25), 517 (3.87), 552 (3.56), 594 (3.08), 648 (2.92).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -2.30 (2 H, s, 2 x NH), 1.20 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.80-1.90 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.55-2.65 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.05 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.25-6.45 (2 H, m, NHCO(CH)₂COOH), 7.70-7.80, 7.95-8.15, 8.20-8.25, 8.30-8.35 (14 H, je m, H_{Ph}), 8.75-9.90 (6 H, m, 6 x H_{β-Pyrrol}), 9.40 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 13.90 (1 H, s, COOH).

MS : FAB(+): 708 (100 %, M + H⁺, C₄₆H₃₈N₅O₃ ber. 708), 609 (20, M+H⁺ - C₄H₃O₃+H⁺).

{5,10,15-Triphenyl-20-(4-N-phthalimido)-butylporphyrinato}nickel(II) 132

V-PHTA-141-283

[5-(4-Iodobutyl)-,10,15,20-triphenylporphyrinato]nickel(II) **119** (100 mg 0.12 mmol) wurde zu der Lösung von Kaliumphthalimid (0.1 g, 0.53 mmol) in 50 ml DMF (abs.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde am Rückfluß für 12 h erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wurde dann mit Dichlormethan aufgenommen und 3 x mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet und unter Vakuum eingengt. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (1:1 v/v) auf Kieselgel. Als zweite Fraktion wurde Porphyrin **132** (73 mg, 0.09 mmol, 71 %, hellviolette Kristalle) erhalten, während Porphyrin **119** (20 mg, 21 %) als erste Fraktion isoliert wurde.

Fp.: 260 °C.**R_f:** 0.24 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 415 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.21), 530 (3.95).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} 1.85-2.00 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂), 2.25-2.45 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₂N), 3.75 (2 H, t, ³J 7.6, CH₂CH₂CH₂CH₂N), 4.65 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₂N), 7.55-7.75, 7.95-8.05 (19 H, je m, H_{Ph}), 8.65 (4 H, m, 4 x H _{β} -Pyrrol), 8.80, 9.35, (4 H, je d, ³J 4.9, 4 x H _{β} -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 795 (100 %, M⁺), 608 (60, (M+H)⁺ - C₁₁H₁₀O₂N), 648 (7, M⁺ - C₈H₅NO₂).

HRMS: C₅₀H₃₅N₅O₂Ni gef. 795.2184 ber. 795.2144.**[5-(4-N,N-Diethylaminobutyl)-15-butyl-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) 133**

V-DNP-103a-224

Diethylamin (5 ml, 48 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von [5-Butyl-15-(4-iodobutyl)-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) **118** (100 mg, 0.13 mmol) in THF (50 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei 50 °C für 2 h gerührt und dann in 100 ml Wasser gegossen. Die Porphyrine wurden mit CH₂Cl₂ (3 x 50 ml) extrahiert, bis die wässrige Phase farblos blieb. Das DC der Reaktionslösung zeigte drei rote Banden. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und unter Vakuum bis zur Trockne eingengt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (3:1, v/v) auf Kieselgel. Nach anschließender Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan, erhielt man die Zielverbindung **133** (48 mg, 0.069 mmol, 53 %, violette Kristalle, zweite Fraktion). Bei der ersten Fraktion handelte es sich um das Edukt (28 mg, 0.038 mmol, 29 %) und bei der dritten Fraktion um Porphyrin **120** (4 mg, 0.0065 mmol, 5 %).

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/Hexan).

R_f: 0.23 (Dichlormethan/Hexan: 3:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 416 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.13), 533 (3.97).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.05 (9 H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂-, (CH₃CH₂)₂N-), 1.45-1.55 (2 H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 2.20-2.40 (6 H, m, (C₂H₅)₂NCH₂CH₂CH₂CH₂-, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 2.45-2.60 (6 H, m, (CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂CH₂CH₂-), 4.50-4.55 (4 H, m, (CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂CH₂CH₂-, CH₃CH₂CH₂CH₂-), 7.65-7.75, 7.95- 8.05 (10 H, m, H_{Ph}), 8.70, 9.35 (8 H, je m, 8 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV, 260 °C): *m/z* 701 (16 %, M⁺), 587 (40, M⁺ - C₇H₁₆N₆), 575 (33, (M + 2H)⁺ - (CH₂)₄N(CH₂CH₃)₂), 544, (14, M⁺ - C₇H₁₆N₆ - C₃H₇, 14) 351 (7, M²⁺).

HRMS: C₄₄H₄₅N₅Ni gef. 701.3073 ber. 701.3028.

[5-Butyl-15-(4-triethylammonium-butyl)-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) iodid 134

V-TrAM-102a-223

Triethylamin (1 ml, 7 mmol) wurde tropfenweise zu einer Lösung von {5-Butyl-15-(4-iodo-butyl)-10,20-diphenylporphyrinato}nickel(II) **118** (100 mg, 0.13 mmol) in DMF (30 ml) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde bei 60 °C für 3 h gerührt und dann in 100 ml Wasser gegossen. Porphyrin **134** wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 50 ml) extrahiert, bis die wässrige Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Methanol (2:1, v/v) auf Celite. Ausbeute: 78 mg (0.11 mmol, 83 %) als violette Kristalle.

Fp.: > 300 °C (MeOH/H₂O).

R_f: 0.21 (Methanol, RP-18, 7 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 416 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.27), 533 (3.99).

¹H-NMR (250 MHz, D₆-DMSO: SiMe₄): δ_H 0.85 (3 H, t, ³J 7.8 CH₃CH₂CH₂CH₂), 1.25 (9 H, t, ³J 7.5, (CH₃CH₂)₃N⁺), 1.30-1.45 (2 H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂), 1.90-2.10 (2 H, m, (CH₃CH₂)₃N⁺CH₂CH₂CH₂CH₂), 2.20-2.30 (2 H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂), 2.35-2.60 (2 H, m, (CH₃CH₂)₃N⁺CH₂CH₂CH₂CH₂), 3.20-3.30 (8 H, m, (CH₃CH₂)₃N⁺CH₂CH₂CH₂CH₂), 4.60-4.75 (4 H, m, (CH₃CH₂)₃N⁺CH₂CH₂CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂CH₂), 7.75-7.85, 7.95- 8.10 (10 H, m, H_{Ph}), 8.60 (4 H, m, H_{β-Pyrrol}), 9.45 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.60 (2 H, d, ³J 5.0 H_{β-Pyrrol})

MS FAB(+): 731 (100 %, M + H⁺, C₄₆H₅₁N₅Ni. ber. 731), 629 (30, M⁺ - N(CH₂CH₃)₃;

FAB(-): 127 (100 %, I, ber. 127).

EA: gef. (%): C, 63.62 H, 6.11 N, 8.10
 ber. (%): C, 63.72 H, 5.93 N, 8.08

$C_{46}H_{50}N_5INi \cdot 0.5H_2O$.

[5-Butyl-15-(4-hydroxybutyl)-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) 120

V-IOH-127c-268

KOH (0.4 g) in 5 ml H_2O wurde zu einer Lösung von [5-Butyl-15-(4-iodbutyl)-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) **118** (50 mg, 0.065 mmol) in DMF (30 ml) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 100 °C für 4 h gerührt und dann in 100 ml Wasser gegossen. Das Produkt wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 50 ml) extrahiert, bis die wässrige Lösung farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Die chromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (1:1, v/v) über neutralem Aluminiumoxid (Alfa) und 34 mg (80 %) des Porphyrins wurden als violette Kristalle erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen von **120** aus 6.6.7 überein.

{5-[4-(N-Acetyl-L-cystein)-butyl]-10,15,20-triphenylporphyrinato}nickel(II) 135

V-CYC-137a-279

DBU (0.5 ml) wurde tropfenweise zu einer Lösung von *N*-Acetyl-*L*-cystein (0.2 g, 1.3 mmol) und [5-(4-Iodobutyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato]nickel(II) **119** (50 mg, 0.06 mmol) in DMF (50 ml) bei RT hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluß für 3 h gerührt und dann in 200 ml Wasser gegossen. Die Porphyrine wurden mit CH_2Cl_2 (3 x 50 ml) extrahiert, bis die wässrige Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Methanol (5:1, v/v) auf Kieselgel. Als erste Fraktion wurde Porphyrin **119** (15 mg, 0.019 mmol, 31 %) isoliert, während die zweite Fraktion als Porphyrin **135** (27 mg, 0.033 mmol, 55 %, violette Kristalle) identifiziert wurde.

Fp.: 225 °C (CH_2Cl_2 /Hexan).

R_f: 0.25 (Dichlormethan/Methanol: 2:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 415 ($\lg \epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 5.25), 529 (4.22).

¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$, $SiMe_4$): δ_H 1.75-1.85 (2 H, m, $CH_2CH_2CH_2CH_2S$), 2.10 (3 H, s, $HNCOCH_3$), 2.25-2.40 (2 H, m, $CH_2CH_2CH_2CH_2S$), 2.60 (2 H, m, $CH_2CH_2CH_2CH_2S$), 3.10 (2 H, m, $NHCHCH_2S$), 4.40 (1 H, m, $NHCHCH_2S$) 4.55 (2 H, t, 3J 7.8, $CH_2CH_2CH_2CH_3$),

7.55-7.75, 7.85-7.95 (15 H, je m, H_{Ph}), 8.65 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}), 8.70, 9.35, (4 H, je d, ³J 4.9, 4 x H_{β-Pyrrol}).

MS [FAB(+)]: 812 (M+H⁺, 100 % C₄₇H₄₀N₅O₃SNi 812), 650 (70, M+H⁺-CH₂SCH₂CHNHCOCH₃COOH).

{5-Butyl-10,20-diphenyl-15-(4-thioacetyl-butyl)porphyrinato}nickel(II) 136

V-THIO-126a-265

[5-Butyl-15-(4-iodobutyl)-10,20-diphenylporphyrinato]nickel(II) **118** (50 mg 0.07 mmol) wurde zu einer Lösung von Kaliumthioacetat (50 mg, 0.4 mmol) in 30 ml getrocknetem THF/Aceton (1:1, v/v) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 12 h gerührt. Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde zuerst abdestilliert, dann wurde mit Dichlormethan aufgenommen und 3 x mit Wasser (je 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet und unter Vakuum eingengt. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (3:1 v/v) auf Kieselgel. Ausbeute: 45 mg (0.064 mmol, 91 %) hellviolette Kristalle.

Fp.: 240 °C (CH₂Cl₂/Hexan).

R_f: 0.42 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm)

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 416 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.15), 532 (4.04).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 0.85 (3 H, t, ³J 7.8 CH₃CH₂CH₂CH₂), 1.45-1.55 (2 H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂), 1.70-1.80 (2 H, m, SCH₂CH₂CH₂CH₂), 2.20-2.30 (7 H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂, SCH₂CH₂CH₂CH₂, CH₃COS), 2.90 (2 H, t, ³J 7.8, SCH₂CH₂CH₂CH₂), 4.50-4.60 (4 H, m, SCH₂CH₂CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂CH₂), 7.75-7.85, 7.95- 8.10 (10 H, m, H_{Ph}), 8.65-8.75 (4 H, m, H_{β-Pyrrol}), 9.20-9.30 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol})

MS (EI, 80 eV, 230 °C): *m/z* 704 (100 %, M⁺), 661 (42, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 587 (72, (M+H)⁺ - CH₂CH₂CH₃ - SCOCH₃), 544 (63, M⁺ - CH₂CH₂CH₃ - CH₂CH₂CH₂SCOCH₃).

HRMS: C₄₂H₃₈N₄OSNi gef. 704.2164 ber. 704.2120.

5-Butyl-10,20-diphenyl-15-(4-thioacetylbutyl)porphyrin 137

V-THIO-126b-265

Eine Lösung von Bortribromid in CH₂Cl₂ (10 ml, 0.1 M) wurde tropfenweise zu einer Lösung von [5-Butyl-10,20-diphenyl-15-(4-thioacetylbutyl)porphyrinato]nickel(II) **136** (50 mg 0.07 mmol) in Dichlormethan (30 ml) bei -70 °C unter Argon hinzugegeben.¹⁵² Nach der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung wurde bei RT 2 h gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung wieder bis -70 °C abgekühlt. Anschließend wurde unter starkem

Rühren 1 ml Wasser in 5 ml THF tropfenweise hinzugeben und das Reaktionsgemisch wurde nach der Entfernung des Kältebades für 30 min bei RT weiter gerührt. Zur Neutralisation der Reaktionslösung wurde NaOH (100 ml, 0.1 M) hinzugeben und dann wurde das Produkt mit Dichlormethan (3 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 30 ml) gewaschen. Nach dem Trocken über Na₂SO₄ wurde die organische Phase unter Vakuum eingengt. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (1:3, v/v) auf Kieselgel. Neben Porphyrin **137** als zweite Fraktion wurden einige rote Fraktionen im DC beobachtet. Als erste Fraktion wurde das Edukt (6 mg, 12 %) isoliert. Die polaren, roten Fraktionen konnten nicht isoliert werden, da sie sich bei der Aufarbeitung weiter zu mehreren Fraktionen zersetzten. Durch Umkristallisation mit Dichlormethan und Hexan erhielt man 32 mg (0.04 mmol, 57 %) des Porphyrins **137** als violette Kristalle.

Fp.: 234 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.38 (Dichlormethan/Hexan: 5:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm)

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.22), 518 (3.91), 557 (3.68), 594 (3.43), 650 (3.21).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -2.60 (2 H, s, NH), 1.15 (3 H, t, ³J 7.8, CH₃CH₂CH₂CH₂), 1.80 (2 H, sext, ³J 7.8, CH₃CH₂CH₂CH₂), 2.05 (2 H, quint, ³J 7.8 SCH₂CH₂CH₂CH₂), 2.30 (3 H, s, CH₃COS), 2.45-2.75 (4 H, m, CH₃CH₂CH₂CH₂, SCH₂CH₂CH₂CH₂), 3.05 (2 H, t, ³J 7.8, SCH₂CH₂CH₂CH₂), 4.95 (4 H, m, SCH₂CH₂CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂CH₂), 7.75-7.85, 8.20- 8.30 (10 H, m, H_{Ph}), 8.85-8.95 (4 H, m, H_{β-Pyrrol}), 9.35-9.45 (4 H, m, 4 x H_{β-Pyrrol}).

MS (EI, 80 eV): *m/z* 648 (100 %, M⁺), 605 (30, M⁺ - CH₃CH₂CH₂), 574 (11, (M+H)⁺ - SCOCH₃), 531 (36, (M+H)⁺ - CH₃CH₂CH₂ - SCOCH₃), 488 (10, M⁺ - CH₃CH₂CH₂ - CH₂CH₂CH₂SCOCH₃).

HRMS: C₄₂H₄₀N₄OS gef. 648.2965 ber. 648.2923.

7.6.8.2 Synthese *meso-meso* direkt verknüpfter Bisporphyrine

Allgemeine Arbeitsvorschrift

5,15-Diaryl- oder Dialkylporphyrin (50 mg, ca. 0.1 mmol) wurden in 20 ml absolutem THF gelöst und auf -70 °C (für LiBu) oder 0 °C (für LiPh) abgekühlt. LiR (0.5 mmol) wurden innerhalb von 10 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Anschließend wurden 10 ml einer 0.06 M DDQ

Lösung in THF (abs.) in die noch kalte Reaktionslösung gegeben. 20 min später wurde das Reaktionsgemisch über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgewaschen. Der Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (1:100, v/v) als Laufmittel. Anschließend wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

Bis(15-butyl-10,20,-diphenylporphyrin-5-yl) 64

V-Bdimer-31a3-122

Porphyrin **15** (50 mg, 0.11 mmol) wurde in 30 ml THF (abs.) bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit LiBu (0.25 ml, 2.5 M in Cyclohexan) umgesetzt. Die Synthese wurde nach der Standardvorschrift in 7.6.8.2 durchgeführt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (1:100, v/v) als Laufmittel, das Produkt (dritte Fraktion) eluierte als eine braune, schwach fluoreszierende Bande. Als Nebenprodukte wurden zwei unpolare rote Fraktionen **63** (3 mg, 4 %) als erste Fraktion und **55** (4 mg, 6 %) als zweite Fraktion isoliert. Durch anschließenden Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol erhielt man 42 mg (0.08 mmol, 75 %) **64** als violette Kristalle.

Fp.: $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$).

R_f: 0.67 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 417 ($\lg \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 5.14), 448 (5.13), 523 (4.51), 561 (4.14), 597 (4.15), 664 (4.07).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3 , SiMe_4): δ_{H} -2.21 (4 H, s; 2 x NH), 1.23 (6 H, t, 3J 7.5, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.75-1.94 (4 H, m, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.45-2.65 (4 H, m, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.04 (4 H, t, 3J 7.9, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.64-7.75 und 8.15-8.25 (20 H, je m, H_{Ph}), 7.95, 8.50, 8.95, und 9.65 (16 H, je d, 3J 4.9, 16 x $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$).

MS (EI, 80 eV, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z 1034 (100 %, M^+), 993 (21, M^+ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 517 (14, M^{2+}).

HRMS: $\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{N}_8$ gef. 1034.4748 ber. 1034.4784.

EA: gef. (%): C, 82.17 H, 5.94 N, 10.40

ber. (%): C, 82.10 H, 5.74 N, 10.64

$\text{C}_{72}\text{H}_{58}\text{N}_8 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

5,15-Dibutyl-10,20-diphenylporphyrin 63

Fp.: $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$).

R_f: 0.76 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 415 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.13), 516 (3.64), 552 (3.40), 595 (3.33), 647 (3.36).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} -2.70 (2 H, s, 2 x NH), 1.25 (6 H, t, ³J 7.5, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.65-1.75 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.45-2.55 (4 H, m, 2 x CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.95 (2 H, t, ³J 7.8, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.70-7.80, 8.20-8.35 (10 H, je m, 10 H, H_{Ph}), 8.85, 9.45, (8 H, je, d, ³J 4.9, 8 x H _{β} -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): *m/z* 574 (100 %, M⁺), 431 (70, M⁺ - CH₂CH₂CH₃), 488 [15, M⁺-2 x (CH₂CH₂CH₃)], 287 (5, M²⁺).

HRMS: C₄₀H₃₈N₄ gef. 574.3062 ber. 574.3096.

Bis(10,15,20-triphenylporphyrin-5-yl) 139

V-Pdimer-41a-129

Porphyrin **15** (50 mg, 0.11 mmol) wurde in 30 ml THF (abs.) bei 0 °C mit LiPh (0.5 ml, 1.0 M in Cyclohexan) umgesetzt. Die Synthese wurde nach der Standardvorschrift in 7.6.8.2 durchgeführt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (1:100, v/v) als Laufmittel, das Produkt (dritte Fraktion) lief als eine braune schwach fluoreszierende Bande. Als Nebenprodukte wurden zwei unpolare dicht nacheinander laufende rote Fraktionen beobachtet, bei denen es sich um 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin **46** und 5,10,15-Triphenylporphyrin **78** handeln sollte. Durch anschließenden Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol erhielt man 46 mg (0.09 mmol, 79 %) **139** als violette Kristalle.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.57 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 415 (lg ϵ /dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 4.99), 449 (5.04), 524 (4.39), 561 (3.81), 595 (3.89), 651 (2.53).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} -2.25 (4 H, s; 2 x NH), 7.65-7.70, 7.75-7.82, 8.15-8.22, 8.35 (30 H, je m, H_{Ph}), 8.05, 8.60 (8 H, je d, ³J 4.4, 8 x H _{β} -Pyrrol), 8.80-8.95 (8 H, m, 8 x H _{β} -Pyrrol).

MS (EI, 80 eV, 300 °C): *m/z* 1074 (100 %, M⁺), 537 (14, M²⁺).

HRMS: C₇₆H₅₀N₈ gef. 1074.4158 ber. 1074.4116.

EA: gef. (%): C, 84.36 H, 4.49 N, 10.03

ber. (%): C, 84.20 H, 4.80 N, 10.27

C₇₆H₅₀N₈ · 0.5 CH₃OH.

10,10',20,20'-Tetrabutyl-15,15'-diphenyl-5,5'-bisporphyrin 140

V-Pbdimer-47a-135

Porphyrin **76** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 30 ml THF (abs.) gelöst und auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. LiBu (0.2 ml, 2.5 M in Cyclohexan) wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Synthese wurde nach der Standardvorschrift in 7.6.8.2 durchgeführt. Die Reaktionslösung zeigte im DC mehrere rote, braune, grüne und blaue Banden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (1:100, v/v) als Laufmittel. Die ersten zwei rote Fraktionen ($< 1\%$) wurden verworfen. Die polaren, grünen und blauen Fraktionen konnten aufgrund der kleinen Menge und Instabilität bei der Aufarbeitung nicht eindeutig identifiziert werden. Aus der dritten braunen Fraktion erhielt man 30 mg (0.055 mmol, 55 %) **140** als violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol.

Fp.: $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$).**R_f:** 0.70 (Ethylacetat/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 411 ($\lg \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 5.0), 451 (5.18), 526 (4.40), 562 (3.88), 6.01 (3.82), 660 (3.67).**¹H-NMR** (250 MHz, CDCl_3 , SiMe_4): δ_{H} -2.20 (4 H, s, 4 x NH), 1.05 (12 H, t, 3J 7.5, 4 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.70-1.85 (8 H, m, 4 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.35-2.65 (8 H, m, 4 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.85 (8 H, t, 3J 8.1, 4 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.75-7.80, 8.23-8.35 (10 H, je m, H_{Ph}), 8.02, 8.87, 9.23, 9.43 (16 H, je d, 3J 4.7, 16 x $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$).**MS** (EI, 80 eV, $280\text{ }^{\circ}\text{C}$): m/z 995 (100 %, M^+), 952 (88, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CHCH}_3$), 866 (70, $\text{M}^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).**HRMS:** $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{N}_8$ gef. 994.5457 ber. 994.5410.**EA:** gef. (%): C, 81.40 H, 6.66 N, 11.26

ber. (%): C, 81.32 H, 6.72 N, 11.16

 $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **(10,10',15,15',20,20'-Hexaphenyl-5,5'-bisporphyrinato)kupfer(II)**

V-Cudimer-069a-159

Die Metallierung erfolgte nach der Standardvorschrift in Kapitel 7.4.2.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (1:100, v/v) als Laufmittel. Anschließend wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert, man erhielt 98 mg (0.082 mmol, 82 %) violette Kristalle aus Bis(10,15,20-triphenylporphyrin-5-yl) **141** (112 mg, 0.1 mmol).

Fp.: $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$).

R_f: 0.61 (Dichlormethan/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 411 (lg $\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 5.07), 448 (4.98), 549 (4.31).

MS (EI, 80 eV, 300 °C): *m/z* 1198 (100 %, M⁺), 599 (30, M²⁺).

HRMS: C₇₆H₄₆N₈Cu⁶³₂ gef. 1196.2479 ber. 1196.2437.

(10,10',15,15',20,20'-Hexaphenyl-5,5'-bisporphyrinato)nickel(II) 141

V-Nidimer-069b-160

Die Metallierung erfolgte nach der Standardvorschrift unter Kapitel 7.4.2.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit Hexan/Ethylacetat (1:100, v/v) als Laufmittel. Anschließend wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert, man erhielt 75 mg (0.06 mmol, 85 %) violette Kristalle aus Bis(10,15,20-triphenylporphyrin-5-yl) **141** (80 mg, 0.075 mmol).

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.59 (Dichlormethan/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/nm: 411 (lg $\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 5.02), 445 (5.01), 534 (4.32).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_{H} 7.45-7.55, 7.65-7.70, 7.80-7.85, 8.05-8.15 (30 H, je m, H_{Ph}), 7.95, 8.50 (8 H, m, 8 x H _{β} -Pyrrol), 8.70-8.85 (8 H, m, 8 x H _{β} -Pyrrol).

MS (FAB+): *m/z* 1189 [(M+H)⁺, 100 %], 595 [50, (M+H)²⁺], C₇₆H₄₇N₈Ni₂

7.6.8.3 Synthese unsymmetrischer 5,5',15,15'-tetrasubstituierter Ni^{II}-Porphodimethene

(5-Butyl-5',15,15'-trimethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 67

V-MEI-45a-133

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, ca. 0.1 mmol) wurde in 30 ml THF (abs.) gelöst und auf -70 °C abgekühlt. LiBu (0.3 ml, 0.75 mmol) in einer 2.5 M Lösung in Cyclohexan wurde innerhalb von 15 min tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und 15 min weiter gerührt. Dann wurde 1 ml Wasser in 5 ml THF zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Es wurde weiter für 5 min gerührt und anschließend wurden 0.15 ml Methyljodid (2 mmol) in die Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionsgemisch verfärbte sich sofort von braun nach rot und wurde weiter für 60 min bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dann durch neutrales Aluminiumoxid filtriert. Es wurde mit Dichlormethan nachgewaschen. Das überschüssige Alkyljodid wurde im Hochvakuum oder durch Hexan bei der chromatographischen Aufarbeitung entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte an neutralem Aluminiumoxid mit

Hexan/Ethylacetat (100:1, v/v) als Laufmittel. Das Produkt wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Man erhielt 46 mg (0.082 mmol, 82 %) dunkelrote Kristalle.

Fp.: 225 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.55 (Dichlormethan/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 432 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 4.62), 532 (4.12).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.15 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.35-1.50 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.50-1.60 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.65 (6 H, s, 2 x CH₃), 2.75 (3 H, s, CH₃), 3.40 (2 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.20, 6.45 (8 H, je d, ³J 5.0, 2 x 4 H_β-Pyrrol) 7.45-7.60 (10 H, m, H_{Ph}).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_c 14.15, 23.33, 27.75, 37.94, 38.92, 42.70, 51.25, 113.68, 115.11, 127.33, 128.39, 130.32, 131.09, 131.28, 135.28, 136.35, 136.86, 166.15, 166.28.

MS (EI, 80 eV, 130 °C): *m/z* 618 (21 %, M⁺), 603 (9, M⁺ - CH₃), 588 (4, M⁺ - 2CH₃), 561 (85, M⁺ - C₄H₉), 546 (100, M⁺ - C₄H₉ - CH₃), 531 (8, M⁺ - C₄H₉ - 2CH₃), 309 (3, M²⁺).

HRMS: C₃₉H₃₆N₄Ni gef. 618.2296 ber. 618.2293.

(5-Butyl-5',15,15'-tricyanomethyl-10,20-diphenylporphyrinato)nickel(II) 143

V-FGI-088b-198.

Die Synthese wurde durch die Umsetzung von (5,15-Diphenylporphyrinato)nickel(II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) mit 2-Iod-acetonitril (0.32 ml, 2 mmol) nach dem Vorschrift für **67** durchgeführt. Die Reaktionslösung zeigte im DC neben der roten Hauptfraktion einige polare grüne und blaue Fraktionen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Ethylacetat/Hexan (5:1, v/v) als Laufmittel auf Aluminiumoxid. Man erhielt 51 mg (0.078 mmol, 78 %) dunkelrote Kristalle aus der ersten Fraktion. Die anschließend eluierten kleinen, grünen und blauen Fraktionen konnten nicht getrennt und identifiziert werden.

Fp.: 252 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.26 (Dichlormethan/Aceton, 20:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 430 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 4.72), 535 (4.15).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 1.20 (3 H, t, ³J 7.5, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.35-1.45 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.50-1.65 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.0, 3.25 (4 H, je s, 2 x CH₂CN), 3.45 (2 H, m, CH₂CH₂CH₂CH₃), 4.75 (2 H, s, CH₂CN), 6.20 (4 H, m, 4 H_β-Pyrrol), 6.45, 6.55 (4 H, je d, ³J 5.0, 2 x 2 H_β-Pyrrol) 7.45-7.60 (10 H, m, H_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , SiMe_4): δ_{c} 13.95, 23.11, 23.47, 27.26, 35.39, 43.09, 45.84, 49.44, 114.19, 115.82, 116.13, 116.31, 117.31, 127.64, 129.21, 130.22, 132.03, 133.94, 135.64, 137.06, 137.34, 146.62, 156.11, 162.33.

MS (EI, 80 eV): m/z 693 (22 %, M^+), 652 (75, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CN}$), 612 (100, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_2\text{CN}$), 595 (41, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3$).

HRMS: $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{Ni}$ gef. 693.2172 ber. 693.2151.

{5-Butyl-5',15,15'-tri(3-cyanopropyl)-10,20-diphenylporphyrinato} nickel(II) 144

V-FBI-093b-209

(5,15-Diphenylporphyrinato)nickel (II) **16** (50 mg, 0.1 mmol) wurde in 30 ml THF (abs.) unter Argon gelöst und die Lösung wurde auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Innerhalb von 15 min wurde LiBu (0.6 mmol, 0.3 ml von einer 2 M Lösung in Cyclohexan) tropfenweise hinzugegeben. Nach der Entfernung des Kältebades wurde die Reaktionslösung für 15 min bei RT gerührt. Dann wurden 0.5 ml Wasser in 5 ml THF hinzugegeben. 5 Min später wurden 0.3 ml 3-Cyanopropaniodid (4 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch wurde zuerst für 60 min bei RT dann bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ für weitere 3 h unter Argon gerührt. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte analog zur Synthese von **67**. Die Reaktionslösung zeigte im DC mehrere rote, braune und blaue Fraktionen. Die säulenchromatographische Trennung wurde mit Dichlormethan/Aceton (100:1, v/v) durchgeführt. Als erste Fraktion wurde das Edukt (2 mg, 4 %) isoliert. Die zweite Fraktion wurde als **144** identifiziert und man erhielt 31 mg (0.04 mmol, 40 %) dunkelrote Kristalle nach der Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan. Zwei sehr polare relativ intensive, braune und blaue Fraktionen als fünfte und sechste Bande wurden ebenfalls isoliert, konnten aber aufgrund der Instabilität und kleinen Mengen nicht eindeutig identifiziert werden.

Fp.: $217\text{ }^\circ\text{C}$ (Dichlormethan/Hexan).

R_f: 0.35 (Dichlormethan/Aceton: 20:1, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm)

UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 436 ($\lg \epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 4.58), 537 (4.19).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz; CDCl_3 ; SiMe_4): δ_{H} 1.05 (3 H, t, 3J 7.5, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.35-1.50 (6 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.70-2.00 (8 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2 x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.45-2.65 (6 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.75-3.50 (4 H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 6.20 (4 H, m, 4 x $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$) 6.45, 6.50 (4 H, je d, 3J 5.0, 2 x 2 $\text{H}_{\beta\text{-Pyrrol}}$) 7.45-7.60 (10 H, m, H_{Ph}).

MS (EI, 80 eV, $180\text{ }^\circ\text{C}$): m/z 777 (22 %, M^+), 720 (36, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 709 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 652 (34, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 641 (31, $\text{M}^+ - 2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$),

598 (28, M^+ - C_4H_9 - $CH_2CH_2CH_2CN$ - CH_2CH_2CN), 587 (6, M^+ - 2 x $CH_2CH_2CH_2CN$ - CH_2CH_2CN), 544 (16, M^+ - 2 $CH_2CH_2CH_2CN$ - CH_2CH_2CN - $CH_2CH_2CH_3$).

HRMS: $C_{48}H_{45}N_7Ni$ gef. 777.3054 ber. 777.3090.

7.6.8.4 GLASER-Kupplung von *p*-Acetylenphenylporphyrinen

5-(*p*-Acetylenphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin **150**

V-AOEP-159a-315

Zu der Lösung von Bromophenylethin (0.5 g, 2.7 mmol) in 15 ml abs. Diethylether in einem 250 ml Schlenkrohr wurden 2.2 ml LiBu (2.5 M in Hexan, 5.5 mmol) langsam innerhalb von 30 min unter Argon bei -70 °C hinzuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde bis -40 °C erwärmt und THF (abs.) wurde dann so hinzuge tropft, daß die Aryllithiumverbindung eine weiße helle Suspension bildete. Nach der Entfernung des Kältebades wurde es weiter für 15 min unter Argon gerührt. Eine Lösung von 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin **50** (150 mg, 0.29 mmol) in 60 ml THF (abs.) wurde zuerst bis -20 °C gekühlt und dann unter Argon Atmosphäre zum stark gerührten Reaktionsgemisch der lithiumorganischen Verbindung hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (in 7.6.6). Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (1:20) auf Kieselgel. Drei Fraktionen wurden dabei beobachtet. Erste Fraktion war das Edukt (10 mg, 7 %), die zweite Fraktion war Porphyrin **150** (128 mg, 0.2 mmol, 72 %) und die dritte Fraktion war **151** (21 mg, 0.029 mmol, 10 %, violette Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol).

Fp.: 260 °C (CH_2Cl_2/CH_3OH).

R_f: 0.42 (Dichlormethan/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm)

UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/nm: 405 ($\lg \epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 5.21), 504 (4.27), 539 (4.08), 573 (4.06), 625 (3.91).

¹H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, $SiMe_4$): δ_H -3.20, -3.05 (2 H, s, br., NH), 1.15, (6 H, t, $J = 7.5$ Hz, CH_2CH_3), 1.85 (6 H, t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 x CH_2CH_3), 1.90 (12 H, m, 4 x CH_2CH_3), 2.75 (4 H, m, 2 x CH_2CH_3), 3.95 - 4.15 (12 H, m, 6 x CH_2CH_3), 3.35 (1 H, s, $C\equiv CH$), 7.85, 8.20 (4 H, je d, $J = 4.7$, H_{Ph}), 9.93 (1 H, s, H_{meso}), 10.18 (2 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 250 °C): m/z 634 (100 %, M^+), 619 (3, $M^+ - CH_3$), 534 [14, $(M+H)^+ - C_8H_5$], 317 (9, M^{2+}).

HRMS: $C_{44}H_{50}N_4$ gef. 634.4032 ber. 634.4036.

Röntgenstrukturdaten: C₄₄H₅₀N₄, Kristallgröße 0.15 x 0.08 x 0.02 mm, MW = 634.88 g mol⁻¹, triklin, Raumgruppe P1, a = 7.118(3) Å, b = 10.327(4) Å, c = 25.080(11) Å, α = 86.94(3)°, β = 87.76(4)°, γ = 74.66(4)°, V = 1774.9(13) Å³, Z = 2, d_{calc.} = 1.188 Mg.m⁻³, μ = 0.527 mm⁻¹, T_{min} = 0.9251, T_{max} = 0.9895, 4697 unabhängige Reflexe, 3632 beobachtete Reflexe (R_{int} = 0.0437), R₁ (alle Daten) = 0.0838, wR₂ (alle Daten) = 0.6853.

5,10-Di-(*p*-acetylenphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin **151**

Fp.: 220 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.22 (Dichlormethan/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 426 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.17), 523 (4.01), 559 (3.49), 597 (3.54).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H -2.85 (2 H, s, br., NH), 0.35, 0.55, 1.50, 1.79 (24 H, each t, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 2.20, 2.63 (8 H, je m, CH₂CH₃), 3.27 (2 H, s, C≡CH), 3.75, 3.85 (8 H, je q, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 7.59 (4 H, je d, J = 4.7, H_{Ph}), 7.64 (4 H, je d, J = 4.7, H_{Ph}), 9.60 (2 H, s, H_{meso}).

MS (EI, 80 eV, 200 °C): 734 (100 %, M⁺), 706 (5, M⁺ - CH₂CH₂), 633 (3, M⁺ - C₈H₅), 367 (25, M²⁺).

HRMS: C₅₂H₅₄N₄ gef. 734.4346 ber. 734.4349.

Umsetzung von 5-(*p*-Acetylenphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin mit (4-Lithioethylphenyl)lithium

Eine Lösung von 5,10-Di-(*p*-acetylenphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin **150** (150 mg, 0.24 mmol) in 60 ml THF (abs.) wurde zuerst auf -20 °C gekühlt und dann unter Argon zum stark gerührten Reaktionsgemisch des (4-Lithioethylphenyl)lithiums hinzugegeben. Die nachfolgende Aufarbeitung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift (in 7.6.6). Die Reaktionslösung zeigte im DC einige rote, braun-grüne und blaue Banden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Dichlormethan/Hexan (1:20) auf Kieselgel. Die erste Fraktion wurde als Edukt **150** (35 mg, 0.05 mmol, 20 %) und die zweite Fraktion als Porphyrin **151** identifiziert. Verbindung **151** wurde als violette Kristalle (128 mg, 0.16 mmol, 65 %) nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol erhalten. Die kleinen, polaren, braunen, grünen und blauen Fraktionen konnten nicht vollständig getrennt werden und wurden nicht weiter aufgearbeitet.

[5,10-Di-(*p*-acetylenphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato]nickel(II) 152

V-DAOEP-159c-323

Die Umsetzung erfolgte nach der Vorschrift der Synthese für **150**. Verbindung **151** (153 mg, 0.2 mmol, 65 %) wurde aus der Umsetzung von **150** (200 mg 0.32 mmol) mit (4-Lithioethylphenyl)lithium isoliert. Die Metallierung erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.4. **152** (183 mg, 0.23 mmol, 85 %) wurde aus **151** (200 mg, 0.27 mmol) nach der chromatographischen Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Hexan (1:5, v/v) isoliert.

Fp.: 280 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).**R_f:** 0.27 (Dichlormethan/Hexan: 1:10, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 414 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.19), 535 (3.97), 571 (4.10).**¹H NMR** (500 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 0.40, 0.55, 1.46, 1.67 (24 H, je t, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 2.23, 2.47 (8 H, je m, CH₂CH₃), 3.20 (2 H, s, C≡CH), 3.55, 3.65 (8 H, je q, ³J = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 7.68 (4 H, je d, J = 4.7, H_{Ph}), 7.95 (4 H, je d, J = 4.7, H_{Ph}), 9.25 (2 H, s, H_{meso}).**MS** (EI, 80 eV, 270 °C): *m/z* 790 (100 %, M⁺), 395 (26, M²⁺).**HRMS:** C₅₂H₅₂N₄Ni gef. 790.3587 ber. 790.35487.**[5-(*p*-Acetylenphenyl)-10,20-diphenylporphyrinato]zink(II) 153**

V-122aZn-308

Die Metallierung erfolgte nach der Standardvorschrift in 7.5.4. Porphyrin **153** (98 mg, 1.5 mmol, 82 %) wurde aus **108** (100 mg, 1.8 mmol) nach der chromatographischen Aufarbeitung an Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Hexan (1:5, v/v) in Form hellroter Kristalle nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol isoliert.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).**R_f:** 0.43 (Dichlormethan/Hexan: 1:5, v/v, Aluminiumoxid, 6 x 3 cm).**UV/vis:** λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 413 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.31), 539 (3.93), 562 (4.10).**¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 3.30 (1 H, s, HC≡C), 7.65-7.75 (6 H, m, H_{Ph}), 7.85 (2 H, d, ³J 7.4, H_{Ph}), 8.20-8.30 (6 H, m, H_{Ph}), 8.80 –9.0 (4 H, je d, ³J 5.0, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.20 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 9.40 (2 H, d, ³J 5.0, 2 x H_{β-Pyrrol}), 10.20 (1 H, s, H_{meso}).**MS** (EI, 80 eV, 170 °C): *m/z* *m/z* 626 (100 %, M⁺), 313 (7, M²⁺).**HRMS:** C₄₀H₂₄N₄Zn gef. 626.1452 ber. 626.1449.**EA:** gef. (%): C, 76.40 H, 3.52 N, 8.55

ber. (%): C, 76.47 H, 3.91 N, 8.92

C₄₀H₂₄N₄Zn·0.2H₂O.

1,4-Di[*p*-phenyl-(10,20-diphenylporphyrinato)zink(II)]butan-1,3-diin

V-DimerZn-160f2-314

Porphyrin **153** (50 mg, 0.08 mmol) wurde in 30 ml Dichlormethan (abs.) gelöst und CuCl (457 mg, 4.57 mmol) und 0.6 ml Tetramethylethyldiamin wurden langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Wasser (5 x 100 ml) gewaschen. Anschließend wurde die organischen Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Chromatographische Aufarbeitung erfolgte mit Aluminiumoxid und Dichlormethan als Lösungsmittel. Porphyrin **154** (41 mg, 0.033 mmol) wurde nach Umkristallisation aus Methanol/Dichlormethan als rosarote Kristalle erhalten. Ausbeute: 82 %.

Fp.: > 300 °C (CH₂Cl₂/CH₃OH).

R_f: 0.76 (Dichlormethan/THF: 10:1, v/v, Kieselgel, 6 x 3 cm)

UV/vis: λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm: 416 (lg ε/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ 5.23), 460 (3.89), 544 (4.00).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, SiMe₄): δ_H 7.60-7.65 (4 H, d, *J* 7.6, H_{Ph}), 7.70-7.80 (12 H, m, H_{Ph}), 7.90-7.95 (4 H, d, *J* 7.6, H_{Ph}), 8.20-8.25 (8 H, d, *J* 7.4, H_{Ph}), 8.80 (8 H, m, 8 x H_{β-Pyrrol}), 9.05 (4 H, d, ³*J* 5.0, 4 x H_{β-Pyrrol}), 9.40 (4 H, d, ³*J* 5.0, 4 x H_{β-Pyrrol}), 10.25 (2 H, s, H_{meso})

MS (EI, 80 eV, 170 °C): *m/z* 1250 (43 %, M⁺), 600 (52, M²⁺-C₂H₂), 524 (64, M²⁺-C₈H₆).

FAB (+): 1251 (100, M+H⁺), C₈₀H₄₇N₈Zn₂.

Umsetzung von [5,10-Di-(*p*-acetylenphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato]-nickel(II) mittels GLASER-Kupplungsreaktion

V-QuantNi-159d-316

Porphyrin **152** (200 mg, 0.25 mmol) wurde in 200 ml Dichlormethan (abs.) gelöst und CuCl (125 mg, 1.25 mmol) und 2 ml Tetramethylethyldiamin wurden langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur unter trockener Luft für 5 h gerührt. Während der Reaktion wurde DC-Kontrolle in unterschiedlicher Reaktionszeit (10 min, 30 min, 60 min, 2 h, 3 h, 5 h) durchgeführt. Im DC wurden immer mehr unpolare, kaum getrennte rotorgange Fraktionen beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser (5 x 100 ml) gewaschen. Anschließend wurde die organischen Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Chromatographische Aufarbeitung konnte sowohl mit Aluminiumoxid als auch mit Kieselgel und Dichlormethan/THF (10:1, v/v), Dichlormethan, Dichlormethan/Hexan (10:1, v/v) und Dichlormethan/Pyridin (20:1, v/v) als Lösungsmittel nicht erfolgen. Durch weitere Versuche mittels GPC konnten drei Fraktionen erhalten werden (s. Abb. 5.12). Die Masse der zweiten Fraktion (3230) entsprach der Masse

der erwarteten Verbindung **155** (3156 g/mol). Im DC der zweiten Fraktion wurden mehrere dicht nacheinander laufende Fraktionen beobachtet. Eine weitere Trennung konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden.