

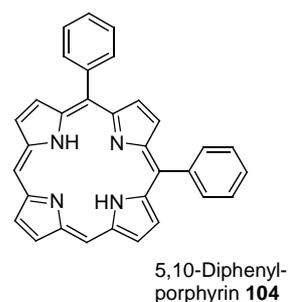
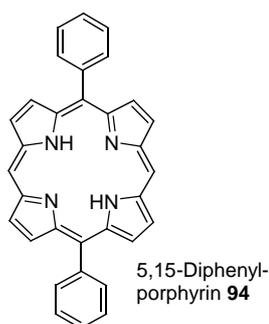
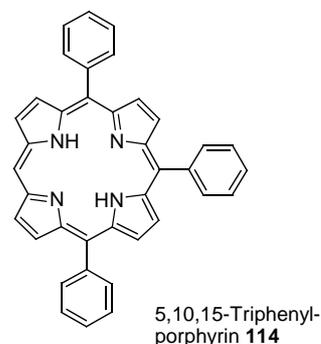
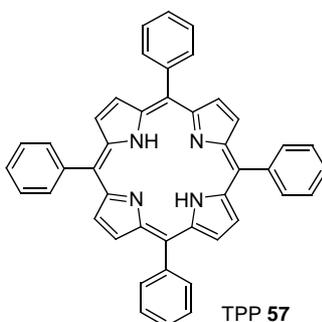
### 3 [3+1]-Kondensation

#### 3.1 Einleitung

Hochsymmetrische Porphyrine lassen sich nach den in Kapitel 1 vorgestellten Methoden sehr leicht darstellen, vorallem die 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine **37** gehören zu den am besten untersuchten Tetrapyrrolosystemen. Die Syntheseansätze für die Darstellung dieser Porphyrine sind im Laufe der letzten Jahre immer wieder erweitert worden.<sup>1,2,3,4</sup> Symmetrische Porphyrine sind aber zur Modellierung biologischer Vorgänge nur bedingt geeignet, da in der Natur nur unsymmetrische Porphyrine auftreten, weshalb der synthetische Zugang zu diesen Verbindungen dringend erforscht werden muss. Bisher erfolgte die Darstellung unsymmetrischer Tetrapyrrole durch aufwendige Totalsynthesen, die eine Vielzahl von Schritten beinhalteten. Diese Synthesen lieferten die gewünschten Produkte nur in einer unbefriedigenden Ausbeute, da die Anzahl der Schritte und der hohe Trennaufwand aufgrund der statistischen Verteilung sich negativ auswirkten. Verbindungen, die zwar von geringerer Symmetrie als die 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine **37** sind, aber immer noch gewisse Symmetrieelemente aufweisen, (z. B. 5,15-Diphenylporphyrin **94**) wurden schon in der Literatur beschrieben.<sup>5,6,7</sup> (Die Symmetrietypen der unterschiedlichen Porphyrine werden in Kapitel 4 näher behandelt.)

Für das 5,15-Diphenylporphyrin existieren einige moderne Synthesestrategien,<sup>6,7,8,9</sup> die die Basis sind zur Synthese von Derivate mit nichtlinearen optischen Eigenschaften<sup>10,11</sup> und von Multiporphyrin-systemen.<sup>12,13</sup> Triaryl-<sup>14</sup> oder 5,10-Diarylporphyrine wie das 5,10,15-Triphenyl- **114** oder das 5,10-Diphenylporphyrin **104**<sup>15</sup>, die noch weniger Symmetrieelemente aufweisen, werden nur in wenigen Stellen erwähnt.

Diese Verbindungen sind aber interessant, da sie in sich verschiedene Eigenschaften der *meso*-Tetraarylporphyrine mit denen der  $\beta$ -substituierten Porphyrine vereinigen. So besitzen sie freie

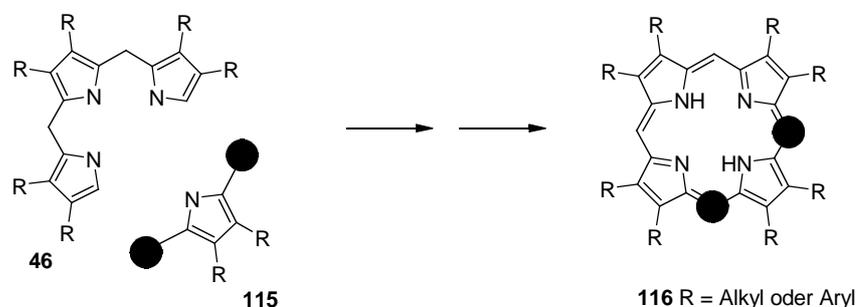


*meso*-Positionen, weisen aber gleichzeitig auch unbesetzte  $\beta$ -Positionen auf. Diese Merkmale erhöhen ihre Eignung für die Synthese von beispielsweise Benzochlorinen<sup>16</sup> und wasserlöslichen *meso*-sulfoierten Porphyrinen,<sup>17</sup> sowie für die weitere Modifikation zu ABCD-Porphyrinen **32**<sup>18</sup> und A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Porphyrinen **30**.<sup>19</sup> Die A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Porphyrine **30** können bei geeigneten elektronendichteziehenden und elektronendichteschiebenden Gruppen A und B einen neuen Bereich der bekannten „*push-pull*“ Porphyrine eröffnen.

### 3.2 [3+1] Grundlagen

Die [3+1]-Kondensation einer 2,5-difunktionalisierten Komponente **115** mit einer Tripyrroleinheit **46** bietet eine gute Möglichkeit zur Darstellung unsymmetrischer Porphyrine **116** (Schema 3.1).

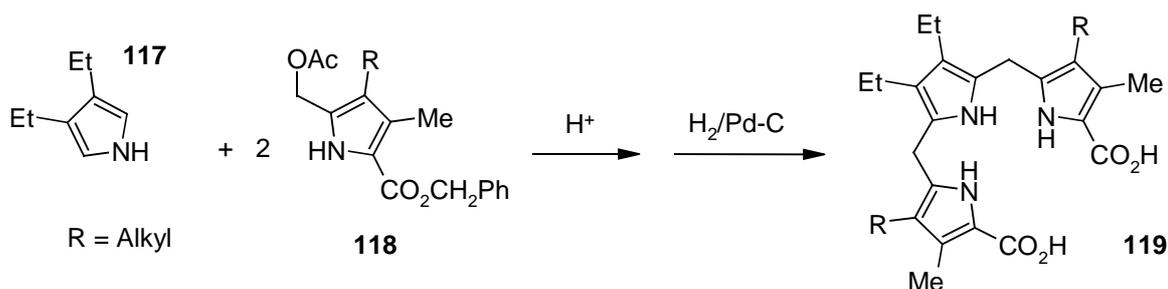
Dem entsprechend werden die Forschungen auf diesem Gebiet kontinuierlich ausgeweitet. Es werden Synthesen angestrebt, die nicht viel komplizierter als die Tetramerisierung von Monopyrrolen **41** sein sollen.



**Schema 3.1:** Kondensation eines Tripyrranes **46** mit einer Monopyrroleinheit **115**.

Da die Tripyrrandarstellung ständig weiterentwickelt wird, nähert sich diese Zielsetzung der Verwirklichung. Allerdings werden bis auf wenige Ausnahmen nur Tripyrrane beschrieben, die Substituenten an der  $\beta$ -Positionen der Pyrrolringe tragen. Ein weiterer einschränkender Faktor ist die Tatsache, dass meistens die terminalen Pyrrolringe des Tripyrranes identisch sind, da die Synthesen in der Regel analog zu einer von Sessler entwickelten Methode erfolgen.<sup>20,21</sup> Diese Methode ist einer der einfachsten Ansätze zur Erzeugung einer Tripyrroleinheit und beinhaltet die Umsetzung eines Pyrrols mit freien  $\alpha$ -Positionen **117** mit zwei Äquivalenten eines  $\alpha,\alpha'$ -substituierten Pyrrols **118** (Schema 3.2). Das so erhaltene Tripyrran **119** wird anschließend entweder mit einem 2,5-Diformylpyrrol **124** oder mit einem 2,5-Di[(N,N-dimethylamino)methyl]pyrrol **120** zum gewünschten Porphyrin umgesetzt.

Boudiff und Momenteau verwandten 2,5-Diformylpyrrol und Tripyrrane zur Synthese C<sub>2</sub>-symmetrischer,  $\beta$ -substituierter Porphyrine.<sup>22,23</sup> Später bewiesen Lash und Novak, dass dieser Ansatz auch modifizierbar ist.<sup>24,25,26</sup>

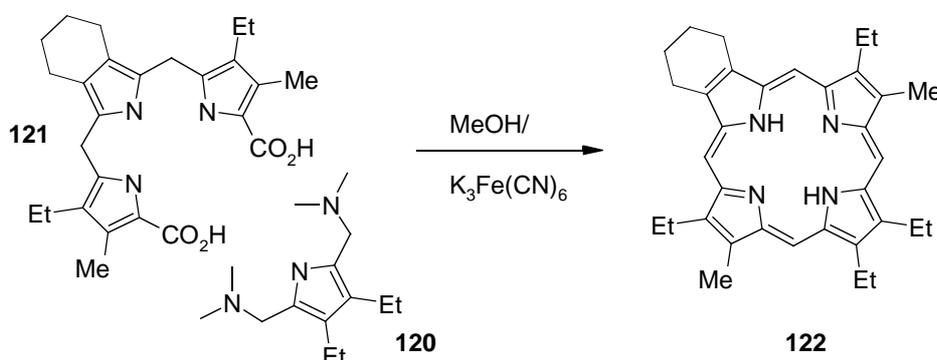


**Schema 3.2:** Tripyrrandarstellung nach Sessler.<sup>20,21</sup>

Die Kondensation mit 2,5-Di[(N,N-dimethylamino)methyl]pyrrol **120** wurde von Nguyen et al. als eine Methode ohne Säurekatalyse vorgestellt.<sup>27,28</sup> Dies bringt den Vorteil, dass ohne Säure auch keine Scramblingreaktionen (siehe Kapitel 1) auftreten können. Auf diesem Weg wird aus **120** und einem Tripyrran **121** in Methanol das Porphyrin **122** in 27 %iger Ausbeute erhalten (Schema 3.3).

Im Gegensatz zu den vielfältigen Synthesansätzen zur Darstellung  $\beta$ -substituierter, *meso*-un-substituierter Porphyrine, existieren bisher nur sehr wenige Ansätze für den konträren Substitutionstyp ( $\beta$ -unsubstituiert, *meso*-substituiert). Vor allem für die *cis*-A<sub>2</sub>-Porphyrine **38** gibt es nur wenige Beispiele. In geringem Umfang wurde das 5,10-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin hergestellt,<sup>29</sup> alle anderen literaturbekannten Beispiele verwenden  $\beta$ -substituierte Tripyrrane wie **46** oder Tripyrrane wie **119** mit Substituenten an den Methylenbrücken für die notwendige [3+1]-Kondensation.

Das entsprechende *cis*-Isomer des 5,15-Diphenylporphyrins **94**, das 5,10-Diphenylporphyrin **104** wurde bisher nur einmal beschrieben.<sup>15</sup>

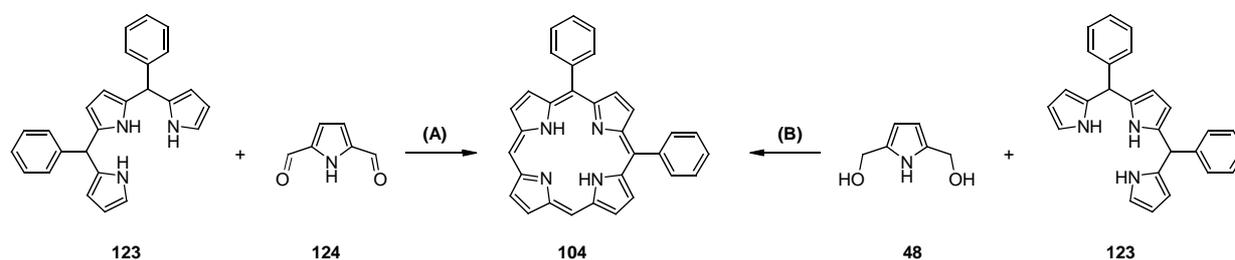


**Schema 3.3:** [3+1]-Kondensation ohne Säurekatalyse.

Die von Briñas und Brückner vorgestellte Methode ist eine [3+1]-Kondensation, bei welcher ein Diphenyltripyrän **123**<sup>30,31</sup> entweder mit 2,5-Diformylpyrrol **124**<sup>32,33,34</sup> oder einem 2,5-

Bis(hydroxymethyl)pyrrol **48** umgesetzt wird. Die erste Methode (**A**, Schema 3.4) lieferte das Produkt bei Verwendung typischer Bedingungen (HBr-/ Essigsäurekatalyse, Oxidation mit DDQ) nur in einer Ausbeute von weniger als 5 %. Dabei wurde ein Gemisch aus Di- und Tetraphenylporphyrinen (**94**, **104**, **57**) erhalten.

Auch der zweite Ansatz (**B**, Schema 3.4) ergab keine höhere Ausbeute, **104** wurde ebenfalls nur als eine Komponente in einem Gemisch von Di-, Tri- und Tetraphenylporphyrinen erhalten. Ein gut geeigneter Ansatz zur sukzessiven Darstellung unsymmetrischer Verbindungen ausgehend von Porphin **64** wird bereits in Kapitel 2 beschrieben. Diese Methode ist gut einsetzbar, weist bisher aber noch Schwachstellen auf.

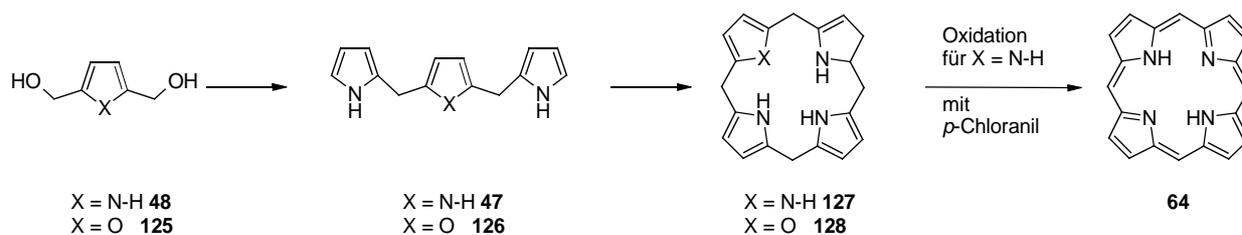


**Schema 3.4:** Synthese von 5,10-Diphenylporphyrin nach Briñas und Brückner.<sup>15</sup>

### 3.3 5,10-Disubstituierte Porphyrine ohne $\beta$ -Substituenten

Den Ausgangspunkt für die im folgenden Text beschriebenen Verfahren lieferten Arbeiten von Taniguchi und Mitarbeitern, die in Anlehnung an die Calix[4]arensynthese von Kämmerer und seinen Mitarbeitern<sup>35,36</sup> eine Methode zur Darstellung von Tripyrran **47** entwickelten.<sup>37,38,39</sup> Das notwendige Edukt 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol **48** erhielten sie in guten Ausbeuten (84-92 %) aus Pyrrol **41** und Formaldehyd.<sup>40</sup> Durch die anschließende Kondensation von Pyrrol mit **48**, unter Verwendung von Salzsäure als Katalysator konnte das Tripyrran **47** in einer Ausbeute von 61 % hergestellt werden. Modifikationen bei der Erzeugung der Pyrrolkomponente **125** erlaubten auch die Darstellung von sauerstoffhaltigen Tripyrranen **126**,<sup>38</sup> die im weiteren Verlauf genau wie das „normale“ Tripyrran zu Porphyrinogenen (**127**, **128**) und Porphin **64** umgesetzt wurden (Schema 3.5).

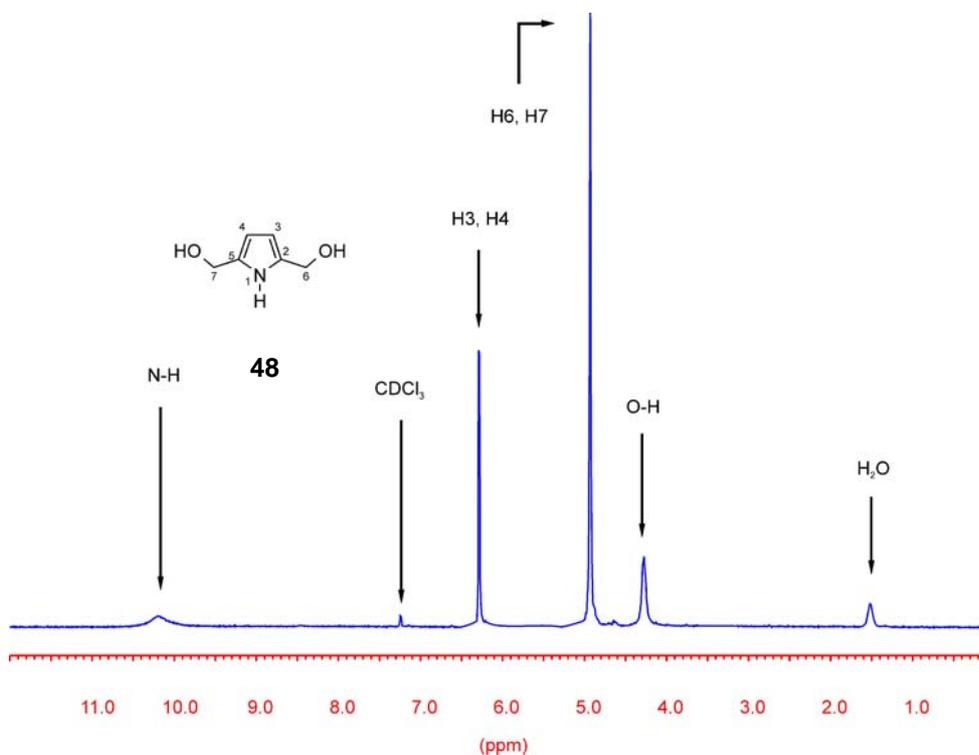
In eigenen Versuchen konnte die Synthese des 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrols **48** ausgehend von Pyrrol **41** unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen nicht nachvollzogen werden. Das Produkt konnte zwar im <sup>1</sup>H-NMR nachgewiesen werden, es waren aber viele Nebenprodukte und noch Eduktreste vorhanden, die die Aufarbeitung erschwerten. Erst verschiedene



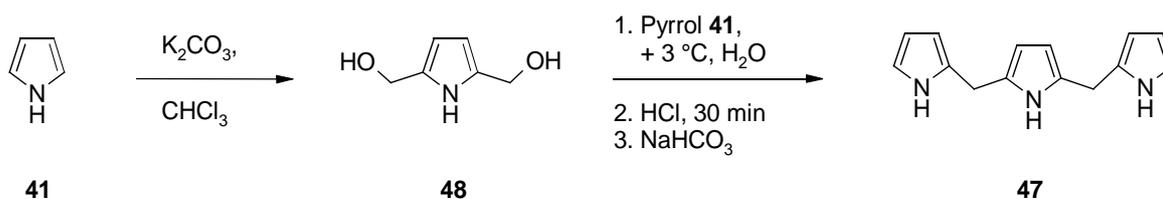
**Schema 3.5:** Darstellung von Oxaporphyrinogen und Porphyrinogen mit weiterer Oxidation zum Porphin nach Taniguchi et al.:

Veränderungen der Reaktionsbedingungen erbrachten eine Verbesserung. Danach konnte **48** in Ausbeuten von 11 % erhalten werden. Dieser Wert lag weit unter in der Literatur beschriebenen Werten (84-92 %).<sup>37,38</sup> Allerdings konnte die Ansatzgröße stark vergrößert werden, so dass ein Ansatz eine Gesamtmenge von 170 g Produkt liefern konnte. Die in der Literatur beschriebene Aufarbeitung entfiel, **48** musste nur durch Filtration abgetrennt und mit Chloroform gewaschen werden. Auch ohne eine nachfolgende Umkristallisation wies das Produkt im <sup>1</sup>H-NMR eine hohe Reinheit auf (Abbildung 3.1).

Pyrrolalkohole kondensieren unter Säurekatalyse schon bei Raumtemperatur zu Oligomeren und Polymeren. Da sich das 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol **48** ähnlich wie das 2,6-Bis(hydroxymethyl)derivat des Phenols von Kämmerer verhalten sollte, wurde zur Synthese des Tripyrranes **47** eine stark an die Literatur angelehnte Methode genutzt:



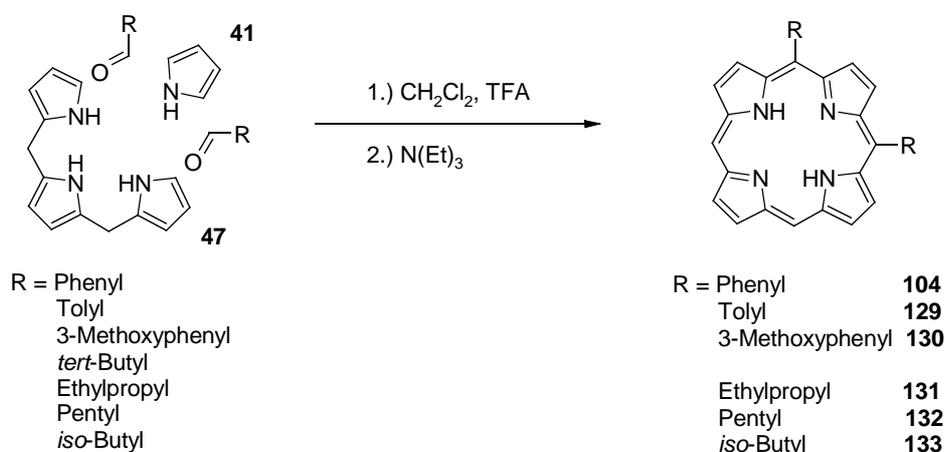
**Abbildung 3.1:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrols **48** bei 320 K in CDCl<sub>3</sub>.



**Schema 3.6:** Tripyrransynthese.

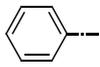
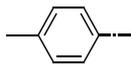
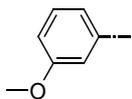
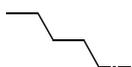
Das 2,5-Bis(hydroxymethyl)pyrrol **48** wurde unter Schutzgas bei Temperaturen knapp oberhalb von 0 °C mit Pyrrol kondensiert, die Katalyse erfolgte mit Salzsäure. Ohne große Aufarbeitung (Filtration über Kieselgel) konnte **47** in 50 %iger Ausbeute erhalten werden. Wenn das Lösungsmittel Spuren von Ethanol enthielt, wurde die verstärkte Bildung des Dimers (Dipyrromethan **43**) beobachtet. Dieses konnte durch Säulenchromatographie auf Kieselgel abgetrennt werden. Da **47** sowohl auf Sauerstoff als auch auf höhere Temperaturen mit Zersetzung reagierte, wurde es unter Argon bei -26 °C aufbewahrt, was die Haltbarkeit auf mehrere Monate erhöhte.

Die Umsetzung zum Porphyrin wurde mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Dabei wurden die höchsten Ausbeuten bei Einsatz von 2 mmol **47**, einer äquimolaren Menge Pyrrol **41** und 4 mmol des Aldehyds in einem Liter trockenen Dichlormethan beobachtet (Schema 3.7). Nach der Oxidation des entstanden Porphyrinogens mit DDQ wurden die gewünschten 5,10-disubstituierten Porphyrine **104** und **129-133** und jeweils ein Nebenprodukt erhalten.



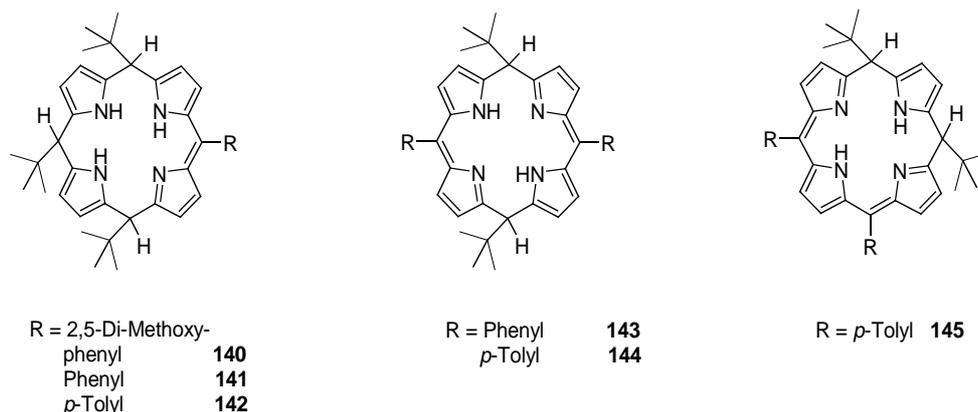
**Schema 3.7:** [3+1]-Kondensation, 2mM in Dichlormethan bei Raumtemperatur (Argon).

**Tabelle 3.1:** Ausbeuten bei der [3+1]-Kondensation von Tripyrran **47** (2 mM), Pyrrol **41** und Aldehyd in Dichlormethan bei Raumtemperatur (Argon).

R	5,10-disubstituiert	5-mono-substituiert
	<b>104</b> 6.5 %	<b>107</b> 2.0 %
	<b>129</b> 11.0 %	<b>134</b> 3.0 %
	<b>130</b> 7.5 %	<b>135</b> 2.0 %
	—	<b>136</b> 6.0 %
	<b>131</b> 4.0 %	<b>137</b> 5.0 %
	<b>132</b> 7.0 %	<b>138</b> 1.0 %
	<b>133</b> 5.0 %	<b>139</b> 1.0 %

Diese Nebenprodukte wurden als die entsprechenden monosubstituierten Porphyrine **107** und **134-139** identifiziert. Da beide Porphyrintypen unterschiedliche Polaritäten aufwiesen, konnten sie mit Säulenchromatographie auf Kieselgel gut getrennt werden. Die Konzentration der Reaktionslösung lässt sich unter leichten Ausbeuteverlusten bis zu 10 mM steigern, dabei verschiebt sich aber auch das Verhältnis der Produkte etwas zu den monosubstituierten Porphyrinen. Die besten Ergebnisse (Tabelle 3.1) wurden bei Arylsubstituenten erhalten, dabei wurde z. B. 5,10-Ditolylporphyrin in einer Ausbeute von 11 % gewonnen. Bei Einsatz der aliphatischen Aldehyde wurden Ausbeuten zwischen 4 und 7 % erzielt.

In allen Fällen wurde sowohl das di- als auch das monosubstituierte Produkt erhalten, eine Ausnahme trat allerdings bei Verwendung von Pivalinaldehyd auf. Hier war trotz mehrfacher Wiederholung dieses Ansatzes immer nur ein einziges Porphyrin, das 5-*tert*-Butylporphyrin **136** zu finden (DC-, <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle). Der Ansatz wurde daraufhin modifiziert: Pivalinaldehyd wurde in einem höheren Überschuss (8 statt 4 Äquivalente) eingesetzt, die Reaktionstemperatur



**Abbildung 3.2:** Hydrophyrine aus gemischten Kondensationen von Pivalinaldehyd und weiteren Aldehyden mit Pyrrol.<sup>41</sup>

und Reaktionszeit wurden variiert. Trotz dieser Änderungen wurde immer nur **136** detektiert. Im Rahmen der in dieser Arbeit entstandenen monosubstituierten Porphyrine wies es die höchste Ausbeute auf (6 %).

Die ausschließliche Entstehung von mono-*tert*-Butylporphyrin **136** steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die in früheren Arbeiten unserer Gruppe erzielt wurden. Von Senge et al. wurden 2000 die Ergebnisse von gemischten Kondensationen von Pyrrol **41** mit Pivalinaldehyd und anderen Aldehyden veröffentlicht.<sup>41</sup> Diese Arbeiten schlossen auch die Umsetzung der relevanten Dipyrromethane ein, auf beiden Wegen wurden aber die gleichen Resultate erhalten. Es wurde immer die Bildung des 5,10,15,20-Tetra-*tert*-butylporphyrins **70** und des 5-Mono-*tert*-butylporphyrins **136** beobachtet. Bei allen anderen denkbaren (Tri- und Di-)Substitutionsmustern wurden immer nur Hydrophyrine (**140**, **141**, **142**, **143**, **144**, **145**) erhalten (Abbildung 3.2). Dabei hat **140** eine *syn*-triaxiale Anordnung ( $\uparrow\uparrow\uparrow^*$ ) der *tert*-Butylgruppen, wohingegen bei **141** eine  $\uparrow\downarrow\uparrow$ -Anordnung dieser Gruppen vorliegt.

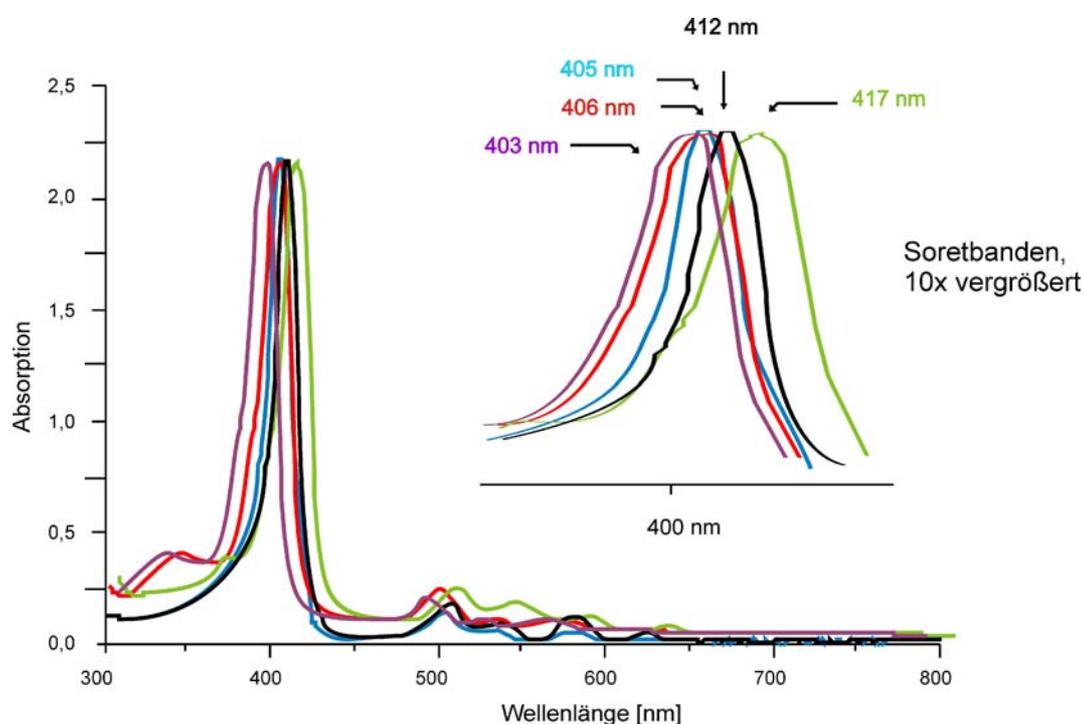
Als mögliche Erklärung für die Entstehung dieser Hydrophyrine wird die Raumbeanspruchung der *meso*-Substituenten herangezogen. Der momentan akzeptierte Mechanismus für die Oxidation von Porphyrinogenen zu Porphyrinen *in vivo* bedingt eine kofaciale Entfernung von drei der vier *meso*-Wasserstoffatomen.<sup>42</sup> Dazu müssten diese Wasserstoffatome die  $\uparrow\downarrow\uparrow$ -Anordnung einnehmen. Alkylgruppen, vor allem sehr raumbeanspruchende Gruppen wie das *tert*-Butyl, verursachen eine große Auslenkung des *meso*-Kohlenstoffatoms aus der Ebene des Makrozyklus.<sup>43</sup> Falls die Oxidation zuerst an den *meso*-Positionen, die Arylsubstituenten tragen, stattfindet, resultiert daraus eine dachartige Struktur der Porphomethen- und

\*Die Symbole „ $\uparrow$ “ und „ $\downarrow$ “ beziehen sich auf die relative räumliche Ausrichtung der Substituenten bezüglich der Ebene des Porphyrinmakrozyklus.

-dimethenintermediate. Für die weitere Oxidation wäre eine  $\uparrow\downarrow$ -Anordnung der 5,15-ständigen Substituenten oder eine pseudoplanare Einstellung des Makrozyklus nötig. Diese beiden Konformationen werden durch den hohen Raumbedarf der *tert*-Butylgruppen verhindert, daher findet keine weitere Oxidation statt. Die anfängliche Oxidation findet statt, da die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome der Arylgruppen einen geringeren Raumbedarf haben. Die Erklärung ist auch auf die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse anwendbar, da auch hier die Einführung von zwei direkt benachbarten *tert*-Butylgruppen an einem vollständig oxidierten Porphyrin nicht möglich war.

### 3.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren der freien Basen zeigen in Abhängigkeit von der Anzahl der Substituenten eine Verschiebung der Soretbande. Eine höhere Anzahl von Substituenten bringt einen bathochromen Shift mit sich. Beispielsweise liegt die Soretbande für das 5-Phenylporphyrin **107** bei 403 nm, während sie bei zwei Phenylsubstituenten am Porphyrinring bei 405 nm (**94**) bzw. 406 nm (**104**) liegt. Wenn ein weiterer Phenylring eingeführt wird, verstärkt sich der bathochrome Shift, so erscheint die Bande bei 5,10,15-Triphenylporphyrin **114** bei 412 nm.<sup>44</sup> Die maximale Rotverschiebung tritt bei **57** mit 417 nm auf.

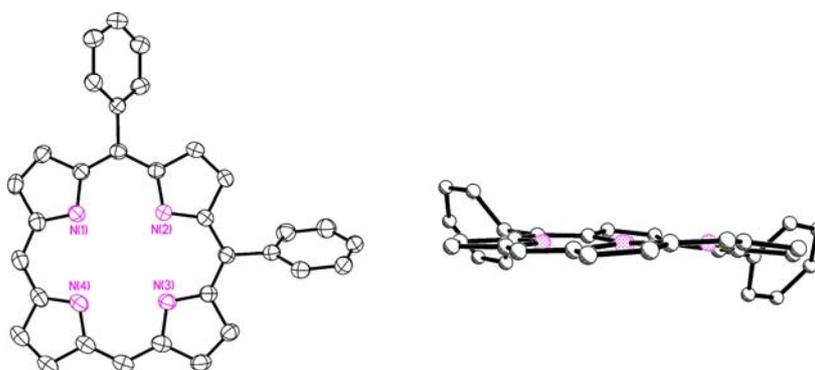


**Abbildung 3.3:** UV/Vis-Spektren von : — 5-Phenylporphyrin **107**, — 5,10-Diphenyl- **104**, — 5,15-Diphenyl- **94**, — 5,10,15-Triphenyl- **114** und — 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin **57** in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Nach den Aussagen von Barkigia und Mitarbeitern korreliert ein solcher bathochromer Shift direkt mit dem konformellen Verbiegungsgrad im Porphyrin.<sup>45</sup> Es ist auffällig, dass das Substitutionsmuster keinerlei Auswirkung auf den Habitus des UV/Vis-Spektrums zu haben scheint, da der Kurvenverlauf auch in den Q-Banden bei 5,15-Diphenylporphyrin **94** und 5,10-Diphenylporphyrin **104** nahezu identisch ist. Daher ermöglichen die UV/Vis-Spektren zwar eine gute Aussage über die Anzahl der vorhandenen *meso*-Substituenten am Makrozyklus; sie erlauben aber keine Deutung des Substitutionsmusters bei gleicher Anzahl der vorhandenen Gruppen.

### 3.5 Röntgenkristallstrukturuntersuchungen

Die für röntgenkristallographische Untersuchungen notwendigen Einkristalle konnten bisher nur vom 5,10-Diphenylporphyrin **104** erhalten werden. Die Konstitution dieser Verbindung konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden und ist in Abbildung 3.4 zu sehen.



**Abbildung 3.4:** Molekülstruktur von 5,10-Diphenylporphyrin **104** im Kristall. Die H-Atome wurden zur bessern Übersicht weggelassen.

### 3.6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die [3+1]-Kondensation als eine gute Methode zur Darstellung unsymmetrischer 5,10-disubstituierter Porphyrine entwickelt werden. Die Synthese von sowohl Alkyl- als auch Arylporphyrinen in Ausbeuten von 4 bis 11 % ist auf diesem Weg möglich. Diese relativ niedrigen Ausbeuten werden durch den sehr niedrigen Syntheseaufwand mehr als ausgeglichen. Als Nebenprodukte werden bei dieser Synthese in Ausbeuten von 1 bis 6 % monosubstituierte Porphyrine erhalten. Es zeigte sich, dass die Einführung von zwei benachbarten *tert*-Butylgruppen nicht möglich ist, diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen unserer Arbeitsgruppe.

### 3.7 Literatur

- <sup>1</sup> D. M. Wallace, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7265-7268.
- <sup>2</sup> D. M. Wallace, S. H. Leung, M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7245-7257.
- <sup>3</sup> C.-H. Lee, F. Li, K. Iwamoto, J. Dadok, A. A. Bothner-By, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1995**, 51, 11645-11672.
- <sup>4</sup> P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7323-7344.
- <sup>5</sup> A. Treibs, N. Häberle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 183-207.
- <sup>6</sup> J. S. Manka, D. S. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6989-6992.
- <sup>7</sup> O. J. Clarke, R. W. Boyle, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7167-7168.
- <sup>8</sup> C. Brückner, J. J. Posakony, C. K. Johnson, R. W. Boyle, B. R. James, D. Dolphin, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, 2, 455-465.
- <sup>9</sup> R. W. Boyle, C. Brückner, J. Posakony, B. R. James, D. Dolphin, *Org. Synth.* **1999**, 76, 287-293.
- <sup>10</sup> M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpapel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7143-7150.
- <sup>11</sup> T. E. O. Screen, I. M. Blake, L. H. Rees, W. Clegg, S. J. Borwick, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2002**, 320-329.
- <sup>12</sup> S. G. DiMugno, V.S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5983-5993.
- <sup>13</sup> M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4165-4168.
- <sup>14</sup> X. Feng, M. O. Senge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 1030-1038.
- <sup>15</sup> R. P. Briñas, C. Brückner, *Tetrahedron* **2002**, 58, 4375-4381.
- <sup>16</sup> R. W. Boyle, D. Dolphin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2463-2464.
- <sup>17</sup> H. Garcia-Ortega, J. M. Ribo, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 564-568.
- <sup>18</sup> X. Feng; M. O. Senge, *Tetrahedron* **2000**, 56, 587-590.
- <sup>19</sup> B. Vaz, R. Alvarez, M. Nieto, A. I. Paniello, A. R. DeLera, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7409-7412.
- <sup>20</sup> J. L. Sessler, V. Lynch, M. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4394-4397.
- <sup>21</sup> J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2810-2813.
- <sup>22</sup> A. Boudif, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2069-1070.
- <sup>23</sup> A. Boudif, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1996**, 1235-1242.
- <sup>24</sup> T. D. Lash, B. H. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 683-685.
- <sup>25</sup> Y. Lin, T. D. Lash, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 9441-9444.
- <sup>26</sup> T. D. Lash, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1197-1200.
- <sup>27</sup> L. T. Nguyen, M. O. Senge, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7581-7584.
- <sup>28</sup> L. T. Nguyen, M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 998-1003.
- <sup>29</sup> K. Sugiura, Y. Fujimoto, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **2000**, 1105-1106.
- <sup>30</sup> J.-W. Ka, C.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4609-4613.
- <sup>31</sup> C. Brückner, E. D. Sternberg, R. W. Boyle, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **1997**, 1689-1690.
- <sup>32</sup> A. Boudif, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2069-2070.
- <sup>33</sup> A. Boudiff, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1996**, 1235-1242.
- <sup>34</sup> J. L. Sessler, J. W. Genge, U. P. Sanson, *Synlett* **1996**, 187-188.

- 
- <sup>35</sup> G. Happel, B. Mathiasch, H. Kämmerer, *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3317-3334.
- <sup>36</sup> V. Böhmer, P. Chhim, H. Kämmerer, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2503-2506.
- <sup>37</sup> S. Taniguchi, H. Hasegawa, M. Nishimura, M. Takahashi, *Synlett* **1999**, *1*, 73-74.
- <sup>38</sup> S. Taniguchi, H. Hasegawa, S. Yanagiya, Y. Tabeta, Y. Nakano, M. Nishimura, M. Takahashi, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2103-2108.
- <sup>39</sup> Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Synlett* **1995**, 1267-1268.
- <sup>40</sup> W. W. Tschelinzew, B. W. Maxorow, *Chem. Zentr.* **1923**, 1505-.
- <sup>41</sup> M. O. Senge, S. Runge, M. Speck, K. Ruhlandt-Senge, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8927-8932.
- <sup>42</sup> M. Akhtar, *The Biosynthesis of Tetrapyrrole Pigments*, In *Ciba Foundation Symposium 180*, Wiley, Chichester, 1994, pp 131-151.
- <sup>43</sup> C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859-9869.
- <sup>44</sup> X. Feng, Dissertation, FU Berlin 2002.
- <sup>45</sup> K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566-7567.