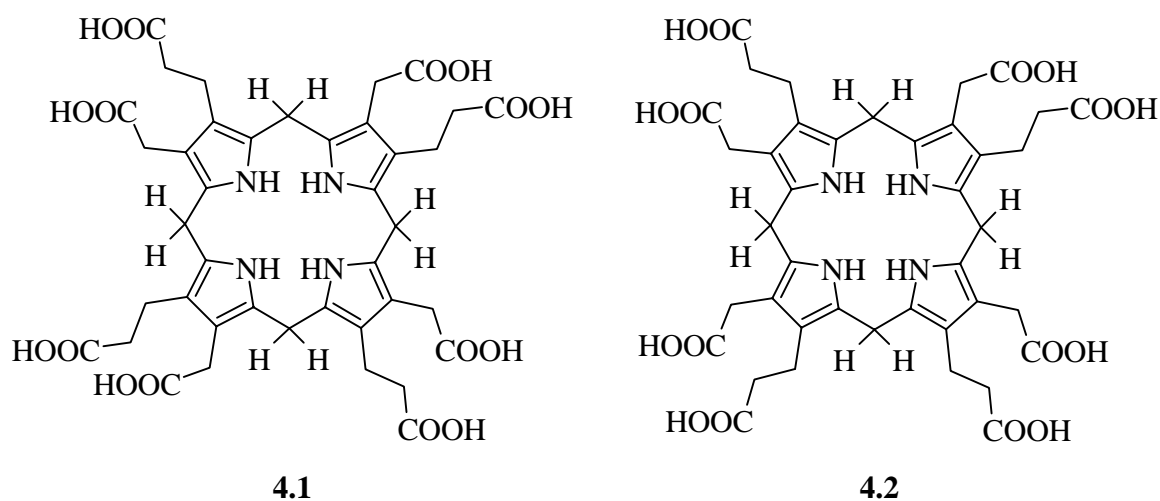


## 4 Funktionalisierung von Tetra-*meso*-alkylporphyrinen

### 4.1 Einleitung

Hochsymmetrische Porphyrine lassen sich nach den bisher vorgestellten Methoden (S. 10) leicht darstellen und gehören zu den am besten untersuchten Tetrapyrrolosystemen. Sie sind aber zur Modellierung von biologischen Vorgängen nur bedingt geeignet, da es in der Natur keine symmetrischen Tetrapyrrole gibt. Daher ist es zwingend notwendig, Zugang zu unsymmetrischen Porphyrinen zu erlangen. Eine große Vielfalt von Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten und unterschiedlichen funktionellen Gruppen ist Grundvoraussetzung für den schrittweisen Aufbau biomimetischer Modellsysteme und die Untersuchungen von Struktur-Wirkungsbeziehungen an komplexen Molekülen. Die gezielte Darstellung unsymmetrischer Tetrapyrrolosysteme ist ein, ausgehend von unterschiedlichen Aldehyden und Pyrrolen bzw. Dipyrromethanen, langwieriger Weg. Er führt entweder über eine Vielzahl von Syntheseschritten mit den damit verbundenen Ausbeuteverlusten oder ist hinsichtlich der aufwendigen Reinigung und der statistischen Verteilung der Produkte äußerst unbefriedigend. Letzteres konnte mit der säurekatalysierten gemischten Kondensation am Beispiel der direkt verknüpften Porphyrinchinone bereits im *Kapitel 3* gezeigt werden. Auch die Natur stellt mit Uroporphyrinogen I (**4.1**) und III (**4.2**) nur bestimmte der theoretisch denkbaren Substituentenmuster zur Verfügung (*Schema 4.1*). Damit gehört die Funktionalisierung bestehender Porphyrinsysteme seit langem zu den wichtigsten Aufgaben in der Porphyrinchemie.



**Schema 4.1:** Uroporphyrinogen I **4.1** und III **4.3** als Grundbausteine für alle weiteren in der Natur vorkommenden Tetrapyrrolosysteme.

Seit den ersten Versuchen der Modifizierung von natürlichen Porphyrinsystemen<sup>1</sup> gibt es Bemühungen, das große Feld der Funktionalisierungsreaktionen von Aromaten auf die Porphyrine anzuwenden und gegebenenfalls zu erweitern. In den letzten Jahrzehnten sind an den Tetraaryl- und Octaalkylporphyrinen einige ausgewählte Reaktionen durchgeführt worden.<sup>2</sup> Diese Reaktionen sind aber meistens auf einige bestimmte Porphyrinderivate beschränkt. Deshalb ist es notwendig, Reaktionen zur effizienten Funktionalisierung von Porphyrinen zu entwickeln und für eine breite Anwendung zur Verfügung zu stellen.

Ein bisher verfolgtes Synthesziel umfasste die Darstellung eines kovalent verknüpften nichtplanaren Porphyrinchinons, um den Einfluss der Konformation des Porphyrinsystems auf den Elektronentransfer zu untersuchen.<sup>3</sup> Da bei der Synthese von 5,10,15-Trialkyl-20-benzochinoylporphyrinen durch gekreuzte Kondensation (siehe *Kapitel 3*) nur minimal gekrümmte Porphyrinsysteme erhalten wurden, sollte nun versucht werden, über C-C-Knüpfungsreaktionen  $\beta$ -verknüpfte Porphyrinchinone zu synthetisieren, die einen zusätzlichen sterischen Anspruch besitzen und so eine größere Verbiegung im Porphyrinmakrozyklus aufweisen. Diese Reaktionen erfordern bestimmte funktionelle Gruppen wie Halogen- oder Formylsubstituenten.

Im Folgenden soll deshalb zuerst die Funktionalisierung der tetra-*meso*-substituierten Porphyrine besprochen werden, das heißt die Einführung von Substituenten in die  $\beta$ -Position. Anschließend wird auf die Reaktionen der funktionalisierten Porphyrine mit metallorganischen Reagenzien eingegangen.

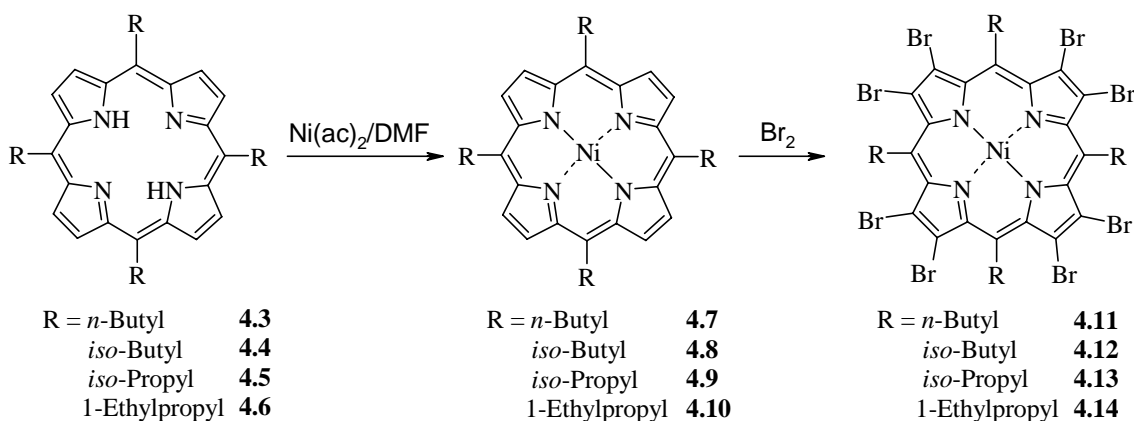
## 4.2 Synthese von $\beta$ -funktionalisierten 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinen

### 4.2.1 Halogenierung

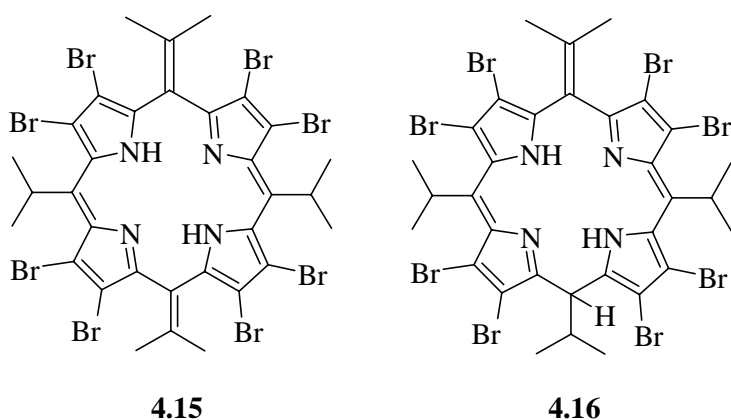
Die Halogenierung von Porphyrinen ist die einfachste Methode, um Zugang zu funktionalisierten Tetrapyrrolen zu erhalten. Mit den halogenierten Porphyrinen als Grundbausteine werden eine Vielzahl an Kupplungsreaktionen, wie z. B. nach Suzuki<sup>4</sup> oder Heck,<sup>5</sup> möglich, um so zu Multikomponentensystemen zu gelangen. Auch die Umsetzungen mit zinkorganischen Verbindungen<sup>6</sup> zur Verknüpfung mit definierten Substituenten und die Synthesen von Alkynylporphyrinen<sup>7</sup> sind mit Halogenporphyrinen leicht möglich. Hierfür sind besonders monohalogenierte Verbindungen von großem Interesse, um Nebenreaktionen zu unterbinden.

Der Zugang zu halogenierten Porphyrinen durch Kondensation von  $\beta$ -monohalogenierten Pyrrolen ist literaturbekannt, aber durch die geringe Stabilität und die langwierige Synthese

der entsprechenden Pyrrole sehr schwierig.<sup>8</sup> Wie in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Arbeiten zeigten, ist es auch möglich, 3,4-Dihalogenpyrrole zu den entsprechenden *meso*-unsubstituierten Porphyrinen zu kondensieren.<sup>9</sup>  $\beta$ -Octachloro- und  $\beta$ -Octabromo-tetraarylporphyrine lassen sich sehr leicht durch die für aromatische Systeme bekannten Synthesen darstellen.<sup>10</sup> Für die  $\beta$ -Halogenierung zum Octafluortetraarylporphyrin ist bisher keine Synthesemethode bekannt, die Synthese erfolgt hier über das 3,4-Difluorpyrrol.<sup>11</sup> Die in der Literatur beschriebene Synthese für 2-Brom-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin ließ sich bei eigenen Versuchen nicht nachvollziehen.<sup>12</sup> Es wurde neben dem monobromierten Produkt auch immer die Bildung von di- und tribromierten TPP beobachtet. Dieses Reaktionsgemisch konnte nicht aufgetrennt werden. Auch eine Variation der Reaktionsbedingungen brachte nicht den gewünschten Erfolg. Der Einsatz anderer Porphyrinsysteme wie 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine oder  $\beta$ -alkylierter TPP-Derivate<sup>13</sup> führte ebenfalls nicht selektiv zum entsprechenden monobromierten Porphyrin.



**Schema 4.2:** Bromierung von {5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinato}nickel(II).



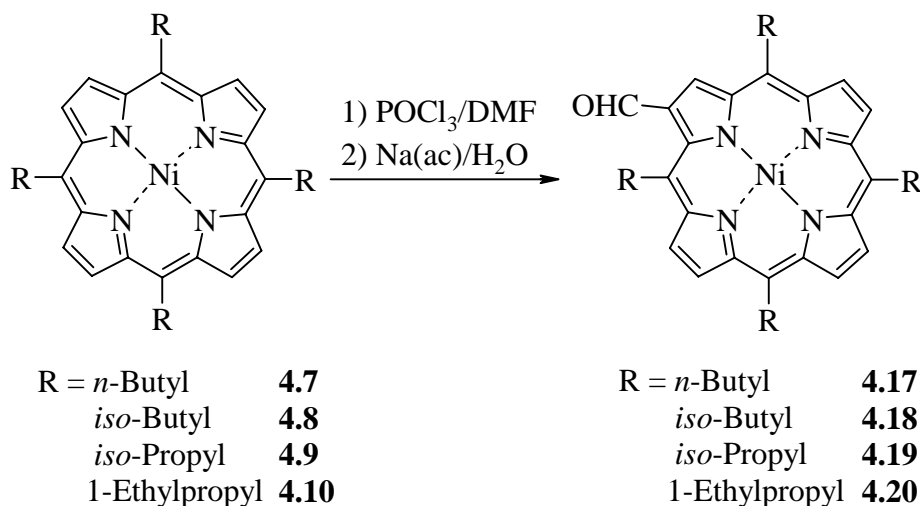
**Schema 4.3:** Porphodimethene, die bei der Bromierung von **4.9** gefunden wurden.

Um die Möglichkeiten zur Halogenierung von Tetraalkylporphyrinen auszuschöpfen, wurden die Nickelporphyrine **4.7** – **4.10** mit einem Überschuß an Brom umgesetzt (*Schema 4.2*). Dabei konnte nur bei der Reaktion von **4.10** ein perhalogeniertes Porphyrin **4.14** erhalten werden (spektroskopische Daten siehe *Experimenteller Teil*).

Alle anderen Reaktionen führten zu nicht charakterisierbaren Reaktionsgemischen. Bisher ist nur ein weiteres perbromiertes Tetraalkylporphyrin bekannt.<sup>14</sup> Das Hauptproblem ist dabei das Auftreten von nur partiell bromierten Porphyrinen und die Halogenierung von Seitenketten.<sup>15</sup> So ist von Smith und Mitarbeitern beim Versuch der Perbromierung von **4.9** die Bildung von phorphodimethenartigen Derivaten (**4.15** und **4.16**) in Ausbeuten von 46 % beobachtet worden (*Schema 4.3*).<sup>16</sup> Die Steuerung der Produktbildung erfolgte dabei über die Menge des zugegebenen Broms. Bei einem Bromüberschuss findet man laut Literatur **4.15** und bei einer fast äquimolaren Zugabe von Brom **4.16**. Diese Beobachtungen konnten bei eigenen Versuchen nicht nachvollzogen werden.

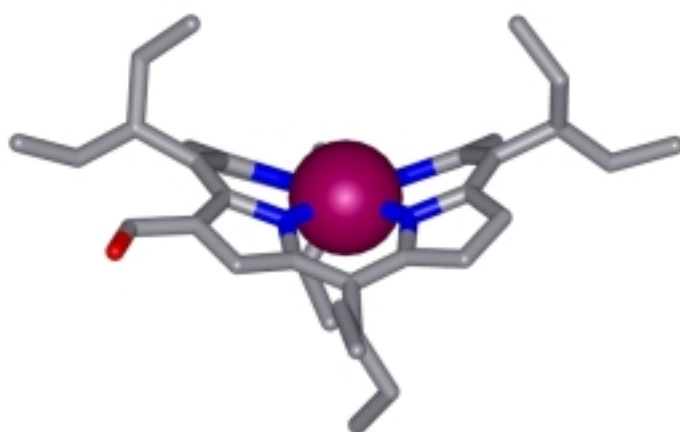
#### 4.2.2 *Formylierung*

Eine einfache Möglichkeit zur Monofunktionalisierung von Porphyrinen ist die Einführung einer Formylgruppe mittels der Vilsmeier-Formylierung. Dabei geht man immer von den Metalloporphyrinen aus, da die freien Porphyrinbasen unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen an den inneren Porphyrinstickstoffatomen protoniert und somit deaktiviert würden. Untersuchungen über die Formylierung von Metalloporphyrinen ergaben eine direkte Proportionalität zwischen der Formylierungsgeschwindigkeit und der Elektronegativität des eingesetzten Zentralatoms.<sup>2c</sup> Danach lassen sich Kupfer-, Kobalt- und Aluminiumporphyrine sehr leicht formylieren, wobei die entsprechenden Aluminiumkomplexe nur schwer zugänglich sind. Die Magnesium- und Zinkporphyrine sind aufgrund ihrer Säureempfindlichkeit ungeeignet. Bei allen von uns durchgeführten Reaktionen wurden Nickelporphyrine verwendet, da sich Nickel im Gegensatz zu Kobalt und Kupfer relativ leicht wieder aus dem Porphyrinliganden entfernen lässt. Eine weitere Besonderheit der Vilsmeier-Formylierung ist, dass sich trotz großem Überschuss an Vilsmeier-Reagenz nur das monoformylierte Produkt nachweisen lässt. Das entstehende Porphyrin wird durch die Formylgruppe so deaktiviert, dass keine weitere Formylierung stattfindet. Der Einsatz anderer Formylierungsmethoden führte grundsätzlich zu keinem formylierten Produkt.<sup>17</sup> Da die Formylierung an Tetra-meso-arylporphyrinen mit Ausbeuten von bis zu 95 % verläuft,<sup>18</sup> wurden in unserer Arbeitsgruppe verschiedene Tetra-meso-alkylporphyrine formyliert.<sup>13</sup> Dabei konnten die Nickelkomplexe der Verbindungen **4.7** – **4.10** erfolgreich umgesetzt (*Schema 4.4*) werden, wobei sich **4.17** und **4.19** in ersten Versuchen nur in Ausbeuten bis zu 20 % erhalten ließen. Durch weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden alle 2-Formyl-tetraalkylporphyrine **4.17** – **4.20** in Ausbeuten von 60 – 80 % erhalten.



**Schema 4.4:** Vilsmeier-Formylierung von {5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinato}nickel(II)komplexen.

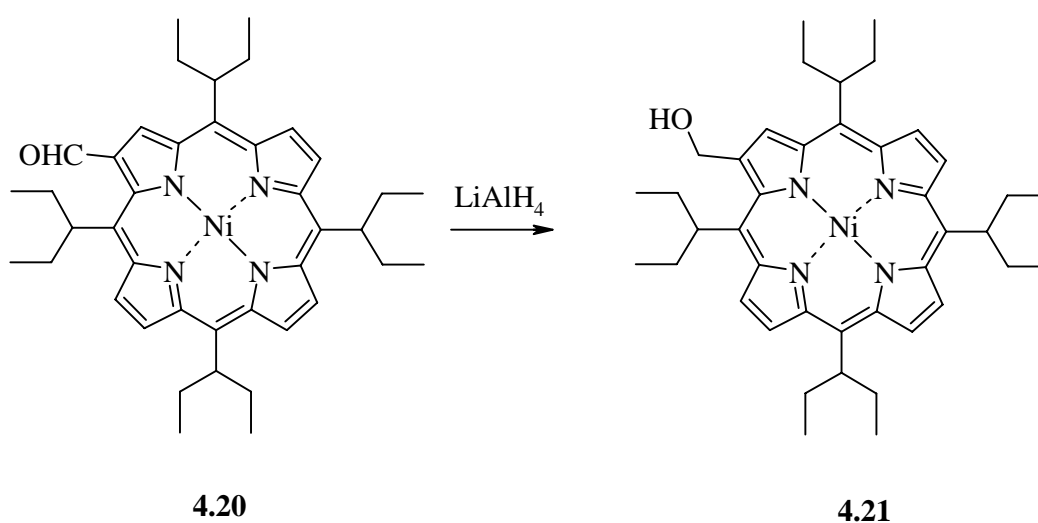
Hierbei konnten auch erstmals von der Verbindung **4.20** Kristalle für die röntgenkristallografische Untersuchung erhalten werden. Die Molekülstruktur zeigte dabei einen stark verzerrten Makrozyklus mit einer durchschnittlichen Abweichung aller 24 Atome des Tetrapyrrolosystems ( $\Delta_{24}$ ) von der mittleren Ebene der kleinsten Quadrate von 0,41 Å (Abb. 4.1). Die größte Auslenkung der *meso*-Kohlenstoffatome aus der 4N-Ebene betrug 0,87 Å. Damit weist der Makrozyklus eine gewellte Konformation auf, die signifikant größer ist als die des {5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato}nickel(II) oder {2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrinato}nickel(II). Im Vergleich dazu besitzt das entsprechende



**Abb. 4.1:** Molekülstruktur von **4.20**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Nickel(II)-porphyrin **4.10** ohne Formylgruppe einen etwas kleineren Verbiegungsgrad mit einer durchschnittlichen Abweichung aller 24 Atome des Tetrapyrrolosystems ( $\Delta_{24}$ ) von der mittleren Ebene der kleinsten Quadrate von 0,39 Å und einer Auslenkung der *meso*-Kohlenstoffatome aus der 4N-Ebene von 0,81 Å.<sup>19a</sup>

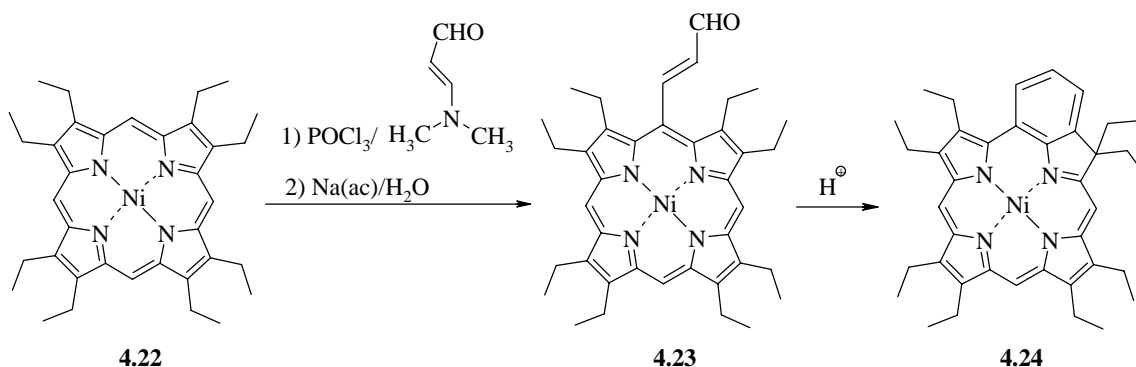
Damit konnten die Strukturuntersuchungen bestätigen, dass Verbindung **4.20** eine nicht-planare Struktur besitzt und somit für weitere Untersuchungen an verbogenen Porphyrinen geeignet ist. Eine Analyse der bei der Darstellung von **4.17** und **4.19** auftretenden rot-braunen Nebenprodukte zeigte, dass es sich hier um die entsprechenden 2-Hydroxymethylporphyrine handelte. Die Bildung dieser Nebenprodukte bei der Formylierung lässt sich durch eine mildere Reaktionsführung minimieren. Verbindungen des Typs **4.21** können durch Reduktion von 2-Formylporphyrinen mit Lithiumaluminiumhydrid gezielt hergestellt werden. Dies wurde exemplarisch mit der Reduktion von **4.20** zu **4.21** gezeigt (Schema 4.3).



**Schema 4.5:** Reduktion von {5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II).

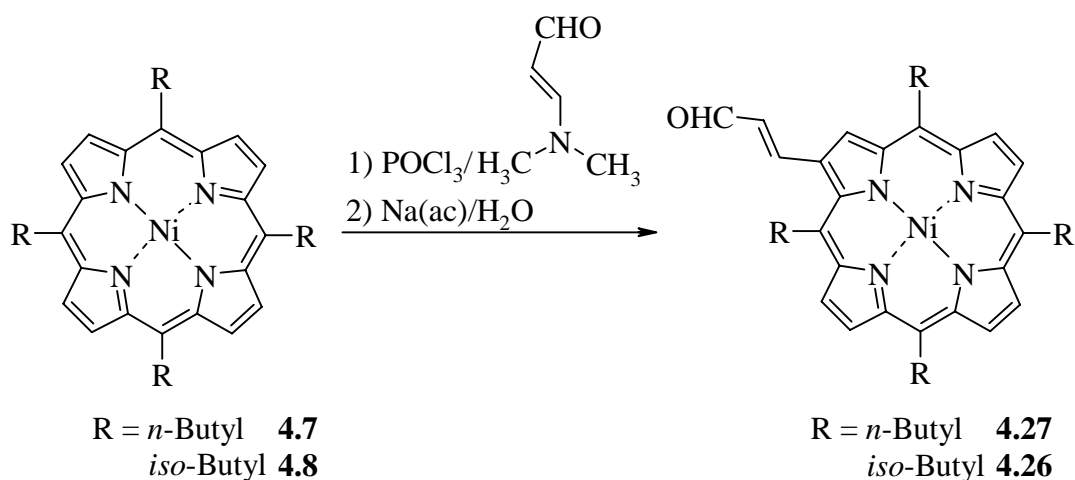
Da sich 2-Halogenmethylporphyrine sehr leicht über eine Wittig-Reaktion mit anderen Carbonylverbindungen kuppeln lassen,<sup>20</sup> wurde Verbindung **4.21** mit verschiedenen Halogenierungsmitteln umgesetzt, um Zugang zu den entsprechenden Halogenmethylderivaten zu erhalten. Die entstandenen 2-Brommethyl- und 2-Chlormethylporphyrine erwiesen sich aber als extrem hydrolyseanfällig und konnten nicht isoliert werden. Es wurde immer nur die eingesetzte Hydroxymethylverbindung zurückerhalten, obwohl die dünnschichtchromatografische Verfolgung des Reaktionsablaufs die Bildung der gewünschten Produkte vermuten ließ.

Eine Formylierung von Porphyrinen ist nicht nur auf den Einsatz des klassischen Vilsmeier-Reagenz beschränkt.<sup>21</sup> Auch mit 3-(N,N-Dimethylamino)-acrolein ist eine Umsetzung zum entsprechenden Porphyrin möglich. Literaturbekannt ist ausgehend vom NiOEP **4.22** die Synthese von {2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-2-formylvinyl-porphyrinato}-nickel(II) **4.23** und dem anschließenden säurekatalysierten Ringschluss zum Benzochlorin **4.24** (Schema 4.6).<sup>21, 22</sup>



**Schema 4.6:** Synthese eines Benzochlorins.

Da der Ringschluss über die *meso*-Position unter Einbeziehung der ethylsubstituierten  $\beta$ -Position abläuft, stellte sich die Frage, ob dieser Mechanismus auch in die andere Richtung funktioniert, dass heißt von der  $\beta$ -Position in die *meso*-Position. Für diese Reaktion eignen sich nur Porphyrine mit sterisch anspruchslosen Substituenten in der *meso*-Position. Deshalb wurden die Verbindungen **4.7** und **4.8** mit 3-(N,N-Dimethylamino)-acrolein formyliert (Schema 4.7).



**Schema 4.7:** Vilsmeier-Formylierung von {5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinato}nickel(II)-Komplexen mit 3-(N,N-Dimethylamino)-acrolein.

Dabei konnten trotz Variation der Reaktionsbedingungen die entsprechenden 2-Formylvinylporphyrine **4.25** und **4.26** nur in Ausbeuten von 1 % erhalten werden. Daraus lässt sich schließen, dass sich im Gegensatz zur *meso*-Position die  $\beta$ -Position nur eingeschränkt mit anderen Formylierungsreagenzien zur Reaktion bringen lässt. Die neuen Verbindungen wurden mit den Standardanalyseverfahren charakterisiert und deren Struktur so bestätigt. Die dabei erhaltenen Daten korrelieren mit den Literaturwerten und sind im experimentellen Teil aufgeführt.<sup>13</sup> Bei der anschließenden Umsetzung von **4.25** und **4.26** unter sauren Bedingungen konnte kein Ringschluss oder eine C-C-Knüpfung beobachtet werden. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden die Edukte zurückgewonnen. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Zum einen ist die Flexibilität des Acroleinrestes und damit die räumliche Nähe zur möglichen Verknüpfungsposition bei den Verbindungen **4.25** und **4.26** bei weitem größer als bei **4.23** und zum anderen ist die substituierte *meso*-Position stärker sterisch abgeschirmt als die  $\beta$ -Position. Die Formylgruppe wurde dementsprechend unter sauren Bedingungen protoniert und auf Grund fehlender nukleophiler Verknüpfungsstellen bei der anschließenden wässrigen Aufarbeitung wieder deprotoniert, ohne dass eine Reaktion erfolgte.

### 4.3 Reaktionen von $\beta$ -Formylporphyrinen mit metallorganischen Reagenzien

#### 4.3.1 Umsetzung von 5,10,15,20-Tetraalkyl-2-formyl-porphyrinen mit lithiumorganischen Reagenzien

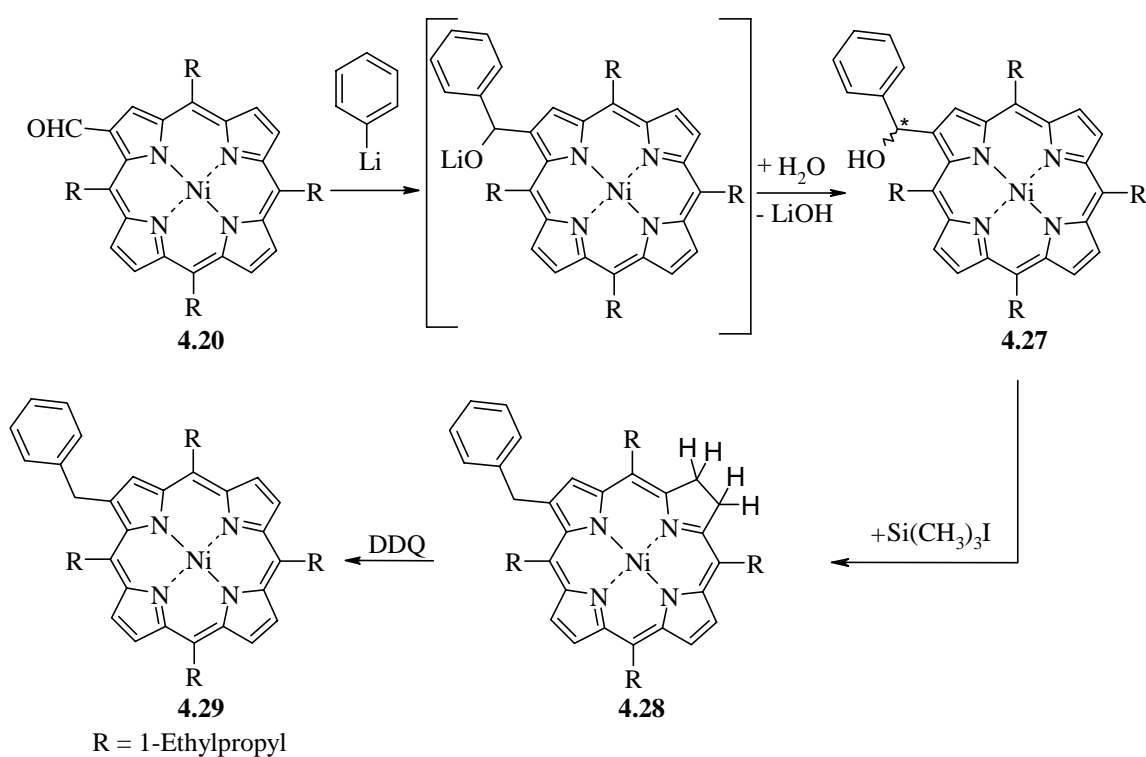
Versuche mit metallorganischen Reagenzien sind fast so alt wie die organische Chemie selbst.<sup>23</sup> Schon Mitte des 19. Jahrhunderts wurden die ersten zinkorganischen Verbindungen synthetisiert.<sup>24</sup> Mit der Entdeckung der Magnesiumorganyle<sup>25</sup> wurden die metallorganischen Verbindungen zu Standardreagenzien, die leicht zugänglich sind und eine Anzahl der verschiedensten Metalle beinhalten. Nach der Entdeckung der Alkalialkyle<sup>26</sup> und der Entwicklung einer effizienten Synthese<sup>27</sup> dieser reaktiven Reagenzien stehen mit den lithiumorganischen Verbindungen seitdem Synthesewerkzeuge zur Verfügung, mit denen sich fast jedes Molekül substituieren lässt. Durch ihre höhere Reaktivität lassen sich mit ihnen Synthesen unter milden Bedingungen durchführen, die mit Grignardverbindungen nicht möglich sind.<sup>28</sup> Aus der Literatur sind bereits einige Reaktionen von Porphyrinen und deren Derivaten mit Lithiumorganylen bekannt.<sup>29</sup>



Ziel der durchgeführten Reaktionen war die Gewinnung neuer Produkte, die auch für weitere Folgereaktionen zugänglich sind. Um diese Reaktionen in einem handhabbaren Maßstab durchführen zu können, wurde ein Porphyrin als Ausgangsstoff gesucht, das sich in guten bis sehr guten Ausbeuten herstellen und funktionalisieren lässt. Dabei spielt auch die Stabilität dieser Verbindung eine große Rolle. Des Weiteren sollte der verwendete Makrozyklus eine gewellte Konformation aufweisen, um der Zielstellung der Untersuchung nichtplanarer Porphyrine zu genügen. 5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrin **4.6** ließ sich in Ausbeuten von 23 % synthetisieren und stellt somit ein Porphyrin dar, das den oben aufgeführten Ansprüchen genügt.<sup>19a</sup> Durch weitere Optimierung der Synthese konnte die Ausbeute gesteigert werden (siehe *Kapitel 1*). Da sich der entsprechende Nickelkomplex **4.10** sehr leicht durch die Vilsmeier-Formylierung monofunktionalisieren lässt, steht damit das 2-Formylporphyrin **4.20** für die verschiedenen Verknüpfungsreaktionen zur Verfügung.<sup>13</sup> Bei der Formylierung von OEP wurde in anderen Arbeitsgruppen bei einer Säurebehandlung eine Deformylierung des *meso*-Formyloctaethylporphyrins beobachtet. Gleiches gilt für das  $\beta$ -Formyl-tetraphenylporphyrin.<sup>2c,30</sup> Im Gegensatz dazu erwies sich **4.20** als außerordentlich stabil gegenüber der Behandlung mit Säuren und Basen. Selbst nach zweistündigem Erhitzen mit Trifluoressigsäure in Toluol bzw. Kaliumhydroxid in Dimethylformamid konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die bereits bekannten Kupplungsreaktionen von Formylporphyrinen wie die Wittig<sup>31</sup>- und die McMurry-Reaktion<sup>21b,32</sup> erwiesen sich in Hinblick auf die Ausgangsmaterialien und einzusetzenden Reagenzien als zu aufwendig oder konnten mit 2-Formyltetraalkylporphyrinen nicht erfolgreich durchgeführt werden. Da sich Grignardverbindungen leicht mit 5-Formyloctaethylporphyrin umsetzen lassen,<sup>33</sup> wurde eine Reaktion der leichter zugänglichen lithiumorganischen Reagenzien mit dem 2-Formylporphyrin **4.20** unter sehr milden Bedingungen angestrebt. Zusätzlich zeigen die Erfahrungen in der Arbeitsgruppe, dass sich Reaktionen unter Einsatz lithiumorganischer Reagenzien zur Funktionalisierung von Porphyrinen grundsätzlich mit einer hohen Effizienz und Reproduzierbarkeit durchführen lassen.<sup>29b-c,34</sup>

Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurde {5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II) **4.20** bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Phenyllithium in absolutem THF umgesetzt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Durch Zugabe von Trimethylsilyliodid wurde das erhaltene racemische Phenylcarbinol **4.27** reduziert, um die Hydroxylgruppe zu entfernen.<sup>35</sup>

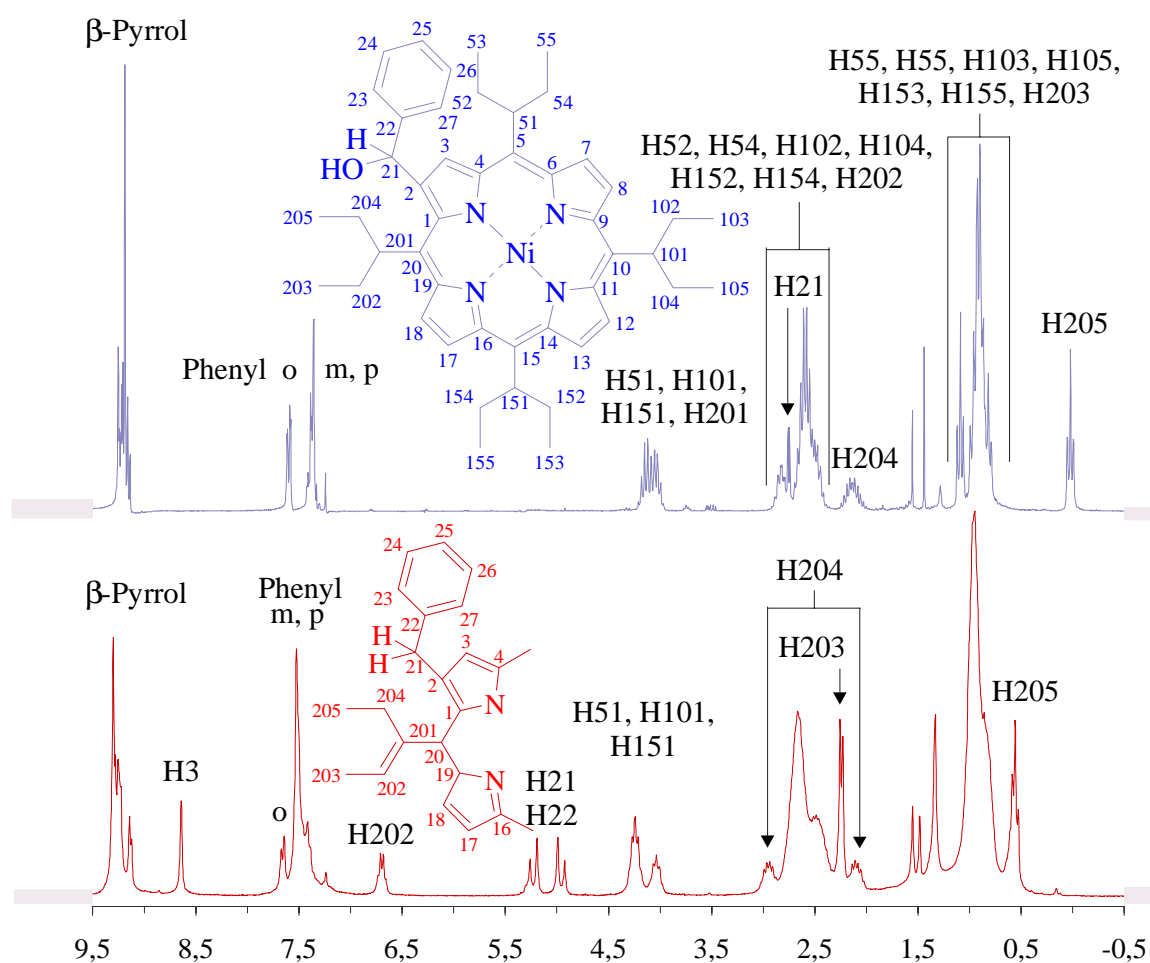
Das hierzu benötigte siliziumorganische Reagenz wurde durch Umsetzung von Chlortrimethylsilan mit Natriumiodid *in situ* erzeugt.<sup>36</sup> Im Verlauf dieser Reaktion wurde überraschenderweise im NMR-Spektrum die Bildung eines Chlorins **4.28** beobachtet. Dieses Chlorin erwies sich als instabil und konnte nicht für weitere Charakterisierungen isoliert werden. Durch Versetzen der Reaktionslösung mit DDQ gelang es, das entstehende Chlorin vollständig zum entsprechenden Porphyrin **4.29** zu oxidieren und somit ein einheitliches Reaktionsprodukt zu erhalten (*Schema 4.8*). Zur Bildung des Chlorins kommt es durch die Anwesenheit von Iodwasserstoff, der bei der Umsetzung des Trimethylsilyliodids mit dem entsprechenden Alkohol **4.27** entsteht. Der Iodwasserstoff wirkt als Reduktionsmittel und wird selbst zu molekularem Iod oxidiert.



**Schema 4.8:** Reaktionsweg zur Darstellung {2-Benzyl-5,10,15,20-tetrakis(1-ethylpropyl)porphyrinato}-nickel(II) **4.29**.

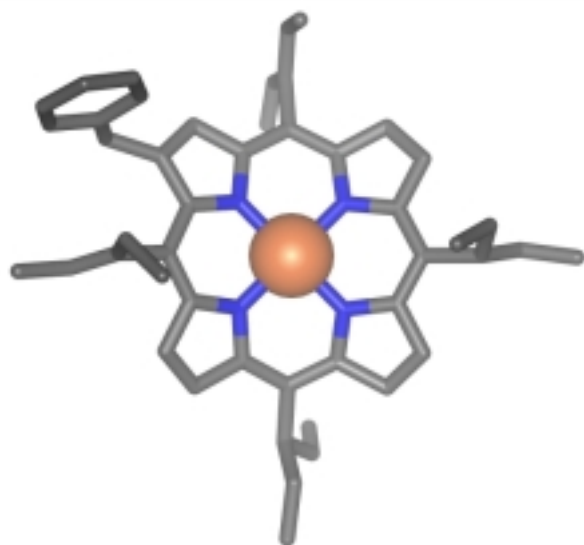
Zur Vermeidung dieser Reaktion wurde versucht, die Hydroxylgruppe mit einem milderen Reduktionsmittel unter sauren Bedingungen zu entfernen.<sup>37</sup> Das dabei erhaltene Produkt entsprach wiederum nicht vollständig den Erwartungen. Die Hydroxylgruppe wurde zwar abgespalten, aber im Massenspektrum war gleichzeitig der Verlust von zwei weiteren Protonen zu verzeichnen. Dies lässt sich nur mit der Entstehung einer olefinischen Doppelbindung oder mit einem Ringschluss erklären.

Der Vergleich der entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Carbinols **4.27** mit der unbekanntenen Verbindung ergab die Bildung einer exocyclischen Doppelbindung (Abb. 4.2). Zu erkennen war dies am Verlust des Protons H201 und der Separierung der verbleibenden tertiären Protonen H51, H101 und H151, was auf eine Aufhebung der Symmetrie hinwies. Das Signal des Protons H202 war, ebenso wie die beiden benzylichen Protonen H21 und H22, weit zu tiefem Feld verschoben. Dies beruht auf den auftretenden Anisotropieeffekten der benachbarten aromatischen Systeme und der neu entstandenen Doppelbindung. Um die Lage der Doppelbindung zu bestimmen, wurden Messungen zur Ermittlung des *Kern-Overhauser-Effektes* (NOE) durchgeführt. Sie ergaben einen NOE von 9 % für H18 bei sättigender Einstrahlung auf das Signal des Protons H202. Damit sollte sich die Doppelbindung zwischen C201 und C202 ausgebildet haben.



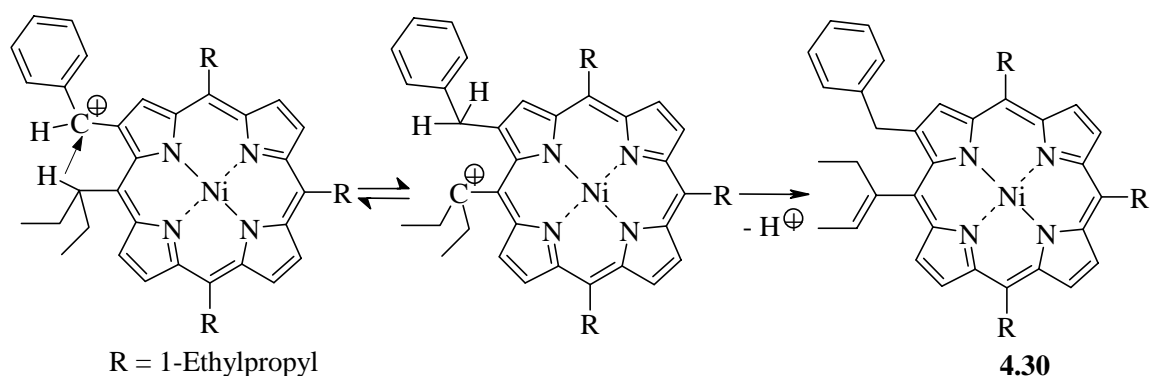
**Abb. 4.2:** Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [ppm] des racemischen Carbinols **4.27** mit Verbindung **4.30** (in  $\text{CDCl}_3$ ).

Auffällig ist die Aufspaltung der Benzylprotonen bei **4.30** in ein AB-System ( $J_{AB} = 17 \text{ Hz}$ ) sowie die Separierung des  $\beta$ -Pyrrolprotons H3 von den restlichen  $\beta$ -Pyrrolprotonen. Dies ist durch die eingeschränkte Drehbarkeit der jeweiligen Substituenten zu erklären, wodurch die Protonen zwar die gleiche chemische Umgebung, aber eine andere magnetische Umgebung erhalten. Eine röntgenkristallografische Analyse bestätigte die vermutete Struktur und somit die Bildung von {2-Benzyl-20-(1-ethenylpropyl)-5,10,15-tris(1-ethylpropyl)porphyrinato}nickel(II) **4.30**. (Abb. 4.3).



**Abb. 4.3:** Molekülstruktur von **4.30**. Die H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

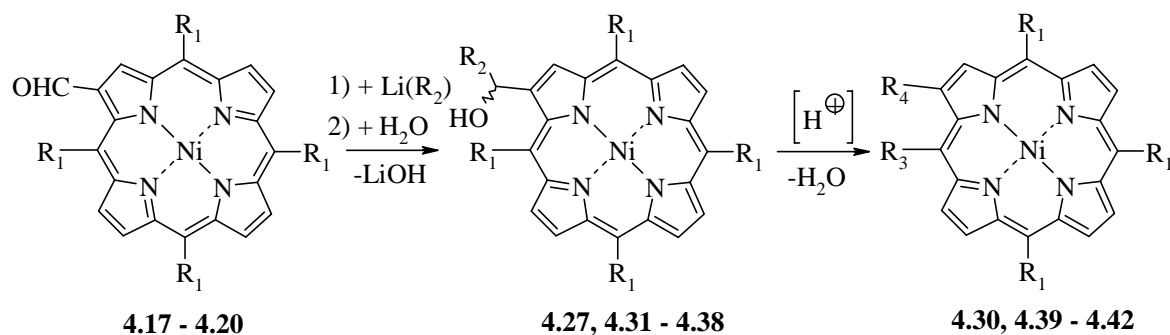
Die Entstehung dieses Porphyrins ist durch einen 1,5-Hydridshift von der 1-Ethylpropylgruppe in 20-Position zum benachbarten Methylenkohlenstoff in  $\beta$ -Position zu erklären. Das durch eine Gleichgewichtsreaktion stabilisierte Carbokation kann dabei nur am tertiären Kohlenstoffatom eine Doppelbindung ausbilden (Schema 4.9). Diese Reaktion verläuft bei Anwesenheit einer katalytischen Menge Säure sehr schnell und ist irreversibel.



**Schema 4.9:** Bildung von Verbindung **4.30** unter Ablauf eines 1,5-Hydridshifts.

Eine ähnliche Reaktion wurde bereits von Johnson und Mitarbeiter bei der Umsetzung von *meso*-Formyl-OEP mit Phenylmagnesiumbromid beobachtet.<sup>33</sup> Für weitere Untersuchungen dieses  $\beta \rightarrow meso$  Hydridshifts an Porphyrinen wurden einige Reaktionen mit unterschiedlichen Substituenten in *meso*- als auch in  $\beta$ -Position durchgeführt (Schema 4.10).

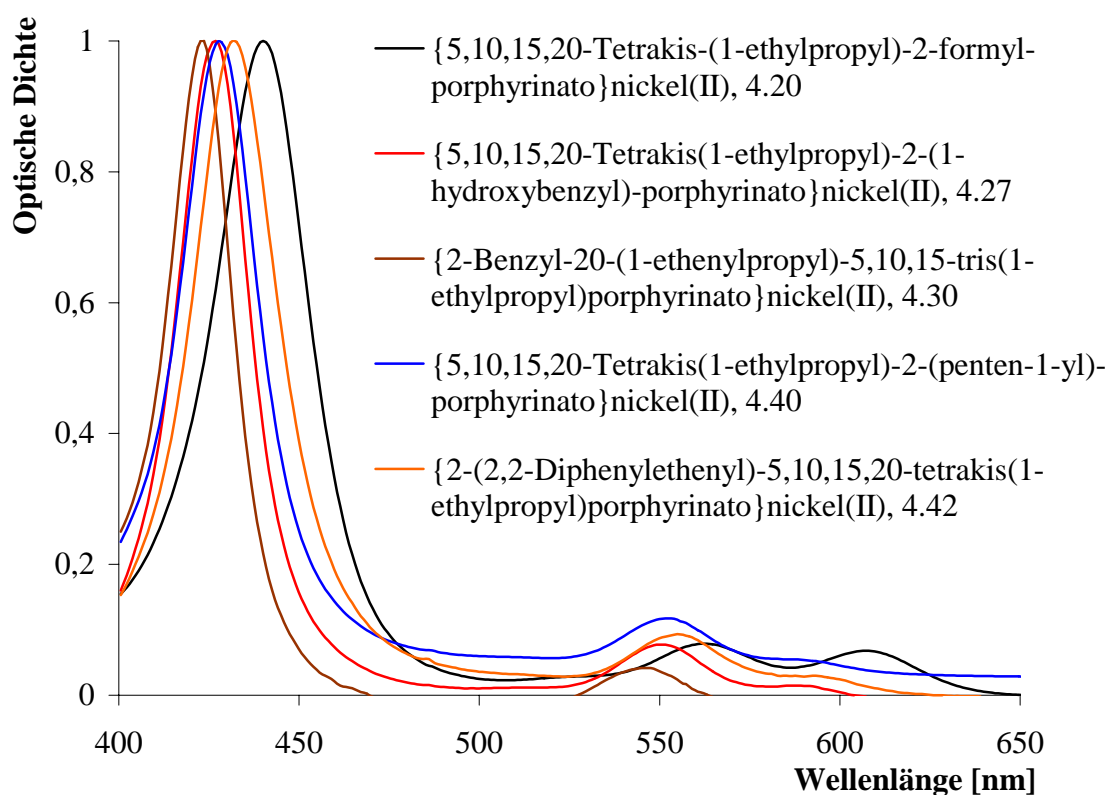
Dabei konnte festgestellt werden, dass der 1,5-Hydridshift immer nur von einem tertiären Kohlenstoffatom aus und nur bei einem aktivierten Carbokation erfolgt. So konnte neben **4.30** auch ein Porphyrin mit einem substituierten Benzylrest in  $\beta$ -Position **4.41** und ein *meso*-Vinyl-trialkylporphyrin **4.39** erhalten werden.



Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
<b>4.20</b>	1-Ethylpropyl	-	-	-
<b>4.27</b>	1-Ethylpropyl	Phenyl	-	-
<b>4.30</b>	1-Ethylpropyl		1-Ethenylpropyl	Benzyl
<b>4.17</b>	<i>n</i> -Butyl	-	-	-
<b>4.18</b>	<i>iso</i> -Butyl	-	-	-
<b>4.20</b>	<i>iso</i> -Propyl	-	-	-
<b>4.31</b>	<i>n</i> -Butyl	Phenyl	-	-
<b>4.32</b>	<i>iso</i> -Butyl	Phenyl	-	-
<b>4.33</b>	<i>iso</i> -Propyl	Phenyl	-	-
<b>4.34</b>	1-Ethylpropyl	<i>n</i> -Butyl	-	-
<b>4.35</b>	1-Ethylpropyl	<i>tert</i> -Butyl	-	-
<b>4.36</b>	1-Ethylpropyl	4-Bromo-2-methoxyphenyl	-	-
<b>4.37</b>	1-Ethylpropyl	Diphenylmethyl	-	-
<b>4.38</b>	1-Ethylpropyl	2,5-Dimethoxyphenyl	-	-
<b>4.39</b>	<i>iso</i> -Propyl	-	1-Methylethenyl	Benzyl
<b>4.40</b>	1-Ethylpropyl	-	1-Ethylpropyl	1-Pentenyl
<b>4.41</b>	1-Ethylpropyl	-	1-Ethenylpropyl	5-Bromo-2-methoxybenzyl
<b>4.42</b>	1-Ethylpropyl	-	1-Ethylpropyl	2,2-Diphenylethenyl

**Schema 4.10:** Übersicht der zur Untersuchung des 1,5-Hydridshifts an Porphyrincarbinolen hergestellten Verbindungen.

Bei der Umsetzung von *tert*-Butyllithium mit **4.20** entstand das stabile Carbinol **4.35**, das sich nicht in das entsprechende  $\beta$ -2,2-Dimethylpropylporphyrin umwandeln ließ. Auch die bei der Reaktion von **4.17** und **4.18** entstandenen Carbinole **4.31** und **4.32** zeigten selbst unter extremen Bedingungen (Erhitzen bis zum Sieden in TFA/Toluol) keinen Hydridshift. Das heißt, dass die grundsätzliche Aussage über die Stabilität von Carbokationen (primär < sekundär < tertiär) auch in der Porphyrinchemie zutreffend ist. Die Ergebnisse von Johnson zeigen, dass bei Abwesenheit eines tertiären Kohlenstoffatoms der Hydridshift unter extremen Reaktionsbedingungen, ausgehend vom 5-Formyl-OEP, auch eine Vinylgruppe aus einer Ethylgruppe in der  $\beta$ -Position entstehen lassen kann.<sup>33</sup> Dies lässt sich durch den schwächeren Substituenteneinfluss der entsprechenden Alkylsubstituenten in  $\beta$ -Position erklären. Eventuell ist auch die Entstehung einer endständigen Vinylgruppe begünstigt. Wird Porphyrin **4.20** dagegen mit Alkylolithium-Verbindungen umgesetzt, die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom Protonen tragen, so erfolgt eine Wasserabspaltung in  $\beta$ -Position. Man erhält die entsprechenden Porphyrine **4.40** und **4.42**, wobei **4.42** mit einem 2,2-Diphenylethenylsubstituenten ein ausgedehntes  $\pi$ -System aufweist. Diese Vergrößerung des konjugierten Systems ist auch in den UV/Vis-Spektren deutlich sichtbar (Abb. 4.4).



**Abb. 4.4:** Vergleich von UV/Vis-Spektren ausgewählter Verbindungen mit exocyclischer Doppelbindung (normiert auf  $A_{\max} = 1$ , in  $CD_2Cl_2$ ).

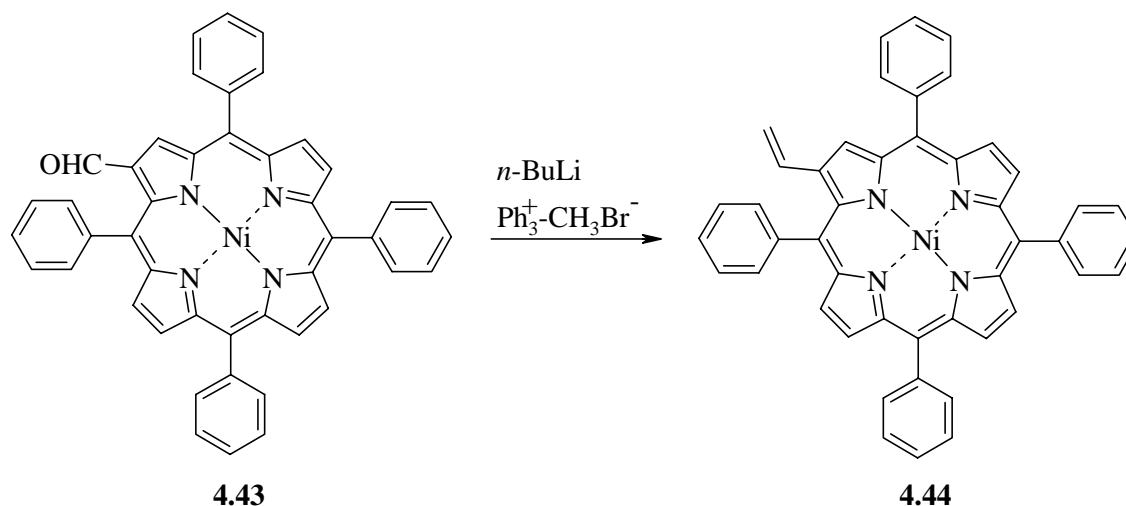
Dabei zeigt Porphyrin **4.42** im Vergleich mit den anderen neu synthetisierten Verbindungen die größte bathochrome Verschiebung der Soretbande zu 432 nm, was sich nur zum Teil durch die zusätzliche sterische Beanspruchung des Porphyrinsystems erklären lässt, da das entsprechende Edukt **4.20** eine Soretbande bei 440 nm aufweist. Hier wirkt sich der Effekt des Diphenylethenylsubstituenten aus, der mit einer Konjugation über den gesamten Makrozyklus verbunden ist. Ein Vergleich der Soretbanden der Porphyrine **4.27** (427 nm) und **4.40** (428 nm) zeigt, dass die Modifikationen der Substituenten in  $\beta$ -Stellung so gut wie keinen Einfluss auf die Lage der Soretbande und damit auf die Konformation des Porphyrinsystems haben. Wird dagegen das Substituentenmuster in *meso*-Position verändert, z. B. durch die Bildung einer Doppelbindung in Verbindung **4.30**, so beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung der Soretbande (423 nm). Dies deutet auf eine Abnahme des sterischen Anspruchs hin oder ist dem elektronenziehenden Charakter der olefinischen Doppelbindung zuzuordnen. Grundsätzlich deuten aber alle durchgeführten Reaktionen darauf hin, dass sowohl beim Einsatz von 2-Formyl-5,10,15,20-tetraalkylporphyrinen mit räumlich wenig anspruchsvollen Substituenten (**4.17**, **4.18**) als auch mit der zunehmenden Reaktivität der verwendeten Lithiumreagenzien vermehrt Nebenreaktionen auftreten. Dies zeigt sich an einer zunehmenden bräunlichen Verfärbung der Reaktionslösung, die auf entstehende Porphodimethene hinweist, und an einer zunehmenden Bandenzahl im Dünnschichtchromatogramm. Diese Nebenreaktionen lassen sich auch durch die Wahl milder Reaktionsbedingungen nicht unterdrücken. Die höhere Reaktivität der *meso*-Position und die damit einhergehende Möglichkeit der Phlorinbildung spiegelt sich in den deutlich schwankenden Ausbeuten wieder (*Tabelle 4.1*). Der Einsatz reaktionsträger Reagenzien hat höhere Ausbeuten der Carbinole **4.27**, **4.38** zur Folge. Die Umsetzung mit Lithiumalkylen und die Verwendung reaktiver Reagenzien bewirkt eine Absenkung der Ausbeuten auf unter 30 %. Das bestätigten auch andere Arbeiten unserer Arbeitsgruppe<sup>34,38</sup> und die Publikationen von Callot und Mitarbeitern.<sup>29</sup>

**Tabelle 4.1:** Vergleich der Ausbeuten einiger durchgeführter Umsetzungen von 2-Formyl-5,10,15,20-tetraalkylporphyrinen mit Lithiumreagenzien und des anschließenden 1,5-Hydridshifts.

Carbinole	Ausbeute in %	exocyclische Doppelbindung	Ausbeute in %
<b>4.27</b>	76	<b>4.30</b>	82
<b>4.31</b>	21	<b>4.39</b>	76
<b>4.32</b>	24	<b>4.40</b>	28
<b>4.35</b>	31	<b>4.41</b>	24
<b>4.38</b>	87	<b>4.42</b>	14

### 4.3.2 Peterson-Olefinierung

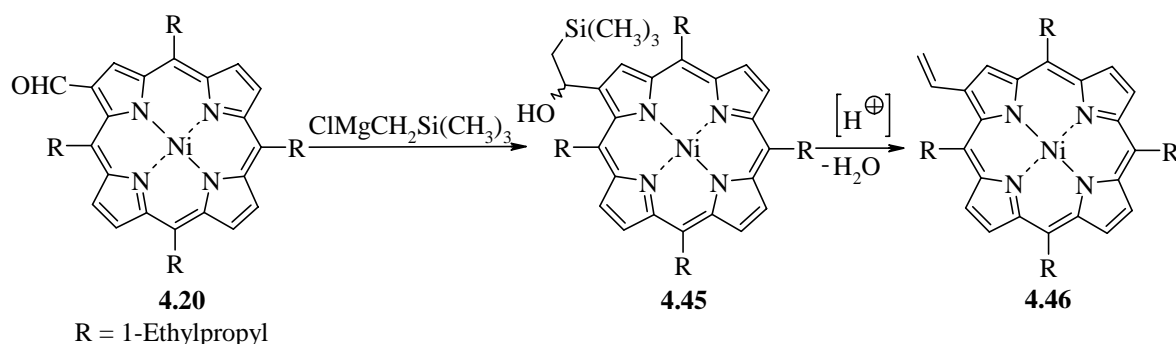
Durch ihre große Bedeutung bei natürlichen Porphyrinsystemen wie dem Chlorophyll und Häm ist die Synthese von Vinylporphyrinen von grundsätzlichem Interesse. Die einzig bisher bekannte Methode, um aus einem 2-Formylporphyrin ein 2-Vinylporphyrin zu generieren, ist der Weg über eine traditionelle Wittig-Reaktion.<sup>39</sup> Die Ausbeute beträgt dabei für das {5,10,15,20-Tetraphenyl-2-vinyl-porphyrinato}nickel(II) **4.44** ausgehend von {2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato}nickel(II) **4.43** 52% (Schema 4.11).



**Schema 4.11:** Darstellung des {5,10,15,20-Tetraphenyl-2-vinyl-porphyrinato}nickel(II) **4.44**.

Alle anderen Reaktionen, die zu einem 2-Vinylporphyrin führen, gehen von sehr komplexen Edukten aus oder verlaufen in inakzeptablen Ausbeuten.<sup>6,40</sup> Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, dass eine Wasserabspaltung aus einem 2-(1-Hydroxyethyl)porphyrinsystem zum gewünschten 2-Vinylporphyrin führt. Da beim Einsatz des sehr reaktiven Methyllithium viele Nebenreaktionen zu befürchten waren, wurde ein mildes Grignardreagenz gesucht, um es mit **4.20** zur Reaktion zu bringen. Ein solches wurde in Form von (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid gefunden. Der durch Umsetzung von **4.20** mit dieser Grignardverbindung entstandene Alkohol **4.45** ist äußerst säureempfindlich und wandelte sich sofort in das entsprechende 2-Vinylporphyrin **4.46** um (Schema 4.12). Damit ist es erstmals gelungen, ausgehend von einem 2-Formylporphyrin durch eine Peterson-Olefinierung in  $\beta$ -Position ein Vinylporphyrin zu synthetisieren. Da die entsprechenden Grignardreagenzien etwas reaktionsträge sind, ist diese Reaktion über Wahl der Temperatur und Konzentration sehr gut steuerbar, im Gramm-Maßstab durchführbar und verläuft in sehr guten Ausbeuten (80 %).





**Schema 12:** Peterson-Olefinierung von {5,10,15,20-Tetrakis(1-ethylpropyl)-2-formyl-porphyrinato}-nickel(II) **4.20**.

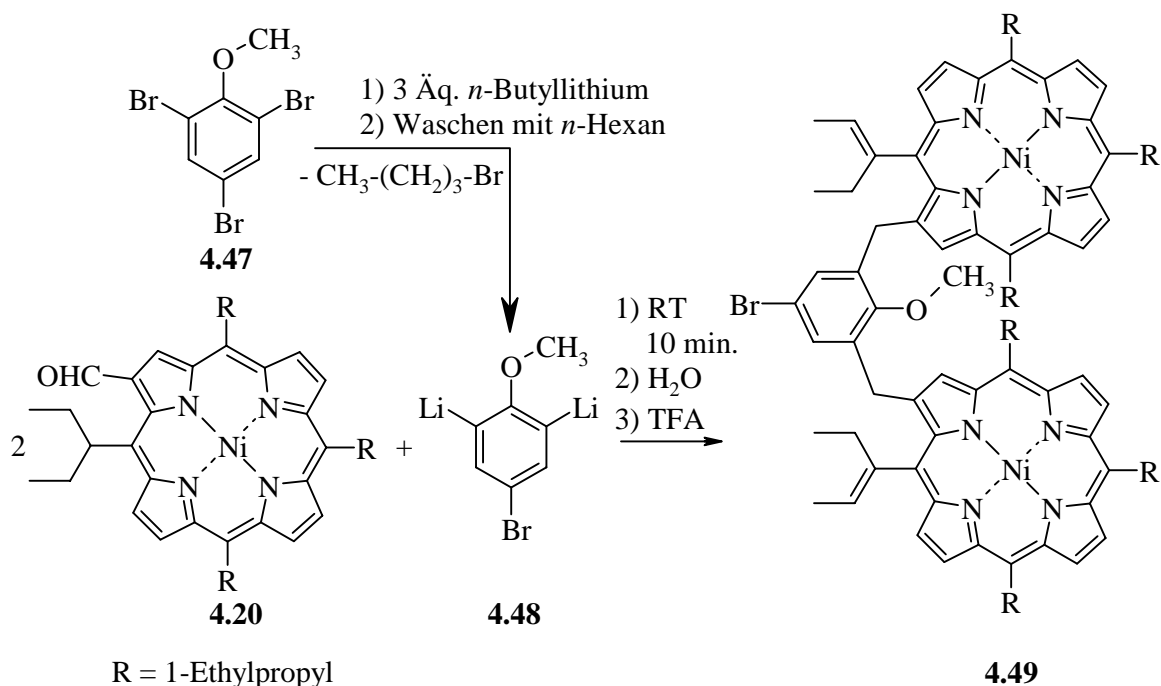
Das so verfügbare 2-Vinyl-5,10,15,20-tetraalkylporphyrin ist stabil und lässt sich ohne weiteres zum Aufbau komplexer Strukturen nutzen. So ist die exocyclische Doppelbindung elektrophil angreifbar und erlaubt eine weitere C-C-Knüpfungsreaktion.

### 4.3.3 Synthese von Porphyrindimeren

Die Verknüpfung von Porphyrinen zu komplexen Multikomponentensystemen gewinnt in letzter Zeit immer größere Bedeutung. Dabei geht es nicht mehr nur um die Modellierung der verschiedenen biologischen Prozesse, in denen der Elektronentransfer eine Rolle spielt,<sup>41</sup> sondern auch verstärkt um auch das Gebiet der sogenannten Molekularelektronik. Dieses hochaktuelle Forschungsgebiet umfasst molekulare Drähte und Schalter, optische Speichermedien und neue Technologien zur Energiegewinnung und -speicherung.<sup>42</sup>

Im Bereich der Porphyrinchemie ist der erste Schritt beim Aufbau solcher Systeme die Verknüpfung von zwei Porphyrinen zu einem Dimer.<sup>31,43</sup> Je leichter und effizienter sich diese Dimerisierung durchführen lässt, um so einfacher wird es, die gewünschten Multikomponentensysteme zu synthetisieren. Gut zugängliche Edukte und eine gute Löslichkeit der Bisporphyrine in organischen Lösungsmitteln sind dabei eine Grundvoraussetzung. Wie bisher gezeigt wurde, reagiert Porphyrin **4.20** in unterschiedlichen Ausbeuten mit metallorganischen Reagenzien. Mit einer leicht zugänglichen Dilithiumverbindung sollte es möglich sein, ein kovalent verknüpftes Porphyrindimer zu synthetisieren.<sup>44</sup> 2,4,6-Tribromanisol **4.47** konnte mit einem Überschuss an *n*-Butyllithium leicht zum entsprechenden 4-Brom-2,6-dilithiumanisol **4.48** umgesetzt werden. Da das überschüssige *n*-Butyllithium ebenfalls mit Formylgruppen reagiert, wurde die Dilithiumverbindung mit absolutem *n*-Hexan gewaschen.

Lässt man **4.20** mit dieser Dilithiumverbindung in THF reagieren und arbeitet sauer auf, so entsteht ein Porphyrindimer **4.25**, das über einen meta-substituierten Benzolring verbrückt ist (Schema 4.13).



**Schema 4.13:** Darstellung des Bisporphyrins **4.49**.

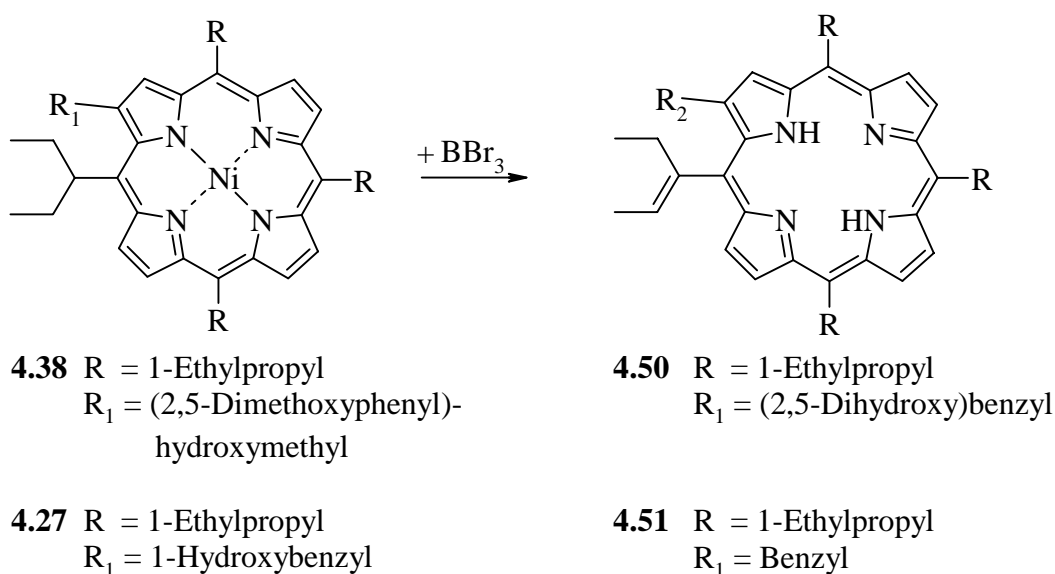
Dieses Dimer besitzt in 20,20'-Position jeweils eine olefinische Doppelbindung und an der Phenylbrücke eine Halogen- sowie eine Methyletherfunktion. Damit sind funktionalisierte Positionen vorhanden, um weitere Verknüpfungsreaktionen durchführen oder spezielle funktionelle Gruppen einführen zu können. Die Ausbeute ist mit 18 % gut, lässt sich aber durch Variation der Dilithiumverbindungen vermutlich noch steigern.

#### 4.3.4 $\beta$ -verknüpfte Porphyrinhydrochinone

Wie bereits in *Kapitel 3* ausgeführt wurde, spielen Porphyrinchinonsysteme eine große Rolle bei der Modellierung von natürlichen Elektronentransfer-Prozessen. Da die konformelle Störung der bisher synthetisierten *meso*-verknüpften Porphyrinchinone nur sehr klein war, sollten  $\beta$ -verknüpfte Donor-Akzeptor-Systeme synthetisiert werden.

Die entsprechende Lithiumverbindung wurde durch Umsetzung von Brom-2,5-dimethoxybenzol mit *n*-Butyllithium synthetisiert<sup>34</sup> und mit **4.20** zu dem entsprechenden Carbinol **4.38** umgesetzt (*Schema 4.10*). Die beiden Methyletherfunktionen lassen sich am geeignetsten mit Bortribromid, einer starken Lewissäure, abspalten (siehe *Kapitel 3*).

Da aber der Einsatz von Säuren den beschriebenen 1,5-Hydridshift vom Carbinol zum entsprechenden Porphyrin mit exocyclischer Doppelbindung zur Folge hat, wurden beide Reaktionen in einem Schritt durchgeführt (*Schema 4.14*).



**Schema 4.14:** Spaltung der Methyletherfunktion und Demetallierung von Porphyrinchinonvorstufen in einem Schritt.

Das erhaltene Porphyrinhydrochinon **4.50** zeigte, dass nicht nur die beiden gewünschten Reaktionen eingetreten sind, sondern auch gleichzeitig Nickel entfernt wurde. Damit wurden drei Reaktionen in einem Schritt durchgeführt. Mittels dieser interessanten Reaktion ließen sich auch andere Nickelporphyrine leicht und effizient demetallieren. So konnte durch Reaktion von **4.27** mit Bortribromid ebenfalls die entsprechende freie Base **4.51** in einer Ausbeute von 72 % erhalten werden. Weitere Untersuchungen in unserer und in anderen Arbeitsgruppen zeigen, dass diese Reaktion universell anwendbar ist.<sup>45</sup> Bisher war die Demetallierung von Metalloporphyrinen meist an sehr extreme Reaktionsbedingungen geknüpft (Erhitzen in DMF, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Rühren in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50 °C, usw.<sup>2a,c</sup>) und ging immer mit einem deutlichen Substanzverlust einher.

Leider erwies sich das erhaltene Hydrochinon **4.50** als äußerst oxidationsstabil, so dass auch der Einsatz von Silber(I)oxid und Blei(IV)oxid nicht zum gewünschten Chinon führte.

#### 4.4 Zusammenfassung

Im Rahmen unserer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Halogenierungsmethoden von Porphyrinen nur begrenzt auf die 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine übertragen lassen. Nur bei einer Verbindung gelang eine Octabromierung. Selektive Monohalogenierungen waren bei dieser Verbindungsklasse nicht möglich. Durch Optimierung der Vilsmeier-Formylierung an 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine wurden die Ausbeuten aller 2-Formylporphyrine auf 60 - 80 % gesteigert. Dabei kamen mit der Umsetzung von 3-(N,N-Dimethylamino)-acrolein mit den entsprechenden {5,10,15,20-Tetraalkylporphyrinato}nickel(II)komplexen auch andere Vilsmeierreagenzien zum Einsatz. Zur Struktursicherung von {5,10,15,20-Tetra(1-ethylpropyl)-2-formyl-porphyrinato}nickel(II) konnten geeignete Einkristalle röntgenkristallografisch untersucht werden.

Die im zweiten Teil des Kapitels vorgestellten Synthesen zeigen den universellen Einsatz von lithiumorganischen Reagenzien bei der Funktionalisierung von  $\beta$ -Formylporphyrinen.<sup>46</sup> Damit eröffnete sich ein breiter Zugang zu Porphyrinen mit einer olefinischen Doppelbindung in *meso*- oder  $\beta$ -Position. Durch Kombination der Synthesemethoden waren organometallische Kupplungsreaktionen, Wasserabspaltung mit einhergehendem Hydridshift und Demetallierung der Porphyrinsysteme in einem Schritt möglich. Die dabei erhaltenen tetraalkylsubstituierten Verbindungen umfassten neben 2-Benzyl-20-alkenylporphyrinen, einem 2-Vinylporphyrinen und einem funktionalisierten Porphyrindimer als Nickelkomplexe auch ein Porphyrinhydrochinon in Form der freien Base.

Damit konnte eine Methode entwickelt werden, die es ermöglichen sollte, beliebig substituierte 5,10,15,20-Tetraalkylporphyrine und Porphyrindimere in hohen Ausbeuten und in einfacher Reaktionsführung herzustellen. Alle vorgestellten Verbindungen haben große potentielle Möglichkeiten, um in weiteren Synthesen, wie beispielsweise olefinischen Kupplungsreaktionen, eingesetzt zu werden.

## 4.5 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> a) H. Fischer, A. Treibs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1927**, 457, 209. b) H. Fischer, K. Zeile, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 468, 98.
- <sup>2</sup> a) H. H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop, H. Voigt, H. Brockmann jr., *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 695, 133. b) J. H. Fuhrhop, In *The Porphyrins*; (Ed.: D. Dolphin), Academic Press, Inc.: San Diego, **1978**; Vol. 2, pp 131. c) J. W. Buchler, C. Dreher, G. Hergert, *Liebigs. Ann. Chem.* **1988**, 43. d) G. W. Ponomarev, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1994**, 1669. e) J.-H. Fuhrhop in *Porphyrins and Metalloporphyrins*; (Ed.: K. M. Smith), Elsevier Scientific Publishing: Amsterdam, **1975**; pp 624.
- <sup>3</sup> S. Fukuzumi, I. Nakanishi, J.-M. Barbe, R. Guillard, E. V. Caemelbecke, N. Guo, K. M. Kadish, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 964; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1017.
- <sup>4</sup> X. Zhou, M. K. Tse, T. S. M. Wang, K. S. Chan, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3590.
- <sup>5</sup> N. Risch, R. Gauler, R. Keuper, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2924.
- <sup>6</sup> S. G. DiMagno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5983.
- <sup>7</sup> H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11933.
- <sup>8</sup> a) B. L. Bray, P. H. Mathies, R. Naef, D. R. Solas, T. T. Tidwell, D.R. Artis, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6317. b) L. R. Nudy, H. G. Hutchinson, C. Schieber, F. R. Longo, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2359.
- <sup>9</sup> O. Flögel, *Synthese und Untersuchung von meso-unsubstituierten Porphyrinen mit elektronenziehenden Substituenten in  $\beta$ -Position*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, **1998**.
- <sup>10</sup> a) H. J. Callot, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 50, 4987. b) H. J. Callot, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1974**, 1492. c) H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5014. d) E. Samuels, R. Shuttleworth, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1968**, 144.
- <sup>11</sup> E. K. Woller, S. G. DiMagno, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1588. b) E. K. Woller, V. V. Smirnov, S. G. Dimagno, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5706.
- <sup>12</sup> R. Bonnett, I. H. Champion-Smith, A. N. Kozyrev, A. F. Mironov, *J. Chem. Research (S)* **1990**, 138.
- <sup>13</sup> M. O. Senge, V. Gerstung, K. Ruhlandt-Senge, S. Runge, I. Lehmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4187.

- <sup>14</sup> N. Y. Nelson, C. J. Medforth, D. J. Nurco, S.-L. Jiu, J. A. Shelnut, K. M. Smith, *Chem. Comm.* **1999**, 2071.
- <sup>15</sup> T. J. Wijesekera, J. E. Lyons, P. E. Ellis Jr., *Catal. Lett.* **1996**, 36, 69.
- <sup>16</sup> N. Y. Nelson, C. J. Medforth, R. G. Khoury, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 1687.
- <sup>17</sup> a) H. Wynberg, E. W. Meijer, *Org. React.* **1982**, 28, 1. b) A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 88.
- <sup>18</sup> a) M. Momenteau, B. Looock, E. Bisagni, *Can. J. Chem.* **1979**, 1804. b) K. Henrick, P. G. Owston, R. Peters, P. A. Dell, A. Dell, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 45, 161.
- <sup>19</sup> a) M. O. Senge, I. Bischoff, N. Y. Nelson, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 99. b) M. O. Senge, T. Ema, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995** 733. c) T. Ema, M.O. Senge, N. Y. Nelson, H. Ogoshi, K. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1879; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1951. d) W. Jentzen, M. C. Simpson, J. D. Hobbs, X. Song, T. Ema, N. Y. Nelson, C. J. Medforth, K. M. Smith, M. Veyrat, M. Mazzanti, R. Ramasseul, J.-C. Marchon, T. Takeuchi, W. A. Goddard, J. A. Shelnut, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11084.
- <sup>20</sup> a) G. W. Ponomarev, A. M. Zhulga, B. W. Rocinov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1993**, 180. b) H. J. Callot, *Bull. Soc. Chim. France* **1993**, 3413. c) E. E. Bonfantini, D. L. Officer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8531.
- <sup>21</sup> a) M. G. H. Vicente, I. N. Rezzano, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3165. b) M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4407.
- <sup>22</sup> A. Osuka, Y. Ikawa, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 3322.
- <sup>23</sup> a) H. Schmidbaur, *Houben-Weyl Bd. 13/2a* **1973**, 49. b) H. Schmidbaur, *Naturwissenschaften* **1975**, 62, 372.
- <sup>24</sup> a) R. Bunsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1842**, 42, 41. b) E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 71, 171.
- <sup>25</sup> a) Ph. Barbier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1899**, 128, 110. b) V. Grignard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322.
- <sup>26</sup> a) W. Schlenck, J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 262. b) K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner, O. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 473, 1. c) K. Ziegler, H. Colonius, O. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 473, 36.
- <sup>27</sup> K. Ziegler, H. Colonius, *Liebigs Ann. Chem.* **1931**, 475, 134.

- 28 R. G. Jones, H. Gilman, *Org. React.* **1957**, 339.
- 29 a) B. Krattinger, H. J. Callot, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1, 1857. b) W. W. Kalisch, M. O. Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1107; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1084. c) M. O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4164.
- 30 J. W. Ischkov, Z. I. Zhilin, *Zh. Org. Khim.* **1995**, 31, 136.
- 31 a) A. K. Burrell, D. L. Officer, D. C. W. Reid, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 986. b) A. Burrell, D. L. Officer, *Synthesis* **1998**, 1297.
- 32 a) R. Paolesse, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, L. Jaquinod, K. R. Gerzevske, D. J. Nurco, M. O. Senge, S. Licoccia, T. Boschi, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3869. b) L. Jaquinod, D. J. Nurco, C. J. Medforth, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, M. M. Olmstead, K. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1085; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1084.
- 33 a) D. P. Arnold, A. W. Johnson, M. Mahendran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 366. b) X. Jiang, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1996**, 15, 1759.
- 34 W. W. Kalisch, *Synthese, Modifizierung und Strukturuntersuchungen neuer Tetrapyrrolo-systeme mit variabler Konformation als Modellverbindungen natürlicher Pigmentsysteme*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1997.
- 35 a) G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* **1982**, 38, 2224. b) A. H. Schmidt, *Aldrichim. Acta* **1981**, 14, 31.
- 36 T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 28, 2523.
- 37 a) M. Fieser, L. E. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc: New York, **1975**; Vol. 5, pp 695. b) D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* **1974**, 633.
- 38 X. Feng, I. Bischoff, M. O. Senge unveröffentlichte Ergebnisse.
- 39 H. J. Callot, *Tetrahedron* **1973**, 29, 899.
- 40 a) B. Gerlach, S. E. Brantley, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2314. b) S. E. Brantley, B. Gerlach, M. M. Olmstead, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 937. c) P. S. Clezy, C. J. R. Fookes, *Aust. J. Chem.* **1980**, 33, 574.
- 41 M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 434.
- 42 a) C. Y. Liu, H. L. Pan, H. Tang, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 7632. b) B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1586. c) C. Y. Liu, H. L. Pan, M. A. Fox, A. J. Bard, *Science* **1993**, 231, 897. d) M. P. O'Neil,

M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63.

<sup>43</sup> a) R. Gauler, N. Risch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 223. b) D. V. Yashunsky, G. V. Ponomarev, D. P. Arnold, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8484. c) J. S. Lindsey, S. Prathapan, T. E. Johnson, R. W. Wagner, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8941.

<sup>44</sup> a) H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 2327. b) G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, 71, 1903.

<sup>45</sup> M. Speck, A. Wiehe, H. Kurreck, Unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>46</sup> S. Runge, M. O. Senge, *Tetrahedron* **1999**, 50, 10375.