

IMPRIMATUR POUR LA THESE

Synthese Neuer Ringerweiterter Porphyrine als Vorläufer Hexagonal Diskotischer Mesophasen

Beat HERZOG

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury

MM. R. Neier (directeur de thèse),
T. Bürgi, R. Deschenaux
et A. Pfaltz (Bâle)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 2 juin 2008

UNIVERSITE DE NEUCHATEL
FACULTE DES SCIENCES
Secrétariat - décanat de la faculté
Rue Emile-Argand 11 - CP 158
CH-2009 Neuchâtel
Felix Kessler

Le doyen :
F. Kessler

Synthese Neuer Ringerweiterter Porphyrine als Vorläufer Hexagonal Diskotischer Mesophasen

Thèse présentée à la Faculté des Sciences

Institut de Chimie

Université de Neuchâtel

Pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences par

Beat Andreas Herzog

Chimiste diplômé de l'Université de Bâle

Accepté sur proposition du jury :

Prof. Dr. Reinhard Neier	Université de Neuchâtel, directeur de thèse
Prof. Dr. Thomas Bürgi	Université de Neuchâtel, rapporteur
Prof. Dr. Robert Deschenaux	Université de Neuchâtel, rapporteur
Prof. Dr. Andreas Pfaltz	Université de Bâle, rapporteur

Soutenue le 19 mai 2008

Université de Neuchâtel

Faculté des Sciences

2008

Un grand merci

Diese Arbeit entstand vom Oktober 2003 bis Mai 2008 am Chemischen Institut der Universität Neuchâtel in der Gruppe von Prof. Dr. Reinhard Neier. Ihm gilt ein besonderer Dank, dass er mich in seine Gruppe aufgenommen hat und mir das Vertrauen entgegengebracht hat, auf einem neuen Forschungsgebiet ein sehr interessantes Projekt zu bearbeiten. Vielen Dank für die forschersische Freiheit, die ich geniessen durfte und für alles, das mich wissenschaftlich und persönlich weitergebracht hat, auch für die zahlreichen Diskussionen über die Wissenschaft aber auch über viele andere Themen aus dem Alltag.

Ein grosser Dank gilt allen jetzigen und ehemaligen Arbeitskollegen, mit denen ich die Zeit in Neuchâtel verbringen durfte, insbesondere „Valli“ Dr. Ramakrishnan Vallinayagam, Dr. Ana-Maria Buciumas, Dr. François Loiseau, „Seva“ Vsevolod Khlebnikov, Damien Thevenet, Inga Zaitseva, Christophe Letondor, Joanne Weber, Laurette Schmitt, Dr. Valéria Blangy-Botomei, Dr. Sylvain Burger, Dr. Olivier Vallat, Dr. Sabine Gacond und Dr. Sébastien Lanaspeze.

Vielen Dank auch an Prof. Dr. Thomas Bürgi, Prof. Dr. Robert Deschenaux und Prof. Dr. Andreas Pfaltz, dass sie sich dafür bereit erklärt haben, als Experten diese Arbeit zu beurteilen.

Meiner Mutter Elvira und meinem Bruder Thomas danke ich ganz herzlich; sie haben mich immer unterstützt und zu mir gehalten, auch in schwierigeren Zeiten haben sie mir gut zuredet. Meinem im Jahre 1999 allzu früh verstorbenen Vater Alfred bin ich dankbar, was er mir und der ganzen Familie ermöglicht hat.

Ein herzlicher Dank ist auch an die beiden Laborantenlehrlinge Cédric Weber und Thomas Schupbach gerichtet, welche synthetisch viel zur Arbeit beigetragen haben und die ich über jeweils ein Jahr im Labor betreuen durfte. Ebenso leisteten aber auch Luca Nori, Solène Elzingre und Yuri Sauser wichtige Beiträge zum Projekt.

Sébastien Gottis und Prof. Dr. Robert Deschenaux sei herzlich gedankt für die Messungen zur Identifizierung flüssigkristalliner Eigenschaften der Produkte und bei der Hilfe zur Interpretation der Resultate.

Vielen Dank auch an Gisella Chavez-Zambrano, die mit ihrer Diplomarbeit eine alternative Synthese von Fringelit H ermöglicht hat und damit die Grundlage für ein weiteres Teilforschungsgebiet legen konnte.

Auch dem Analytik-Service des Instituts sei herzlich gedankt, insbesondere Heinz Bursian, Dr. Julien Furrer und Dr. Armelle Vallat-Michel, die für diese Arbeit viele Messungen durchgeführt haben.

Meinem Freundeskreis, namentlich Andrea Jantsch, „Andi“ Andreas Brunner, Bettina Brückner, Daniel Minder, Daniela Blauenstein-Huber, Daniela Kenzelmann, Flavia Stutzer, Florian Blauenstein-Huber, „Gabi“ Gabriela Schneider-Krebs, Jonas Hostettler, Michael Graber, Petr Broz, Philipp Gruntz, Reto Zingg, „Sebi“ Sebastian Torker, „Sidi“ Sidonia Gabriel, „Siegi“ Sieglinde Ebner und „Thomie“ Thomas Schneider-Krebs bin ich sehr dankbar. Mit ihnen habe ich viele schöne Stunden meiner Freizeit verbracht.

Dem Administrativen Personal des Instituts gilt auch ein herzlicher Dank. Insbesondere Claire Rosset und Maurice Binggeli von der Materialausgabe, Philippe Stauffer und André Floreano vom Hausmeisterservice und Jocelyne Tissot vom Sekretariat. Durch ihren Einsatz war das Arbeitsumfeld immer ideal gestaltet. Bei Fragen, welche ihr Ressort betrafen waren sie stets prompt hilfsbereit und leisteten einen grossen Einsatz.

Vielen Dank auch allen andern, die hier nicht namentlich genannt sind, aber sonst in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Schlüsselwörter: Tetrapyrrole, Ringerweiterte Porphyrine, Flüssigkristall, colonare Mesophase, π -stacking, Elektronentransfer, Mikroskopie mit polarisiertem Licht, UV-Vis-Spektroskopie.

Key words: Tetrapyrroles, π -extended porphyrins, liquid crystal, columnar mesophase, π -stacking, electron transfer, polarized light microscopy, UV-Vis-spectroscopy.

Mots clefs: Tétrapyrroles, porphyrines avec un système π étendu, crystal liquide, mesophase colonnaire, π -stacking, transport de charge, microscopie à la lumière polarisée, spectroscopie UV-Vis.

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AIBN	Azobisisobutyronitril
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization (für MS)
Col	colonar (zur Bezeichnung von Mesophasen)
COSY	Correlation Spectroscopy (für NMR-Spektroskopie)
δ	Chemische Verschiebung (für NMR-Spektroskopie)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile
DDQ	2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzochinon
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (für NMR-Spektroskopie)
DMAP	Dimethylaminopyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EI	Electron Impact (für MS)
ESI	Electro Spray Ionization (für MS)
HETCOR	Heteronuclear Correlation (für NMR-Spektroskopie)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (hochauflösende Flüssigchromatographie)
HR-MS	High Resolution Mass Spectrometry
HV	Hochvakuum
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KW	Kohlenwasserstoff
LCD	Liquid Crystal Display (Flüssigkristallanzeige)
LED	Light Emitting Diode (Leuchtdiode)
LM	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<i>m</i>	<i>meta</i>
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization (für MS)
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromosuccinimid
n.d.	nicht definiert
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
<i>o</i>	<i>ortho</i>

Abkürzungsverzeichnis

<i>p</i>	<i>para</i>
POS	Positiv
ppm	parts per million
RF	Rückfluss
RP	Rohprodukt
RT	Raumtemperatur
SEC	Size Exclusion Chromatography (Grössenausschlusschromatographie)
S _N 1	Nukleophile Substitution 1. Ordnung
t	Zeit
T	Temperatur
TFA	Trifluoro Acetic Acid (Trifluoressigsäure)
TLC	Thin Layer Chromatography (Dünnschichtchromatographie)
TMS	Tetramethylsilan (interner Standard für die ¹ H-NMR-Spektroskopie)
TPP	<i>meso</i> -Tetraphenylporphyrin
UV	Ultraviolett
Vis	Visible (sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums)
X-ray	Röntgenstrahlung

Zusammenfassung

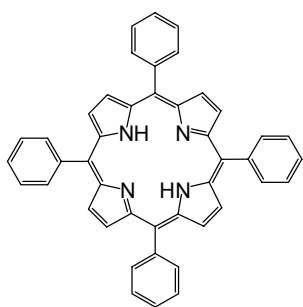
Tetrapyrrole nehmen eine wichtige Stellung in vielen Bereichen unseres Alltags ein. Die Bedeutung dieser Stoffklasse ist fundamental für das Leben auf unserer Erde, hier seien das Chlorophyll für die Photosynthese oder das Häm für die Atmung stellvertretend erwähnt.

Die Natur hat diese Stoffe über Jahrmillionen optimiert und auf die jeweiligen Anwendungen angepasst.

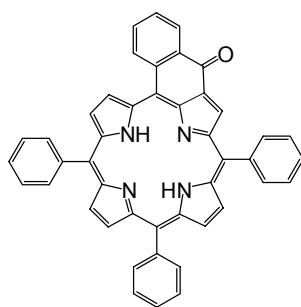
Die natürlichen Tetrapyrrole spielen insbesondere bei Redoxprozessen eine zentrale Rolle. Dies ist denn auch der Grund, dass künstliche Vertreter dieser Substanzklasse das Interesse der Forscher geweckt haben und damit zu Stoffen mit vielen technischen Anwendungen wie z. B. in der Katalyse, für die photodynamische Therapie (PDT) oder im Bereich der Materialwissenschaften führten. Oft sind dabei wegen ihrer synthetisch leichten Zugänglichkeit *meso*-Tetraphenylporphyrine (TPP) gesehen.

Flüssigkristalline Porphyrine könnten potentiell als geeignete photoaktive Chromophore organischer Solarzellen eingesetzt werden. Insbesondere sog. colonare, also stapelförmige, Anordnungen der Moleküle scheinen geeignet zu sein, da damit eindimensionale Elektronentransferprozesse möglich sind.

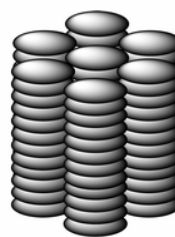
Dank ringerweiterter TPP (engl. π -extended TPP) ist es möglich, die Moleküle in anderen Wellenlängenbereichen absorbieren zu lassen. Ebenso verändert sich die Geometrie der Substanzen fundamental.



TPP



durch Carbonylverbrückung
ringerweitertes TPP



Beispiel einer colonaren
Anordnung

Wir synthetisierten eine Reihe neuer, langkettig substituierter, durch Carbonylverbrückungen ringerweiterter, TPP und testeten diese auf ihre optischen Eigenschaften und die Existenz flüssigkristalliner Phasen.

Summary

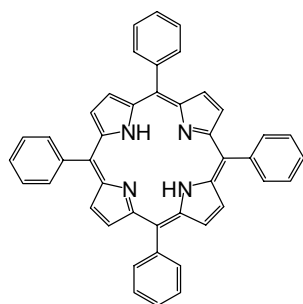
Tetrapyrroles are of fundamental importance such as for the existence of life on our planet. Mentioned for the whole class of these chromophores the examples of chlorophylls for the photosynthesis or of the heme for the cellular respiration are always present.

Nature optimized such systems over million of years and made adjustments for the different applications.

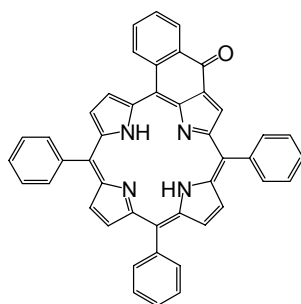
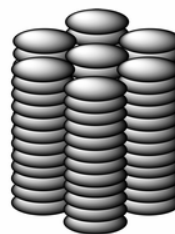
Natural tetrapyrroles play an important role in the field of redox processes. This is one of the reasons, that scientists were attracted by synthetic substances of this compound family. Many technical applications like catalysis, photodynamic therapy (PDT) or the use in materials science are already realized or in the pipes of research. There are often seen the so called *meso*-tetraphenylporphyrins (TPP) because of their mostly easy synthetic accessibility.

Liquid crystalline porphyrins are potential photoactive chromophores like for new organic solar cells. The arrangement of the molecules in so called “columnar stacks” seems to be very promising for the realization of one dimensional electron transfer processes.

Thanks to π -extended porphyrins it is possible to tune the optical properties of such compounds. Additionally the geometry changes fundamentally.



TPP

example of a π -extended TPP
via carbonyl bridgingcolumnar
stack

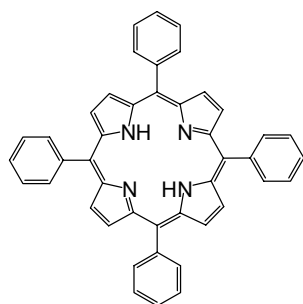
We synthesized a series of new, long chain substituted, carbonyl bridged, π -extended TPP's and tested these compounds for their optical properties and the existence of liquid crystalline phases.

Résumé

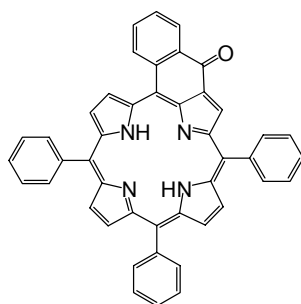
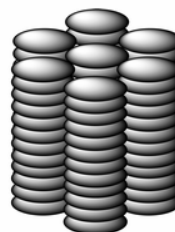
Les tétrapyrroles représentent une classe de composés très présents dans les systèmes biologiques. Par exemple les chlorophylles interviennent dans la photosynthèse comme principal pigment assimilateur des végétaux et les hèmes jouent un rôle fondamental dans le processus de respiration cellulaire. Des millions d'années d'évolution ont conduit à l'élaboration de ce formidable 'design' moléculaire et ont perfectionné son efficacité à réaliser les transformations chimiques à la base de la 'vie'.

Les tétrapyrroles naturelles sont à l'origine de nombreuses réactions d'oxydoréduction dans la chimie du vivant, de plus la synthèse en laboratoire de structures tétrapyrroliques du type TPP est facilement réalisée. Ces deux raisons font que cette classe de composés est à la source de nombreux travaux de recherche depuis plusieurs décennies. Par conséquent de multiples applications ont émergé dans les domaines de la catalyse, de l'oncologie avec la thérapie photodynamique (PDT), en science des matériaux ou encore pour l'électronique moléculaire.

Des porphyrines liquides cristallines pourraient être employées comme chromophores actifs dans des dispositifs photovoltaïques. En effet des molécules 'discotiques' peuvent former des mésophases colonnaires d'ailleurs ce type de matériaux a démontré une capacité à transporter des charges de manière unidirectionnelle selon l'axe d'empilement des colonnes.



TPP

TPP avec système π étendu

empilement colonnaire

Les porphyrines sont des chromophores absorbant dans le domaine UV-visible. Le spectre d'absorption d'une porphyrine peut être changé en modifiant sa structure, par exemple en étendant la conjugaison du système aromatique.

Une série de nouvelles TPP, dont le système aromatique π est étendu par des ponts carbonyles et substituées en périphérie de longues chaînes carbonées linéaires saturées, ont été synthétisées et leurs propriétés d'absorption et liquides cristallines ont été également examinées.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Bedeutung von Porphyrinen	1
1.2. Nomenklatur und Eigenschaften von Porphyrinen	3
1.2.1. Nomenklatur	3
1.2.2. Optische Eigenschaften von Porphyrinen	4
1.2.3. Besonderheiten bei ¹ H- und ¹³ C-NMR Spektren von Porphyrinen	4
1.2.4. Chemische Eigenschaften von Porphyrinen	5
1.3. Synthese von Porphyrinen.....	5
1.3.1. Allgemeines zur Synthese von Porphyrinen	5
1.3.2. Die Methode nach Adler-Longo	6
1.3.3. Die Methode nach Lindsey	7
1.3.4. Synthese von <i>trans</i> -Porphyrinen (MacDonald [2+2]-Kondensation)	7
1.4. Ringerweiterte Porphyrine	8
1.4.1. Allgemeines	8
1.4.2. Synthese von Oxonaphthoporphyrinen	9
1.4.3. Synthese von zweifach verbrückten, ringerweiterten TPP	11
1.4.4. Direkte Synthese freibasiger, ringerweiterter TPP	12
1.4.5. Verbrückung ausgehend von β -Carboxyl-TPP	12
1.4.6. Optische Eigenschaften von ringerweiterten TPP	12
1.5. Einführung zu columnaren Mesophasen.....	13
1.5.1. Die Geschichte der Flüssigkristalle.....	13
1.5.2. Columnare Mesophasen.....	14
1.6. Flüssigkristalline Porphyrine	15
1.6.1. Bedeutung und Verwendung flüssigkristalliner Porphyrine	15
1.6.2. Verschiedene Klassen flüssigkristalliner Porphyrine	16
2. Aufgabenstellung	18
3. Publication	20
3.1. Preface	20
3.2. Publication EurJOC	20
3.3. Supporting information	36
4. Diskussion und Resultate	41
4.1. Synthese der Bildungsblöcke 5 und 6	41
4.1.1. Synthese von Methyl-5-bromo- <i>o</i> -toluat 3a	41
4.1.2. Synthese von Methyl-5-methoxy- <i>o</i> -toluat 3b	42

4.1.3. Synthese des Benzylbromids 4c und der Benzylidendibromide 4a, 4b und 4d	43
4.1.4. Synthese der Aldehyde 5a, 5 und 6	44
4.2. Funktionalisierung der Bildungsblöcke mit langen Ketten	45
4.2.1. Studien zu Heck-Reaktionen	45
4.2.2. Reduktion der Heck-Produkte mit molekularem Wasserstoff	50
4.3. Synthese der Tetraphenylporphyrine.....	52
4.3.1. Synthese der Porphyrine nach Lindsey	52
4.3.2. Synthese von Tetrakis- <i>p</i> -methoxy-TPP 9j (Adler-Longo-Methode)	54
4.3.3. Versuch zur Synthese des β -Carboxy-TPP 9k (Adler-Longo-Methode).....	54
4.3.4. Synthese der TPP via Dipyrrromethane (MacDonald's [2 + 2]-Methode).....	55
4.4. Zyklisierung zu einfach verbrückten Oxonaphthoporphyrinen	56
4.4.1. Zyklisierungen über Säurechloride (Friedel-Crafts-Methode)	56
4.4.2. Zyklisierung via β -Formylierungen (Vilsmeier-Methode)	58
4.5. Synthese langkettig veresterter Oxonaphthoporphyrine	59
4.6. Synthese langkettig veresterter TPP (Kontrollsubstanzen)	60
4.7. Untersuchungen flüssigkristalliner Eigenschaften	61
4.7.1. Allgemeines	61
4.7.2. Resultate der Untersuchungen	61
4.8. Studien zu mehrfach verbrückten, ringweiteren TPP	63
4.8.1. Studien zu Diketonen	63
4.8.2. Studien zu Tetraketonen	65
5. Zusammenfassung	68
5.1. Synthese der Vorläufermoleküle.....	68
5.2. Synthese langkettiger Oxonaphthoporphyrine.....	68
5.3. Diketone und Tetraketone.....	69
5.4. Resultate der Untersuchungen zu flüssigkristallinen Eigenschaften.....	69
6. Ausblick	70
6.1. Amidierungen und Aminierungen.....	70
6.2. Heck-Strategie.....	71
6.3. Diketone.....	72
6.4. Tetraketone.....	72
7. Experimenteller Teil: Methoden und Chemikalien	74
7.1. Chromatographie	74
7.1.1. Dünnschichtchromatographie	74
7.1.2. Säulenchromatographie	74
7.2. Infrarotspektroskopie (IR)	74

7.3. Kernresonanzspektroskopie (NMR)	74
7.4. Massenspektrometrie (MS)	75
7.5. UV-Vis Spektroskopie	75
7.6. Mikroskopie mit polarisiertem Licht.....	76
7.7. DSC.....	76
7.8. Apparaturen und Glaswaren	76
7.9. Hydrierungen	76
7.10 Lösungsmittel	76
7.10.1. Standardlösungsmittel für Extraktionen und Chromatographie	76
7.10.2. Lösungsmittel für Reaktionen	77
7.10.3. Lösungsmittel für Reaktionen, wasserfrei	77
7.10.4. Verwendete Chemikalien.....	78
7.10.5. Hergestellte Ausgangssubstanzen.....	81
8. Experimenteller Teil: Synthesen	83
8.1. Synthese der Bildungsblöcke 5 und 6	83
8.1.1. Synthese von Methyl-5-bromo- <i>o</i> -toluat 3a	83
8.1.2. Synthese von Methyl-5-methoxy- <i>o</i> -toluat 3b	87
8.1.3. Synthese des Benzylbromids 4c und der Benzylidendibromide 4a, 4b und 4d	91
8.1.4. Synthese der Aldehyde 5a, 5 und 6	94
8.2. Funktionalisierung der Bildungsblöcke mit langen Ketten	98
8.2.1. Studien zu Heck-Reaktionen	98
8.2.2. Reduktion der Heck-Produkte mit molekularem Wasserstoff	105
8.3. Synthese der Tetraphenylporphyrine	109
8.3.1. Synthese der Porphyrine nach Lindsey	109
8.3.2. Synthese von Tetrakis- <i>p</i> -methoxy-TPP 9j (Adler-Longo-Methode)	116
8.3.3. Versuch zur Synthese des β -Carboxy-TPP 9k (Adler-Longo-Methode)	117
8.3.4. Synthese der TPP via Dipyrrromethane (MacDonald's [2 + 2]-Methode).....	117
8.4. Zyklisierung zu einfach verbrückten Oxonaphthoporphyrinen	120
8.4.1. Zyklisierungen über Säurechloride (Friedel-Crafts-Methode)	120
8.4.2. Zyklisierung via β -Formylierungen (Vilsmeier-Methode)	127
8.5. Synthese langkettig veresterter Oxonaphthoporphyrine	130
8.5.1. Synthese des Oxonaphthoporphyrins 12a	130
8.5.2. Synthese des Oxonaphthoporphyrins 12b	131
8.5.3. Synthese des Oxonaphthoporphyrins 12c	132
8.6. Synthese langkettig veresterter TPP (Kontrollsubstanzen)	134
8.6.1. Synthese des TPP 13a	134

8.6.2. Synthese des TPP 13b	135
8.6.3. Synthese des TPP 13c	136
8.6.4. Synthese des TPP 13d	137
8.6.5. Synthese des TPP 13e	138
8.7. Studien zu mehrfach verbrückten, ringerweiterten TPP	139
8.7.1. Studien zu den Diketonen	139
8.7.2. Studien zu den Tetraketonen	140
9. Literaturverzeichnis	143

1. Einleitung

1.1. Bedeutung von Porphyrinen

Da wir einen wesentlichen Teil unserer Welt visuell wahrnehmen und somit Farben eine entscheidende Rolle in der Natur spielen (sei es um anziehend zu wirken, man denke an farbige Blumen oder schön gefiederte Vögel aber auch als Aussendung von Gefahrensignalen, es seien hier stechwütige Wespen genannt) haben sich sicher auch schon unsere Vorfahren über Farben Gedanken gemacht. Eine besondere Klasse von natürlichen Farbstoffen, nämlich das Grün der Pflanzen und das Rot des Blutes hatten gewiss schon früh die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, doch erst seit ca. 100 Jahren wissen wir, dass es eine einzige Verbindungsklasse gibt, welche allen grünen Pflanzen und dem Blut ihre charakteristische, ausgeprägte Farbe verleiht: Die Tetrapyrrole. Darunter versteht man alle Substanzen, welche vier Pyrrole (oder verwandte Ringe in unterschiedlichen Oxidationszuständen) und meist vier (teilweise auch drei) verbrückenden Kohlenstoff- oder Stickstoffeinheiten enthalten.

Das Porphin ist die unsubstituierte Grundeinheit aller Porphyrine. Es besteht aus vier Pyrrolsystemen, die jeweils über eine Methin-Brücke verknüpft sind. Bei Chlorinen ist eine pyrrolische Doppelbindung reduziert. Sind zwei gegenüberliegende pyrrolische Doppelbindungen reduziert, so spricht man von Bakteriochlorinen. Bei den Corrinen sind zwei Ringe direkt verknüpft und die anderen Ringe via Methinbrücken verbunden (Abb. 1).^[1]

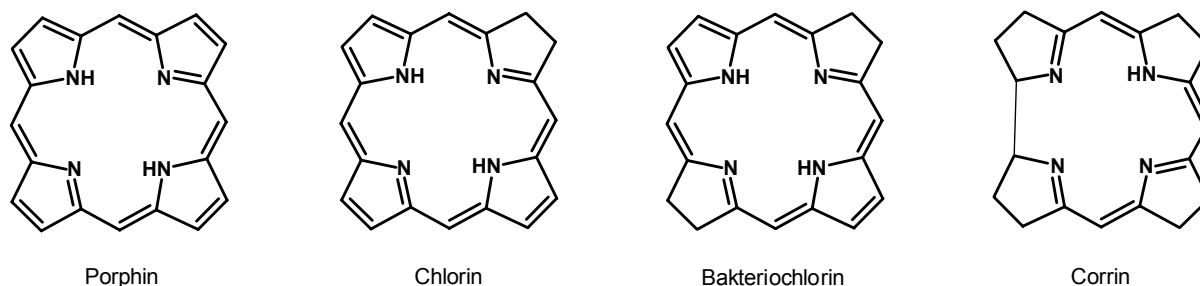


Abb. 1: Grundgerüste bedeutender Tetrapyrrole.

In der Natur spielen die Tetrapyrrole eine wichtige Rolle, so ist z.B. das aktive Zentrum im roten Blutfarbstoff Hämoglobin ein Eisen-komplexiertes Porphyrinsystem, das sog. Häm, welches den Sauerstoff-Transport ermöglicht. Jeweils vier Hämgruppen sind an eine Proteineinheit Globin gebunden (Abb. 2).

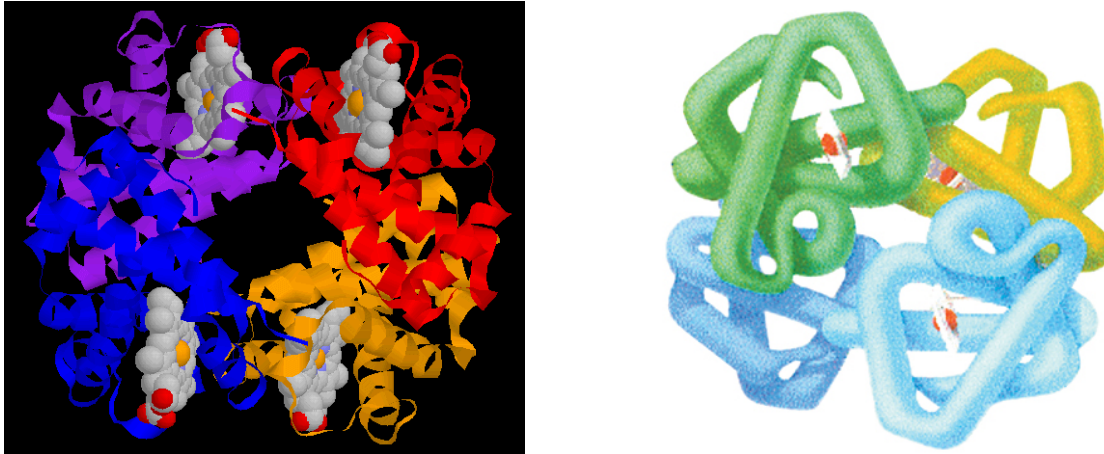


Abb. 2: Proteinstruktur von Hämoglobin.^[2]

Der für die grüne Farbe der Pflanzen verantwortliche Farbstoff, das Chlorophyll, enthält ein Dihydroporphyrin und gehört damit zur Gruppe der Chlorine. Das Chlorophyll spielt eine zentrale Rolle als redoxaktives Zentrum bei der Photosynthese, welche mit wenigen Ausnahmen (z. B. Schwefelbakterien) die Grundlage des gesamten Lebens auf unserem Planeten spielt, da die ganze Nahrungskette vom Plankton ausgeht (Abb. 3).

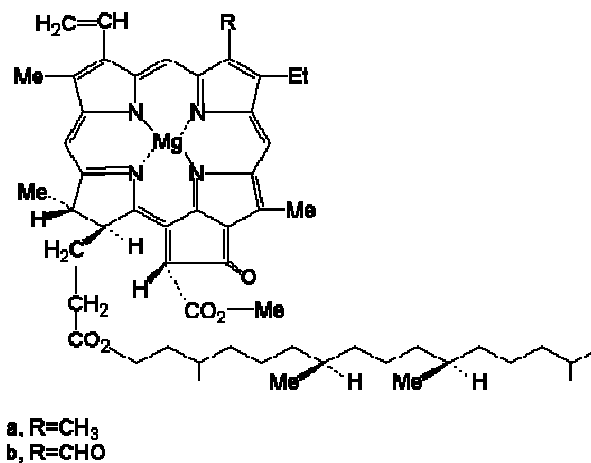


Abb 3: Chlorophyll a (R = CH₃) und b (R = CHO).^[3]

Von all den genannten, in der Natur vorkommenden Tetrapyrrolen, existieren jeweils unzählige Subtypen, welche aufgrund von Anpassungen an die Umwelt oder als Folge von Mutationen entstanden sind. So sind z. B. vom Chlorophyll bis heute mehr als hundert Varianten bekannt. Die ersten Studien zur Strukturaufklärung des Chlorophylls wurden von Richard Willstätter durchgeführt, der 1915 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt wurde. Auch Hans Fischer leistete fundamentale synthetische Beiträge und entwickelte eine Chemie, welche wichtige Grundbausteine zur Totalsynthese natürlicher Tetrapyrrole legte.

Insbesondere entwickelte er neue Methoden, Tetrapyrrolysysteme zu synthetisieren und war spezialisiert auf den Aufbau von Dipyrrylmethenen. Die erste Totalsynthese von Chlorophyll a vollendete 1960 Woodward.^[4]

Der bekannteste Vertreter der Corrine ist das Vitamin B₁₂ (Cobalamin), ein Corrin-Cobalt-Komplex. Die erste Totalsynthese von Vitamin B₁₂ gelang Albert Eschenmoser und Robert B. Woodward in einer transatlantischen Zusammenarbeit im Jahre 1972.^[5] Diese Verbindung gilt noch heute als eines der Paradebeispiele, dessen Totalsynthese realisiert wurde.

1.2. Nomenklatur und Eigenschaften von Porphyrinen^[1]

1.2.1. Nomenklatur

Reduziert auf das Grundgerüst erhält man wie erwähnt das sog. Porphin (Abb. 4), welches acht periphere bzw. β -Wasserstoffatome und vier interpyrrolische bzw. *meso*-Wasserstoffatome trägt.

Die Nummerierung ist unten nach IUPAC angegeben und sollte gegenüber der (veralteten) Fischer-Nomenklatur bevorzugt werden.

Gemäss IUPAC werden den vier Methinpositionen des Porphin-Gerüsts die Nummern 5, 10, 15 und 20 und den acht peripheren β -Positionen die Nummern 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 und 18 gegeben. Die Stickstoffatome tragen die Nummern 21, 22, 23 und 24. Die mit den Methinbrücken verbundenen pyrrolischen Kohlenstoffe erhalten die Bezeichnungen 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 und 19. Zur Unterscheidung der einzelnen Pyrrole beschreibt man diese mit Ring A, B, C und D.

Sobald das Porphingerüst Substituenten trägt, spricht man allg. von Porphyrinen.

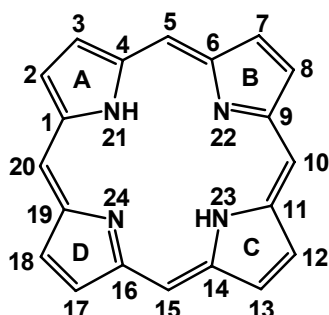


Abb. 4: Systematische Nummerierung des Porphins.

1.2.2. Optische Eigenschaften von Porphyrinen

Zu den wohl auffälligsten Merkmalen von Porphyrinen gehört ihre intensive Farbe. Der Makrozyklus stellt ein hochkonjugiertes System dar, das grundsätzlich 22 π -Elektronen enthält, wovon jedoch lediglich 18 π -Elektronen an der Resonanzmesomerie teilnehmen.

Das typische UV-Vis-Spektrum eines *meso*-Tetraarylporphyrins zeigt jeweils eine extrem starke Absorption bei ca. 420 nm mit einem ϵ -Wert von bis zu 500'000 (!). Diese intensivste Absorption wird als Soretbande bezeichnet.

Des weitern treten im Bereich von 500 – 700 nm schwächere Absorptionen auf (mit ϵ -Werten von 2'000 – 20'000) aus denen jedoch strukturelle Informationen, wie Substitutionsmuster am Gerüst, erkannt werden können. So zeigen z.B. *meso*-Tetraarylporphyrine stets 4 charakteristische Absorptionen in diesem Bereich (Abb. 5).

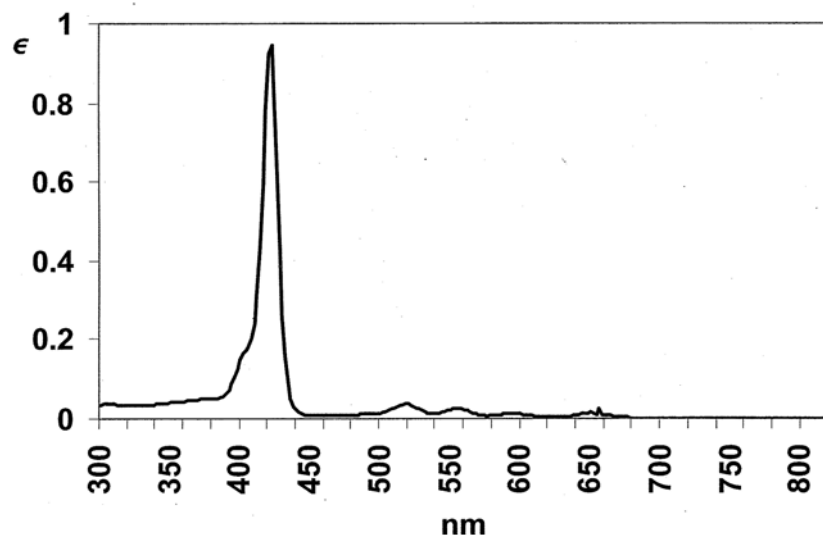


Abb. 5: Typisches Absorptionsspektrum eines *meso*-Tetraarylporphyrins (hier *meso*-Tetrakis-*p*-Methoxy-TPP).^[6]

1.2.3. Besonderheiten bei ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren von Porphyrinen

Das ^1H -NMR Spektrum zeigt zwei Effekte, welche sich mit dem Ringstrommodell beschreiben lassen:^[7] Die inneren beiden NH-Protonen erscheinen extrem Hochfeld verschoben bei ca. $\delta = -2.5$ ppm, ein Unterschied von rund 10.5 ppm gegenüber Pyrrol. Die β -Protonen treten um ca. 2 ppm Tieffeld-verschoben bei ca. $\delta = 8.5$ ppm als verbreiterte Signale auf.

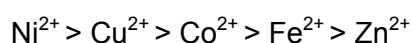
Bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie erscheinen die an die Stickstoffe gebundenen, quaternären Kohlenstoffe stark verbreitert oder verschwinden gänzlich. Dies ist eine Folge der Tautomerie, also des raschen Austausches der zwei Protonen zwischen den 4 Stickstoffen.

1.2.4. Chemische Eigenschaften von Porphyrinen

Der Porphin-Makrozyklus kann gleichzeitig als Base wie auch als Säure fungieren.

Eine der wohl bekanntesten chemischen Eigenschaften von Porphyrinen ist deren Fähigkeit, eine Vielzahl von Komplexen mit Metallen einzugehen, da das System einen nahezu perfekten Chelatliganden darstellt. Dies spiegelt sich auch in den natürlichen Cytochromen und verwandten Molekülen wieder, welche stets als Metallkomplexe vorkommen.

Die Stabilität der Komplexe mit der 1. Übergangsreihe folgt dem Trend gemäss der Irving-Williams-Reihe, mit der Ausnahme, dass Ni^{2+} -Komplexe ungewöhnlich stabil sind, dies erklärt sich durch die quadratisch-planare d^8 -Konfiguration.^[8]



1.3. Synthese von Porphyrinen

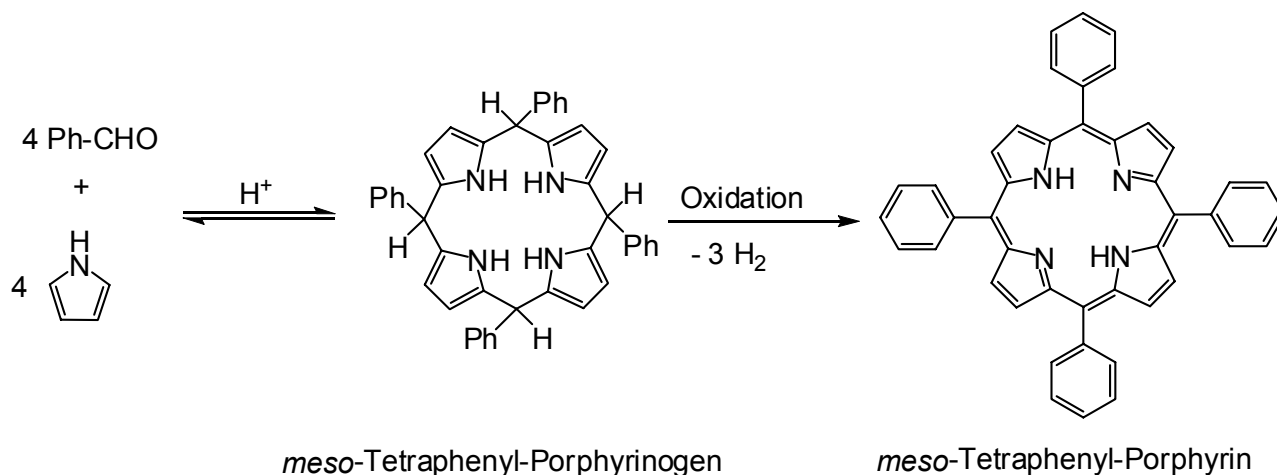
1.3.1. Allgemeines zur Synthese von Porphyrinen

Es stehen synthetisch diverse Wege zur Verfügung, um Porphyrine herzustellen, es soll hier hauptsächlich auf die für diese Arbeit relevanten Methoden näher eingegangen werden.

Unser Interesse gilt der Klasse der Tetraphenylporphyrine, oder präziser gesagt den *meso*-Tetraphenylporphyrinen (abgekürzt TPP). Allgemein betrachtet kondensieren vier Teile Pyrrol mit vier Teilen Benzaldehyd zum Porphyrinogen, welches weiter zum Porphyrin oxidiert wird (Schema 1).

Es lassen sich auch unterschiedlich substituierte Pyrrole und Benzaldehyde verwenden, dabei ist jedoch an die anfallenden und teils schwer zu trennenden Isomerengemische zu denken.^[1]

Während die säurekatalysierte Reaktion zum intermediären Porphyrinogen im Gleichgewicht mit den Edukten steht, ist die Oxidation zum Porphyrin irreversibel.



Schema 1: Allgemeine Synthese von TPP.

Synthetisch erste Erfolge zur Darstellung von symmetrischen Porphyrinen im Labor erzielte P. Rothemund im Jahre 1935, als er Pyrrol und in MeOH gelösten Acetaldehyd bzw. Formaldehyd für mehrere Wochen bei RT stehen liess oder für 15 – 20 h zum RF erhitzte.^[9] Für die Darstellung von TPP erhitzte er eine Lösung von Benzaldehyd und Pyrrol in Pyridin in einem geschlossenen Rohr für 48 h auf 220°C.^[10]

Die Reaktionsbedingungen dieser Methode sind ziemlich extrem, wodurch sich die Anwendung auf Benzaldehyd und Pyrrole mit nicht labilen Gruppen beschränkt.

Es wurde deshalb nach milderer Varianten für die Darstellung von Porphyrinen gesucht, wobei die Methoden nach Adler-Longo und Lindsey die grösste Bedeutung erlangt haben.

1.3.2. Die Methode nach Adler-Longo

Erstmals beschrieben wurde diese Synthese von A. Adler and F. Longo im Jahre 1966. Dabei wurden äquimolare Mengen von Pyrrol und Benzaldehyd in 3 L siedende Propionsäure (als ca. 0.27 M Lösung der Reaktanten) gegeben, wobei das Reaktionsgefäss zur Aussenluft geöffnet war.

Die Gesamtausbeute belief sich auf ungefähr 20 %. Allgemein werden Ausbeuten bis max. 40 % beobachtet.^[11]

Die Vorteile der Adler-Longo-Methode liegen auf der Hand: 1) Einfache Durchführbarkeit der Reaktion 2) Meist simple Isolierung der Porphyrine, da diese als Kristalle ausfallen 3) Die Möglichkeit, Porphyrine im Multigrammassstab zu gewinnen 4) Anwendbarkeit auf verschiedenst substituierte Benzaldehyde.

1.3.3. Die Methode nach Lindsey

Im Bestreben, sehr reine *meso*-Tetraphenylporphyrine in guten Ausbeuten herzustellen und eine Methode zu finden, welche empfindliche Substituenten an den Edukten duldet, erarbeitete J. S. Lindsey eine Möglichkeit, welche einen neuen Syntheseweg beschritt.

Der wichtigste Unterschied zu den vorhergehenden Synthesen bestand darin, dass Lindsey die Reaktion in zwei Einzelschritte aufteilte. Zuerst wurde das Porphyrinogen gebildet, das anschliessend durch die Zugabe eines Oxidationsmittels zum Porphyrin umgesetzt wurde.^[12]

Folgende Bedingungen erwiesen sich als diejenigen, welche die besten Ausbeuten erzielten: In trockenem Dichlormethan wurde eine 10^{-2} M Lösung von Benzaldehyd und Pyrrol unter einer Inertgasatmosphäre mit 10^{-3} M BF_3 -Lösung oder 10^{-2} M TFA versetzt. Nach 1 h oxidierte man das Porphyrinogen und die gebildeten Oligomere unter Zugabe von Chloranil, wobei das Gemisch für 1 h zum Rückfluss erhitzt werden musste. Die Ausbeute betrug 46 %. Es zeigte sich, dass die 10^{-2} M Lösung des Aldehyds die besten Ausbeuten lieferte. Spätere genauere Studien bezeugten denn auch die empfindliche Gleichgewichtsverteilung der intermediär gebildeten ringförmigen und offenkettigen Kondensationsprodukte als Funktion der Konzentration der Reaktanten.^[13]

Es sei hier angemerkt, dass grundsätzlich eine Vielzahl von Säuren die Kondensationsreaktion katalysiert.

Als synthetisch äusserst wertvoll erwies sich die Entdeckung, dass die Zugabe von gewissen Salzen die Reaktion katalysiert und dass zugleich bei ca. zehnfach höherer Konzentration gearbeitet werden kann (10^{-1} M), was den Zugang zur Multigrammsynthese eröffnete.^[14]

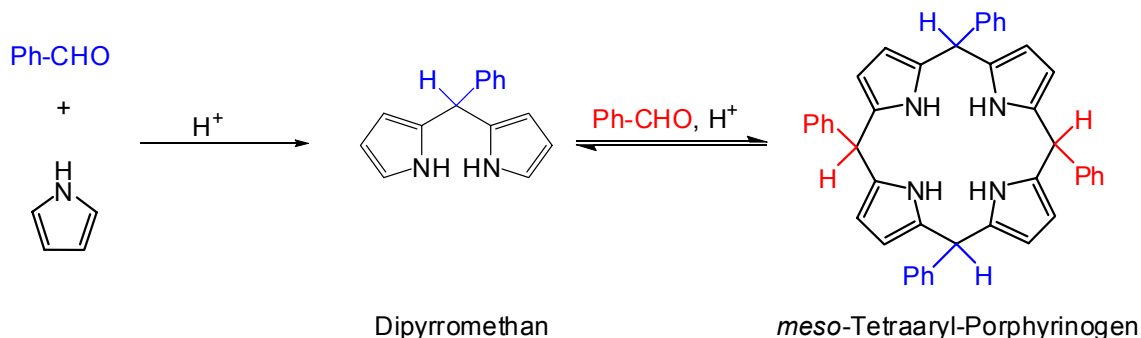
1.3.4. Synthese von *trans*-Porphyrinen (MacDonald [2+2]-Kondensation)

Darunter werden Porphyrinsysteme verstanden, welche jeweils auf der gegenüberliegenden *meso*-Position den gleichen Substituenten tragen. Wenn wir solche Porphyrine mit der Adler-Longo- oder der Lindsey-Methode herstellen möchten, so erhalten wir wie erwähnt das statistische Gemisch der möglichen Produkte. Dies sei ganz allgemein am Beispiel der Kombinationsmöglichkeiten der Kondensation von zwei Teilen eines Aldehyds A und zwei Teilen eines Aldehyds B gezeigt:

ABBB, AABB, ABAB, AAAB, AAAA, BAAA, BBAA = AABB, BABA = ABAB, BBBA, BBBB

Es entstehen also acht mögliche Produkte. Vom synthetisch-praktischen Standpunkt her gesehen ist es nicht sinnvoll, für die Synthese von *trans*-Porphyrinen (ABAB = BABA) den

“statistischen Ansatz“ zu wählen, zumal auch eine Trennung vom *cis*-Regioisomer (AABB = BBAA) oft grössere Schwierigkeiten bereitet. Nach der MacDonald [2 + 2]-Kondensation wird zuerst aus Pyrrol und einem Aldehyd A (blau) ein Dipyrromethan hergestellt.^[15,16] Zwei Teile des Dipyrromethans kondensieren säurekatalysiert mit zwei Teilen eines zweiten Aldehydes B (rot) zum Porphyrinogen, das sich wie gewohnt leicht oxidieren lässt (Schema 2).^[17]



Schema 2: Synthese von Porphyrinen mit der Mac Donald [2 +2]-Kondensation.

1.4. Ringerweiterte Porphyrine

1.4.1. Allgemeines

Als ringerweiterte Tetraphenylporphyrine (engl. π -extended tetraphenylporphyrins) werden allgemein substituierte Porphyrine bezeichnet, deren π -System peripher erweitert wurde, um die Konjugation über den Chromophor zu erweitern. Mehrere Möglichkeiten stehen zur Verfügung, dies zu erreichen.^[18,19,20,21]

Es gibt auch ringerweiterte Porphyrine, bei denen der Makrozyklus durch Einschieben von Zwischengruppen vergrößert wurde (engl. expanded porphyrins). Von solchen Substanzen soll hier aber nicht die Rede sein.

Erstmals beobachtet wurde zufällig ein carbonylverbrücktes System in der Substanzklasse der TPP von K. Henrick et al. beim Versuch, ein Cu- β -Formyl-TPP mit Trifluoressigsäure zu demetallisieren.^[22]

Als Nebenprodukt konnten dabei geringe Mengen einer dunkelgrünen Substanz isoliert und mittels Röntgenkristallanalyse eindeutig als carbonylverbrücktes, ringerweitertes TPP identifiziert werden (Abb. 6).

Solche einfach carbonylverbrückte, ringerweiterte Porphyrine werden in der Literatur oft auch Oxonaphthoporphyrine benannt.

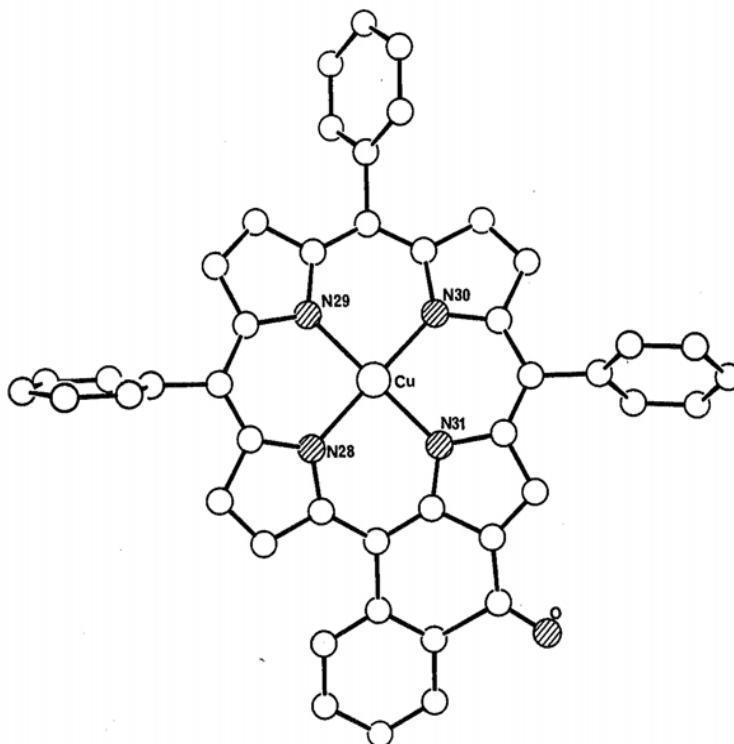


Abb. 6: Röntgenstruktur eines Cu-Oxonaphthoporphyrins. Angaben gemäss Autoren: Bond length to the Cu atom (Å) are: N (28), 1.986(13); N(29), 1.972(13), N(30), 2.007(11); N(31), 2.010(12), and the angles subtended at the copper atom by pairs of nitrogen donors are: N(28), N(29) 90.6(6); N(28), N(30) 178.8(6); N(28), N(31) 88.5(6); N(29), N(30) 89.5(6); N(29), N(31) 179.0(6); N(30), N(31) 91.6(6)°.

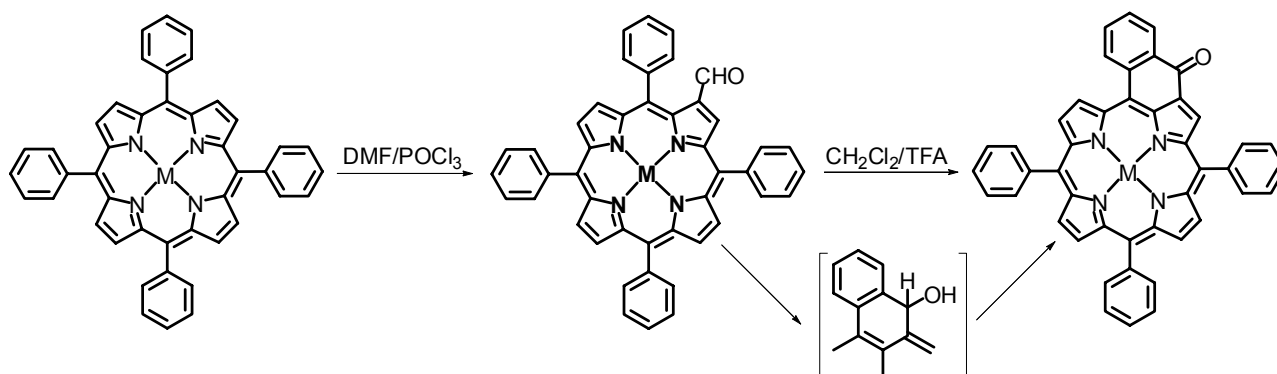
1.4.2. Synthese von Oxonaphthoporphyrinen

Grundsätzlich stehen zwei alternative Wege zur Darstellung von Oxonaphthoporphyrinen zur Verfügung:

1. Zyklisierung ausgehend von einem β -Formyl-TPP: ^[23]

Bei dieser Methode wird ein metalliertes (präferiert Cu oder Ni) TPP unter Vilsmeier-Haack-Bedingungen in der β -Position formyliert und anschliessend in einer Lösung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TFA}$ zyklisiert, um in rel. guten Ausbeuten (für TPP: Cu = 45 %, Ni = 36 %) das gewünschte Produkt zu erhalten. Die Reaktion verläuft dabei über einen intermediär gebildeten Benzylalkohol (Schema 3).

Da als Nebenprodukte die entsprechenden OH- und H_2 -verbrückten Substanzen auftreten, lassen sich unter oxidativen Bedingungen (z.B. mit Chloranil als Oxidationsmittel) verbesserte Ausbeuten erzielen.^[18]



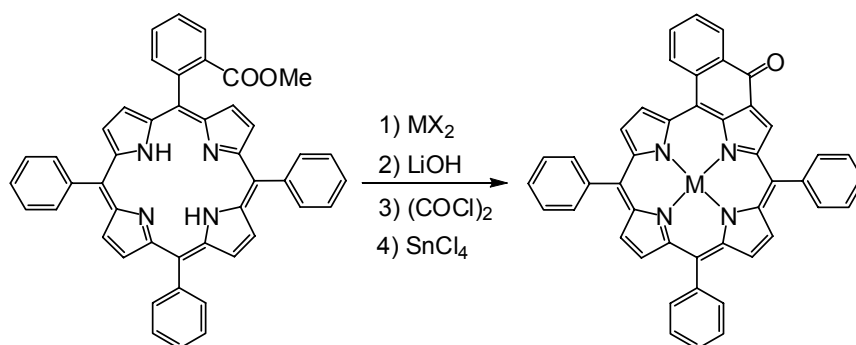
Schema 3: Allgemeine Synthese von Oxonaphthoporphyrinen aus β -Formylporphyrinen.

2. Zyklisierung ausgehend von Estern am *meso*-Phenyl-Substituenten:^[18]

Diese von H.J. Callot erstmals vorgeschlagene Synthesestrategie wurde ursprünglich für die Darstellung von unsymmetrischen Oxonaphthoporphyrinen entwickelt.

Eine Reaktionsfolge führt zum gewünschten Produkt: Der Ester des metallierten Porphyrins wird basisch hydrolysiert, das entstandene Carboxylat dann mit Oxalylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt und schliesslich die Zyklisierung mittels einer Lewisäure (meist SnCl_4) unter Friedel-Crafts-Bedingungen eingeleitet (Schema 4).

Diese Variante ergibt in sehr guten Ausbeuten (um 90 %) metallierte Oxonaphthoporphyrine.



Schema 4: Synthese von Oxonaphthoporphyrinen mit der Friedel-Crafts-Methode.

Aus den mit einem Metall komplexierten Oxonaphthoporphyrinen lassen sich die freien Basen durch die Reaktion in einem Gemisch aus $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TFA}$ erhalten.

Allerdings reagieren einige Oxonaphthoporphyrine empfindlich auf diese Bedingungen und gehen eine zweite Zyklisierungsreaktion ein, wobei eine direkte Bindung zwischen einer *ortho*-Phenyl-Position und einer β -Position entsteht. Insbesondere beim Vorhandensein von

elektronengebenden, aromatischen Substituenten wie z.B. *m*-Anisyl-Gruppen ist dieser Effekt beobachtbar.^[24]

1.4.3. Synthese von zweifach verbrückten, ringerweiterten TPP

Diese Substanzen sind in guten Ausbeuten lediglich via die Friedel-Crafts-Methode zugänglich.^[25]

Der Grund liegt darin, dass eine selektive Diformylierung des Porphyringerüsts unter Vilsmeier-Haack-Bedingungen nicht möglich ist und zu komplexen Produktgemischen führen würde. Ebenfalls dürften wohl die Ausbeuten niedrig ausfallen.

Die erfolgreiche Reaktionsfolge ist ganz analog zu den unter 1.4.2. beschriebenen Einzelschritten mit der Friedel-Crafts-Variante durchführbar.

Während bei Einfachzyklisierungen stets nur ein Produkt möglich ist, ergibt sich bei den zweifach verbrückten Produkten ein Selektivitätsproblem (Abb. 7). Es existieren insgesamt 6 mögliche Substitutionsmuster mit zwei Carbonyl-Verbrückungen.

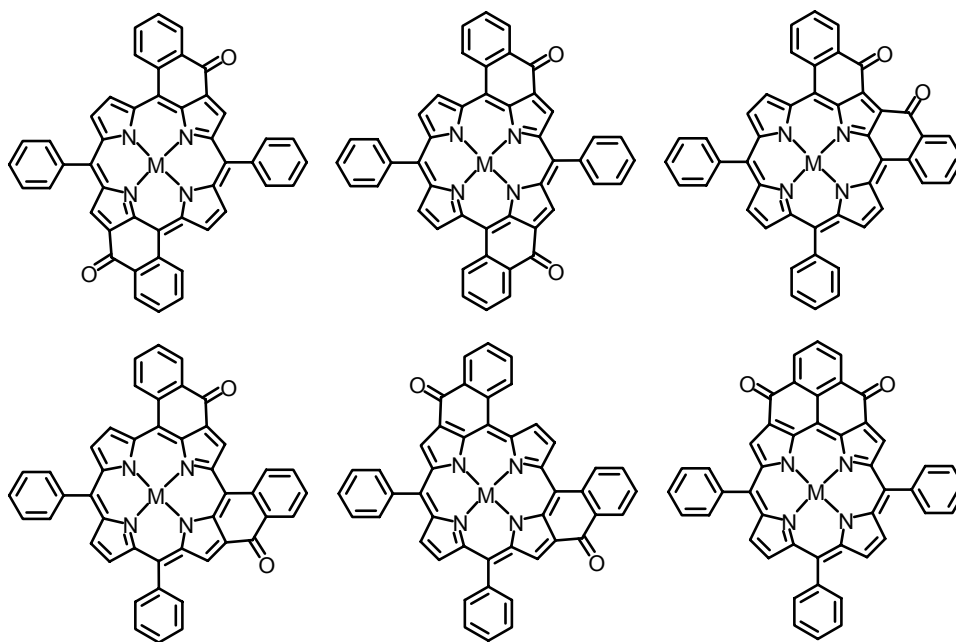


Abb 7: Die sechs möglichen Regioisomere der Diketone.

Callot konnte jedoch mit säulenchromatographischen Methoden und dank fraktionierter Kristallisation die erhaltenen Isomere trennen.

Im Gegensatz zu Oxonaphthoporphyrinen schlugen alle Versuche einer Demetallierung fehl und führten entweder zu den Edukten oder unter extremeren Bedingungen (heisse Säuren) zur Zerstörung der Diketone.

1.4.4. Direkte Synthese freibasiger, ringerweiterter TPP

Wie oben erwähnt, können im Gegensatz zu den Oxonaphthoporphyrinen die Diketone nicht dekomplexiert werden, weshalb nach alternativen Routen gesucht wurde.

Pyrrol lässt sich mit BBr_3 in sehr guten Ausbeuten ausgehend von Estern acylieren.^[26,27]

Die Anwendung dieser Reaktionsbedingungen auf Porphyrindiester führte in moderaten Ausbeuten zu den entsprechenden verbrückten, freibasigen Produkten.^[25] Interessanterweise wurde jeweils nur ein Produkt erhalten, was auf einen intermediären Porphyrin-Bor-Komplex hinweist, welcher regioselektiv die Substituenten lenkt.^[25,28,29]

1.4.5. Verbrückung ausgehend von β -Carboxyl-TPP

TPP lassen sich (antipodal) mit NBS oder Br_2 bromieren.^[30,31] Die Reaktion kann mit einer Addition von Br_2 an Doppelbindungen verglichen werden.

Die erhaltenen Mono- Di- und Multi-bromo-TPP gehen sehr leicht Substitutionsreaktionen wie z.B. mit Cyanid ein,^[32,33] welche zu den entsprechenden Carbonsäuren hydrolysiert werden können. Diese lassen sich mit der oben beschriebenen Friedel-Crafts-Reaktionssequenz ebenso zyklisieren.

1.4.6. Optische Eigenschaften von ringerweiterten TPP

Die Verbrückungen an ringerweiterten Porphyrinen bewirken eine Vergrößerung der Resonanz des porphyrinischen Chromophors.^[18] Dadurch ändert sich auch drastisch das Absorptionsspektrum (UV-Vis). Es findet erwartungsgemäss ein bathochromer Shift statt, d.h. eine Verschiebung in Richtung des roten Anteils des Spektrums, also zu langwelligeren Bereichen. Es soll kurz am Beispiel der UV-Vis-Spektren eines nichtzyklisierten TPP, eines Oxonaphthoporphyrins und eines Diketons dieser Effekt gezeigt werden (Abb. 8). Es sei hier angemerkt, dass die einzelnen Chromophore nicht gleiche periphere Substituenten tragen. Die Auswirkung auf das Absorptionsspektrum ist dabei aber gering, solange keine Substituenten vorhanden sind, welche in Resonanz mit dem Chromophor treten können. Einen starken Effekt hingegen auf die optischen Eigenschaften hat bei Diketonen die Position der CO-Brücken zueinander.

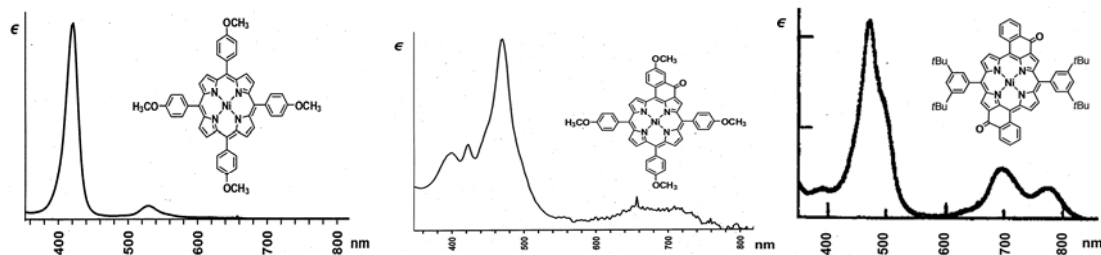


Abb 8: Typische UV-Vis-Spektren von Metalloporphyrinen (links), Ni-Oxonaphthoporphyrinen (mitte) und Ni-Diketonen (rechts).

1.5. Einführung zu colonaren Mesophasen

1.5.1. Die Geschichte der Flüssigkristalle

Friedrich Reinitzer beschrieb im Jahre 1888 erstmals, dass Cholesterylbenzoat zwar bei 145°C flüssig wurde, doch erst bei 179°C unter dem Polarisationsmikroskop die Isotropisierung einsetzte. Im dazwischen liegenden Temperaturbereich lag ein nicht klassischer Aggregatzustand vor, den man später als Mesophase bezeichnete.^[34,35,36] Es wurden in der Folge zwar unzählige Substanzen mit dieser Eigenschaft gefunden, doch über sehr lange Zeit fand man keine praktische Anwendung für Flüssigkristalle. Vielmehr war das Farben- und Musterspiel unter dem Polarisationsmikroskop faszinierend.

Dies änderte sich fundamental mit der Entdeckung, dass man mit Flüssigkristallen elektronische Anzeigen herstellen kann und riss damit diese Klasse von Substanzen aus dem Dornröschenschlaf.

In einem Flüssigkristall liegen die Moleküle in einem geordneten, aber nicht starren Muster vor, während ein (perfekter) klassischer Kristall ein absolut geordnetes, starres Gitter besitzt. In einem flüssigen Zustand hingegen können sich die Moleküle praktisch beliebig frei bewegen.

Es gibt zwei Grundtypen flüssigkristalliner Stoffe:

1) Thermotrope Flüssigkristalle: Die Phasenübergänge finden durch die Änderung der Temperatur statt.

2) Lyotrope Flüssigkristalle: Abhängig von der Konzentration eines Stoffes in einem Lösungsmittel können sich geordnete Strukturen (z. B. Mizellen) bilden und unter Umständen auch flüssigkristalline Phasen zeigen.

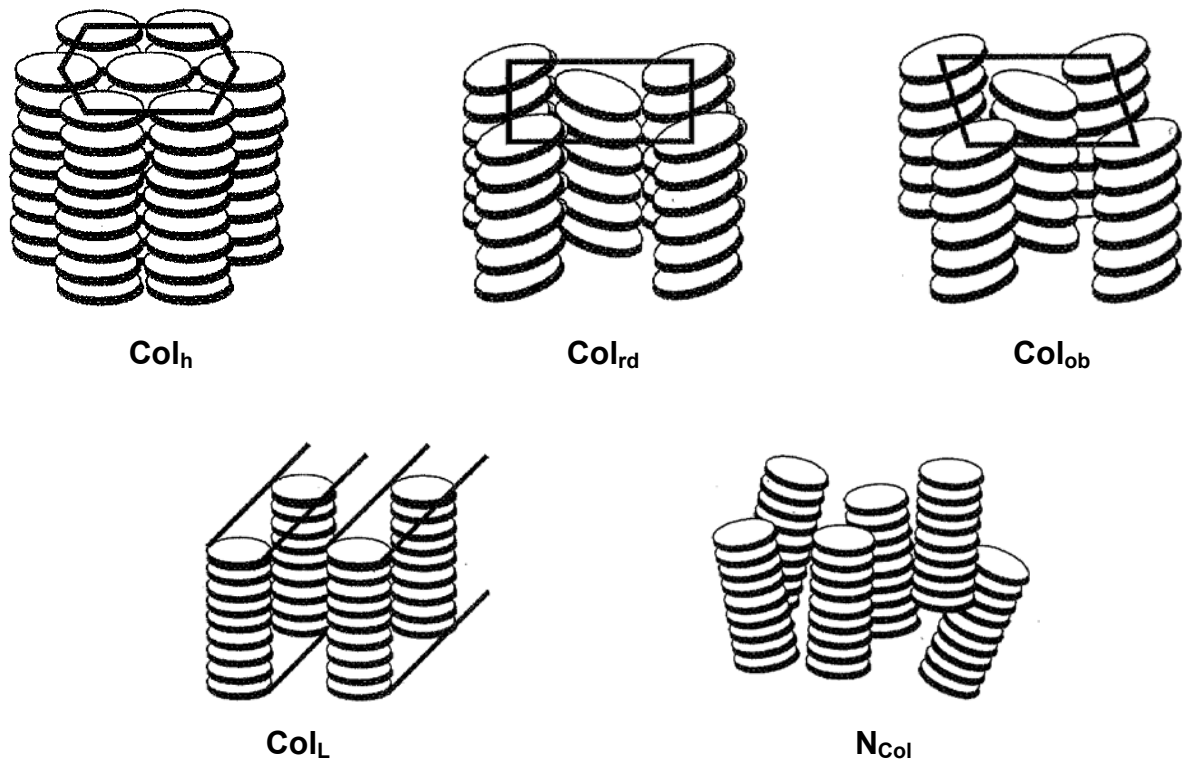


Abb. 10: Anordnung der Moleküle in columnaren Mesophasen.^[34]

1.6. Flüssigkristalline Porphyrine

1.6.1. Bedeutung und Verwendung flüssigkristalliner Porphyrine

In Porphyrinen sind einige Voraussetzungen erfüllt, welche diese zu potentiell ausgezeichneten Molekülen für technische Anwendungen z.B. im Bereich der Materialwissenschaften machen:

- Die Absorption von Licht erfolgt in einem Bereich von 300 bis 800 nm.
- Die Differenz zwischen HOMO und LUMO beträgt ungefähr 1.5 – 2.0 eV.
- Das aromatische Porphyringerüst eignet sich infolge seiner Konjugierung zum Verschieben von Elektronen.
- Porphyrin-Metallkomplexe sind leicht herzustellen.
- Es existieren zahlreiche Möglichkeiten für die Synthese von Porphyrinen in guten Ausbeuten.
- Viele Substituenten können eingeführt werden.

Wegen ihrer optischen Eigenschaften sind flüssigkristalline Porphyrine besonders vielversprechend z. B. für die Solartechnik, für die Herstellung neuer LED's und LCD's. Man erhofft sich gegenüber der heutigen, auf Silizium basierenden Technik, Vorteile wie etwa niedrigere Produktionskosten, weniger Energieaufwand bei der Herstellung und insbesondere die Auftragung der photoaktiven Elemente auf flexiblen Oberflächen als dünne Schichten.

1.6.2. Verschiedene Klassen flüssigkristalliner Porphyrine

Grundsätzlich lassen sich die für die flüssigkristallinen Eigenschaften verantwortlichen Ketten am Porphyringerüst an zwei verschiedenen Positionen in unterschiedlicher Anzahl anbringen: Es stehen acht β -Pyrrol-Positionen und die *meso*- bzw. *meso*-Phenyl-Position zur Verfügung.

Aufgrund der scheibenförmigen Grundstruktur zeigen flüssigkristalline Porphyrine mit wenigen Ausnahmen denn auch scheibenförmige (engl. discotic) Mesophasen in den verschiedensten Variationen.

Unsere Literaturrecherche hat ergeben, dass man ganz allgemein zwischen sechs grundlegenden Substitutionsmustern mesomorpher Porphyrine unterscheiden kann, welche sich dann weiter in Subtypen einteilen lassen (Abb. 11 und Tabelle 1).

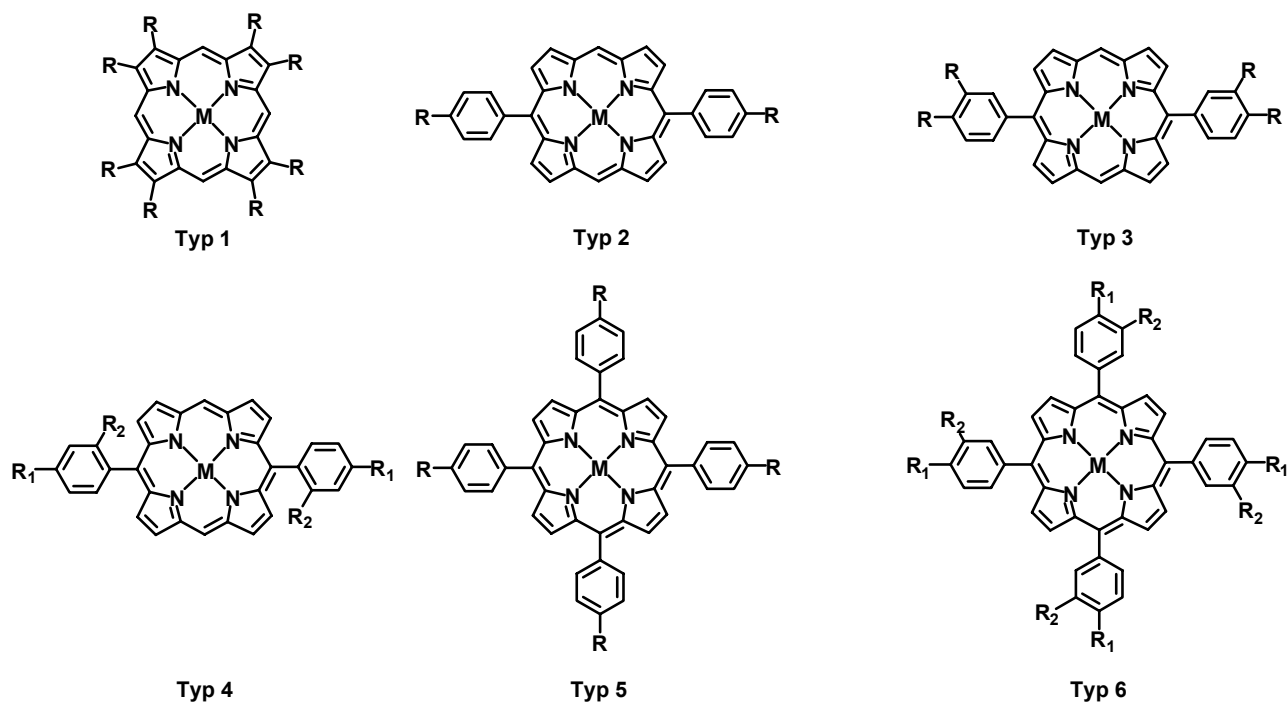


Abb. 11: Verschiedene Substitutionsmuster flüssigkristalliner Porphyrine.

Typ Porphyrin	Substituent R	Mesophasen*	Literatur
1	β -octa-nonoxyethyl	Col	[40]
	β -octa-dodecanoyloxyethyl	Col	[41]
2	Alkoxyphenyl	n.d.	[42]
	Alkoxy	S _B , S _E , S _{E'}	[42]
	Alkanoyloxy	S, N	[43]
	Alkoxyphenoyloxy	N	[43]
	Alkylphenoyloxy	N, S _A	[43]
3	Alkoxyphenyl	Col _{rd} , Col _L	[42]
	Alkoxy	Col _L	[42]
4	<i>o</i> -Alkoxy/ <i>p</i> -Alkanoyloxy	N	[43]
5	Alkyl	Col _L	[44, 45]
	Alkanoyloxy	Col _h	[46]
	Alkoxy-Phenoyloxy	Col _h	[47]
	Alkoxy-Phenoyloxy (endfluoriert)	Col	[48]
	Alkoxy-Phenoylamido	Col _h	[49]
6	<i>p</i> -Alkanoyloxy/ <i>m</i> -Alkoxy	Col _h	[50]
	Alkoxyphenyl	Col _h	[42]

*Bei Phasen ohne Index ist die genaue Bezeichnung unklar oder unbekannt

Tabelle 1 : In der Literatur beschriebene, mesomorphe Porphyrine und deren Phasen.

Es bleibt zusammenfassend zu sagen, dass stäbchenförmig aussehende, langkettig substituierte Porphyrine eher nematische (N) oder smektische (S) Mesophasen ausbilden, während scheibenförmige Moleküle präferiert columnare Mesophasen zeigen.

2. Aufgabenstellung

Im Gegensatz zur weiten Verbreitung von *meso*-Tetraphenylporphyrinen (TPP) in den verschiedensten Anwendungsbereichen finden sich in der Literatur erstaunlicherweise nur wenige Beispiele von Oxonaphthoporphyrinen (ringerweiterten TPP mit Verbrückungen zwischen der *ortho*-Position des *meso*-Phenylsubstituenten und den β -Positionen der Pyrrole) und verwandten Strukturen, obwohl diese Moleküle sehr interessante optische Eigenschaften besitzen und das Potential als aktive Chromophore in den Materialwissenschaften haben könnten.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, neue, langkettig substituierte, peripher ringerweiterte *meso*-Tetraphenylporphyrine zu synthetisieren und diese primär auf deren optische und flüssigkristalline Eigenschaften zu untersuchen.

Es werden Moleküle mit folgenden Grundstrukturen vorgeschlagen (Abb. 12).

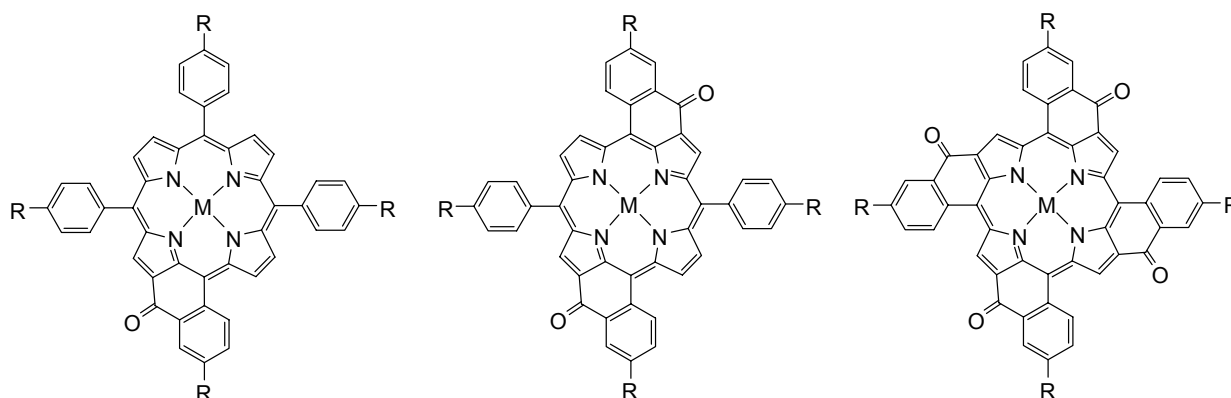


Abb. 12: Vorgeschlagene Zielstrukturen: R = lange KW- Ketten (können auch Heteroatome wie O, S, N enthalten), M = Metall, z. B. Ni, Cu, etc. oder auch als freie Base H₂.

Bezüglich der Synthese dieser Zielstrukturen sind insbesondere folgende Punkte von zentraler Bedeutung:

1. Die Synthesewege sollen möglichst kurz und effizient sein.
2. Ziel ist es, die Synthesen auch im Multigrammassstab durchführen zu können, sodass grundsätzlich mindestens 500 mg eines Endproduktes zugänglich sind.
3. Die Produkte sollen leicht funktionalisierbar sein, damit sich die langen Ketten für die flüssigkristallinen Eigenschaften problemlos variieren lassen.

Im Vergleich zu einfachen TPP's haben die ringerweiterten Strukturen ein grösseres konjugiertes System, wodurch sich die Fähigkeit zum π -Stacking begünstigen sollte. Durch die Verbrückung mit Carbonylgruppen werden die *meso*-Phenylsubstituenten in Richtung der Porphyrin-Ringebene gedreht, wohingegen diese selbst leicht deformiert wird. Die Endmoleküle sind daher nicht planar; bei einer entsprechenden idealen Stapelung der π -Systeme kann sich diese anfänglich als Nachteil erscheinende Eigenschaft dennoch vorteilig auswirken, da dadurch stärkere, intermolekulare π - π -Interaktionen erwartet werden können. Die Vergrößerung des π -Systems sollte die Eigenschaften verbesserter Elektronentransferprozesse ermöglichen.

Die scheibenförmige Struktur der Zielmoleküle lässt erwarten, dass mesomorphe Phasen präferiert colonare Strukturen aufweisen, was solche Moleküle als potentielle Kandidaten für den Einsatz im Bereich der eindimensionalen Elektronenübertragungen ausweist. Insbesondere liegt unser Interesse an der Generierung von diskotisch colonaren Mesophasen, da derartige Strukturen sich stapelförmig anordnen und dadurch eine wohldefinierte Richtung für das Verschieben von Elektronen vorgeben.

Die synthetisierten Endmoleküle sind mit gängigen Methoden auf ihre Eigenschaften zu untersuchen (NMR, MS, UV-Vis und Mikroskopie mit polarisiertem Licht).

Die verschiedenen Synthesewege sind gegeneinander abzuwägen und es sollen Schlussfolgerungen über die Machbarkeit und gegebene Grenzen der einzelnen Methoden aufgezeigt werden.

3. Publication

3.1. Preface

In the following two chapters there is our publication which we will submit soon to the EurJOC. It shows the main results we obtained during our studies about the feasibility of long chain substituted oxonaphthoporphyrins.

You can find some more explicatory details in the part 4 of this thesis. The format of the publication presented here is adapted to that of the thesis and is not the same as needed for EurJOC.

In the last chapter the experiments of the supporting information are described.

3.2. Publication EurJOC

Synthesis and Characterization of π -Extended Porphyrins as Potential Precursors for the Formation of Columnar Mesophases

Beat Herzog^[a] and Reinhard Neier^{*[a]}

Keywords: Extended porphyrins / Materials science / Liquid crystals / Polarized light microscopy

The aim of this work is to find short, scalable synthetic routes towards extended porphyrins, substituted with long aliphatic chains potentially applicable in materials science. Different synthetic sequences have been explored in order to optimize the synthesis to the target structures. A series of new *meso*- β -bridged extended porphyrins was synthesized and characterized.

The porphyrins were isolated either as free bases or complexed with Ni^{II} or Cu^{II}.

The porphyrinic products were studied using UV/Vis spectroscopy and polarized light microscopy in order to characterize the material properties of these novel compounds.

(© WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, Germany, 2008)

Introduction

Natural tetrapyrrolic macrocycles fulfil many central functions in life and have therefore been of great interest for chemists, biochemists, biologists and pharmacists.^[1] The synthetic porphyrins and chlorines have been of great attraction in science, as they were successfully

applied in artificial photosynthesis, in catalysis, in photodynamic therapy and in materials science.

The easily accessible *meso*-tetraphenylporphyrins (TPP's) have typical absorption bands at 420 nm for the Soret band and at 650 nm for the longest wavelength absorption.^[2] If one has to design the optical and electronic properties of these porphyrins to a precise application the chromophore itself has to be modified. An efficient method to achieve this modification is the extension of the π -system, leading to the so called π -extended porphyrins. This can be accomplished by attaching suitable substituents on the β -pyrrole- or *meso*-phenyl-position, which are then in conjugation with the porphyrin chromophore.^[3, 4]

Intramolecular bridged systems have been reported, where a carbonyl group links the β -pyrrol-position with an *o*-position of the neighbouring *meso*-phenyl group.^[5] Callot et al. have studied systematically these bridged π -extended porphyrins. Callot's group developed a powerful Friedel-Crafts methodology for the synthesis of mono- and dicarbonyl bridged extended porphyrins.^[6,7] The introduction of these additional bridges has a dramatic influence on the optical properties of the chromophore: In case of mono-cyclized compounds a strong bathochromic shift of the Soret band of roughly 50 nm is observed. The broadened Soret band appears at 470 nm and the longest wavelength absorption has been reported to be at 750 nm. The introduction of the bridge has a dramatic effect on the geometry of such systems.

In contrast to the *meso*-phenyl groups, which are usually orthogonal to the porphyrin chromophore, the linked phenyl group is forced into the porphyrin plane, at the same time the porphyrin system is twisted at the ring junction, as has been documented by the beautiful X-ray structure.^[8]

The goal of our work is the construction of discotic columnar mesophases based on π -extended porphyrins for directed, one dimensional electron transfer processes. Porphyrins have been shown to be suitable disk-like molecules for the formation of stacks needed for such mesophases. We want to test the suitability of π -extended porphyrins for the formation of tunable discotic mesophases and we want to determine the influence of the changes of the chromophore and the geometry of such bridged porphyrins on the materials properties. In this work we present synthetic methods for the construction of alkyl or alkanoyloxy long chain substituted, carbonyl bridged, π -extended porphyrins.

Two methodologies have been described for the synthesis of bridged π -extended porphyrins: 1) the Friedel-Crafts strategy or 2) the β -formylation-cyclization sequence. We applied the well described Friedel-Crafts-strategy for the synthesis of mono-bridged porphyrins first. This strategy leads to well defined products by the cyclization reaction. The sequence β -formylation-cyclization is convenient for the introduction of one fused carbonyl bridge starting from easily available *meso*-tetraphenyl porphyrins. This approach fails for bisbridged π -

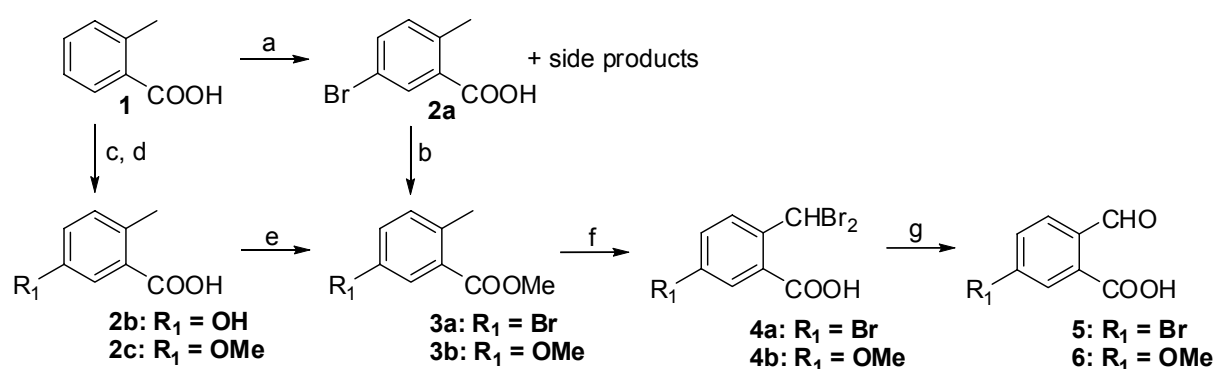
extended porphyrins due to the unselective formylation.^[9] In this case, only the Friedel-Crafts-sequence leads to satisfactory results.

To apply the Friedel-Crafts strategy we needed building blocks, which could be easily modified introducing the long chains needed for the formation of discotic mesophases.

Results and Discussion

Synthesis of building blocks for the Friedel-Crafts strategy

In order to apply the Friedel-Crafts strategy for the formation of the additional bridge, we have to synthesize the adequately mono-functionalized porphyrin first. The easiest access to the needed porphyrins is the condensation of 4 equivalents of pyrrole with 3 equivalents of a *p*-substituted benzaldehyde and 1 equivalent of an *o,p*-disubstituted benzaldehyde. The choice of the synthesis of the starting materials was dictated by the fact, that we needed an approach, which is scalable, so that we could obtain large quantities without having to use chromatography.



Scheme 1. Synthesis of building blocks **5** and **6**. Reagents and conditions: a) Br_2 , Fe (cat.), $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 16 h; b) MeOH, H_2SO_4 (cat.), RF, 15 h, 21.6 %; c) H_2SO_4 , 160°C , 2.5 h; KOH, 190°C , 2.5 h; HCl (conc.), 37.4 %; d) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, KOH (aq.), RF 16 h, 56.8 %; e) MeOH, H_2SO_4 (cat.), RF, 16 h, 93.6 %; f) NBS, $(\text{PhCO}_2)_2$ (cat.), CCl_4 , RF, 14 – 15 h, 100 %; g) AgNO_3 , $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}$ (1:10), RT, dark, 3 – 4 h, **5**: 94 %, **6**: 82 %.

We choose to synthesize the two precursors **5** and **6**. We planned to replace the bromo-substituent in **5** by a long aliphatic chain using a Heck or a Suzuki reaction. The methoxy-substituent in **6** should be replaced by a long chain alkanoyloxy substituent by a deprotection-Einhorn-esterification sequence. The two precursors **5** and **6** can be obtained in

4 respectively 5 steps from *o*-toluic acid **1** (see Scheme 1). The neat bromination of *o*-toluic acid **1** was performed catalyzed by Fe, giving mainly **2a**, minor amounts of the 3-bromo isomer and some starting material. After esterifying the carboxylic acid to the corresponding methylester, the structure isomers could be separated by distillation. Fractionated crystallization of the distilled product gave methyl-5-bromobenzoate **3a** in high purity.^[10] The yield of **3a** was 21.6 %.

Alternatively **3a** can be synthesized directly from methyl-*o*-toluate in high purity using a zeolithe.^[11, 12]

The synthesis of 5-hydrox-*o*-toluic acid **2b** follows a described procedure.^[13] Methylation with dimethylsulfate gave 5-methoxy-*o*-toluic acid **2c** and after esterfication the methyl-5-methoxy-*o*-toluate **3b** was obtained in 19.9 % over all yield.

The benzylic dibromination of **3a** and **3b** gave the benzal bromides **4a** and **4b** in quantitative yield. The benzal bromides were hydrolyzed in the presence of AgNO₃ to give the building blocks **5** and **6** in acceptable purity and in an overall yield of 20.1 % respectively 17.4 % starting from *o*-toluic acid **1**.^[14,15]

The synthesis of **6** has been described by a different route in the literature, but we preferred to apply our procedure which can be easily performed in large scale.^[16]

Having sufficient quantities of the molecules **5** and **6** in our hands, we decided to test the synthesis of π -extended porphyrins containing long alkyl chains directly linked to the *meso*-phenyl groups first.

Synthesis of alkyl substituted oxonaphthoporphyrins

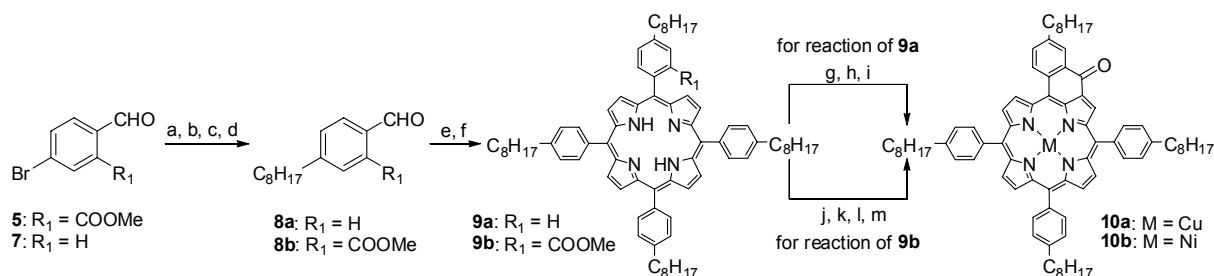
Starting with **5** we used the following strategy first: 1) C-C-bond formation via Heck coupling 2) Synthesis of TPP 3) Cyclization to the oxonaphthoporphyrin.

Acrylates and *p*-alkoxystyrenes^[17] react in Heck reactions with high regioselectivity whereas all other alkenes give often mixtures of isomers and specially designed catalytic systems have to be applied to obtain a reasonable regioselectivity.^[18] The acrylates are highly reactive substrates for the Heck reaction, but the introduced ester function will not resist to the strong basic reaction conditions needed during the cyclization step. The *p*-alkoxystyrenes are easily prepared starting from *p*-hydroxybenzaldehyde via etherification and a subsequent Wittig reaction.^[19] Unfortunately they seem not to be suitable for the formation of mesophases on porphyrins.^[12] To obtain di- or tri-substituted styrenes complicated and lengthy multistep preparations are needed.

Using 1-*n*-alkenes as vinylating agents is easy and the problem of the lack of selectivity can be partially solved using the following procedure: reducing the double bond will give the

mixture of the 1- and the 2-isomer only. Vinylation of **5** with *n*-alkenes was in our hands the most efficient method for our initial studies.

An additional attraction of this approach was the fact, that *n*-alkyl substituted porphyrins have been described to form discotic mesophases.^[20] We synthesized the *p*-alkyl substituted oxonaphthoporphyrins via the two possible methodologies (see Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of alkyloxonaphthoporphyrins **10a** and **10b**: Reagents and conditions: a) 1-octene, Pd(OAc)₂ (cat.), P(*o*-Tol)₃ (cat.), DMF, NEt₃, RF, 1.5 h – 16 h; b) CH(OMe)₃, MeOH, NH₄Cl (cat.), RF, 16 h – 48 h; c) Pd/C (cat.), H₂, EtOH, RT, 3 – 4.5 h; d) CH₂Cl₂ or THF, 2N H₂SO₄, RT, 15 h; yields a) – d): **8a**: 81 %, **8b**: 47 %; e) Pyrrole, Bu₃BnNCl (cat.), BF₃·Et₂O (cat.), RT, 10 min.; f) DDQ, RT, 2 h, NEt₃; yields e) – f): **9a**: 45 %, **9b**: 12 %; g) Cu(OAc)₂, MeOH/CH₂Cl₂ (2:1), RF, 16 h; h) DMF, POCl₃, 1,2-dichloroethane, RF, 18 h; i) TsOH·H₂O (cat.), chloranil, 1,2-dichloroethane, RF, 16 h; yield g) – i): **10a**: 33 %; j) Ni(acac)₂, toluene, RF, 16 h; k) KOH, H₂O/dioxane (2:1), RF, 20 h; l) (COCl)₂, C₆H₆, RF, 18 h; m) SnCl₄, C₆H₆, RT, 1 h; yield j) – m): 92 %.

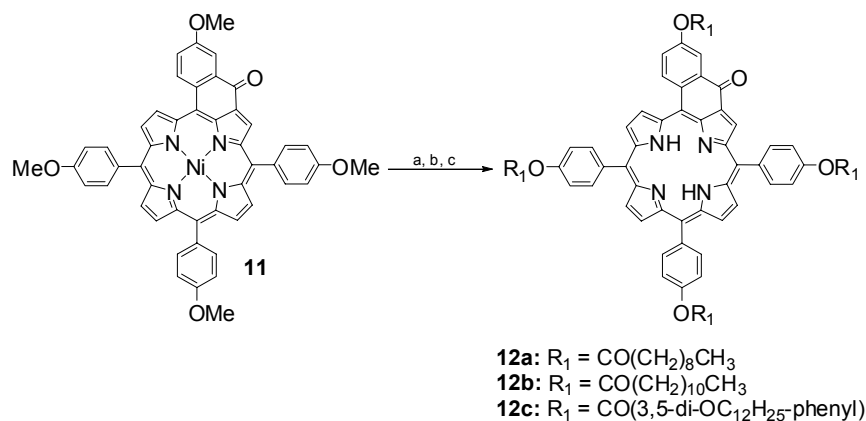
The Friedel Crafts approach was performed starting from molecule **5** by a Heck vinylation using 1-octene followed by a reduction of the double bond.^[21] The compounds **8a** and **8b** were used in the porphyrin synthesis under modified Lindsey conditions in the presence of an ammonium salt as co-catalyst.^[22, 23] The porphyrins **9a** and **9b** were obtained in 45 % respectively in 12 % yield after oxidation and purification by column chromatography.

Following the procedure described by Callot porphyrin **9b** was converted into the oxonaphthoporphyrin **10b** via a Friedel-Crafts reaction sequence.

For the second possible route using the Vilsmeier-Haack reaction to introduce the bridge the starting material for the porphyrin synthesis was exclusively **8a** as benzaldehyde component. After the complexation of the porphyrin **9a** with copper(II) acetate one of the pyrrolic β-positions was formylated under Vilsmeier-Haack-conditions and finally cyclized in the presence of *p*-TsOH·H₂O and chloranil as oxidant. The overall yield of this sequence is 33 % compared to the overall yield of 92 % obtained via the Friedel-Crafts strategy.

Synthesis of alkanoyloxy substituted oxonaphthoporphyrins

We first tried the Friedel-Crafts route for the synthesis of **11** starting from **6**. Unfortunately we were not able to separate the different porphyrin esters obtained during the “statistical” porphyrin synthesis. Due to the harsh conditions during the Friedel-Crafts cyclization the product was partially destroyed and couldn't be obtained in pure form.



Scheme 3. Synthesis of oxonaphthoporphyrins **12a** – **12c**: Reagents and conditions: a) TFA/H₂SO₄ (5:1), RT, 30 min., 65 %; b) BBr₃, CH₂Cl₂, RT, 20 h, 79 %, c) R₁Cl, Toluol/DMF/NEt₃, RF, 16 – 20 h, **12a**: 46 %, **12b**: 46 %, **12c**: 27 %.

Happy enough oxonaphthoporphyrin **11** can be obtained in 4 steps in 5.0 % yield from 4-methoxybenzaldehyde using the reported Vilsmeier-Haack approach. **11** is the starting material for the synthesis of the porphyrins **12a** – **12c**. The sequence is short and convenient (see Scheme 3). Molecule **11** was demetallated in TFA/H₂SO₄ in 65 % yield followed by a classical demethylation with BBr₃ in CH₂Cl₂ in 79 % yield. The obtained tetrahydrooxonaphthoporphyrin was then reacted with different long chain aliphatic and aromatic acylchlorides to give the products **12a** – **12c** in moderate yields from 26 to 46 %. The tetraesterification is not complete, so that the partially esterified porphyrins have to be separated from the wanted tetraester by silica gel and size exclusion chromatography.

The advantage of this approach is clearly that the chains are introduced at the latest possible point in the synthesis, allowing to generate a series of different derivatives in a fast and efficient way. The biggest drawback is the fact, that the products of the esterification have to be separated by repeated chromatography.

C10- and C12-alkanoyloxy chains functionalized TPP's have been described in the literature to form hexagonal columnar mesophases.^[24] For comparison with our oxonaphthoporphyrins **12a** – **12c** we resynthesized **13a** and **13b**, two of the compounds reported in the literature to form hexagonal columnar mesophases (see Figure 1).

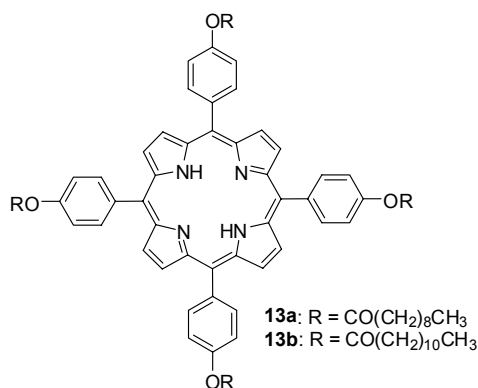


Figure 1. two long chain substituted TPP's from the literature supposed to form mesophases.

Measurements with polarized light microscopy

All the new oxonaphthoporphyrins **10a**, **10b** and **12a** – **12c** were examined with polarized light microscopy to determine their mesomorphic properties. None of the new compounds tested showed indications of liquid crystalline behaviour under polarized light.

12b did not show a clear phase transition (see Table 1)

	9a	10a	10b	12a	12b	12c	13a	13b
T _{trans} (°C)	69, 138	150	-	65	n.d.	60	165	151
transition	C – col, col - I	C - I	-	C - I	C - I	C - I	C - I	C - I
LC ?	yes	no	no	no	no	no	no	no

Table 1. measurements with polarized light microscopy

We tested also the compounds reported in the literature and resynthesized some during this project in our group. The reference substance **9a** described by Shimizu showed mesomorphic properties.^[20] The isotropisation temperature of **9a** was lower than reported. We assume that this is due to the presence of different branched chains in our case. The two alkanoyloxy substituted TPP's **13a** and **13b** did not show any sign of mesomorphism under the microscope using polarized light. This is in contrast to the reports published in the literature and we have not been able to come up with a reasonable hypothesis for this difference.

Conclusions

In this work was presented the synthesis of two appropriate precursor building blocks **5** and **6** for the synthesis of functionalisable oxonaphthoporphyrins. The vinylation of **5** under Heck conditions followed by porphyrin formation and cyclization lead to oxonaphthoporphyrin **10b**. The analogous copper complex **10a** was obtained by the β -formylation-cyclization route.

Building block **6** is not a suitable precursor because of lack of stability under the harsh reaction conditions needed for the cyclization step of the porphyrin under Friedel-Crafts conditions.

Oxonaphthoporphyrins with peripheral long chain aliphatic ester functions could be constructed efficiently starting from the known oxonaphthoporphyrin **11**.

The analysis of these π -extended porphyrins under the microscope using polarized light indicated no mesomorphic properties of the new oxonaphthoporphyrins. We found also no liquid crystalline properties of the two molecules **13a** and **13b** reported by Liu.^[24]

Experimental Section

Materials and General Methods: Chemicals were obtained from Fluka and Aldrich. Dried solvents were purchased from commercial sources in bottles stored over molecular sieves. All the reaction solvents are from puriss. quality. Solvents for extraction and chromatography were from techn. quality and before use distilled over an appropriate desiccant. Column chromatography was carried out on silica gel from Brunschwig (silica, 63 – 200 Å). TLC was made on plates of silica on alumina. ¹H-NMR and ¹³C-NMR measurements were obtained on a Bruker Avance-400 spectrometer at 300 K. Chemical shifts are relative to TMS in ppm with the solvent peak as reference. Calibration was according to literature.^[25] Mass spectra were measured on a Thermo Finnigan LCQ mass spectrometer. HR-MS spectra were obtained on a Bruker BioAPEX II daltonics mass spectrometer. Ionization methods for the mass spectra are indicated in the described experiments. UV/Vis spectras were measured on a HP 8452 diode array spectrophotometer using quartz cuvettes (1.000 cm). For the measurements with polarized light was used a microscope Axioscope Zeiss with a heating plate Linkam THMS 600. DSC analysis was performed on a Mettler DSC 822.

5-Bromo-o-toluic acid (2a): To a mixture of *o*-toluic acid **1** (50 g, 367 mmol,) and iron powder (1.1 g, 19.7 mmol) was added over a period of 15 min. at 0°C bromine (22.5 mL, 440 mmol). The mixture was stored overnight at RT and then flushed with N₂. The solid cake was

taken up in AcOEt and this solution was washed with sat. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ and H_2O . The organic layer was dried (MgSO_4) and the solvent evaporated. After drying there was obtained a white solid (78.4g) as a mixture mainly consisting of **2a** (58.4 %), 3-bromo-*o*-toluic acid (25.7 %) and starting material (15.8 %) as proofed by ^1H NMR measurements. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.10 (d, J = 2.3 Hz, 1 H), 7.48 (dd, J = 8.20, 2.3 Hz, 1 H), 7.10 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 2.55 (s, 3 H) ppm (datas indicated for **2a**).

5-Methoxy-*o*-toluic acid (2c): In a solution of KOH (9.2 g, 164mmol) was dissolved 5-hydroxy-*o*-toluic acid **2b** (10.0 g, 66 mmol). To this solution was added over a period of 2 h drop wise dimethylsulfate (6.5 mL, 69 mmol). For the completion of the reaction and for the destruction of excess dimethylsulfate the solution was brought to reflux overnight. The mixture was acidified with conc. HCl and then extracted with AcOEt (200 mL). The organic extracts were washed with H_2O (2 x 50 mL) and dried (MgSO_4). The solvent was removed on a rotary evaporator affording a white solid (6.2 g, 57 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 7.50 (d, J = 3.2 Hz, 1 H), 7.11 (d, J = 8.40 Hz, 1 H), 6.93 (dd, J = 8.40 Hz, 3.20 Hz, 1 H), 6.90 (s br, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 2.52 (s, 3 H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 170.3, 157.4, 132.7, 132.6, 130.4, 118.7, 115.4, 55.5, 21.0 ppm.

Methyl-5-bromo-*o*-toluate (3a): The mixture containing **2a** (75.0 g, 349 mmol) was dissolved in MeOH (400 mL) and H_2SO_4 (5.0 mL, 88.5 mmol). The solution was heated to reflux for 15 h. After removing the MeOH under reduced pressure, the residual was dissolved in AcOEt (350 mL) and washed with H_2O (20 mL). The aqueous layer was extracted with AcOEt (100 mL). The combined organic extracts were subsequently washed with sat. NaHCO_3 (3 x 50 mL) and H_2O (2 x 50 mL) and dried (MgSO_4). The evaporation on a rotary evaporator afforded a yellowish, transparent liquid (77.9 g) which was distilled under vacuum to obtain an isomeric mixture consisting mainly of **3a** and its 3-bromo isomer. This distillate was put in a fridge (at 6°C). The crystallized solid was filtered off and dried under sucking over a glass filter for 3 h. This crystallization procedure was repeated several times with the remaining mother liquors. By combining the resulting solids **3a** was obtained in high purity as a white solid (17.3 g, 22 %). R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.65. M.p.: 52°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.03 (d, J = 2.1 Hz, 1 H), 7.49 (dd, J = 8.0, 2.1 Hz, 1 H), 7.11 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 3.89 (s, 3 H), 2.53 (s, 3 H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 166.7, 139.3, 134.9, 133.46, 133.41, 131.2, 119.2, 52.2, 21.3 ppm.

Methyl-5-methoxy-*o*-toluate (3b): A solution of **2c** (7.0 g, 42.1 mmol) in MeOH (300 mL) and H₂SO₄ (1.5 ml, 26.5 mmol) was heated under reflux for 16 h. The MeOH was removed under reduced pressure and the residual taken up in AcOEt (250 mL). The solution was washed with H₂O (10 mL). After the separation of the phases the aqueous layer was extracted with AcOEt (50 mL). The combined organic extracts were washed with sat. NaHCO₃ (20 mL) and H₂O (2 x 20 mL) and dried (MgSO₄). The solvent was removed to afford the crude product (7.4 g). After the purification by column chromatography (SiO₂, Hex/AcOEt 1:1) the product was obtained as a yellow, oily liquid (7.1 g, 94 %). R_f: (Hex/AcOEt 1:1): 0.75. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.44 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.96 (dd, *J* = 8.0, 4.0 Hz, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 2.52 (s, 3 H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 167.9, 157.3, 132.6, 132.1, 130.1, 118.4, 115.0, 55.4, 51.8, 20.8 ppm.

Methyl-5-bromo-2-(dibromomethyl)benzoate (4a): To a solution of **3a** (10.0 g, 43.7 mmol) in CCl₄ (20 mL) was added NBS (23.3 g, 131.0 mmol), dibenzoylperoxide (1.37 g, 5.6 mmol) and CCl₄ (40 mL). This mixture was heated to reflux for 15 h and then filtered to remove the solids. The filtrate was washed with sat. Na₂S₂O₃, H₂O and dried (MgSO₄). The solvent was removed under reduced pressure and the residual solid dried on the high vacuum (1.5 h) to afford a slightly yellow solid (17.1 g, quantitatively). M.p.: 97°C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 8.03 (dd, *J* = 2.3, 0.2 Hz, 1 H), 7.97 (d, *J* = 0.4 Hz, 1 H), 7.75 (ddd, *J* = 8.7, 2.1, 0.4 Hz, 1 H), 3.96 (s, 1 H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.4, 142.4, 136.5, 133.5, 133.0, 126.2, 123.5, 53.1, 37.1 ppm. IR (KBr): ν = 3096 (w), 3071 (m), 3018 (m), 2954 (m), 1720 (s), 1587 (m), 1560 (s), 1479 (s), 1436 (s), 1385 (m), 1289 (s), 1259 (s), 1214 (m), 1191 (s), 1136 (s), 1099 (s), 1077 (s), 963 (s), 902 (m), 855 (m), 827 (s), 803 (s), 784 (m), 724 (s), 693 (s), 662 (s), 626 (s), 527 (m), 494 (m) cm⁻¹. MS (APCI): *m/z* (%), 308.9 (45), 306.9 (100), 305.0 (45) [M-Br]⁺.

Methyl-5-methoxy-2-(dibromomethyl)-benzoate (4b): This compound was synthesized in the same manner as compound **4a**. Thus, substance **3b** (6.0 g, 33.2 mmol) was dissolved in CCl₄ (100 mL) and in the presence of NBS (17.8 g, 100 mmol) and dibenzoylperoxide (cat.) heated to reflux for 14 h. After the treatment as described for **4a** the product was obtained as a slightly yellowish solid (11.9 g, quantitatively). R_f (PE/AcOEt 2:1): 0.62. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 7.97 (s, 1 H), 7.34 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H), 7.15 (dd, *J* = 8.8, 2.80 Hz, 1 H), 3.95 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 166.5, 159.9, 135.6, 133.4, 130.1, 126.1, 119.6, 114.3, 55.8, 52.8, 38.2 ppm.

Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat (5): Compound **4a** (16.9 g, 43.6 mmol) was suspended under exclusion of light in *i*-PrOH (300 mL). To this mixture was added a solution of AgNO₃ (14.8 g, 87.1 mmol) in H₂O (30 mL) over a period of 1 h. After stirring for 1 h at RT a further portion of AgNO₃ (0.25 g) was added. The reaction was completed after 4 h as seen by TLC. Then was added a solution of sat. NaCl (5 mL) and after 10 min. the mixture was filtered over a path of celite to separate the formed silver salts. The *i*-PrOH was evaporated under reduced pressure. After dissolving the residual in CH₂Cl₂ (250 mL) this solution was washed with sat. NaHCO₃ and H₂O (20 mL) and dried over MgSO₄. The solvent was removed on a rotary evaporator to afford a white to yellow solid (9.98 g, 94 %) which was of enough purity to be used for the next reactions. R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.40. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.58 (d, *J* = 0.6 Hz, 1 H), 8.12 (dd, *J* = 2.0, 0.47 Hz, 1 H), 7.82 (dd, *J* = 8.4, 0.4 Hz, 1 H), 7.79 (ddd, *J* = 8.2, 1.8, 0.65 Hz, 1 H), 3.99 (s, 3 H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 191.0, 165.5, 135.7, 133.6, 133.4, 130.1, 128.1, 53.2 ppm. MS (APCI-positive) *m/z* (%): = 243.0 (47), 241.1 (47), 229.1 (57), 227.1 (56), 213.1 (100), 211.1 (96). HRMS (ESI-POS, [M + Na]⁺, in CHCl₃/MeOH): ber. C₉H₇BrNaO₃ 264.947; gef. 264.946.

Methyl-2-formyl-5-methoxybenzoat (6): To a solution of the benzaldehyde **4b** (12.5 g, 36.9 mmol) in *i*-PrOH (250 mL) was added AgNO₃ (12.5 g, 73.5 mmol) in H₂O (25 mL). The mixture was stirred for 3 h under exclusion of light and then treated with sat NaCl (10 mL). After stirring for a further 15 min., the mixture was filtered over a path of celite to remove the precipitates. After the concentration of the filtrate on a rotary evaporator, the residue was taken up in AcOEt (500 mL) and washed with sat. NaCl (25 mL), sat. NaHCO₃ (25 mL) and H₂O (2 x 25 mL). The organic solution was dried (MgSO₄). After having removed the solvent under reduced pressure a white solid (5.9 g, 82 %) was obtained. The product showed enough purity to be used as such for the next reactions. R_f (PE/AcOEt 1 : 1): 0.52. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.46 (s, 1 H), 7.97 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 7.39 (d, *J* = 2.6 Hz, 1 H), 7.11 (ddd, *J* = 8.6 Hz, 2.6 Hz, 0.6 Hz, 1 H), 3.97 (s, 3 H), 3.91 (s, 3 H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 190.7, 166.8, 163.4, 134.6, 131.0, 129.6, 117.6, 115.4, 55.9, 52.9 ppm. MS (ESI-POS): *m/z* (%) = 249 (88), 217 (100). HRMS (ESI-POS, [M + Na]⁺, in CHCl₃/MeOH): ber. C₁₀H₁₀NaO₄ 217.0476; gef. 217.0475.

4-Octyl-benzaldehyde (8a): To the compound **7** (2.0 g, 10.8 mmol) was added Pd(OAc)₂ (121 mg, 0.54 mmol) and P(*o*-Tol)₃ (330 mg, 1.08 mmol). The mixture was dissolved in DMF (20 mL) and treated with NEt₃ (4.5 mL, 32.4 mmol) and 1-octene (3.4 mL, 21.6 mmol). This solution was heated to 100°C for 3 h. To the formed black mixture was added AcOEt (150

mL) and the solution was washed with sat. NaCl (25 mL), H₂O (2 x 10 mL) and dried (MgSO₄). The solvents were removed under reduced pressure and the residual dried on the HV during 1 h. The obtained raw product (2.21 g), was dissolved in MeOH (40 mL) and trimethylorthoformate (20 mL). After the addition of NH₄Cl (40 mg, 0.75 mmol) the mixture was heated to reflux for 48 h. The solvents were removed on a rotary evaporator and to the residual was added EtOH (25 mL) and Pd/C (540 mg, 0.507 mmol). The hydration was performed during 4.5 h. The mixture was filtered over a path of celite. The solvent was then removed and the residual taken up in a mixture of CH₂Cl₂ (20 mL) and 2N H₂SO₄ (11 mL). After stirring over night to the mixture were added CH₂Cl₂ (150 mL) and H₂O (20 mL). The separated organic phase was washed with H₂O (2 x 20 mL) and dried (MgSO₄). After the removal of the solvents the product was isolated as a yellow liquid. Yield: 1.90 g (81 %). R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.58. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.97 (s, 1 H), 7.79 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 2.68 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 1.63 (m, 2 H), 1.35 – 1.24 (m, 10 H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 192.1, 150.6, 134.4, 133.1, 130.0, 129.2, 36.3, 31.9, 31.2, 29.5, 29.39, 29.33, 22.7, 14.2 ppm. MS (APCI-POS, [M + H⁺]: m/z (%): 219 (100).

Methyl-2-formyl-3-*n*-octylbenzoate (8b): To the compound **5** (2.0 g, 8.23 mmol) was added Pd(OAc)₂ (46 mg (0.206 mmol) and P(*o*-Tol)₃ (125 mg, 0.412 mmol). The mixture was dissolved in DMF (50 mL) and treated with NEt₃ (3.5 mL, 25.1 mmol) and 1-octene (2.6 mL, 16.4 mmol). This solutions was heated to 100°C for 16 h. To the formed black mixture was added AcOEt (200 mL) and the solution was washed with sat. NaCl (50 mL), H₂O (2 x 20 mL) and dried (MgSO₄). The solvents were removed under reduced pressure. The obtained raw product (2.36 g), was dissolved in MeOH (40 mL) and trimethylorthoformate (20 mL). After the addition of NH₄Cl (30 mg, 0.57 mmol) the mixture was heated to reflux for 16 h. The solvents were removed on a rotary evaporator and to the residual was added EtOH (40 mL) and Pd/C (690 mg, 0.647 mmol). The hydration was performed during 3 h. The mixture was filtered over a path of celite. The solvent was then removed and the residual taken up in a mixture of THF (30 mL) and 2N H₂SO₄ (5 mL). After stirring over night to the mixture were added AcOEt (150 mL) and H₂O (20 mL). The separated organic phase was washed with sat. NaHCO₃ (15 mL) and H₂O (10 mL) and dried (MgSO₄). After the removal of the solvents the raw product was purified by column chromatography (SiO₂, Hex/AcOEt 4:1) to afford a yellow liquid (1.06 g, 47 %). R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.68. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.55 (d, *J* = 0.7 Hz, 1 H), 7.87 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.75 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 7.44 (ddd, *J* = 7.9, 1.7, 0.6 Hz, 1 H), 3.97 (s, 3 H), 2.69 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 1.63 (m, 2 H), 1.31 – 1.18 (m, 10 H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 191.9, 167.2,

149.2, 134.6, 132.4, 132.3, 130.4, 128.8, 52.8, 36.0, 31.9, 31.0, 29.4, 29.3, 22.7, 14.2 ppm. MS (APCI-POS, [M + H⁺]): m/z (%) = 277 (58), 245 (100) 244 (42).

Tetrakis-*p*-octyl-TPP (9a): To CH₂Cl₂ (400 mL) were added 4-octylbenzaldehyde **8a** (1.81 g, 8.31 mmol), pyrrole (580 μL, 8.31 mmol) and benzyltributylammoniumchloride (8.0 mg, 25 μmol). This solution was stirred for 10 min. at RT under exclusion of light before adding BF₃·Et₂O (105 μL, 0.83 mmol). After 10 min. DDQ (1.88 g, 8.31 mmol) was added. The mixture was stirred during 2 h and then neutralized with NEt₃ (9.2 mL, 66.5 mmol). The mixture was filtered over SiO₂ by collecting the red filtrates. After purification by column chromatography (SiO₂, hex/CH₂Cl₂ 1:1) the compound **9a** was obtained as a red solid (1.0 g, 45 %). R_f (Hex/CH₂Cl₂ 1:1): 0.84. ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.87 (s, 8 H), 8.12 (d, *J* = 7.9 Hz, 8 H), 7.56 (d, *J* = 8.1 Hz, 8 H), 2.96 (t, *J* = 7.6 Hz, 8 H), 1.91 (m, 8 H), 1.54 – 1.27 (m, 10 H), 0.95 (t, *J* = 6.5 Hz, 12 H), - 2.74 (s br, 2 H) ppm.

Porphyrin (9b): To CH₂Cl₂ (400 mL) were added methyl-2-formyl-3-*n*-octylbenzoate **8b** (1.42 g, 5.13 mmol), 4-octylbenzaldehyde **8a** (3.37 g, 15.45 mmol), pyrrole (1.44 mL, 20.5 mmol) and benzyltributylammoniumchloride (20 mg). This solution was stirred for 10 min. at RT under exclusion of light before adding BF₃·Et₂O (0.26 mL, 2.06 mmol). After 15 min. DDQ (4.67 g, 20.6 mmol) was added. The mixture was stirred over night and then neutralized with NEt₃ (17.0 mL, 123 mmol). The mixture was filtered over SiO₂ by collecting the red filtrates. The solvents were removed on a rotary evaporator and the raw product purified by column chromatography affording a red solid (692 mg, 12 %). R_f (Hex/CH₂Cl₂ 1:1): 0.58. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.85 (s, 4 H), 8.83 (d, *J* = 4.8 Hz, 2 H), 8.67 (d, *J* = 4.7 Hz, 2 H), 8.20 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 8.11 (m, 6 H), 8.03 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H), 7.63 (dd, *J* = 7.7, 1.82 Hz, 1 H), 7.54 (m, 6 H), 2.97 (m, 8 H), 2.70 (s, 3 H), 1.91 (m, 8 H), 1.53 – 1.20 (m, 40 H), 0.94 (m, 12 H), - 2.68 (s br, 2 H) ppm. UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 374 (6), 421 (100), 518 (5), 554 (3), 593 (2), 649 (2) nm. MS (APCI-NEG, [M – H⁻], MeOH): m/z (%) = 1121 (100). HR-MALDI-MS (POS, Matrix: DCTB, [M + H⁺]): calc. C₇₈H₉₇N₄O₂ 1121.76; found 1121.75.

Cu-Oxonaphthoporphyrin (10a): Porphyrin **9a** (500 mg, 0.47 mmol) was heated to reflux in CH₂Cl₂/MeOH (100 mL/50 mL) in the presence of Cu(OAc)₂ (855 mg, 4.7 mmol) for 16 h. The mixture was taken up in CH₂Cl₂ (100 mL) and washed with H₂O (20 mL). The aqueous layer was reextracted with CH₂Cl₂ (20 mL). The whole procedure was repeated two times before drying (MgSO₄). After removing the solvents, this copper complex (100 mg, 89 μmol)

was heated to reflux in a solution of 1,2-dichloroethane (20 mL), DMF (0.5 mL) and POCl₃ (0.5 mL). After 18 h, the entire mixture was poured into a solution of NaOAc (10 g) in H₂O (40 mL) and stirred for 1 h. After the addition of CH₂Cl₂ (100 mL) and the separation of the two phases, the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (20 mL). The combined organic phases were washed with H₂O (3 x 20 mL) and dried (MgSO₄). Evaporation of the solvents afforded a brown solid (200 mg) which was used as such for the next step. This intermediate was dissolved in a mixture of 1,2-dichloroethane/benzene (20 mL/2 mL) and in the presence of TsOH·H₂O (15 mg, 79 μmol) and chloranil (45 mg, 183 μmol) heated to reflux during 16 h. After the addition of CH₂Cl₂ (200 mL) the solution was poured into a beaker containing sat. NaHCO₃ (50 mL) and stirred for 10 min. at RT. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (50 mL). The organic extracts were washed with H₂O (2 x 50 mL) and dried (MgSO₄). The solvents were distilled off under reduced pressure and the raw product purified by column chromatography (SiO₂, Hex/CH₂Cl₂ 2:3) affording a brown-green solid (34 mg, 33 %). R_f (Hex/CH₂Cl₂ 1:2): 0.72. UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = HR-MALDI-MS (POS-Mode, Matrix: DCTB, [M + H]⁺): calc. C₇₇H₉₁CuN₄O 1150.648; found 1150.643.

Ni-Oxonaphthoporphyrin (10b): A solution of porphyrin **9b** (112 mg, 100 μmol) was dissolved in toluene (50 mL) and heated to reflux for 16 h in the presence of Ni(acac)₂ (51 mg, 200 μmol). The solution was thinned with toluene (50 mL), washed with H₂O (H₂O) and dried (MgSO₄). The evaporation of the solvent afforded a red solid (118 mg) which was dissolved in dioxane (20 mL) and mixed with a solution of KOH (2.0 g, 35.6 mmol) in H₂O (10 mL). This mixture was heated to reflux (20 h) and after cooling poured on toluene (50 mL). Acidification with conc. HCl gave a clear, red solution that was washed with sat. NaCl, H₂O (2 x 20 mL) and dried (MgSO₄). After distilling off the solvent on a rotary evaporator, the compound was dried on HV. To this solid were added benzene (50 mL) and oxalic chloride (1.0 mL, 11.8 mmol). The mixture was heated to reflux (18 h), then 5.0 mL were distilled off via a column. To this solution was added at RT SnCl₄ (235 μL, 2.0 mmol). After stirring for 1 h, the mixture was poured into toluene (100 mL) and washed subsequently with aq. NaOH (1 M, 50 mL) and H₂O (3 x 100 mL). The solvents were removed after drying over MgSO₄. The raw product was purified by column chromatography (SiO₂, PE/CH₂Cl₂ 1:1) and SEC (toluene). Drying on the HV afforded a green, pasty solid (105 mg, 92 %). Please see 8.4.1.1.

Oxonaphthoporphyrin (12a): The Ni-Oxonaphthoporphyrin **11** (200 mg, 244 μmol) was suspended in a mixture of TFA/H₂SO₄ (40 mL/8mL) and stirred at RT for 30 min. Then the

solution was poured on icewater (200 mL) and neutralized carefully by slow addition of sat. NaHCO₃. The product was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The combined organic extracts were washed with H₂O (100 mL) and dried (MgSO₄). After filtration the solvent was removed under reduced pressure affording a green, powdery solid (121 mg, 65 %). The free base oxonaphthoporphyrin (120 mg, 157 μmol) was treated with a BBr₃-solution (4 mL, 1M in CH₂Cl₂) and the mixture was thinned with CH₂Cl₂ (30 mL). It was stirred at RT for 20 h, then was added CH₂Cl₂ (25 mL) and it was neutralized with sat. NaHCO₃ (10 mL). The organic extract was washed with H₂O (2 x 10 mL) and dried (MgSO₄). Evaporation of the solvent gave a solid, that was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 9:1 to 8:2) affording a green solid (87 mg, 78 %). This tetrahydroxyoxonaphthoporphyrin (15 mg, 21 μmol) was dissolved in a mixture of toluene/DMF/NEt₃ (10 mL: 2 mL : 0.4 mL) and treated with decanoylchloride (290 μL, 1.41 mmol). After heating the mixture for 16 h to reflux it was thinned with toluene (100 mL) and washed with sat. NaHCO₃ (25 mL) and H₂O (2 x 10 mL). The organic phase was dried (MgSO₄) and the solvents were removed on a rotary evaporator. The raw product was dried on HV for 2 h and then purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 200:1) and SEC (toluene) affording a green, pasty solid (13 mg, 46 %). R_f (CH₂Cl₂/MeOH 200:1): 0.92. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.30 (d, *J* = 4.3 Hz, 1 H), 9.23 (s, 1 H), 8.65 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 8.63 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 8.57 (t, *J* = 3.2 Hz, 2 H), 8.52 (d, *J* = 6.5 Hz, 1 H), 8.36 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 8.19 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 8.12 (s, 1 H), 8.06 (m, 5 H), 7.54 (dd, *J* = 8.6, 3.2 Hz, 1 H), 7.49 (m, 6 H), 2.72 (m, 8 H), 1.89 (m, 8 H), 1.58 – 1.26 (m, 48 H), 0.91 (m, 12 H), - 0.60 (s br, 2 H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 183.6, 172.6, 172.5, 172.4, 151.3, 151.1, 150.8, 140.0, 138.5, 138.4, 137.9, 137.5, 135.5, 135.4, 135.1, 126.9, 125.3, 122.4, 122.1, 120.5, 120.4, 120.1, 110.8, 34.8, 34.7, 32.1, 29.6, 29.5, 29.4, 25.3, 25.2, 22.9, 14.3 ppm. UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 331 (25), 383 (38), 417 (35), 467 (100), 580 (5), 645 (8), 750 (9) nm. HRMS (ESI-POS, [M + H⁺], calc. C₈₅H₁₀₁N₄O₉ 1321.756; found. 1321.77.

Oxonaphthoporphyrin (12b): This compound was synthesized by the same method as described for **12a** resulting a green, pasty solid (14 mg, 46 %). R_f (CH₂Cl₂/MeOH 200:1): 0.75. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.29 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 9.22 (s, 1 H), 8.64 (d, *J* = 5.4 Hz, 1 H), 8.63 (d, *J* = 5.1 Hz, 1 H), 8.57 (t, *J* = 4.9 Hz, 2 H), 8.52 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 8.34 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 8.18 (d, *J* = 2.6 Hz, 1 H), 8.09 (m, 6 H), 7.52 (dd, *J* = 8.6, 2.6 Hz, 1 H), 7.48 (m, 6 H), 2.72 (m, 8 H), 1.89 (m, 8 H), 1.58 – 1.26 (m, 64 H), 0.90 (m, 12 H), - 0.61 (s br, 2 H) ppm. UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 331 (25), 385 (38), 418 (35), 466 (100), 585 (6), 645 (8), 748 (9) nm. HRMS (ESI-POS, THF/HCOOH, [M + H⁺], calc. C₉₃H₁₁₇N₄O₉ 1433.882; found. 1433.880.

Oxonaphthoporphyrin (12c): The 3,5-Didodecanoylbenzoylchloride (435 mg, 0.852 mmol) was treated with the tetrahydroxyoxonaphthoporphyrin (15 mg, 21 μ mol) and dissolved in DMF/toluene/ NEt_3 (3 mL : 15 mL : 240 μ L) and heated to reflux. After 16 h the conversion was low. There was added again the acid chloride (435 mg, 0.852 mmol) in toluene (10 mL). This procedure was repeated after 6 h and heating continued for further 16 h. The reaction mixture was poured into toluene (100 mL), washed with sat. NaHCO_3 (25 mL) and H_2O (2 x 10 mL) and dried (MgSO_4). The obtained raw product was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 200 : 1) and SEC (toluene) affording a green, pasty solid (15 mg, 27 %). R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1): 0.82. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 9.36 (d, J = 4.7 Hz, 1 H), 9.27 (s, 1 H), 8.71 (t, J = 5.3 Hz, 2 H), 8.65 (t, J = 5.1 Hz, 2 H), 8.59 (d, J = 4.8 Hz, 1 H), 8.41 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 8.32 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 8.19 (d, J = 8.7 Hz, 2 H), 8.15 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.68 (dd, J = 8.4, 2.5 Hz, 1 H), 7.63 (t, J = 8.5 Hz, 5 H), 7.50 (m, 6 H), 7.43 (d, J = 2.2 Hz, 3 H), 7.36 (s, 3 H), 6.79 (m, 4 H), 4.09 (m, 16 H), 1.85 (m, 16 H), 1.52 (m, 16 H), 1.39 – 1.15 (m, 128 H), 0.89 (m, 48 H), - 0.55 (s br, 2 H) ppm. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 325 (36), 339 (41), 419 (42), 467 (100), 581 (7), 647 (10), 743 (11) nm. HR-MALDI-MS (DCTB Matrix, $[\text{M} + \text{H}^+]$, calc. $\text{C}_{169}\text{H}_{237}\text{N}_4\text{O}_{17}$ 2594.780; found. 2595.71).

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): The synthesis and characterization of the compounds **2b**, **11**, **13a** and **13b** and the alternative preparation of **3a**.

Acknowledgments

We thank Prof. R. Deschenaux and S. Gothis for the measurements with polarized light microscopy and their help by interpretation. This work was financially supported by the Swiss National Science Foundation (SNF) and the Republique of Neuchâtel (Switzerland).

- [1] D. Wrobel, A. Dudkowiak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, Vol. 448, 15[617] – 38[640].
- [2] J. R. McCarthy, M. A. Hyland, C. Brückner, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1484-1491.
- [3] B. Ventura, L. Flamigni, G. Marconi, F. Lodato, D. L. Officer, *New J. Chem* **2008**, 32, 166-178.
- [4] C. Richardson, C. A. Reed, *J. Org. Chem* **2007**, 72, 4750-4755.
- [5] H. J. Callot, E. Schaeffer, R. Cromer, F. Metz, *Tetrahedron* **1990**, Vol 46, No 15, 5253-5262.
- [6] S. Richeter, C. Jeandon, J. P. Gisselbrecht, R. Ruppert, H. J. Callot, *J. Am. Chem. Soc* **2002**, 124, 6168-6179.

- [7] S. Richeter, C. Jeandon, N. Kyritsakas, R. Ruppert, H. J. Callot, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9200-9208.
- [8] K. Henrick, P. G. Owston, R. Peters, P. A. Tasker, *Inorganica Chimica Acta* **1980**, 45, L161-L163.
- [9] A. M. G. Silva, M. A. F. Faustino, T. M. P. C. Silva, M. G. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **2002**, 1774 – 1777.
- [10] J. Rokah, E. J. Cragoe, C. S. Rooney, *United States Patent* **1981**, 4282365.
- [11] H. Otake, H. Tsutsumi, M. Murata, *Japanese Patent* **1997**, JP 09263549.
- [12] B. Herzog, thesis, **2008**.
- [13] Schönenberger et al, *Journal of Medicinal Chemistry*, **1984**, Vol. 27, No. 5, 584.
- [14] M. Nakata, *European Patent*, 2003, EP 1 364 947 A1.
- [15] T. Buggy, G. P. Ellis, *JCR (S)*, **1980**, 159.
- [16] T. V. Hung, B. A. Mooney, R. H. Prager, A. D. Ward, *Australian Journal of Chemistry*, **1981**, 34 (1), 151 – 162.
- [17] R. F. Heck, *Organic Reactions*, **1982**, Vol. 27, 345 – 390.
- [18] F. Berthiol, H. Doucet, M. Santelli, **2003**, 44, 1221 – 1225.
- [19] Lindsay 2
- [20] Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, I. Yamamoto, S. Kusabayashi, *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 795.
- [21] U. Azzena, M. V. Idini, L. Pilo, *Synthetic Communications*, **2003**, Vol. 33, No. 8, 1309 – 1317.
- [22] F. Li, K. Yang, J. S. Tyhonas, K. A. MacCrum, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, Vol. 53, No. 37, 12339 – 12360.
- [23] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Letters*, Vol. 27, No. 41, 4969 – 4970.
- [24] W. Liu, Y. Shi, T. Shi, G. Liu, Y. Liu, C. Wang, W. Zhang, *Liq. Cryst.*, **2003**, Vol. 30, No. 11, 1255 – 1257.
- [25] *J. Org. Chem.*, 1997, Vol. 62, No. 21, 7513.

3.3. Supporting information

Title: Synthesis and Characterization of π -Extended Porphyrins as Potential Precursors for the Formation of Columnar Mesophases

Author(s): Beat Herzog, Reinhard Neier*

Ref. No.: Will be filled in by the editorial staff

Synthesis of 5-Hydroxy-*o*-toluic acid **2b**

A mixture of *o*-toluic acid **1** (13.6 g, 0.1 mol) and conc. sulphuric acid (37 mL, 0.65 mol) was heated during 2.5 h at 140°C. The temperature was allowed to come to RT and the mixture was stored over night.

Slow addition of H₂O (3.5 mL) initiated the crystallization of the sulfonic acid, which was separated by filtration affording 21.0 g of a white solid.

The intermediate obtained above was dissolved in H₂O (50 mL). This solution was added at 100°C to sat. NaCl (135 mL) followed by the addition of NaCl (3.5) as a solid.

After cooling to RT, the precipitated solid was filtered off and dissolved in aq. NaOH solution (5.0 g in 10 mL). This solution was warmed up to 50°C and treated with a further portion of solid NaOH (5.0 g) affording a solid. This solid was added portion wise at 190°C to fused KOH (26.0 g). After the addition, the temperature of the mixture was maintained for a further 2.5 h at 190°C. Then there was at 40°C – 50°C slowly added H₂O (140 mL). To isolate the carboxylic acid, the pH was adjusted with conc HCl to pH = 1 and the precipitated product filtered off. After drying on HV the product was obtained as a white solid (5.7 g, 37 %).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 13.0 (s br, 1 H), 9.46 (s br, 1 H), 7.23 (d, *J* = 2.7 Hz, 1 H), 7.07 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 6.83 (dd, *J* = 8.3 Hz, 2.7 Hz, 1 H), 2.37 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 173.8, 160.2, 137.6, 136.1, 134.2, 124.0, 121.8, 25.5 ppm.

Synthesis of the Oxonaphthoporphyrin **11**

Tetrakis-*p*-methoxy-tetraphenylporphyrin (2.0 g, 2.72 mmol) was suspended in toluene (250 ml). The mixture was heated to reflux during 15 h in the presence of Ni(acac)₂ (735 mg, 2.85 mmol). The solution was cooled to 75°C and then drop wise treated with MeOH (100 mL). After cooling over an ice bath, the precipitated crystals were collected by filtration. The solids were dried on HV affording violet crystals (2.03 g, 94 %).

The Ni-porphyrinato (1.90 g, 2.4 mmol) obtained above was suspended in 1,2-dichloroethane (200 mL), treated with DMF abs. (13.5 mL) and portion wise with phosphorous oxychloride (10.5 mL). The mixture was first stirred over 30 min. at RT and then heated to reflux for 16 h. The temperature was allowed to come to RT, then the green solution was poured into aq. NaOAc (125 g in 500 mL H₂O) and stirred at RT during 1 h.

After the addition of sat. NaCl (200 mL) the phases were separated. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (2 x 100 mL). The total volume of the combined organic extracts was reduced on a rotary evaporator to 100 mL and then treated with MeOH (500 mL) affording after filtration and drying on HV the Ni-β-formylporphyrinato (1.64 g, 83 %) as a red solid. The Ni-β-formylporphyrinato (2.60 g, 3.18 mmol), chloranil (1.82 g, 7.39 mmol) and *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (543 mg, 2.85 mmol) were dissolved in 1,2-dichloroethane (175 mL) and benzene (2.6 mL). This solution was heated to reflux over night, then thinned with CH₂Cl₂ (100 mL), treated with sat. NaHCO₃ (50 mL) and filtered over a path of celite. After the separation of the phases, the organic layer was washed with H₂O (2 x 50 mL) and dried (MgSO₄). The solvents were distilled off and the residue purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/AcOEt 19 : 1) affording the oxonaphthoporphyrin **11** as a green solid (604 mg, 27 %).

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 19:1): 0.83.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.06 (d, *J* = 5.5 Hz, 1 H), 0.05 (s, 1 H), 8.58 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 8.47 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 8.45 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 8.36 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 8.33 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 7.90 (d, *J* = 2.9 Hz, 1 H), 7.78 (m, 6 H), 7.18 (m, 6 H), 4.03 (s, 3 H), 4.02 (s, 3 H), 4.02 (s, 3 H), 4.01 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 182.4, 159.9, 159.68, 159.66, 159.5, 145.6, 145.5, 144.3, 143.9, 143.1, 140.8, 139.6, 139.3, 136.4, 135.4, 135.0, 134.7, 134.4, 134.18, 134.13, 133.7, 133.6, 133.2, 132.7, 132.5, 132.2, 132.1, 131.6, 131.5, 125.3, 120.9, 120.6, 118.3, 112.89, 112.85, 112.4, 109.7, 55.9, 55.7, 55.66, 55.65 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 325 (26), 399 (44), 423 (46), 470 (100), 651 (22), 709 (18) nm.

HR-MALDI-MS (DCTB Matrix): calc. C₄₉H₃₄NiN₄O₅ 816.188; found. 816.18.

Synthesis of the decanoyloxy-substituted TPP **13a**

Tetrakis-*p*-Hydroxy-TPP (50 mg, 74 μmol) was dissolved under Ar in a mixture of toluene abs. (15 mL), DMF abs. (2 mL) and Triethylamine (410 μL). This solution was heated to 80°C; over a period of 30 min. decanoylchloride (300 μL, 1.47 mmol) was added. The mixture was heated to RF for a further 5 h, after cooling to RT it was poured into toluene (100

mL) and washed with H₂O (10 mL), sat. NaHCO₃ (10 mL), sat. NaCl (2 x 10 mL) and with H₂O (10 mL).

The organic layer was dried (MgSO₄) and the solvents were removed under reduced pressure, affording a red solid, which was purified by column chromatography (SiO₂, petrolether / AcOEt 4 : 1). The 96 mg obtained were eluted over a SEC column, giving a violet solid (60 mg, 63 %).

R_f (CH₂Cl₂): 0.87.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.93 (s, 8 H), 8.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 8 H), 8.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 8 H), 2.78 (t, *J* = 7.6 Hz, 8 H), 1.95 (qu, *J* = 7.6 Hz, 8 H), 1.60 (m, 8 H), 1.40 (m, 40 H), 0.96 (m, 12 H), - 1.91 (s br, 2 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 172.6, 150.8, 139.5, 135.4, 120.0, 119.4, 34.7, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 25.2, 22.8, 14.2 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 375 (7), 419 (100), 515 (5), 549 (3), 593 (1), 651 (1) nm.

HRMS (ESI-POS, [M + H⁺], THF/HCOOH): calc. C₈₄H₁₀₃N₄O₈ 1295.777; found. 1295.80.

Synthesis of the dodecanoyloxy-substituted TPP **13b**

Tetrakis-*p*-Hydroxy-TPP (50 mg, 74 μmol) was dissolved in toluene abs. (10 mL), DMF abs. (2 mL) and triethylamine (60 μL). The solution was heated to 70°C and treated with dodecanoylchloride (160 μL, 0.66 mmol) over a period of 1 h. Then it was stirred during 16 h at 85°C. A TLC showed only low conversion. So, the mixture was treated with a further portion of triethylamine (500 μL) and dodecanoylchloride (250 μL, 1.05 mmol) and it was heated to RF for 5 h.

The cooled mixture was poured into toluene (100 mL), washed with aq. HCl (10 %, 20 mL), sat. NaHCO₃ (25 mL), sat. NaCl (2 x 25 mL), H₂O (20 mL) and dried (MgSO₄).

Evaporation of the solvents afforded a solid, which was purified by column chromatography (SiO₂, hexanes / AcOEt 4 : 1). The isolated product was purified by SEC (toluene) giving a red, pasty solid (60 mg, 58 %).

R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.75.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.89 (s, 8 H), 8.22 (d, J = 8.3 Hz, 8 H), 7.51 (d, J = 8.4 Hz, 8 H), 2.76 (t, J = 7.5 Hz, 8 H), 1.92 (m, 8 H), 1.55 (m, 8 H), 1.47 – 1.26 (m, 64 H), 6.74 (t, J = 6.7 Hz, 12 H), - 2.81 (s br, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 172.6, 150.8, 139.5, 135.4, 131.2 br, 120.0, 119.4, 34.7, 32.0, 29.8, 29.6, 29.5, 29.3, 25.2, 22.8, 14.3 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 419 (100), 516 (6), 551 (3), 592 (2), 649 (1) nm.

HR-MS (ESI-POS, $[\text{M} + \text{H}^+]$, THF/ HCOOH , calc. $\text{C}_{92}\text{H}_{119}\text{N}_4\text{O}_8$ 1407.902; found. 1408.94.

Alternative synthesis of **3a** by zeolithe support

The NaY zeolithe was dried on HV during 4 h at 160°C. Then this zeolithe (3.6 g) was suspended in dry CH_2Cl_2 (30 mL). After the addition of methyl-*o*-toluate (750 mg, 5.0 mmol), the suspension was stirred during 15 min. under exclusion of light and then treated with bromine (290 μL , 5.7 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL). The mixture was heated to reflux over a period of 18 h.

After cooling to RT it was filtered over a fritted glass and the filtrate was washed with aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ to destroy excess bromine. The aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 and the combined organic phases were washed with H_2O and dried (MgSO_4). After removal of the solvent a yellow liquid (770 mg) was obtained.

By washing the zeolithe with acetone a further portion of the raw product was isolated, overall 770 mg. That was distilled under vacuum affording **3a** as a crystallizing, yellowish solid.

yield (extrapolated): 36.5 %.

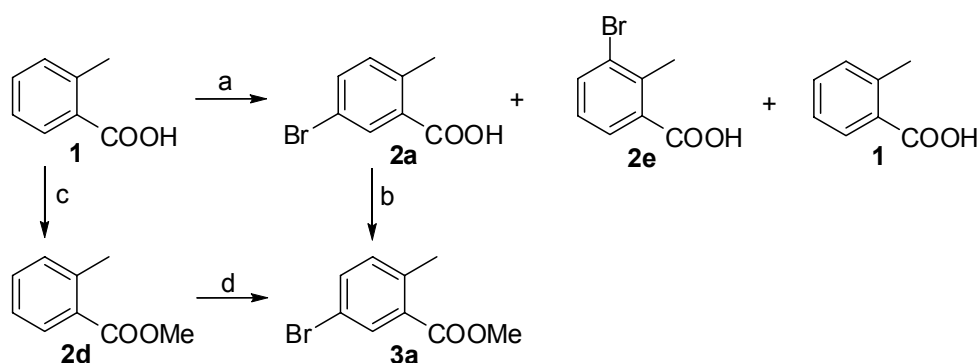
The ^1H NMR data corresponds with the spectrum obtained for the compound **3a** by the Fe catalyzed reaction.

4. Diskussion und Resultate

4.1. Synthese der Bildungsblöcke 5 und 6

4.1.1. Synthese von Methyl-5-bromo-*o*-toluat 3a

Ausgehend von *o*-Tolylsäure **1** stehen mehrere Möglichkeiten offen, die zum Produkt **3a** führen, auf zwei soll hier näher eingegangen werden: 1) Eine „klassische“ elektrophile, aromatische Substitution ($Ar-S_E$) unter Einsatz einer Lewisäure (hier Eisen) als Katalysator, wodurch auch signifikante Mengen des entsprechenden 3-Isomers **2e** gebildet werden und anschließende Veresterung der Carbonsäurefunktion.^[51] 2) Eine „nicht klassische“ Bromierung von Methyl-*o*-toluat **2d** mit Hilfe eines Zeolithes, welche in hoher Regioselektivität das gewünschte 5-Bromo-Isomer **3a** liefert.^[52,53] Beide Methoden wurden getestet und auf ihre Anwendbarkeit geprüft (Schema 5).



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) Br_2 , Fe (kat.), $0^\circ C \rightarrow RT$, 16 h; b) MeOH, H_2SO_4 (kat.), RF, 15 h, Destillation, fraktionierte Kristallisation, Stufe a) + b): 21.6 %; c) MeOH, H_2SO_4 (kat.), RF, 16 h, 91.3 %; d) NaY-Zeolith, Br_2 , CH_2Cl_2 , 18 h, Destillation, 36.5 %.

Schema 5: Synthese von **3a**.

Die unter a) beschriebenen Reaktionsbedingungen (Schema 5) liefern ein Gemisch der gebildeten Produkte **2a** : **2e** : **1** in einem Verhältnis von 3.7 : 1.6 : 1.0. Diese Produkte werden direkt verestert. Die anschließende Vakuumdestillation erlaubt die Entfernung von **2d** aus dem Isomerengemisch. Durch fraktionierte Kristallisation kann dann **3a** in hoher Reinheit isoliert werden (bis 98 %). Die Gesamtausbeute beträgt ausgehend von **1** insgesamt bis zu 21.4 %. Die Reaktionen lassen sich leicht im Multigrammasstab durchführen. Die hohe Reinheit von **3a** ist entscheidend (siehe weiter unten Kap. 4.2.1.)

Optimierungsversuche für die Reaktion a führten nicht zu Verbesserungen der Ausbeute (Tabelle 2).

Edukt	Fe (mol %)* ¹	Br ₂ (Aeq.)*	LM	t (h)	T (°C)	Prod. (%) ^{*2}
1	4.3	1.1	CCl ₄	16	40	2a (0)
1	24.5	1.2	-	3.5	120 - 140	2a (52)
1	5.4	1.2	-	16	0 - RT	2a (58) ^{*3}
2d	4.0	1.0	CCl ₄	4	40	3a (12)

Tabelle 2: Versuche zur Optimierung der Bromierungsreaktion a, *¹ bezüglich Edukt = 1.0 Aeq; *² ermittelt über ¹H-NMR; *³ T während Reaktion von selbst auf ca. 70°C angestiegen.

Die Bromierung von **2d** in Gegenwart eines NaY-Zeolithes stellt eine elegante Variante dar, in grosser Reinheit und ohne einen aufwändigen Kristallisationsschritt **3a** in einer Ausbeute von bis zu 36.5 % zu erhalten. Allerdings muss der Zeolith zuerst aktiviert werden (Erhitzung am HV über Nacht) und im Vergleich zum eingesetzten Edukt ist die benötigte Menge an Zeolith auch verhältnismässig gross (Verhältnis Edukt/Zeolith 1 : 4.8), was den praktischen Nutzen dieser Reaktion für den Einsatz im Grossmassstab limitiert.

Wir haben deshalb die klassische Variante trotz einiger Nachteile bevorzugt.

Der Zeolith übernimmt Zwei Funktionen: 1) Regioselektive Lenkung der Bromierung 2) Katalysierung der Reaktion. Man kann vermuten, dass hauptsächlich sterische Faktoren die Produktebildung begünstigen, wobei die Kanäle und Hohlräume im Zeolithgerüst durch ihre Grösse die Bildung des voluminöseren **2e** behindern. Man kann auch daraus schliessen, dass die Reaktion wirklich im Innern des Zeolithes und nicht an dessen Oberfläche abläuft, denn sonst liesse sich die beobachtete Produktverteilung nicht erklären (Abb. 13).

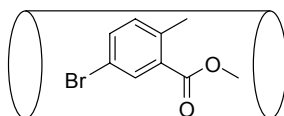
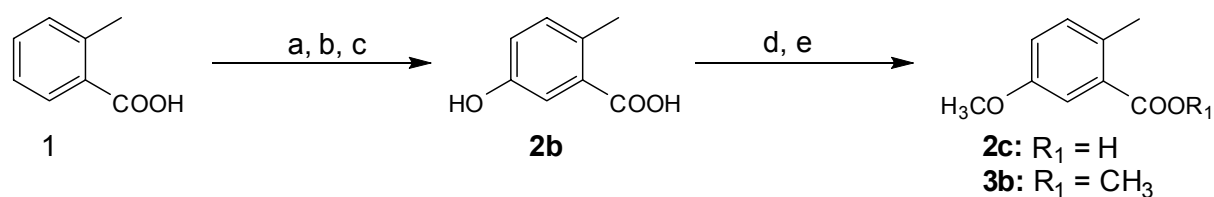


Abb. 13: Bildliche Darstellung der regioselektiv lenkenden Wirkungsweise der Reaktion im Zeolith.

4.1.2. Synthese von Methyl-5-methoxy-o-toluat **3b**

Der eingeschlagene Syntheseweg geht über eine lehrbuchmässige Sequenz ausgehend von o-Tolylsäure **1** (Schema 6).^[4] Diese wird in H₂SO₄ sulfoniert, zur besseren Isolierung des Produktes wird die Sulfonsäure in ihr Natriumsalz überführt und anschliessend substituiert

man die Sulfongruppe durch Verkochen in KOH gegen einen Hydroxysubstituenten. Diese Reaktionsfolge lieferte **2b** in Ausbeuten bis zu 37.4 %. Die Veretherung der Hydroxygruppe mit Dimethylsulfat zum Methylether **2c** und die Veresterung der Carbonsäure in MeOH / H₂SO₄ ergaben in einer Gesamtausbeute von 19.9 % Methyl-5-methoxy-*o*-toluat **3b**. Diese Reaktionen sind im Multigrammassstab durchführbar, allerdings ist zu beachten, dass einzelne Schritte teils sehr zeitaufwändig sind und dass sehr drastische Bedingungen und mit Dimethylsulfat auch eine äusserst toxisch Substanz zum Einsatz kommen.

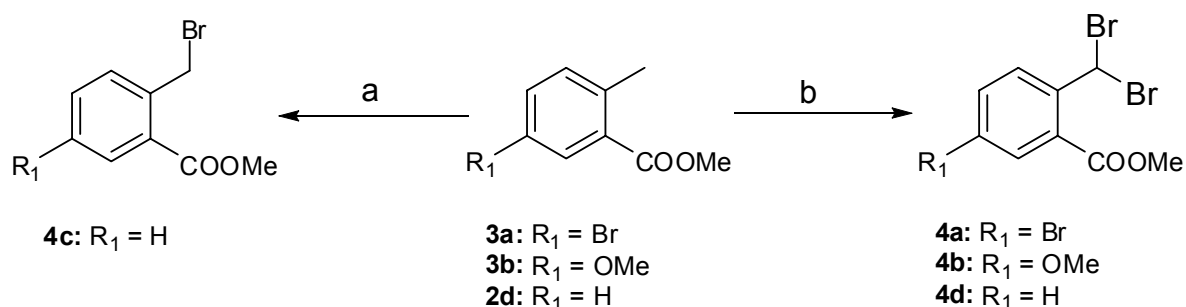


Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) H₂SO₄, 160°C; b) KOH, 190°C; c) HCl konz, RT; d) (CH₃)₂SO₄, KOH, RT → RF; e) MeOH, H₂SO₄ kat, RF.

Schema 6: Synthese von Methyl-5-methoxy-*o*-toluat **3b** ausgehend von *o*-Tolylsäure **1**.

4.1.3. Synthese des Benzylbromids **4c** und der Benzylidendibromide **4a**, **4b** und **4d**

Die Herstellung des Benzylbromids **4c** und der Benzylidendibromide **4a**, **4b** und **4d** erfolgte nach Standardmethoden.^[51,55] Dieser Typ radikalischer Bromierungen lässt sich in guten Ausbeuten entweder mit elementarem Brom unter Bestrahlung mit einer Quecksilber-Lampe oder aber mit NBS in Gegenwart eines Radikalstarters wie AIBN oder Dibenzoylperoxid durchführen. Die benzylich aktivierte Position ist sehr günstig für den Reaktionsverlauf. Wir haben zuerst einen Bromsubstituenten eingeführt, da sich jedoch bei späteren Experimenten (siehe Kap. 4.1.4.) zur Überführung des Benzylbromids **4c** in eine Aldehydfunktion Probleme ergaben, substituierten wir ein zweites, benzyliches Wasserstoffatom, um die Benzylidendibromide **4a**, **4b** und **4d** zu erhalten (Schema 7).



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) NBS (1.1 Aeq.), (PhCOO)₂ kat, CCl₄, RF; b) NBS (3.0 Aeq.), (PhCOO)₂ kat, CCl₄, RF

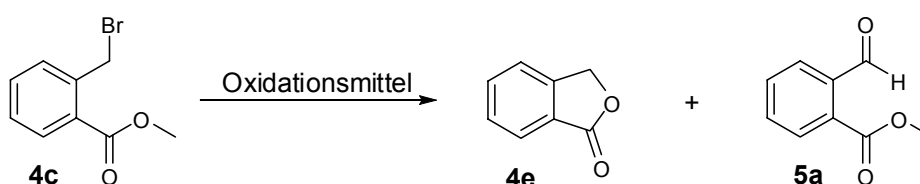
Schema 7: Radikalische, benzyliche Bromierungen mit NBS.

Es ist folgendes anzumerken: Die Dibromierung ist gegenüber der Monobromierung in mehreren Punkten eindeutig überlegen: 1) Bei der Dibromierung kann mit einem Überschuss an NBS gearbeitet werden, da eine Dreifachsubstitution nicht stattfindet.^[56] 2) Bei der Dibromierung wird folglich in sehr hohen Ausbeuten (> 99 %) das Produkt erhalten, während bei Monobromierungen auch das unsubstituierte und das disubstituierte Produkt gleichzeitig anfallen. 3) Das benzyliche C-Atom hat bei den dibromierten Produkten bereits die für einen Aldehyd gewünschte Oxidationsstufe.

Die Bromierungen werden unter Erhitzung des Reaktionsgemisches in CCl₄ durchgeführt. CCl₄ ist das LM der Wahl, weil NBS und das bei der Reaktion entstehende Succinimid darin nicht löslich sind, dadurch lassen sich diese sehr einfach mittels Filtration abtrennen und die bromierten Produkte können leicht aus dem Filtrat isoliert werden.

4.1.4. Synthese der Aldehyde **5a**, **5** und **6**

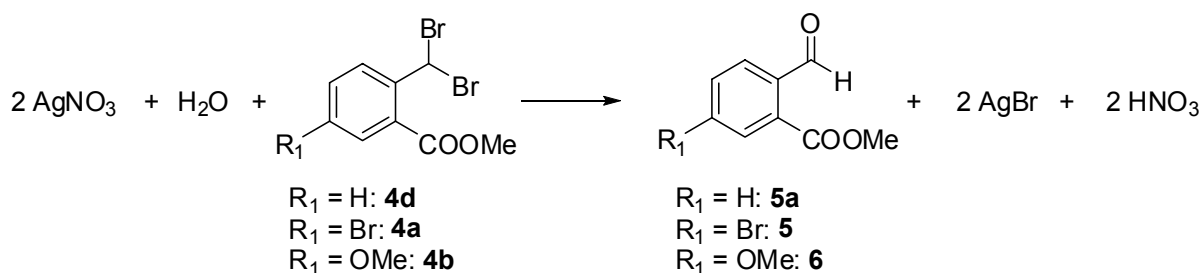
Da es sehr viele Methoden gibt, Benzylbromide in Aldehyde zu überführen (z.B. Kornblum-Oxidation mit DMSO, Kröhnke-Oxidation mit N,N-Dimethyl-4-Nitrosoanilin, Oxidation mit Pyridin-N-Oxid etc.),^[57] haben wir zuerst ausgehend von **4c** versucht **5a** herzustellen. Es zeigte sich mittels ¹H-NMR-Analysen aber bald, dass **5a** dabei lediglich in moderaten Ausbeuten (max. ca. 30 %) erhalten wurde und sich vornehmlich das Phthalid **4e** bildete (Schema 8).



Schema 8: Oxidation des Benzylbromids **4c**.

Wird jedoch die aromatische Methylgruppe zweifach bromiert, so lässt sich leicht das erzeugte Benzalbromid (Benzylidendibromid) **4d** in Gegenwart von zwei Äquivalenten Silberbromid in einem Alkohol-H₂O-Gemisch über eine doppelte S_N1-Reaktion zum Aldehyd **5a** hydrolisieren.^[58] Intermediär entsteht bei dieser Reaktion das Hydrat, welches jedoch sofort unter Abspaltung von H₂O den Aldehyd freisetzt. Erste Tests dieser Reaktion führten

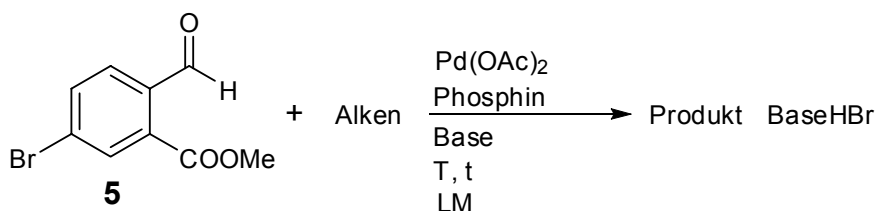
wir in THF / H₂O durch,^[59] doch erst ein Lösungsmittelgemisch aus *i*-PrOH / H₂O lieferte in guten Ausbeuten Produkt **5a**. Die gefundenen Reaktionsbedingungen konnten leicht auf die Herstellung von **5** angewendet werden (Schema 9). Wegen der sich bildenden Salpetersäure (HNO₃) ist allerdings zu beachten, dass durch eine Umesterung als Nebenprodukt auch der Isopropylester entsteht. Falls bei der Einengung der Reaktionslösung am Rotationsverdampfer das Heizbad zu warm ist oder zu lange erhitzt wird, findet diese Reaktion bereits in beträchtlichem Ausmasse statt. Vom synthetischen Standpunkt her gesehen ist diese Seitenreaktion jedoch insofern nicht so tragisch, da in späteren Reaktionsschritten die Esterfunktionalität ohnehin hydrolysiert wird. Das isolierte Rohprodukt war jeweils von genügender Reinheit, um ohne besondere Aufreinigung in den weiteren Reaktionen eingesetzt zu werden. Für Analysezwecke konnte man dieses jedoch leicht mittels Säulenchromatographie reinigen. Versuche zur Umkristallisation aus *i*-PrOH lieferten ebenfalls ein reines Produkt, allerdings verblieb dabei stets ein grosser Anteil davon in der Mutterlauge.



Schema 9: Stöchiometrie der Hydrolyse von **4d** (bzw. **4a** und **4b**) zum Aldehyd **5a** (bzw. **5** und **6**) mit AgNO₃.

4.2. Funktionalisierung der Bildungsblöcke mit langen Ketten

4.2.1. Studien zu Heck-Reaktionen



Schema 10: Allgemeine Durchführung einer Heck-Reaktion mit **5**

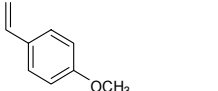
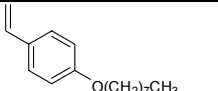
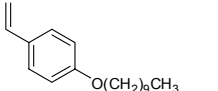
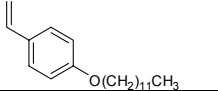
Alken ^{*1*2}	Pd(OAc) ₂ ^{*2}	Phosphin ^{*2}	Base ^{*2}	LM	t (h)	T (°C)	Prod. (%)
1-Octen	0.2	PPh ₃ (0.8)	NEt ₃ (LM)	NEt ₃	21	RF	8c (0)
1-Octen	0.2	PPh ₃ (0.8)	NaOAc (1.1)	DMF	16	110	8c (0)
Ethylacrylat	0.025	PPh ₃ (0.1)	NEt ₃ (2.0)	CH ₃ CN	15	RF	8d (50)
Ethylacrylat	0.025	PPh ₃ (0.1)	NEt ₃ (2.0)	DMF	5	95	8d (0)
Ethylacrylat	0.05	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.2)	NEt ₃ (2.0)	Toluol	20	100	8d (0)
Ethylacrylat	0.05	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.2)	NEt ₃ (3.0)	CH ₃ CN	16	95	8d (51)
Ethylacrylat	0.03	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.06)	NEt ₃ (3.0)	DMF	16	100	8d (43)
<i>n</i> -Octadecylacrylat	0.03	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.06)	NEt ₃ (3.0)	DMF	11	100	8e (42)
1-Hexen	0.025	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.05)	NEt ₃ (3.0)	DMF	4	100	8f (100) ^{*3}
1-Octen	0.025	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.05)	NEt ₃ (3.0)	DMF	16	100	8c (69) ^{*4}
1-Decen	0.025	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.05)	NEt ₃ (3.0)	DMF	24	100	8g (100) ^{*3}
	0.05	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.1)	NEt ₃ (3.0)	DMF	16	90	8h (67)
	0.075	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.15)	NEt ₃ (3.0)	DMF	16	100	8i (54)
	0.075	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.15)	NEt ₃ (3.0)	DMF	16	100	8j (54)
	0.025	P(<i>o</i> -Tol) ₃ (0.05)	NEt ₃ (3.0)	DMF/ Xylol	18	100	8k (37)

Tabelle 3: Zusammenfassung der mit dem Aldehyd **5** durchgeführten Heckreaktionen; ^{*1} im Überschuss (1.1 – 3.0 Aeq. bez. **5**), ^{*2} als Aeq. bez. **5**, ^{*3} Rohprodukt (Isomergemisch, kein Edukt mehr vorhanden); ^{*4} als Rohprodukt 100 %, nach Chromatographie 69 %.

Um den Bildungsblock **5** mit langen Ketten zu funktionalisieren haben wir uns primär auf Vinylierungen mittels Heck-Kupplungen konzentriert, da diese unter sehr milden Bedingungen ablaufen und breite Anwendung finden und da eine Vielzahl von Substituenten toleriert wird.^[60,61] Es lassen sich Aryl- bzw. Alkyl-Halogenide (Cl, Br, I, meist jedoch Br) einsetzen und mit Alkenen vinylieren. Es wurde nach Reaktionsbedingungen für das obenstehende allgemeine Reaktionsmodell gesucht, um **5** zu vinylieren (Schema 10).

Die getesteten Vinylierungsreagentien sind 1-*n*-Alkene, Acrylate und *p*-Alkoxy-Styrole. Die erhaltenen Resultate und Reaktionsbedingungen sind oben zusammengefasst (Tabelle 3). Acrylate und *p*-Alkoxy-styrole haben den Vorteil, dass sich in hoher Regioselektivität die E-Isomere bilden und dass sich das Edukt regioselektiv an das endständige Kohlenstoffatom des Alkens addiert.^[60] *n*-Alkene reagieren weder regio- noch stereoselektiv. Es ist bekannt, dass zwei Faktoren am Alken die Produktverteilung beeinflussen: 1) Sterische Hinderung: Die Addition findet bevorzugt am geringer substituierten Kohlenstoffatom statt. 2) Elektronenzug: An dem Kohlenstoff der Doppelbindung mit einem Elektronen-ziehenden Substituenten ist die Addition gehindert.

So haben wir denn auch bei der Umsetzung von **5** mit Acrylaten stets das E-Produkt, mit Styrolen das E-Stilben und mit Alkenen komplexe Produktgemische erhalten, wie es gemäss obenstehender Regel erwartet werden kann. Bei der Olefinierungen mit endständigen Alkenen (z.B. 1-Octen) tritt hauptsächlich die Bindungsknüpfung an C1 (ca. 80 %) und an C2 (ca. 20 %) ein. Es ist jedoch zu beachten, dass ebenfalls oft im Produkt eine Migration der Doppelbindung festgestellt wird, was zu einer Vielzahl von zusätzlichen möglichen Isomeren führt, die sich nur schwer voneinander trennen lassen.^[62] Will man also ein definiertes Produkt haben, so ist sinnvollerweise ein Olefin einzusetzen, welches im voraus eine regio- und stereospezifische Lenkung der Reaktion ermöglicht.

Erste Versuche führten wir mit Triphenylphosphin (PPh₃) als Liganden durch, es zeigte sich allerdings rasch, dass für die gewollte Umsetzung dieses Phosphin nicht geeignet ist. Man erhielt entweder komplexe Produktgemische oder es fand gar kein Umsatz statt. Eine Erklärung dafür könnte eine Quaternisierung am Phosphin sein, welche mit tris-*o*-Tolylphosphin (P(*o*-Tol)₃) als Ligand nicht auftritt. Deshalb wurde bei allen weiteren Experimenten P(*o*-Tol)₃ eingesetzt, womit die Vinylierungen funktionierten.^[63]

Allgemein lässt sich festhalten, dass folgende Standardbedingungen gute Resultate lieferten:

- 1) Überschuss an Olefin (1.1 – 3.0 Aeq.)
- 2) Pd(OAc)₂: 2.5 – 7.5 mol %
- 3) P(*o*-Tol)₃: 5 – 15 mol %
- 4) DMF oder Acetonitril als LM
- 5) NEt₃ (3.0 Aeq.) als Base
- 6) Reaktionstemperatur T = 90 – 110°C (für DMF)

7) Reaktionszeit $t = 16 - 18$ h, teilweise auch nur ca. 3 h

Mit diesen Standardbedingungen lässt sich **5** mit allen untersuchten Olefinen leicht vinylieren. Weitere Versuche ergaben, dass die Reinheit von **5** einen entscheidenden Einfluss auf einen erfolgreichen Verlauf der Heck-Reaktionen hat. Als wir nämlich als Edukt **5** mit einem Anteil von ca. 10 % des 3-Bromo-Isomers verwendeten, fand kein Umsatz statt. Erst bei der Zugabe von weiterem $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (bis 10 mol %) und $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ konnte die Reaktion in Gang gebracht werden, teilweise aber unter der Bildung von Nebenprodukten. Es wird vermutet, dass die zum Brom-Substituenten benachbarte Aldehyd-Gruppe eine Inhibierung der Reaktion hervorruft. Das Resultat ist insofern erstaunlich, dass lediglich *o*-Carboxy-Gruppen an Halogenaromaten bekannt sind, die Heck-Reaktion zu blockieren.^[60,64] Mit Hilfe des allgemein bekannten Mechanismus der Heck-Reaktion^[65] soll eine mögliche Erklärung für diesen Effekt gefunden werden (Abb 14).

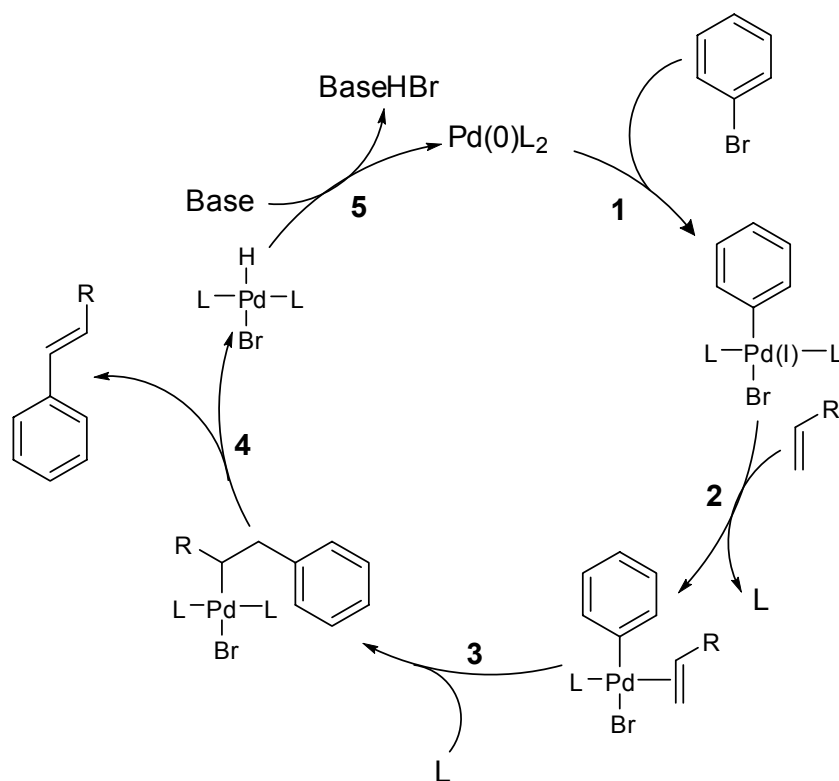


Abb 14: Allgemein postulierter Mechanismus der Heck-Reaktion (hier Brombenzol).

Gemäss dem oben gezeigten Katalysezyklus können folgende Schritte für den Ablauf der Heck-Reaktion beschrieben werden: 1) Mittels oxidativer Addition von Brombenzol wird eine *cis*-Pd-Spezies generiert, welche sofort in das thermodynamisch stabilere *trans*-Produkt isomerisiert. 2) Das Alken verdrängt einen der (Phosphin)-Liganden (L) und nimmt die dadurch frei gewordene Koordinationsstelle ein. 3) Das Alken insertiert sich zwischen die Phenyl-Pd-Bindung unter Bildung einer instabilen σ -Bindung; die frei gewordene

Koordinationsstelle wird vom im Schritt 2) verdrängten Liganden (L) neu besetzt. 4) Die Rotation um die C-C-Bindung gefolgt von einer β -Eliminierung setzen das neu gebildete Alken frei und es entsteht ein Pd-Hydrid-Komplex. 5) Mittels der Base wird HBr aus dem Pd-Komplex entfernt, wodurch sich wieder die katalytisch aktive Spezies (PdL_2) bildet. Der Katalysezyklus ist damit geschlossen.

Wir vermuten, dass die Deaktivierung des Katalysators durch das Methyl-3-bromo-2-formylbenzoat in Schritt 3) des Katalysezyklus stattfindet. Womöglich wird durch die Aldehydfunktionalität ein stabiler Komplex gebildet, welcher die Rotation um die σ -Bindung behindert, und damit den katalytische Aktivität deaktiviert (Abb 15).

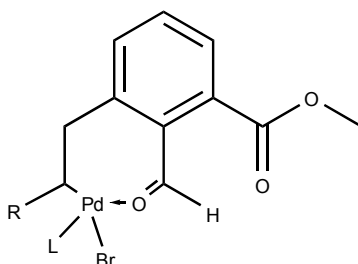


Abb. 15: Bildung eines stabilen Aldehyd-Komplexes bei der Reaktion des 3-Bromoisomers.

Allgemein lässt sich festhalten, dass die Heck-Reaktion eine gute Variante für die Knüpfung neuer C-C-Bindungen mit dem Bildungsblock **5** darstellt. Die gefundenen Reaktionsbedingungen erlauben es, eine Reihe von Olefinen einzusetzen. Die Reinheit von **5** ist entscheidend für den Ablauf der Reaktion.

Hinsichtlich der Wahl geeigneter Substituenten für unsere Zielmoleküle sei folgendes anzumerken: Wenn wir die Olefinsubstituenten vor der Porphyrinsynthese-Zyklisierungs-Sequenz einführen wollen, muss ein Substituent gefunden werden, welcher die harschen basischen und sauren Reaktionsbedingungen erträgt. Wenn wir gleichzeitig Isomeregemische vermeiden wollen, so beschränkt sich die Auswahl lediglich auf Heckreaktionen mit Styrolen als Reaktanten für die Heck-Kupplung.

Eine andere Variante wäre, ein Tetrakis-*p*-Bromo-Tetraphenylporphyrin vierfach zu vinylieren.^[66]

Um sicher zu gehen, keine komplexen Gemische von verschiedenen hoch vinylierten Produkten auftrennen zu müssen, wurde zuerst beschlossen, die Heckreaktion vor der Porphyrin-Synthese durchzuführen. Dazu haben wir **5** mit den entsprechenden Styrolen zu *trans*-Stilbenen, mit 1-*n*-Alkenen zu Styrolen und mit Acrylaten zu substituierten Zimtsäureestern gekuppelt. Man kann auch ganz allgemein betrachtet alle erhaltenen Produkte einfach als Derivate des Styrols bezeichnen.

Die nicht kommerziell erhältlichen, für die Heck-Kupplungen eingesetzten Olefine

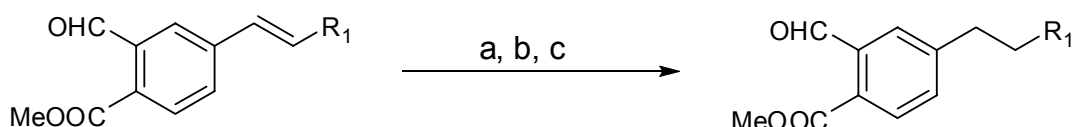
(*n*-Octylacrylat, *p*-*n*-Octyloxystyrol, *p*-*n*-Decyloxystyrol und *p*-*n*-Dodecyloxystyrol) wurden gemäss in der Literatur beschriebenen Methoden synthetisiert.^[67,68]

p-Brombenzaldehyd **7** wurde quantitativ mit 1-Octen zum Produkt **7a** und mit *p*-*n*-Octyloxystyrol mit einer Ausbeute von 68.2 % zum *trans*-Stilben **7b** vinyliert.

4.2.2. Reduktion der Heck-Produkte mit molekularem Wasserstoff

Um wenigstens teilweise das Problem komplexer Produkteverteilungen einiger durch die Heck-Kupplungen erhaltenen Alkene bzw. Alkengemische zu lösen kann man einfach die Doppelbindung mit H₂ reduzieren, um aus den Stilbenen 1,2-Diphenylethane, aus den Styrolen Phenylalkane und aus den substituierten Zimtsäureestern 1-Phenyl-Propionate zu erhalten. Ebenfalls wird damit eine Funktionalität (die olefinische Doppelbindung) entfernt, welche in späteren Sequenzen störend wirken kann. Da in unserem Fall stets eine aromatisch gebundene Aldehydfunktion vorhanden ist, welche selbst unter milden, reduktiven Bedingungen (P° und T°) zu labil ist und daher zum Benzylalkohol reduziert wird, muss der Aldehyd geschützt werden.^[69] Eine der gängigsten Methoden ist die Überführung in ein Acetal (z.B. Dimethylacetal), das sich nach erfolgter Reduktion der Doppelbindung wieder leicht im sauren Milieu zum Aldehyd hydrolisieren lässt. Der Methylester hingegen bleibt unangetastet; für dessen Reduktion wären deutlich drastischere Bedingungen notwendig (Reduktion z.B mit LiAlH₄)^[70], es sind demnach keine Schutzmassnahmen notwendig.

Der Aldehyd lässt sich sehr einfach zum Dimethylacetal in einer Lösung aus MeOH und Trimethylorthoformiat [CH(OMe)₃] in Anwesenheit katalytischer Mengen NH₄Cl umsetzen.^[71] Die darauf folgende Reduktion mit H₂ über Pd/C als Katalysator ist schnell und effizient und das Dimethylacetal wird in einem Gemisch aus THF / 2N H₂SO₄ leicht in den Aldehyd überführt (Schema 11).



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) CH(OMe)₃, MeOH, NH₄Cl kat, RT; b) Pd/C kat, EtOH, H₂, RT; c) THF, 2N H₂SO₄, RT.

Schema 11. Allgemeine Sequenz zur Reduktion der Heck-Produkte mit Wasserstoff

Anmerkung: Aufgrund der zu erwartenden leichten Hydrolysierbarkeit der Zimtsäureester und deren Reduktionsprodukte haben wir darauf verzichtet, diese in die Reduktionsstudien aufzunehmen.

Es hat sich gezeigt, dass diese Reaktionssequenz ohne Reinigung der Zwischenprodukte erfolgreich durchgeführt werden kann. Erste Versuche, die Doppelbindung direkt nach der Acetalisierung in situ zu reduzieren, führten zu Problemen, da LM-Dämpfe bei der Zugabe des Katalysators leicht verpufften. Es wurden deshalb das MeOH und das Trimethylorthoformiat am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt in EtOH gelöst. Dadurch liessen sich diese Entzündungen verhindern.

Die Reduktionen wurden über 5.0 – 10.0 mol % Pd/C durchgeführt. Die Reaktionen waren nach jeweils 2.5 - 5 h komplett, wie sich leicht mittels DC feststellen liess. Zur Entfernung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch filtrierte man über Celite und destillierte dann das EtOH des Filtrats ab.

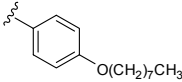
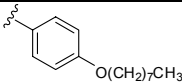
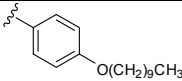
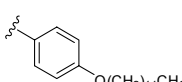
Heck-Produkt	R ₁	Pd/C (%) ^{*1}	Lieferant Kat.	t (h)	Produkt (%) ^{*1}
7a	(CH ₂) ₅ CH ₃	5.0	Fluka ^{*2}	4.5	8a (85)
7b		7.5	Fluka ^{*2}	2.5	8l (90)
8c	(CH ₂) ₅ CH ₃	10.0	Fluka ^{*2}	3.0	8b (47)
8g	(CH ₂) ₇ CH ₃	7.5	Fluka ^{*2}	4.0	8m (53)
8i		10.0	Fluka ^{*2}	4.5	8n (88)
8j		10.0	Acros ^{*3}	4.5	8o (n.d.) ^{*4}
8k		7.5	Fluka ^{*2}	5.0	8p (79)

Tabelle 4: Zusammenfassung der bei den Reduktionen erhaltenen Produkte, ^{*1} bezogen auf das eingesetzte Heck-Produkt, ^{*2} Beladung: 5 % Pd, reduced, ^{*3} Beladung: 5 % Pd, non reduced, ^{*4} Produkt stark verunreinigt

Die Qualität des Katalysators ist entscheidend für den erfolgreichen Verlauf der Reduktionen.^[72] Pd/C von Fluka (reduced) ergab sehr gute Resultate, während Pd/C von Acros (non reduced) zu Seitenreaktionen führte, welche das Produkt verunreinigten, bzw. die Reaktion nicht vollständig verlaufen liessen.

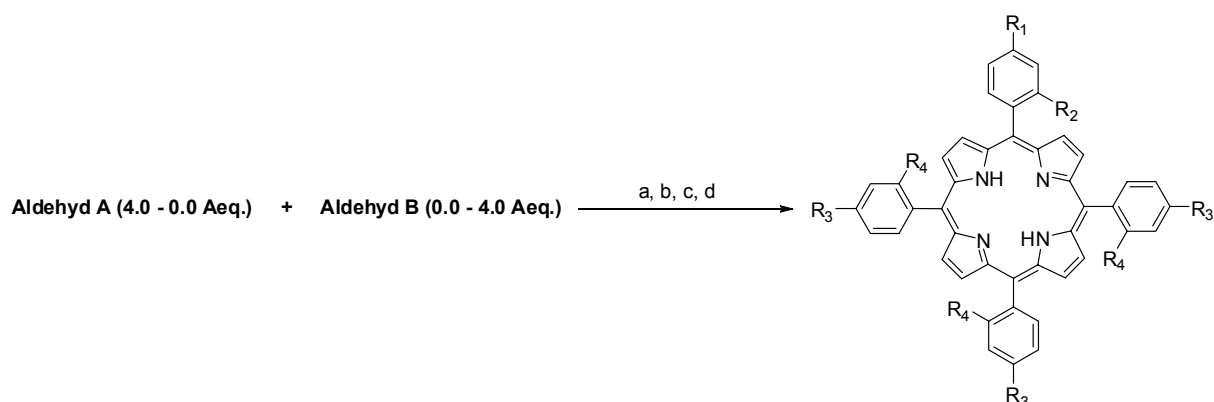
Zur Hydrolyse der Aldehyde wählten wir zuerst ein CH₂Cl₂ / H₂O-Gemisch mit katalytischen Mengen *p*-TsOH,^[73] doch THF / H₂O erwies sich als deutlich effizienteres LM-Gemisch (wegen der guten Mischbarkeit der Einzelkomponenten), das die Reaktionen vollständig und in wesentlich kürzerer Zeit verlaufen liess.

Die Produkte wurden nach der sauren Hydrolyse säulenchromatographisch gereinigt, um Substanzen von guter Qualität für die Synthese der Porphyrine einsetzen zu können. Die erhaltenen Resultate der Reduktionen sind obenstehend aufgeführt (Tabelle 4).

4.3. Synthese der Tetraphenylporphyrine

4.3.1. Synthese der Porphyrine nach Lindsey

Wir haben eine Reihe von Tetraphenylporphyrinen nach den allgemein bekannten Vorschriften mit der Methode von Lindsey synthetisiert.^[12,13] Eines unserer Hauptaugenmerke galt insbesondere der Synthese der Porphyrine im Grossmassstab. Da gemäss den klassischen Reaktionsbedingungen nach Lindsey lediglich mit einer Konzentration von 0.01 M/L gearbeitet wird, ist schnell klar, dass selbst zur Synthese weniger Gramm Produkt grosse Mengen an Lösungsmittel notwendig sind. Mittels Salzkatalyse kann bei einer ca. zehnfach grösseren Konzentration gearbeitet werden und die Reaktion verläuft schneller.^[14]



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) Pyrrol (4.0 Aeq.), Bu₃BnNCl (kat), CH₂Cl₂, RT b) BF₃·Et₂O (kat.), RT; c) DDQ (1.0 – 1.5 Aeq.), RT; d) NEt₃, RT.

Schema 12: Standard-Reaktion zur Darstellung der Porphyrine.

Des weitern haben wir verschiedene Qualitäten des Reaktionslösungsmittels getestet, wobei sich zeigte, dass Dichlormethan von Acros (puriss.) mit einem H₂O-Anteil von ca. 0.0019 % gute Resultate liefert. Es sind keine besonderen Massnahmen zur Trocknung zu treffen, sofern eine neue Flasche angebrochen wird.

Ein allgemeines Reaktionsschema für die Synthese der Porphyrine ist obenstehend zu finden (Schema 12). Dabei wurde je nach Zielmolekül ein **Aldehyd A** alleine oder in Gegenwart eines **Aldehyds B** zur Reaktion gebracht.

Die synthetisierten Porphyrine sind in der untenstehenden Tabelle aufgelistet (Tabelle 5).

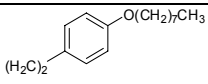
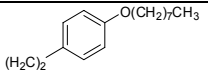
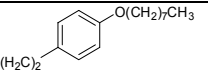
A (Aeq.)	B (Aeq.)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Porphyrin (%)
8a (4.0)	-	C ₈ H ₁₇	H	C ₈ H ₁₇	H	9a (45.2 %)
8a (1.0)	8b (3.0)	C ₈ H ₁₇	COOMe	C ₈ H ₁₇	H	9b (12.0 %)
8a (3.0)	5a (1.0)	H	COOMe	C ₈ H ₁₇	H	9c (6.5 %)
8n (1.0)	C ₆ H ₅ CHO (3.0)		COOMe	H	H	9d (15.0 %)
8l (4.0)	-		H		H	9e (34.1 %)
8m (4.0)	-	C ₁₀ H ₂₁	COOMe	C ₁₀ H ₂₁	COOMe	9f (52.1 %)
5 (1.0)	7 (3.0)	Br	COOMe	Br	H	9g (5.1 %)
5 (4.0)	-	Br	COOMe	Br	COOMe	9h (31.7 %)
6 (1.0)	4-OMe-C ₆ H ₅ -CHO (3.0)	OMe	COOMe	OMe	H	9i (n.d.)

Tabelle 5: Die nach der Methode von Lindsey synthetisierten Porphyrine **9a-9i**.

Die Rohproduktgemische wurden nach der Neutralisation mit einem Überschuss NEt₃ entweder direkt über Kieselgel vorfiltriert oder aber zuerst aufkonzentriert und dann über Kieselgel eluiert. Damit liess sich bereits eine Grobreinigung vornehmen, um das Porphyrin bzw. die Porphyringemische von den anderen, bei der Reaktion entstehenden

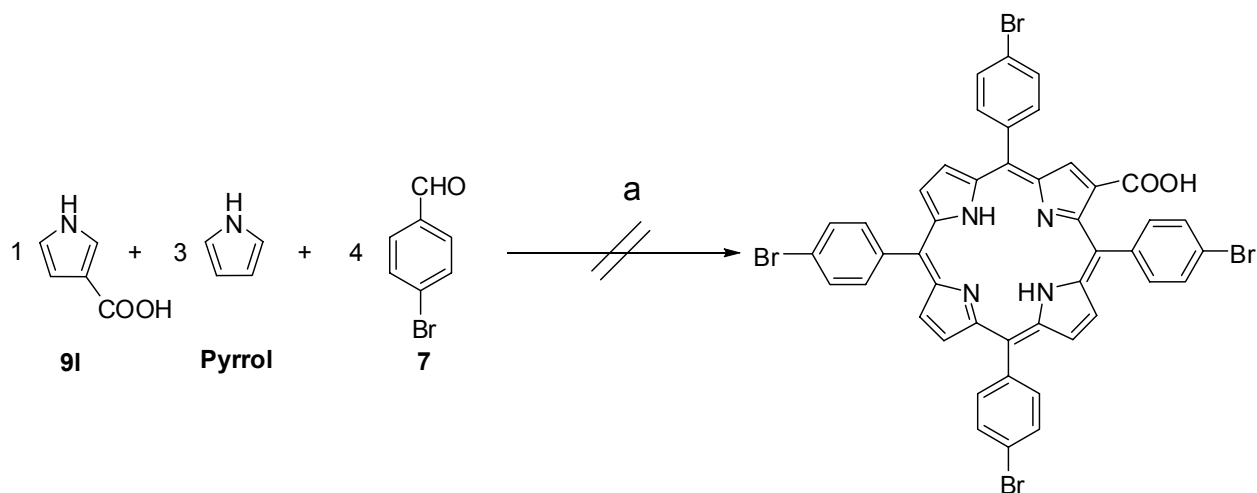
Nebenprodukten (Polypyrrylmethene) abzutrennen, welche auf der Basislinie zurückgehalten werden.^[12]

Die Aufreinigung der Porphyrine war problemlos bei symmetrischen Produkten, wohingegen für die unsymmetrischen Porphyrine (*o*-Monoester) eine sorgfältige (teils mehrfache) Säulenchromatographie notwendig war. Im Falle von **9i** wurde stets ein Gemisch erhalten.

4.3.2. Synthese von Tetrakis-*p*-methoxy-TPP **9j** (Adler-Longo-Methode)

Dieses Porphyrin haben wir nach der allgemein bekannten, von Adler und Longo beschriebenen, Methode synthetisiert.^[11] Dazu wurden Pyrrol und *p*-Anisaldehyd als 0.27 M Lösung in siedender Propionsäure kondensiert, wobei das entstehende Porphyrinogen sofort durch die Anwesenheit des Luftsauerstoffes oxidierte. Das Porphyrin fiel während der Abkühlung des Reaktionsgemisches als violette, stark glänzende Flitterchen aus und konnte leicht mittels Filtration isoliert werden. Die Ausbeuten betragen jeweils um 20 % und das Produkt war von genügend hoher Reinheit für die weitere Verwendung.

4.3.3. Versuch zur Synthese des β -Carboxy-TPP **9k** (Adler-Longo-Methode)



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, RF.

Schema 13: Versuch zur Herstellung des β -Carboxy-TPP **9k**.

Wir versuchten erfolglos ausgehend von 3-Carboxypyrrol **9i** (1.0 Aeq.)^[74,75,76,77], Pyrrol (3.0 Aeq.) und *p*-Brombenzaldehyd (4.0 Aeq.) in siedender Propionsäure das β -carboxylierte Porphyrin **9k** zu synthetisieren.^[78] Eine erfolgreiche Synthese hätte eine potente alternative zur *o*-Ester-Variante dargestellt, da 3-Carboxypyrrol **9i** sehr einfach herstellbar ist und daher

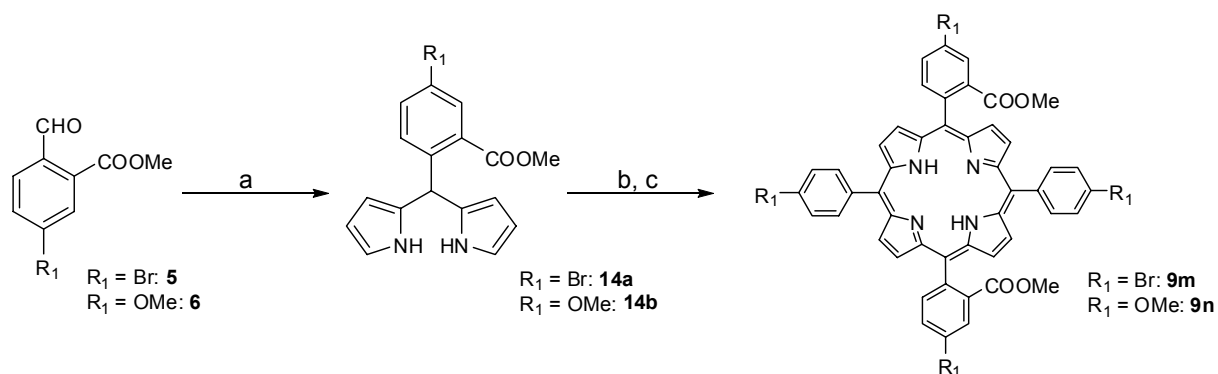
leicht in grossen Mengen zur Verfügung stehen würde. Wir vermuten, dass entweder die Reaktanten zu wenig reaktiv sind oder dass das Produkt nicht ausfällt,^[11] denn wir konnten gemäss der ¹H-NMR-Analyse lediglich ein symmetrisches Porphyrin gewinnen (Tetrakis-*p*-Bromo-TPP) (Schema 13).

4.3.4. Synthese der TPP via Dipyrrromethane (Mac Donald's [2 + 2]-Methode)

Mit dieser Spezialvariante zur Synthese von TPP lassen sich jeweils Porphyrine herstellen, die auf der gegenüberliegenden Seite einen gleich substituierten Phenylsubstituenten tragen. Die Synthese verläuft über mehrere Stufen (Schema 14).

Zuerst wird ein Dipyrrromethan durch eine Kondensation eines Aldehydes mit zwei Pyrrolen hergestellt,^[16] das dann mit einem zweiten Aldehyd zum Porphyrinogen kondensiert und mit einem Oxidationsmittel zum Porphyrin umgesetzt wird.^[17]

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die zu Dipyrrromethanen führen. Vom synthetisch praktischen Standpunkt her betrachtet ist v.a. die Variante interessant, bei welcher in Pyrrol als LM gearbeitet wird, weil die Reaktion schnell ist und in guten Ausbeuten das Produkt liefert. Ebenso lassen sich die Produkte auch oft mittels Kugelrohrdestillation gut reinigen.



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) Pyrrol (25 Aeq.), TFA, RT, 5 min; b) *p*-R₁-C₆H₄-CHO, TFA, CH₂Cl₂, RT, 30 min; c) DDQ, 45 min.

Schema 14: Synthese der Porphyrine via Dipyrrromethane.

4.4. Zyklisierung zu einfach verbrückten Oxonaphthoporphyrinen

4.4.1. Zyklisierungen über Säurechloride (Friedel-Crafts-Methode)

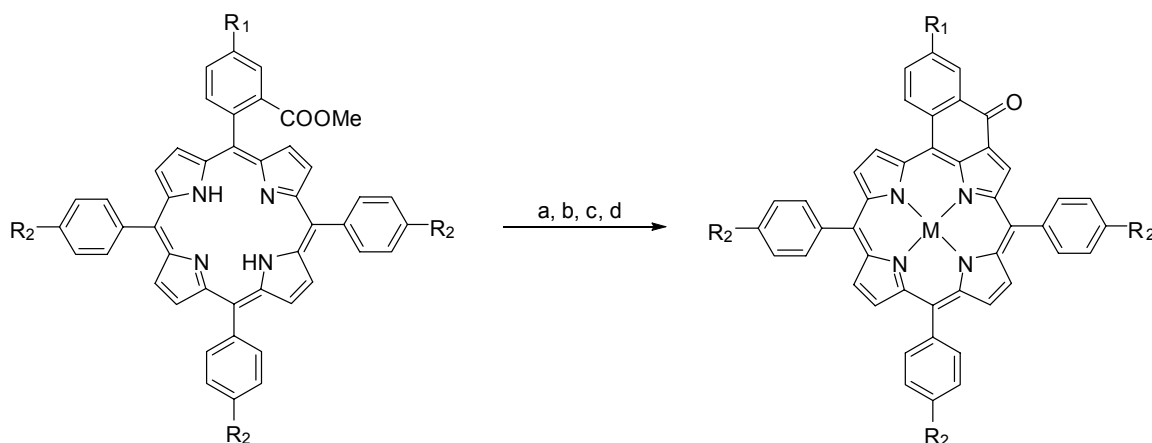
Die intramolekulare Zyklisierung von TPP's, welche an einem der *meso*-Phenyl-Substituenten in der *ortho*-Position eine Ester-Funktion enthalten, kann in guten Ausbeuten über eine Friedel-Crafts-Reaktionssequenz realisiert werden.^[18,19,25]

Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine elektrophile, aromatische Substitution. In situ wird dabei ein Acylierungsreagens generiert.

Da das freibasige Porphyrin-System unter den bei Acylierungen vorherrschenden Bedingungen leicht protoniert werden kann (und damit eine Substitution verunmöglicht würde), muss das Porphyrin über einen stabilen Metall-Komplex „geschützt“ werden. Dafür bieten sich z.B. Ni^{2+} oder Cu^{2+} als Zentralionen an.^[1]

Anschliessend lässt sich leicht der Methyl ester in einer wässrigen, basischen Lösung (mit LiOH oder KOH als Base) hydrolysieren.^[18,25,79] Zur besseren Löslichkeit der organischen Edukte geschieht die Reaktion unter Mithilfe eines mit Wasser mischbaren Kosolvens. Dioxan erwies sich dabei als geeignetes LM.

Die eigentliche Friedel-Crafts-Acylierung geschieht unter klassischen Bedingungen. Zuerst wird die Carboxylfunktion mit Oxalylchlorid in das viel reaktivere Säurechlorid überführt, dann leitet man mit Hilfe einer Lewissäure die Acylierung ein (Schema 15).



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Toluol, RF oder $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, CH_2Cl_2 / MeOH, RF; b) KOH oder LiOH, Dioxan / H_2O , RF; c) $(\text{COCl})_2$, Benzol, RF; d) SnCl_4 , Benzol, RT.

Schema 15: Synthese der Oxonaphthoporphyrine über die Friedel-Crafts-Methode.

Wir haben eine Serie neuer, langkettig substituierter Oxonaphthoporphyrine synthetisiert und charakterisiert (Tabelle 6). Die Ausbeuten betragen jeweils ca. 90 % (Ausnahme: Produkt **11**: Das Oxonaphthoporphyrin **11** scheint über die Friedel-Crafts-Sequenz nicht genügend stabil zu sein. Die Zyklisierung konnte zwar erreicht werden, doch zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum starke Verunreinigungen und die isolierte Produktmenge lag weit unter den üblichen Werten).

Wir vermuten ebenfalls eine Tendenz zur Hydrolyse beim Oxonaphthoporphyrin **10e**. In diesem Fall zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neue Signale bei ca. 4.1 ppm, was auf eine Hydrolyse der aromatischen Etherfunktion hindeutet.

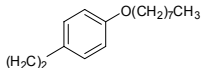
Edukt	R ₁	R ₂	M	Produkt (%)	Soretbande (λ =)
9b	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	Ni	10b (92)	465 nm
9c	H	C ₈ H ₁₇	Cu	10c (95)	463 nm
9c	H	C ₈ H ₁₇	Ni	10d (92)	465 nm
9d		H	Ni	10e (86)	465 nm
9g	Br	Br	Ni	10f (91)	467 nm
9i	OMe	OMe	Ni	11 (n.d.)	469 nm

Tabelle 6: Synthese der Oxonaphthoporphyrine via die Friedel-Crafts-Methode.

4.4.2. Zyklisierung via β -Formylierungen (Vilsmeier-Methode)

Bei dieser Methode wird ein Tetraphenylporphyrin mit dem sog. Vilsmeier-Reagens (DMF/ POCl_3) behandelt, wodurch sich in guten Ausbeuten eine Formylgruppe in eine der acht äquivalenten β -Positionen des Ringsystems einführen lässt. (Schema 16).

Die Methode funktioniert sehr gut, wenn symmetrische Porphyrine als Ausgangssubstanzen gewählt werden, während Selektivitätsprobleme und damit komplexe Produktgemische bei der Formylierung von unsymmetrischen Porphyrinsystemen auftreten.^[18]

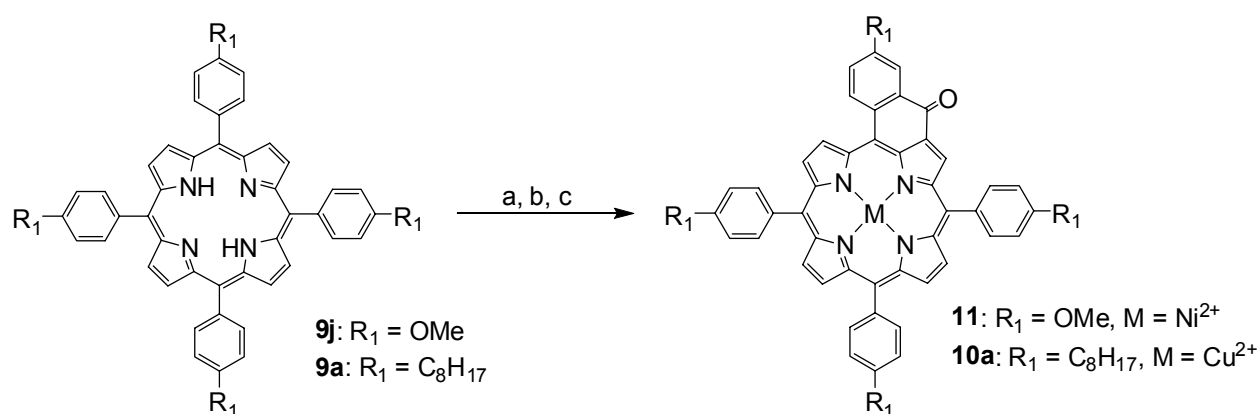
Ebenso wenig kann eine zweite Formylgruppe selektiv mit dieser Variante eingeführt werden.^[80]

Die Anwendung dieser Methode ist denn auch lediglich zur Synthese einfach verbrückter Oxonaphthoporphyrine geeignet.

Da die Bedingungen bei der Formylierung denen einer Friedel-Crafts-Acylierung ähneln, insbesondere in Bezug auf die intermediär stark positiv geladene Formylierungsspezies, muss auch hier das basische Porphyrin als stabiler Metall-Komplex „geschützt“ vorliegen.

Die Zyklisierung erfolgt säurekatalysiert. Wir haben eine gegenüber der mit TFA katalysierten Reaktion verbesserte Methode angewandt, welche unter milderen Bedingungen stattfindet.^[18,22,23]

Dabei wird *p*-Tolylsäure als Katalysator verwendet, um die Zyklisierung zum Benzylalkohol einzuleiten, welcher in Gegenwart von Chloranil zum Keton weiteroxidiert wird.



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Toluol, RF, 15 h oder $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, MeOH / CH_2Cl_2 , RF, 16 h; b) DMF, POCl_3 , 1,2-Dichlorethan, RF, 16 – 18 h; c) *p*-TsOH kat, Chloranil, 1,2-Dichlorethan, RF, 16 h.

Schema 16: Synthese der Oxonaphthoporphyrine **11** und **10a** mit der Vilsmeier-Methode.

Wir haben das aus der Literatur bekannte *p*-Tetra-Methoxy-substituierte Oxonaphthoporphyrin **11**^[18,24] und das neue Oxonaphthoporphyrin **10a** mit dieser Methode erfolgreich synthetisiert.

Für das Oxonaphthoporphyrin **11** musste zur Erhaltung des reinen Produkts eine sehr sorgfältige Säulenchromatographie durchgeführt werden. Die Ausbeute ausgehend von Tetrakis-*p*-Methoxy-TPP **9j** betrug moderate 27.1 % über drei Reaktionsstufen.

Das Oxonaphthoporphyrin **10a** wurde mit einer Ausbeute von 33.1 % erhalten.

4.5. Synthese langkettig veresterter Oxonaphthoporphyrine

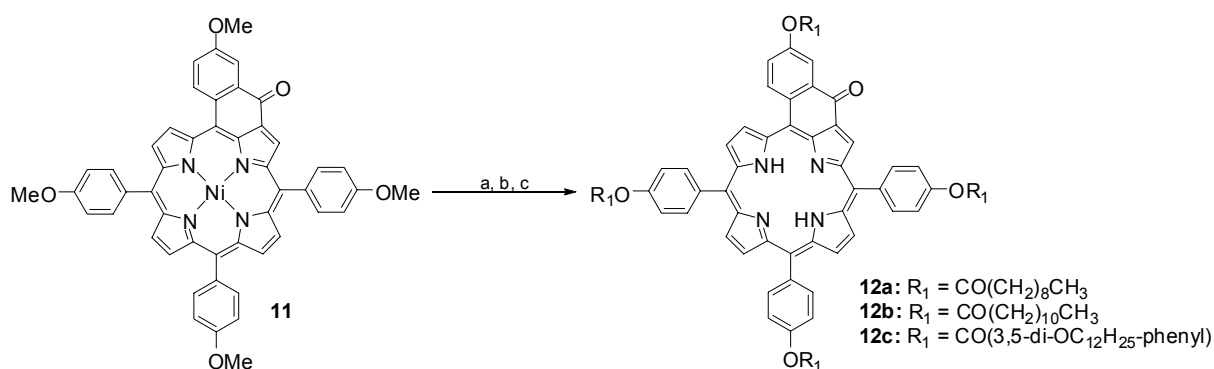
Wir haben Versuche unternommen, eine effiziente und schnelle Methode zur Darstellung von langkettig substituierten Oxonaphthoporphyrinen zu ermöglichen.

Zur Synthese dieser Verbindung schien es sinnvoll, die Ketten ganz am Schluss an den zentralen, porphyrinischen Chromophor zu koppeln.

Dazu haben wir das Oxonaphthoporphyrin **11** zuerst mit TFA / H₂SO₄ demetalliert^[18] und anschliessend mit Bortribromid demethyliert.^[81] Das erhaltene Produkt liess sich mit einer modifizierten Einhorn-Reaktion^[82] vierfach verestern.

Es stellen sich bei dieser Methode grundsätzlich folgende Fragen: 1) Lassen sich die Produkte in guten Ausbeuten isolieren? 2) Können die Tetraester von niedriger substituierten Produkten getrennt werden? 3) Wie breit ist die Reaktion anwendbar?

Wir stellten die drei Oxonaphthoporphyrine **12a** – **12c** mit akzeptablen Ausbeuten von 46 % - 27 % her (Schema 17).

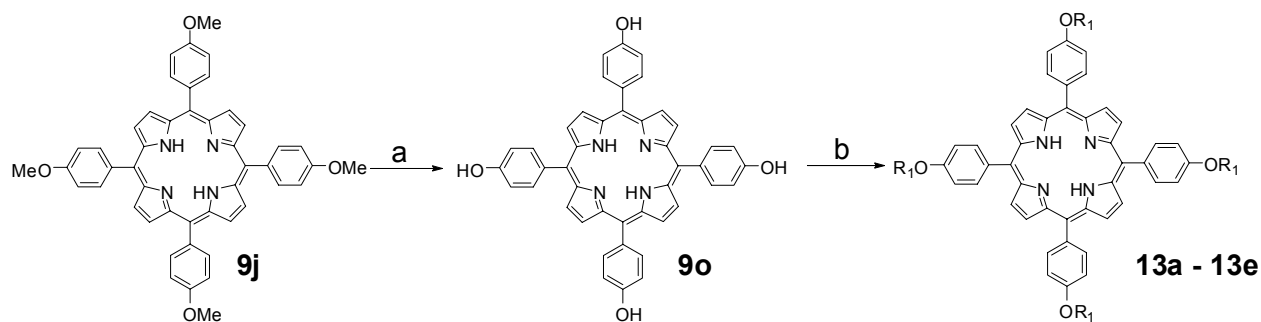


Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) TFA / H₂SO₄ (5 : 1), RT, 30 min, 65 %; b) BBr₃, CH₂Cl₂, RT, 20 h, 79 %; c) R₁Cl, Toluol / DMF / NEt₃, RF, 16 – 20 h, **12a**: 46 %, **12b**: 46 %, **12c**: 27 %.

Schema 17: Synthese der Oxonaphthoporphyrine **12a** – **12c** mit der modifizierten Einhorn-Reaktion.

4.6. Synthese langkettig veresterter TPP (Kontrollsubstanzen)

Ganz analog zum beschriebenen Verfahren (siehe Kap. 4.5.) zur Veresterung von *p*-Tetra-Hydroxy-substituierten Oxonaphthoporphyrinen haben wir eine Serie von langkettig substituierten TPP's synthetisiert (Schema 18).



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) BBr_3 , CH_2Cl_2 , RT, 16 h; b) R_1Cl , Toluol / DMF / NEt_3 , RT, 5 – 19 h.

Schema 18: Veresterung des Tetrahydroxy-TPP **9o**.

Edukt	R_1	Produkt (%)	Soretbande ($\lambda =$)
9o	$CO(CH_2)_8CH_3$	13a (63)	419 nm
9o	$CO(CH_2)_{10}CH_3$	13b (58)	419 nm
9o		13c (44)	419 nm
9o		13d (21)	419 nm
9o		13e (19)	419 nm

Tabelle 7: Ausgehend vom TPP **9o** synthetisierte Porphyrin-Tetraester.

Ziel war es jeweils, die synthetische Machbarkeit zu testen um Auskünfte über die zu erwartenden Ausbeuten etc. zu erhalten. Diese Produkte sind wegen ihrer C₄-Symmetrie viel einfacher zu charakterisieren als z.B. die einfach verbrückten, C₁-symmetrischen Oxonaphthoporphyrine.

Es lassen sich daher mit diesen Referenzsubstanzen bessere Aussagen über die Verträglichkeit der eingeführten Ketten gegenüber den Reaktionsbedingungen machen.

Ebenso wurden auch diese Substanzen auf flüssigkristalline Eigenschaften untersucht (siehe Kap. 4.7.). Die synthetisierten Porphyrin-Tetraester sind oben zusammengefasst (Tabelle 7).

4.7. Untersuchungen flüssigkristalliner Eigenschaften

4.7.1. Allgemeines

Routinemässig sind die wichtigsten Methoden zur Untersuchung flüssigkristalliner Eigenschaften die Analyse mittels der Mikroskopie mit polarisiertem Licht und die Analyse mit DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Wir haben alle potentiell flüssigkristallinen Porphyrine und ringerweiterten Porphyrine mit dem Mikroskop untersucht, ebenso einige bereits aus der Literatur bekannten Substanzen. Waren die Resultate dabei unklar, so haben wir zusätzlich mit Hilfe der DSC die Probe analysiert.

Bei den Untersuchungen unter dem Mikroskop wurden zuerst durch rel. rasches Aufheizen die Phasenübergänge gesucht, anschliessend liessen sich die Übergänge durch Erhitzung der Probe in kleinen Schritten (1 – 5°C/min) genauer bestimmen.

4.7.2. Resultate der Untersuchungen

Alle untersuchten Proben sind untenstehend aufgeführt (Tabelle 8).

Das bereits durch Shimizu beschriebene Tetrakis-*p*-Octyl-TPP **9a** ist erwartungsgemäss mesomorph.^[44] Wir beobachten tiefere Übergangstemperaturen als Shimizu und begründen dies mit dem synthetisch unterschiedlichen Weg, bei welchem in unserem Fall auch noch verzweigte Isomere vorliegen. Aber es handelt sich auf jeden Fall zwischen 68.6°C und 138.0°C um eine colonare, flüssigkristalline Phase. Alle untersuchten Oxonaphthoporphyrine (**10a**, **10c**, **12a** – **12c**) sind nicht mesomorph. Oft wurde unter dem Mikroskop eine allmähliche Verflüssigung über einen breiten Temperaturbereich beobachtet, ohne irgend-

Diskussion und Resultate

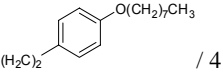
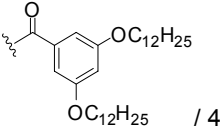
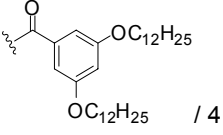
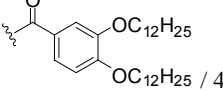
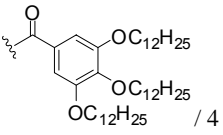
Produkt	Substituent/Anzahl	Verbrückung	T _{trans}	Typ _{trans}	DSC	LC
9a	C ₈ H ₁₇ / 4	-	68.6 138.0	C → Col Col → I	J	J
9e	 / 4	-	80°C	C → I	N	N
10c	C ₈ H ₁₇ / 3	CO	57°C - 250°C	C → I	J	N
10a	C ₈ H ₁₇ / 4	CO	75°C -150°C	C → I	N	N
12a	CO(CH ₂) ₈ CH ₃ / 4	CO	65°C	C → I	N	N
12b	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃ / 4	CO	n.d.	C → I	N	N
12c	 / 4	CO	60°C	C → I	N	N
13a	CO(CH ₂) ₈ CH ₃ / 4	-	165°C - 166°C	C → I	N	N
13b	CO(CH ₂) ₁₀ CH ₃ / 4	-	151°C	C → I	N	N
13c	 / 4	-	70°C	C → I	N	N
13d	 / 4	-	173°C	C → I	N	N
13e	 / 4	-	151°C	C → I	J	N

Tabelle 8: Resultate der Analysen mittels polarisierter Licht-Mikroskopie und DSC.

welche Phasenübergänge eindeutig identifizieren zu können.

Ebenso zeigen auch die Tetraphenylporphyrine **13a** – **13e** keine Mesophasen, obwohl nach Liu et. al. die Alkanoyloxy substituierten TPP **13a** und **13b** flüssigkristallin sein sollten.^[46]

S. Kumar beschrieb Mesophasen für das mit 12 Dodecyloxy-Ketten substituierte TPP **13e**,^[47,48] für welches wir in unseren Experimenten ebenfalls keine Indizien für das Vorliegen einer flüssigkristallinen Phase finden konnten. Die DSC-Analyse ergab einen ersten Peak bei ungefähr – 33°C, welcher sich als interne Umordnung innerhalb des Kristallgitters betrachten lässt und wir fanden einen zweiten Peak bei 152.4°C, der bei der Isotropisierung zu beobachten ist. Beim Temperaturbereich zwischen diesen beiden Peaks liegt eine kristalline Struktur vor, die unter dem Mikroskop mechanisch unverschiebbar ist und damit keine Mesophase darstellt.

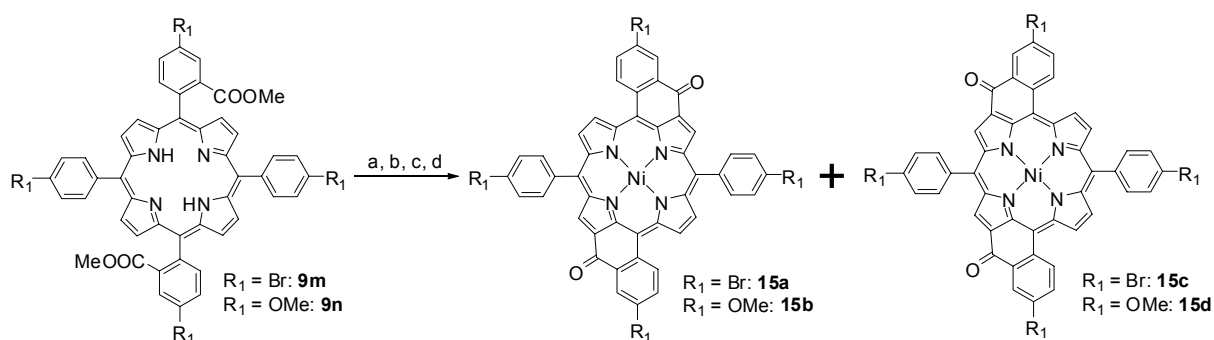
4.8. Studien zu mehrfach verbrückten, ringerweiterten TPP

4.8.1. Studien zu Diketonen

Unser Interesse gilt auch der Erweiterung der Synthesen auf ringerweiterte Porphyrine mit mehreren Verbrückungen. Erstens entstehen dabei neue Chromophore mit anderen optischen Eigenschaften. Zweitens sind damit theoretisch auch symmetrischere Moleküle zugänglich. Dies könnte wesentlich die Packungseigenschaften beeinflussen und damit auch eine positive Auswirkung auf die Bildung von Mesophasen haben.

Wir haben insgesamt vier potentielle Vorläuferporphyrine für solche mehrfach verbrückten Porphyrine hergestellt: Es sind dies die Porphyrindiester **9m** und **9n** bzw. die Porphyrin-tetraester **9f** und **9h** (siehe Kap. 4.3.1. und 4.3.4.).

Es ist bekannt, dass sich Porphyrindiester wie vom Typ **9m** und **9n** zyklisieren lassen unter der Bildung der zwei zu erwartenden, isomeren Diketone.^[25] Wir können deshalb bei der standardmässigen Zyklisierung der Porphyrine **9m** und **9n** die beiden C2-symmetrischen Diketone **15a** und **15b** bzw. die beiden C1-symmetrischen Diketone **15c** und **15d** erwarten. (Schema 19).



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Toluol, RF; b) KOH , Dioxan / H_2O , RF; c) $(\text{COCl})_2$, Benzol, RF; d) SnCl_4 , Benzol, RT.

Schema 19: Zyklisierung der Porphyrindiester **9m** und **9n**.

Die Analysen der Rohprodukte mittels der UV-Vis-Spektroskopie zeigten eindeutig die Bildung der Diketone.

Wir versuchten erfolglos, die Gemische zu trennen. Es gibt dazu folgendes anzumerken: 1) Im Falle der Zyklisierung des Porphyrindiester **9n** darf gemäss unserer früherer Studien (siehe Kap. 4.4.1.) vorausgesehen werden, dass bei der Friedel-Crafts-Sequenz störende Faktoren mitwirken, was zur teilweisen Degradierung und Demethylierung der Produkte führen könnte, weshalb komplexe Gemische auftreten. 2) Wir haben für diese Studien nicht total aufgereinigte, regioisomerenreine Porphyrin-Diester eingesetzt, weshalb signifikante Mengen von Nebenprodukten erscheinen. Das Problem für das Auftreten der Beiprodukte liegt nachweislich bei der Porphyrin-Synthese, wo ein Scrambling beobachtet wird.^[17]

Untenstehend sind die beiden UV-Vis-Spektren der Rohprodukte gezeigt (Abb. 16).

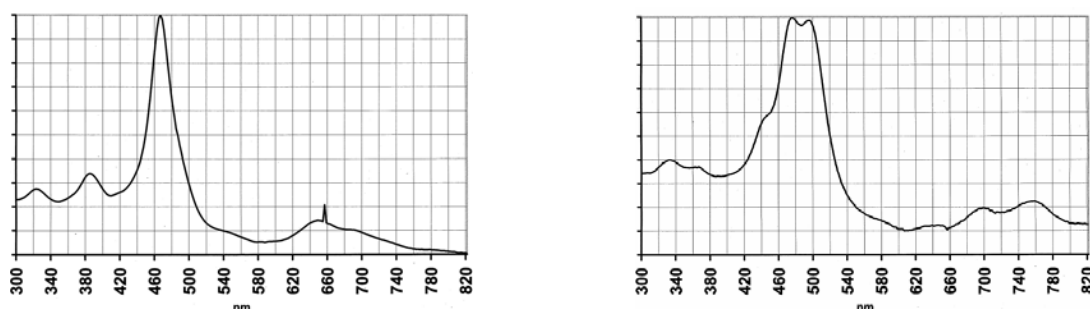
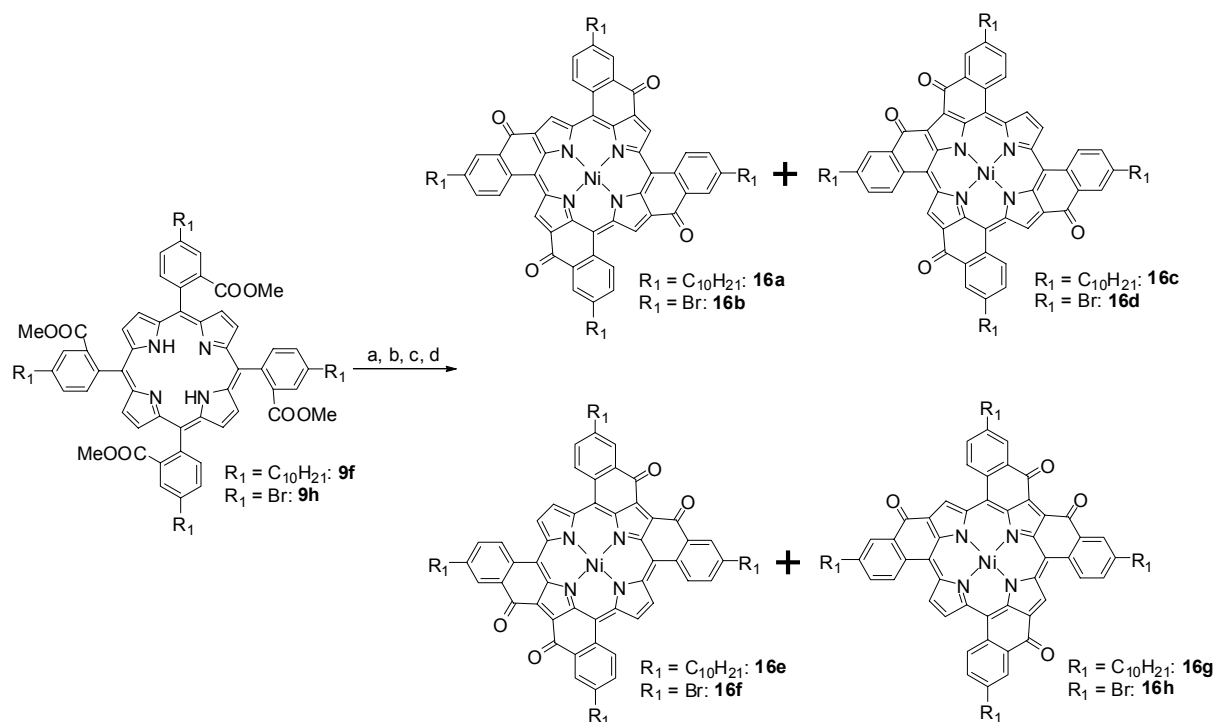


Abb. 16: UV-Vis-Spektren der Zyklisierungen zu den Diketonen (RP, links für **15a** und **15c**, rechts **15b** und **15d**): Es sind überlagerte Spektren verschiedener Isomere, insbesondere kommt das Scrambling bei der vorhergegangenen Porphyrinsynthese zum Ausdruck, da hier noch viel monozyklisiertes Produkt vorhanden ist. Wohingegen rechts tatsächlich hauptsächlich **15b** und **15d** vorzuliegen scheinen).

4.8.2. Studien zu Tetraketonen



Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) $Ni(acac)_2$, Toluol, RF; b) KOH, Dioxan / H_2O , RF; c) $(COCl)_2$, Benzol, RF; d) $SnCl_4$, Benzol, RT.

Schema 20: Zyklisierung der Porphyrintetraester und die zu erwartenden Produkte.

Ganz analog versuchten wir, die beiden Porphyrintetraester **9f** und **9h** zu zyklisieren. Wir erwarten dabei pro zyklisiertes Porphyrin insgesamt vier isomere Produkte (Schema 20).

Wir haben dabei bewusst in ihrer Polarität verschiedene Ausgangssubstanzen gewählt, um den Einfluss der peripheren Substituenten zu untersuchen.

Die Reaktionen wurden standardmässig mit der Friedel-Crafts-Sequenz durchgeführt (Metallierung – basische Hydrolyse – Überführung in das Säurechlorid – Zyklisierung).

Die Produktgemische wurden mittels UV-Vis und HR-MS analysiert. Im Falle der Umsetzung des Porphyrintetraesters **9f** haben wir das isolierte Rohprodukt analysiert, um möglichst auch Aussagen über die entstehenden Nebenprodukte zu erhalten. 1H -NMR-Analysen gaben keine schlüssigen Auskünfte über die Produkte oder waren gar nicht zu messen.

Das Produktgemisch ausgehend vom Porphyrintetraester **9h** haben wir mittels Säulenchromatographie erfolgreich gereinigt, um gemäss Massenspektrometrie ein Isomerengemisch von der Masse mit $m/z = 1128.74$ zu erhalten.

Die Resultate sind untenstehend aufgeführt (Tabelle 9).

Edukt	Produkt (e) (Exakte Masse)	EI-MS (m/z) ⁿ⁺	HR-MS (m/z) ⁿ⁺ , Methode	UV-Vis (λ max)	R _f (Eluent)
9f	16a, 16c, 16e, 16g	-	1137.71 (MALDI)	540 nm	n.d.
9h	16b, 16d, 16f, 16h	(579.5) ²⁺	(1128.78) ⁺ , MALDI (1126.78) ⁺ , ESI	539 nm	0.65 (EtOH)

Tabelle 9: Zyklisierungsversuche der Porphyrintetraester **9f** und **9h**.

Die Analysen der Massen haben leider keine eindeutigen Informationen zu den gebildeten Produkten geliefert. Im Falle der Umsetzung von **9f** scheint es, als ob wir ein Produkt mit einem um 2 Masseneinheiten höheren Molekulargewicht erhalten haben, was für die Reduktion einer Doppelbindung des Moleküls spricht.

Bei der Reaktion von **9h** gestaltet sich die Interpretation deutlich schwieriger, da sich offensichtlich Addukte mit Probenlösungsmitteln und teils mit Kalium- oder Natrium-Ionen gebildet haben. In der untenstehenden Tabelle wurde versucht, die beobachteten Ionen aufzuschlüsseln. Dazu haben wir die exakten Massen der einzelnen Atome addiert und versucht, eine möglichst kleine Differenz gegenüber dem tatsächlich beobachteten Ion zu bilden (Tabelle 10).

Für die Reaktion von **9f** scheinen grundsätzlich beide Szenarien möglich, d.h. es wurden alle Doppelbindungen erhalten oder eine Doppelbindung wurde reduziert. Wenn wir die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Ionenmassen vergleichen, so fällt auf, dass wir die geringste Differenz beim Eintrag 4 erhalten, sofern wir zwei Wasserstoffatome hinzuaddieren, was für eine Reduktion spräche. Ebenfalls konnte die Abspaltung von Wasser beobachtet werden. Es scheint deshalb momentan wahrscheinlicher zu sein, dass tatsächlich eine Reduktion stattgefunden hat. Ein endgültiger Beweis könnte allerdings erst mittels einer Röntgenstruktur eines der Isomere erbracht werden.

Andererseits wiederum muss angefügt werden, dass ja die Zyklisierung ähnlicher Moleküle zu den Diketonen bekannt ist. Wird nun das Rohprodukt-Spektrum für den Eintrag 1 beigezogen, so fällt auf, dass auch die Massen der dizyklisierten Nebenprodukte eine Differenz von 2 Masseneinheiten aufweisen. Die Diketone werden normalerweise in hohen

Ausbeuten erhalten und bisher ist unseres Wissens eine Reduktion während des Friedel-Crafts-Prozesses nicht bekannt.

Eintrag No	Prod.	$[M]_{\text{beob}}^{n+}$	Formel + Addukte	$[M_{\text{ber}}]^{n+}$	Differenz (absolut)
1	16a	$[1337.71]^+$	$C_{88}H_{100}N_4NiO_4 + H^+$	$[1335.710]^+$	2.000
2	16b	$[579.5]^{2+}$	$C_{48}H_{16}Br_4N_4NiO_4$ $+ 2 H_3O^+ + MeOH$	$[579.8]^{2+}$	0.3
3	16b	$[1128.78]^+$	$C_{48}H_{16}Br_4N_4NiO_4$ $+ K^+$	$[1128.686]^+$	0.093
4	16b	$[1128.78]^+$	$C_{48}H_{16}Br_4N_4NiO_4$ $+ H_3O^+ + H_2O$	$[1126.751]^+$	2.028
5	16b	$[1126.78]^+$	$C_{48}H_{16}Br_4N_4O_4$ $+ THF + Na^+$	$[1126.834]^+$	0.054

Tabelle 10: Beobachtete $[M]_{\text{beob}}^{n+}$ und berechnete $[M]_{\text{ber}}^{n+}$ Ionenmassen.

Es bleibt abschliessend zu sagen, dass die Versuche, die Friedel-Crafts-Reaktion auf die Zyklisierung der Porphyrintetraester anzuwenden, unklare Resultate lieferte. Die erhaltenen Gemische konnten bis dato nicht eindeutig getrennt werden (Säulenchromatographie, DC, präparative DC, HPLC), somit ist leider auch die Möglichkeit, wenigstens eines der Isomere zu isolieren und mittels Röntgendiffraktionsanalyse zu charakterisieren, bislang verwehrt.

5. Zusammenfassung

5.1. Synthese der Vorläufermoleküle

Eine zentrale Rolle bei dieser Arbeit spielte die Synthese der beiden Bildungsblöcke **5** und **6**, welche ausgehend von *o*-Tolylsäure **1** in einer Ausbeute von 20.1 % bzw. 17.4 % zugänglich sind.

Eine potentiell breit gefächerte Funktionalisierbarkeit dieser Moleküle war dabei von wesentlicher Bedeutung. Im Falle von **5** haben wir lange Ketten über Heck-Reaktionen erfolgreich eingeführt. Die aus dem Vorläufermolekül **6** synthetisierten TPP waren unter den Friedel-Crafts-Bedingungen zur Zyklisierung zu den entsprechenden Oxonaphthoporphyrinen nicht stabil und scheinen deshalb nicht geeignete Kandidaten für unser Konzept zu sein.

5.2. Synthese langkettiger Oxonaphthoporphyrine

Für die Studien zur Machbarkeit der Synthesen haben wir beschlossen, vorerst mit einer Carbonylfunktion verbrückte Oxonaphthoporphyrine zu synthetisieren, da diese über mehrere Strategien (Vilsmeier-Methode und Friedel-Crafts-Methode) zugänglich sind und zu eindeutigen Produkten führen.

In Anlehnung an die von Shimizu erstmals beschriebene Reihe flüssigkristalliner tetra-*para*-Alkyl-substituierter TPP schien es sinnvoll, in analoger Weise die Zugänglichkeit zu derartigen Oxonaphthoporphyrinen zu testen. Die Funktionalisierung mit den Alkylketten erfolgte in unserem Fall dabei in einem frühen Stadium, direkt am Bildungsblock **5**. Erfolgreich konnten wir die zwei Metallkomplexe **10a** und **10b** herstellen.

Die Funktionalisierung in einem synthetisch späten Stadium hingegen war leicht am Oxonaphthoporphyrin **11** durchzuführen. Eine möglichst späte Einführung langer Ketten erscheint vom synthetisch-praktischen Standpunkt her gesehen sinnvoll. Eine modifizierte Einhorn-Veresterung lieferte die entsprechenden Produkte in moderaten Ausbeuten von 27 % bis 46 %. Die Produkte mussten allerdings sorgfältig mittels Adsorptions- (Kieselgel) und Grössenausschlusschromatographie (SEC) getrennt werden.

Um die Synthesen und Reinigungsmethoden zu testen haben wir auch eine Serie entsprechender langkettig veresterter TPP hergestellt und diese als Vergleichssubstanzen herbeigezogen.

Versuche, die Zyklisierungen über direkte Acylierungen ausgehend von den Methylestern mit Bortribromid zu erreichen, lieferten keine befriedigenden Resultate.

5.3. Diketone und Tetraketone

Es hat sich gezeigt, dass die Darstellung von Diketonen wie z. B. **15a** und **15c** grundsätzlich möglich ist. Das Hauptproblem bei der Synthese trat bei der Darstellung der Porphyrine auf, wo wir ein starkes „Scrambling“ beobachten konnten. Damit war der Versuch, die Porphyrin-*trans*-Ester über eine MacDonald [2 + 2]-Kondensation zu erhalten nur teils erfolgreich.

Wir beschlossen dennoch, die Synthese bis zu den Endprodukten durchzuziehen und hofften, die verschiedenen Ketone am Schluss trennen zu können. Leider scheint dies nicht möglich zu sein.

Versuche, die Friedel-Crafts-Strategie auf Tetraketone auszuweiten führte nicht zu eindeutig bestätigten Resultaten. Genaue HRMS-Analysen der erhaltenen Zyklisierungsprodukte lassen am ehesten darauf schliessen, dass zwar Tetraketone vorliegen, aber dass gleichzeitig eine Doppelbindung reduziert wurde. Die Isomere von **16** konnten bisher mit keiner Methode vollständig getrennt werden. Es scheint deshalb sinnvoll, als nächstes eine Strategie anzuwenden, die ein strukturell eindeutig vordefiniertes Tetraketon liefert (siehe Kap. 6).

5.4. Resultate der Untersuchungen zu flüssigkristallinen Eigenschaften

Mittels der Mikroskopie mit polarisiertem Licht untersuchten wir eine Reihe hergestellter Oxonaphthoporphyrine und TPP auf das Vorliegen von Mesophasen. Einige Produkte analysierten wir zusätzlich mit DSC.

Alle Oxonaphthoporphyrine gaben keine Hinweise auf die Existenz flüssigkristalliner Eigenschaften.

Das *p*-Octyl-TPP **9a** war erwartungsgemäss mesomorph. Trotz der Beschreibung von Mesophasen in der Literatur zeigten unsere Experimente an den langkettig veresterten TPP **13a**, **13b** und **13e** keinerlei flüssigkristalline Eigenschaften. Die Schmelzpunkte (Isotropisierung) waren in unserem Fall teils wesentlich über den in der Literatur genannten Werten, was ein Hinweis darauf sein könnte, dass unsere Substanzen von besserer Reinheit sind.

6. Ausblick

6.1. Amidierungen und Aminierungen

Es müssen zuerst „gute“, langkettige Substituenten an einfachen TPP gefunden werden, welche zu flüssigkristallinen Phasen über einen möglichst weiten Temperaturbereich führen. Da sich bei unseren Ester-Substituenten keine Mesophasen bildeten, sind neue Funktionalitäten zu testen. In der Literatur sind ganz zu unserer Substanz **13e** analoge Amide beschrieben [Abb. 17].^[49] Diese haben durch das Amid-Proton die Fähigkeit, geordnete H-Brücken zu bilden, was die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen begünstigen sollte. Es wurden colonar hexagonale Phasen (Col_h) beobachtet.

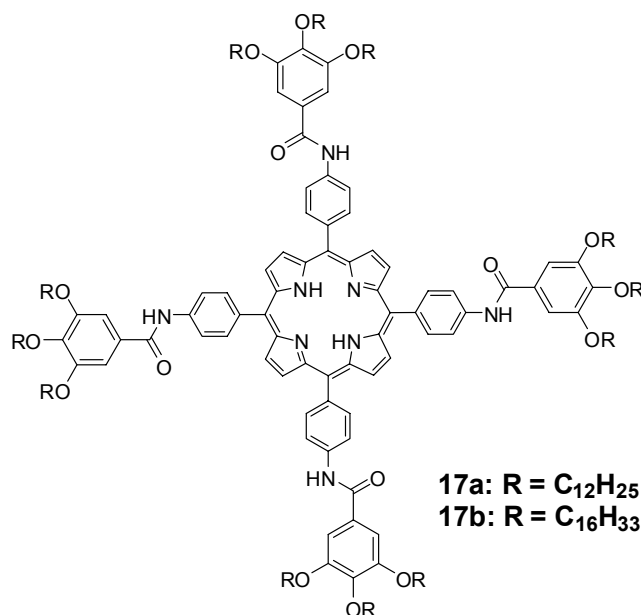
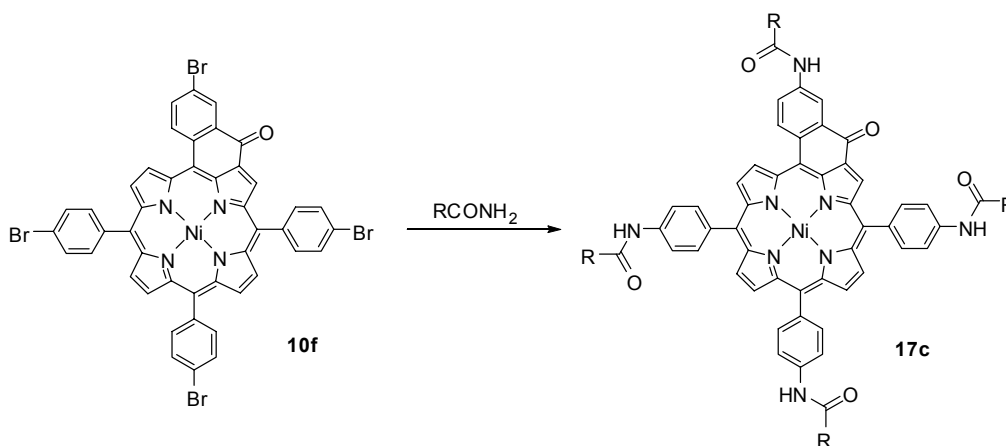


Abb. 17: In der Literatur beschriebene, Amid-substituierte TPP mit mesomorphen Eigenschaften.

Der in der Literatur gezeigte Syntheseweg, welcher von Tetrakis-*p*-Nitro-TPP ausgeht, dürfte bei der Anwendung der Amid-Strategie auf die ringerweiterten TPP Schwierigkeiten bereiten, dies aus mehreren Gründen: 1) Nitro-substituierte TPP sind praktisch unlöslich, somit ergeben sich synthetische Einschränkungen. 2) Die angewandten, reduzierenden Bedingungen, um die Nitro- in die Amino-Gruppe zu überführen, könnten auch das verbrückende Keton angreifen. 3) Bei einer vorgängigen Reduktion zur Aminogruppe entstünden wiederum Probleme bei der Friedel-Crafts-Reaktion.

Es scheint deshalb sinnvoll, den (zyklisierten) Chromophor zu aminieren (Schema 21), allenfalls direkt mit dem langkettig substituierten Amid zu amidieren.^[83,84,85]

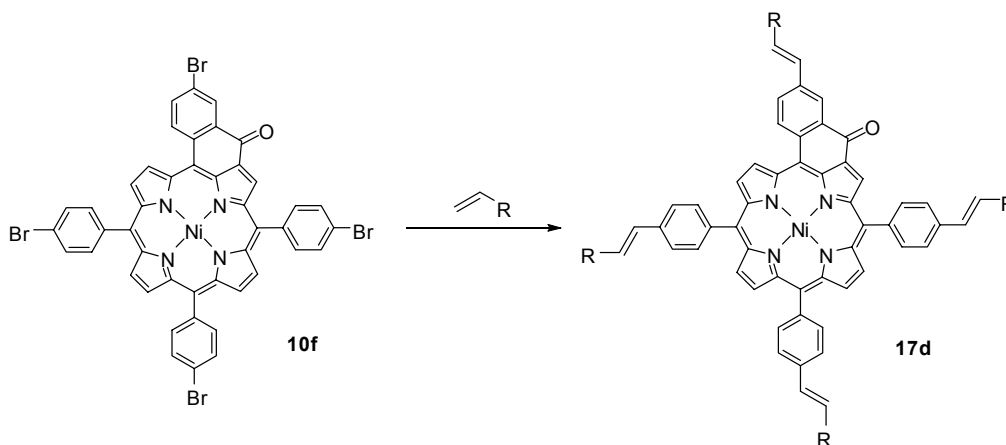
Bei dieser Strategie kann man mit den viel besser löslichen Derivaten des Tetrakis-*p*-Bromo-TPP arbeiten und somit eigentlich auch auf der in dieser Arbeit beschriebenen Basis aufbauen.



Schema 21: Vorschlag zur Amidierung des Oxonaphthoporphyrins **10f** zum Produkt **17c**.

6.2. Heck-Strategie

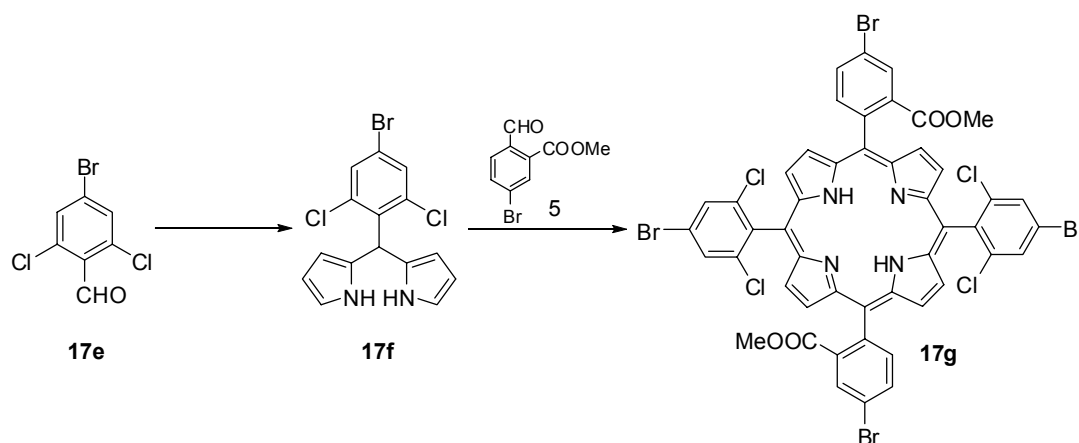
Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Heck-Reaktionen direkt an den Porphyrinen durchzuführen.^[66] Auch wenn nicht eine vollständige Vinylierung stattfindet, so sind dennoch die Produkte mittels SEC trennbar. Interessant bei diesem Approach ist, dass hier wiederum eine rel. unbegrenzte Anzahl an Substituenten zur Verfügung steht, da wir die Ketten ganz am Schluss einführen. Es kommen also selbst die einfach zugänglichen Acrylate wieder in Frage (Schema 22). Ebenso lassen sich Synthese-Schritte einsparen; die Reduktion der vinyllischen Doppelbindung entfällt.



Schema 22: Vorschlag zur Heck-Vinylierung des ringerweiterten Porphyrins **10f**.

6.3. Diketone

Ein Hauptproblem bei den von uns hergestellten Diketonen scheint das sog. „Scrambling“ zu sein, also der Austausch der Substituenten während der Bildung des Porphyrinogens. Wir hatten bislang lediglich eine *o*-Position am Phenylring des Dipyrromethans besetzt. Es ist bekannt, dass *o*-disubstituierte (z.B. Chloro oder Methyl) Dipyrromethane bei der Kondensation zum Porphyrinogen kein Scrambling aufweisen.^[17] Es wird deshalb eine Synthesestrategie für die Darstellung des Porphyrins **17g** vorgeschlagen, bei der wir das Dipyrromethan **17f** ausgehend von 2,6 – Dichloro-4-Bromobenzaldehyd **17e**^[86,87] herstellen (Schema 23). Versuchsweise kann die Reaktion auch mit dem kommerziell erhältlichen 2,6-Dichlorobenzaldehyd durchgeführt werden, es wird jedoch zu beachten sein, dass wir vier Positionen am Porphyrin benötigen, an welche wir die langen Ketten anhängen können, wenn wir colonare Phasen aufbauen möchten. Mit zwei Positionen wären wohl basierend auf der Analyse der Strukturen lediglich Porphyrine zugänglich, welche nematische oder smektische, flüssigkristalline Zustände haben.^[43]



Schema 23: Vorschlag zur Synthese des Porphyrins **17g**.

6.4. Tetraketone

Die Struktur der erhaltenen Tetraketone ist zu bestätigen. Dazu müssen geeignete Bedingungen zur Trennung der Isomere gefunden werden.

Falls tatsächlich eine Reduktion einer makrozyklischen Doppelbindung stattgefunden hat, so könnte man versuchen, mit einem Oxidationsmittel (z.B. DDQ) diese wieder zu oxidieren und mit HR-MS das erhaltene Produkt zu untersuchen.

Ebenso sind alternative Methoden zu entwickeln, welche wenigstens im letzten Reaktionsschritt - der Zyklisierung - isomerenreine Produkte liefern. Das bedeutet jedoch, dass ein ganz neuer, synthetischer Weg zu wählen ist.

Eine Möglichkeit wäre ein „starres“, 2,7,12,17-Tetracarboxyl-substituiertes TPP wie z. B. **17h** zu synthetisieren (Abb. 18).

Ein Trennungsproblem ist aber auch in diesem Fall bei einer der synthetischen Zwischenstufen zu erwarten.

Ein ganz anderer Approach wäre die Synthese eines Bis-Pocket-Porphyrins^[43,88,89] vom Typ **17i** (Abb. 18). Hier ist besonders interessant, dass die Zyklisierung eindeutige Produkte liefert. Somit könnten einfach Rückschlüsse auf die Machbarkeit der vierfachen Friedel-Crafts-Reaktion gezogen werden und man könnte das Produkt auch besser analysieren. Vermutlich ist vom synthetischen Standpunkt her gesehen die Synthese von **17i** einfacher zu erreichen als jene von **17h**.

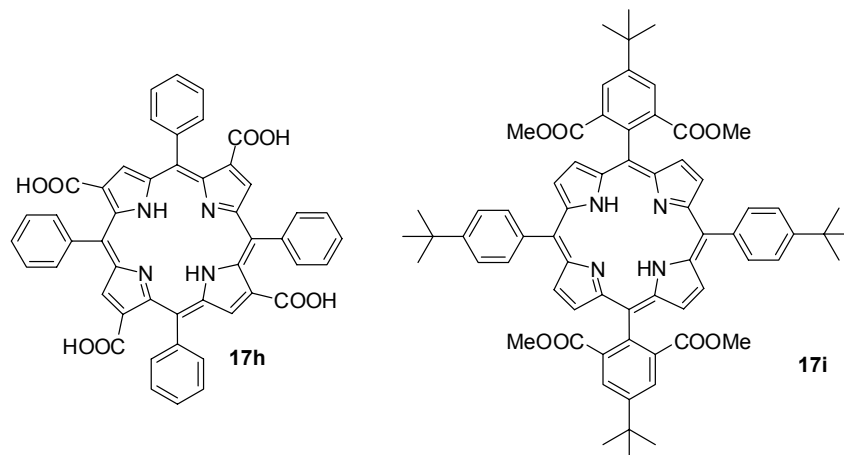


Abb 18: Vorschläge zur Synthese neuer Porphyrine als Modellmoleküle für die Synthese von Tetraketonen.

7. Experimenteller Teil: Methoden und Chemikalien

7.1. Chromatographie

7.1.1. Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten von Merck (Kieselgel 60, F254 Fluoreszenzindikator, Plattendicke = 0.2 mm) verwendet.

7.1.2. Säulenchromatographie

Man verwendete Kieselgel von Merck (60 Å, Korngrösse 0.04 – 0.063 mm, 230 – 400 mesh ASTM). Die eingesetzte Menge Kieselgel und der verwendete Eluent bzw. das Eluentengemisch sind jeweils konkret bei den beschriebenen Experimenten angegeben. Für alle Porphyrine und Porphyrin-ähnlichen Substanzen wurde zur Eluierung der Substanzen lediglich die Schwerkraft ausgenutzt, während bei allen anderen Chromatographien mit Druck gearbeitet wurde.

7.2. Infrarotspektroskopie (IR)

Die Spektren wurden auf einem Perkin Elmer One version B FT-IR-Gerät gemessen, wobei die Auflösung 2 nm betrug. Feststoffe wurden als Presslinge in einer KBr-Matrix aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platen gemessen. Die Absorptionen in einem Spektralbereich zwischen 400 und 4000 cm^{-1} wurden gemessen. Die Signalintensitäten sind wie folgt bezeichnet: *vs* (very strong), *s* (strong), *m* (medium), *w* (weak), *vw* (very weak).

7.3. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Für Routinespektren wurde ein Gemini XL-200 Gerät von Varian verwendet, wobei man bei einer Temperatur von 300 K die ^1H -NMR-Spektren bei einer Frequenz von 200 MHz aufnahm. Die hochauflösenden Spektren wurden auf einem Bruker Avance-400 bei 300 K

Probenkopftemperatur gemessen, wobei für $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Frequenz 400 MHz und für $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren 100 MHz betrug. Die Proben wurden in deuterierten Lösungsmitteln von Cambridge Isotope Laboratories gelöst. Bei säureempfindlichen Messsubstanzen wurde das Lösungsmittel über etwas basisches Aluminiumoxid filtriert. $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren wurden entkoppelt gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind absteigend in ppm angegeben und beziehen sich relativ zu TMS, wobei das entsprechende Lösungsmittelsignal als interner Standard dient: $^1\text{H-NMR}$: CHCl_3 ($\delta = 7.264$ ppm), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ($\delta = 2.50$ ppm). $^{13}\text{C-NMR}$: CHCl_3 ($\delta = 77.16$ ppm), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ($\delta = 39.52$ ppm).^[90] Die Multiplizitäten werden wie folgt bezeichnet: s (Singlett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), qu (Quintett), br (breit). Die Kopplungskonstanten (J) werden in Hertz (Hz) angegeben. Für weiterführende Interpretationen wurden HETCOR-, COSY- und DEPT-Sequenzen durchgeführt.

7.4. Massenspektrometrie (MS)

Für die Aufnahme von ESI- (Electro-Spray-Ionization) und für APCI- (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) Massenspektren wurde ein Thermo Finnigan LCQ (San José, California, USA) Massenspektrometer verwendet und mittels der Software Tune Plus Version 1.2 ausgewertet. Die Signale wurden als Verhältnisse von Masse/Ladung (m/z) aufgetragen. Proben für Hochauflösende Massenspektren (HR-MS) wurden auf einem Bruker BioAPEX II Massenspektrometer von F. Nydegger in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Gossauer (Universität Fribourg) gemessen.

7.5. UV-Vis Spektroskopie

Die Spektren wurden auf einem HP 8452 A diode array Spektrophotometer mit einer Auflösung von 2 nm in einem Spektralbereich von 280 – 820 nm aufgenommen und mittels Windows Excel ausgewertet. Die Proben wurden in Quarz-Küvetten mit einer Lichtdurchlassweite von 1.000 cm als Lösungen im entsprechenden Lösungsmittel gemessen.

7.6. Mikroskopie mit polarisiertem Licht

Die Proben wurden mit einem Mikroskop des Typs Axioscope Zeiss gemessen, welches eine polarisierte Lichtquelle besitzt und zusätzlich mit einer Heizplatte der Marke Linkam THMS 600 ausgerüstet ist.

7.7. DSC

Die DSC-Messungen wurden mit einem Gerät des Typs Mettler DSC 822 durchgeführt. Die Proben wurden auf der Milligrammwaage eingewogen und in Aluminiumschiffchen verpackt. Die Messungen erfolgten unter Schutzgasatmosphäre.

7.8. Apparaturen und Glaswaren

Die Glaswaren für Reaktionen in wasserfreiem Medium wurden im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Für die Heizbäder verwendete man PEG 400 (bis 160°C) oder Sandbäder (für Temperaturen von 160°C – 230°C). Für die Kühlung von Reaktionen setzte man Eis-Wasser-Bäder (0°C) oder Aceton/Flüssigstickstoff-Bäder (- 80°C) ein.

7.9. Hydrierungen

Man verwendete einen Gasballon von Aldrich (gas bag) mit einem Volumen von ca. 4 L für die Hydrierungen bei Normaldruck.

7.10. Lösungsmittel

7.10.1. Standardlösungsmittel für Extraktionen und Chromatographie

Lösungsmittel	Abkürzung	Trocknungsmittel
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	CaCl ₂

Diethylether	Et ₂ O	CaCl ₂
Ethylacetat	AcOEt	K ₂ CO ₃
Hexan	Hex	CaCl ₂
Methanol	MeOH	CaO
Petrolether	PE	destilliert/Rotationsverdampfer

7.10.2. Lösungsmittel für Reaktionen

Lösungsmittel	Abkürzung	Qualität
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	Acros, puriss.
Dimethylformamid	DMF	Acros, puriss.
Dioxan	Dioxan	Acros, puriss.
Ethanol	EtOH	Fluka, puriss.
Isopropanol	<i>i</i> -PrOH	Acros, puriss.
Methanol	MeOH	Fluka, puriss.
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	Acros, puriss.
Tetrahydrofuran	THF	Acros, puriss.
Toluol	Toluol	Acros, puriss.

7.10.3. Lösungsmittel für Reaktionen, wasserfrei

Lösungsmittel	Abkürzung	Qualität
---------------	-----------	----------

Benzol	C_6H_6	Fluka, puriss.
Dimethylformamid	DMF	Fluka, puriss.
Pyridin	Pyridin	Fluka, puriss.
Tetrahydrofuran	THF	Fluka, puriss.
Toluol	Toluol	Fluka, puriss.

7.10.4. Verwendete Chemikalien

Name	Abkürzung	Qualität
Acetylchlorid	CH_3COCl	Fluka, puriss.
Aluminiumchlorid	$AlCl_3$	Fluka, puriss
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	Fluka, purum
Benzaldehyd	Benzaldehyd	Fluka, purum
Benzyltributylammoniumchlorid	Bu_3BnNCl	Fluka, puriss.
Bortribromid	BBr_3	Fluka, purum
Bortrifluoriddiethyletherat	$BF_3 \cdot Et_2O$	Fluka, purum
Brom	Br_2	Acros, p.a.
<i>p</i> -Brombenzaldehyd	<i>p</i> -Brombenzaldehyd	Acros, purum
1-Bromdodecan	1-Bromdodecan	Acros, puriss.

1-Bromooctan	1-Bromooctan	Acros, puriss.
<i>n</i> -Butyllithium	<i>n</i> -BuLi	Fluka, 2.5 M in Hexan
N-Bromosuccinimid	NBS	Fluka, puriss.
Chloranil	Chloranil	Fluka, puriss.
Decanoylchlorid	CH ₃ (CH ₂) ₈ COCl	Fluka, puriss.
1-Decen	1-Decen	Fluka, purum
Dibenzoylperoxid	(PhCOO) ₂	Fluka, purum
2,3-Dichloro-5,6-Dicyano- Benzoquinon	DDQ	Fluka, purum
3,4-Dihydroxybenzoesäure	3,4-Dihydroxybenzoesäure	Fluka, puriss.
3,5-Dihydroxybenzoesäure	3,5-Dihydroxybenzoesäure	Fluka, puriss.
Dimethylsulfat	Dimethylsulfat	Fluka, puriss.
Dodecanoylchlorid	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COCl	Fluka, puriss.
Eisen, gepulvert	Fe	Fluka, puriss (Fe reductum)
Ethylacrylat	Ethylacrylat	Fluka, puriss.
Gallussäure	Gallussäure	Fluka, puriss.
1-Hexen	1-Hexen	Fluka, puriss.
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	Fluka, puriss
Kaliumhydroxid	KOH	Fluka, purum

Experimenteller Teil: Methoden und Chemikalien

Kupfer(II)acetate	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	Acros, purum
Lithiumhydroxid	LiOH	Fluka, puriss.
4-Methoxystyrol	4-Methoxystyrol	Fluka, puriss.
Magnesiumsulfat	MgSO_4	tech, magasin
Methyltriphenyl- phosphoniumbromid	$\text{P}(\text{Ph})_3\text{CH}_3\text{Br}$	Fluka, puriss.
Natriumchlorid	NaCl	techn, magasin
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO_3	techn, magasin
NaY-Zeolith	NaY-Zeolith	Aldrich
Nickel(II)acetylacetonat	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	Fluka, puriss.
1-Octen	1-Octen	Fluka, purum
Oxalychlorid	$(\text{COCl})_2$	Fluka, puriss
Palladiumacetat	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Fluka, puriss.
Palladium auf Aktivkohle	Pd/C	Fluka, puriss, reduced Acros, purum
Phenylsulfonylchlorid	Phenylsulfonylchlorid	Fluka, puriss.
Phosphoroxychlorid	POCl_3	Fluka, puriss.
Pyridin-N-Oxid	Pyridin-N-Oxid	Fluka, puriss.
Pyrrol	Pyrrol	Fluka, purum
Salzsäure	HCl	techn 32 %, Prochemie

Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	96 %, Prochemie
Silbernitrat	AgNO ₃	Acros, purum
Stickstoff	N ₂	Garbagas, techn.
Thionylchlorid	SOCl ₂	Fluka, puriss.
<i>o</i> -Tolylsäure	<i>o</i> -Tolylsäure	Acros, purum
Triethylamin	NEt ₃	Fluka, puriss.
Trifluoressigsäure	TFA	Fluka, puriss.
Trimethylorthoformiat	CH(OMe) ₃	Fluka, puriss.
Triphenylphosphin	PPh ₃	Fluka, puriss.
Trisorthotolylphosphin	P(<i>o</i> -Tol) ₃	Fluka, puriss.
Wasser	H ₂ O	desionisiertes Leitungswasser
Wasserstoff	H ₂	Garbagas, techn.
Zinntetrachlorid	SnCl ₄	Riedel de Häen, puriss.

7.10.5. Hergestellte Ausgangssubstanzen

3-Carboxypyrrol^[74,75,76,77]

4-Decyloxybenzaldehyd^[91]

4-Decyloxystyrol^[68]

3,4-Didodecanoyloxybenzoesäure^[46,49,70]

3,5-Didodecanoyloxybenzoesäure^[46,49,70]

4-Dodecyloxybenzaldehyd^[91]

4-Dodecyloxystyrol^[68]

n-Octadecylacrylat^[67]

4-Octyloxybenzaldehyd^[91]

4-Octyloxystyrol^[68]

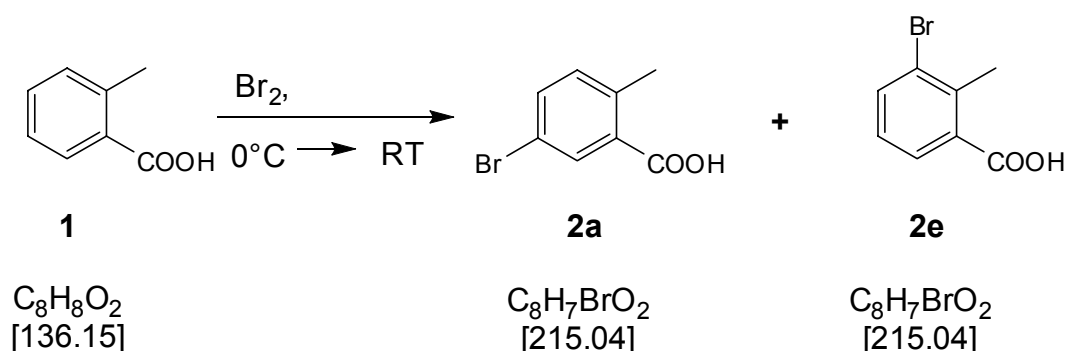
3,4,5-Tridodecanoyloxybenzoesäure^[46,49,70]

8. Experimenteller Teil: Synthesen

8.1. Synthese der Bildungsblöcke 5 und 6

8.1.1. Synthese von Methyl-5-bromo-*o*-toluat 3a

8.1.1.1. Synthese von 5-Bromo-*o*-tolylsäure 2a (Isomerengemisch)



In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler, Septum und Gasableitungsschlauch wurde ein Gemisch aus 50.0 g (367 mmol, 1.0 Aeq.) *o*-Tolylsäure **1** und 1.1 g (19.7 mol, 0.05 Aeq.) Eisenpulver (ferrum reductum) vorgelegt.

Man kühlte im Eisbad auf 0°C herunter und gab dann über einen Zeitraum von 15 min. 22.5 ml (440 mmol, 1.2 Aeq.) Brom zu. Die Innentemperatur stieg während der Reaktion bis auf ca. 70°C an.

Die anfangs entstandene Suspension wurde nach 15 min fest. Man liess über Nacht bei RT stehen.

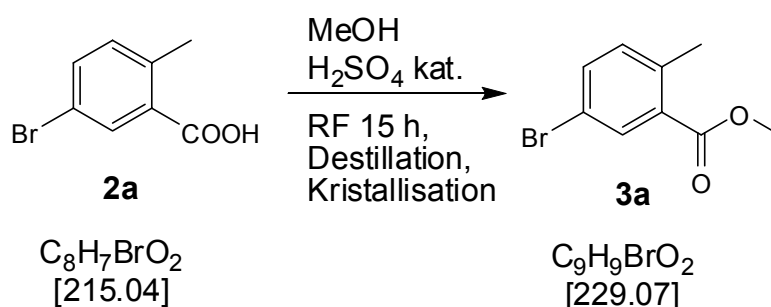
Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgefäss nach 16 h kurz mit N₂ gespült, dann gab man etwas ges. wässrige Thiosulfatlösung zu. Das feste Reaktionsgemisch wurde portionenweise mit Essigester gelöst. Die organischen Extrakte wurden jeweils mit ges. wässriger Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung und anschliessend mit H₂O gewaschen.

Man trocknete die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄, filtrierte und entfernte anschliessend das LM am Rotationsverdampfer. Das erhaltene Produkt wurde bis zur Gewichtskonstanz am HV getrocknet.

Es konnten 78.4 g eines weissen Feststoffes erhalten werden. Das Produkt liess sich ohne weitere Reinigungsschritte weiterverwenden. Das Isomenverhältnis der drei erhaltenen Hauptprodukte wurde mittels ¹H-NMR-Analysen ermittelt: 5-Bromo-*o*-Tolylsäure **2a** (58.4 %), 3-Bromo-*o*-Tolylsäure **2e** (25.7 %), *o*-Tolylsäure **1** (15.8 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (für 5-Bromo-*o*-tolylsäure **2a** herausgelesen): $\delta = 8.10$ (d, $J = 2.32$ Hz, 1 H), 7.48 (dd, $J = 8.20$ Hz, 2.32 Hz, 1 H), 7.10 (d, $J = 8.28$ Hz, 1 H), 2.55 (s, 3 H) ppm.

8.1.1.2. Synthese von Methyl-5-Bromo-*o*-toluat **3a** mittels Kristallisation



In einem 1000 mL Rundkolben wurden 75.0 g (349 mmol, 1.0 Aeq.) 5-Bromo-*o*-tolylsäure **2a** (als oben erhaltenes Isomerengemisch) in 400 mL Methanol gelöst. Man gab 5.0 mL (88.5 mmol, 0.25 Aeq.) H_2SO_4 konz. zu und erhitze zum Rückfluss für 15 h.

Nach der Abkühlung auf RT filtrierte man und entfernte das Methanol am Rotationsverdampfer.

Der eingeeengte, zweiphasige Rückstand wurde mit 350 mL AcOEt und 20 mL H_2O versetzt. Nach der Trennung der Phasen extrahierte man die wässrige Phase einmal mit 100 mL AcOEt und wusch dann die vereinigten organischen Extrakte dreimal mit wässriger ges. NaHCO_3 -Lösung bis keine CO_2 -Entwicklung mehr zu beobachten war.

Nach einer zweimaligen Waschung der organischen Phase mit H_2O wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das MeOH am Rotationsverdampfer entfernt.

Man erhielt 77.9 g einer gelblichen, klaren Flüssigkeit. Zur Entfernung des Methyl-*o*-toluats **2d** aus dem Gemisch unterwarf man selbiges einer Vakuumdestillation.

So konnten 57.2 g eines hauptsächlich aus Methyl-3-bromo-*o*-toluat **3c** und Methyl-5-bromo-*o*-toluat **3a** bestehenden Destillates als gelbliche Flüssigkeit gewonnen werden.

Dieses stellte man für 1 h bei 6°C in den Kühlschrank, filtrierte über eine P4-Fritte und trocknete für 1 h am Wasserstrahlvakuum.

Den so erhaltenen Feststoff trocknete man nochmals für 2 h am Wasserstrahl-vakuum über einer P4-Fritte mit 2 cm Durchmesser.

Auf diese Weise konnten 17.3 g (75.2 mmol, 0.21 Aeq.) eines weissen Feststoffes gewonnen werden, der einen hohen Isomerenanteil an **3a** enthielt.

Ausbeute: 21.6 %

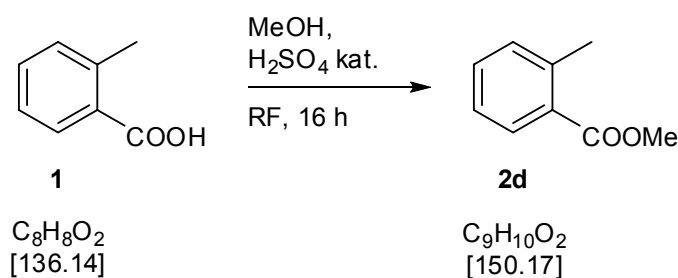
R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.65.

Smp: 52°C

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.03 (d, *J* = 2.10 Hz, 1 H), 7.49 (dd, *J* = 8.00 Hz, 2.14 Hz, 1 H), 7.11 (d, *J* = 8.18 Hz, 1 H), 3.89 (s, 3 H), 2.53 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 166.7, 139.3, 134.9, 133.46, 133.41, 131.2, 119.2, 52.2, 21.3 ppm.

8.1.1.3. Synthese von Methyl-*o*-toluat **2d**



In einem Rundkolben wurden 21.3 g (156 mmol, 1.0 Aeq.) *o*-Tolylsäure **1** in einem Gemisch aus 350 mL MeOH und 3.0 mL (53.1 mmol, 0.34 Aeq.) H₂SO₄ konz. für 16 h zum Rückfluss erhitzt.

Man entfernte das Methanol am Rotationsverdampfer, gab dann 200 mL AcOEt zu und verdünnte mit 10 mL H₂O. Nach der Trennung der Phasen wusch man die org. Phase dreimal mit je 20 mL ges. NaHCO₃-Lösung, zweimal mit je 20 mL H₂O und trocknete dann über MgSO₄. Nach einer Filtration wurde das LM am Rotationsverdampfer abdestilliert. So erhielt man 21.4 g (142 mmol, 0.91 Aeq.) einer klaren, leicht gelbfarbenen, süß duftenden Flüssigkeit.

Ausbeute: 91.3 %

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.91 (ddd, *J* = 8.1 Hz, 1.8 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 7.36 (td, *J* = 7.3 Hz, 1.5 Hz, 1 H), 7.25 (m, 2 H), 3.89 (s, 3 H), 2.60 (s, 3 H) ppm.

8.1.1.4. Versuch 1 zur Optimierung der Bromierung von *o*-Tolylsäure **1**

Zu einem Gemisch von 2.0 g (14.7 mmol, 1.0 Aeq.) *o*-Tolylsäure **1** und 35 mg (0.63 mmol, 4.3 mmol) Eisenpulver wurden 10 mL CCl₄ zugegeben. Man versetzte das Gemisch tropfenweise mit einer Lösung von 830 µL (16.2 mmol, 1.1 Aeq.) Brom in 10 mL CCl₄. Anschliessend wurde noch für 16 h die Temperatur bei 40°C gehalten. Die ¹H-NMR-Analyse nach der Standardaufarbeitung ergab das Edukt.

8.1.1.5. Versuch 2 zur Optimierung der Bromierung von *o*-Tolylsäure **1**

Man erhitzte ein Gemisch von 4.0 g (29.4 mmol, 1.0 Aeq.) *o*-Tolylsäure **1** und 0.2 g (3.6 mol, 0.12 Aeq.) Eisenpulver auf 120°C und gab dann langsam 900 µL (17.2 mmol, 0.58 Aeq.) Brom zu. Nach 1 h versetzte man das Gemisch mit zusätzlichen 200 mg Eisenpulver und 900 µL Brom und rührte für 2 h bei 120°C und für 0.5 h bei 140°C.

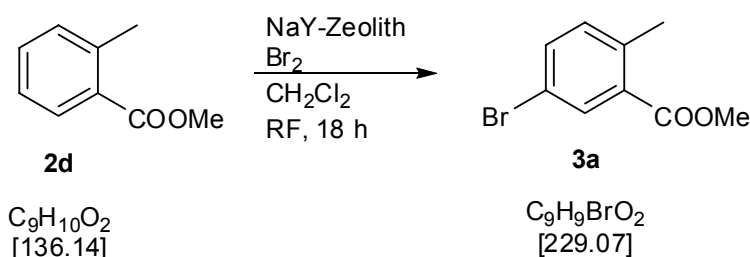
Nach der Standardaufarbeitung erhielt man 4.22 g (19.6 mmol, 0.66 Aeq.) eines Isomergemisches, das mittels ¹H-NMR analysiert wurde. Das Verhältnis **2a** : **2e** : **1** betrug ca. 3.25 : 2.0 : 1.0.

8.1.1.6. Versuch zur Bromierung von Methyl-*o*-toluat **2d**

Es wurden 2.0 g (13.3 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-*o*-toluat **2d** und 30 mg (0.54 mmol, 0.04 Aeq.) Eisenpulver vorgelegt und mit 10 mL CCl₄ übergossen. Man gab tropfenweise 690 µL (13.3 mmol, 1.0 Aeq.) Brom in 20 mL CCl₄ zu und rührte für 4 h bei 40°C.

Nach der Standardaufarbeitung konnten 1.31 g einer gelben Flüssigkeit isoliert werden. Gemäss ¹H-NMR-Analyse enthielt das Gemisch einen Anteil von ca. 12 % des Produktes **3a**.

8.1.1.7. Zeolith-katalysierte Synthese von Methyl-5-Bromo-*o*-toluat **3a**



Der NaY-Zeolith wurde vor der Reaktion bei 160°C für 4 h am HV getrocknet. Man suspendierte 3.6 g des Zeoliths in 30 mL CH₂Cl₂ und gab dann eine Lösung von 750 mg (5.0 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-*o*-toluat **2d** in 10 mL CH₂Cl₂ zu. Die Suspension wurde vor der tropfenweisen Zugabe von 290 µL (5.7 mmol, 1.14 Aeq.) Br₂ in 15 mL CH₂Cl₂ für 15 min. im Dunkeln gerührt. Man erhitze für 18 h zum Rückfluss.

Das auf RT abgekühlte Reaktionsgemisch wurde über eine P4-Fritte filtriert. Den Filterkuchen wusch man mit reichlich CH₂Cl₂. Das Filtrat wurde bis zur Entfärbung mit wässriger Thiosulfat-Lösung gewaschen. Nach der Extraktion der wässrigen Phase mit CH₂Cl₂ wurden die vereinigten org. Extrakte mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des LM am Rotationsverdampfer erhielt man 410 mg einer gelben Flüssigkeit. Die Spülung des Zeolithes mit Aceton ergab weiteres Rohprodukt, wodurch mit dem zuvor erhaltenen Produkt insgesamt 770 mg erhalten wurden.

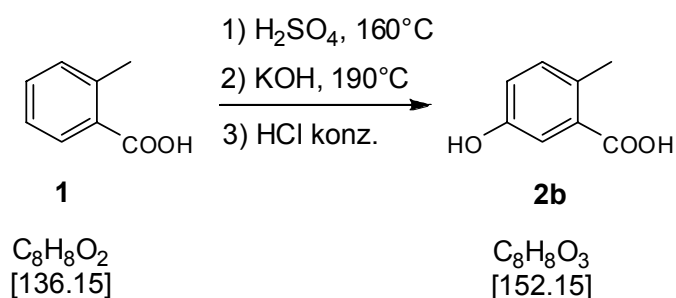
Aus der Kombination mit Fraktionen anderer Reaktionen unterzog man das Rohprodukt einer Vakuumdestillation (insgesamt 10.8 g) um 5.88 g (25.7 mmol) einer kristallisierenden Flüssigkeit zu gewinnen.

Ausbeute (hochgerechnet auf den Anteil des Rohprodukts): 36.5 %

Das ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem unter 8.1.1.2. erhaltenen Produkt.

8.1.2. Synthese von Methyl-5-methoxy-*o*-toluat **3b**

8.1.2.1. Synthese von 5-Hydroxy-*o*-tolylsäure **2b**



In einem Zweihalskolben, ausgerüstet mit einem Wasserabscheider, wurden 13.6 g (100 mmol, 1.0 Aeq.) *o*-Tolylsäure mit 37 mL (0.655 mol, 6.55 Aeq.) H₂SO₄ konz. übergossen.

Man erhitzte auf dem Sandbad, wobei die Innentemperatur des Reaktionsgefässes ca. 140°C betrug. Nach 2.5 h wurde das Heizbad abgestellt und über Nacht bei RT stehen gelassen.

Es wurden vorsichtig 3.5 mL H₂O zugegeben, wodurch eine Kristallisation der Sulfonsäure einsetzte. Man liess noch für weitere 5 h stehen und filtrierte das ausgefallene bräunlich-weiße Produkt ab, um auf diese Weise 21.0 g der 3-Carboxy-4-methyl-benzolsulfonsäure zu erhalten. Mittels NMR-Analysen liess sich die Reinheit des Produktes überprüfen.

Das erhaltene Produkt wurde in 50 mL H₂O gelöst und bei 100°C in 135 mL einer bei RT gesättigten NaCl-Lösung gegeben.

Anschliessend wurden 3.5 g NaCl als Feststoff zugegeben und man rührte noch für 10 min. bei 100°C.

Nach der Abkühlung auf RT und der Abfiltrierung des gebildeten Sulfonsäure-Natriumsalzes löste man die so erhaltenen 19.1 g in einer Lösung aus 5.0 g NaOH in 10 mL H₂O, erhitzte auf 50°C, gab weitere 5.0 NaOH zu und liess über Nacht bei RT stehen.

Das festgewordene Produkt wurde in kleinen Portionen vorsichtig in 26.0 g geschmolzenes KOH bei 190°C eingetragen.

Nach vollendeter Zugabe liess man die Temperatur für weitere 2.5 h bei 190°C und kühlte dann das Gemisch auf RT ab.

Anschliessend wurden langsam 140 mL H₂O eingebracht, wobei man dazu die Temperatur bei 40-50°C hielt.

Man stellte mit HCl konz. vorsichtig auf pH = 1 ein und filtrierte das ausgefallene Produkt über eine P4-Fritte ab.

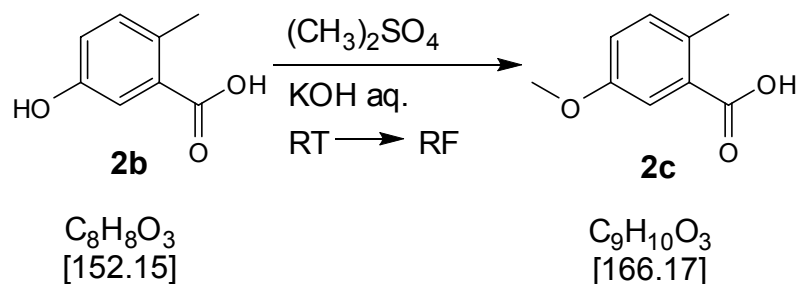
Die Trocknung am HV auf Gewichtskonstanz lieferte 5.69 g (37.4 mmol, 0.37 Aeq.) eines braunen Feststoffes.

Ausbeute: 37.4 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.22 (d, *J* = 2.76 Hz, 1 H), 7.06 (d, *J* = 8.28 Hz, 1 H), 6.83 (dd, *J* = 8.24 Hz, 2.76 Hz, 1 H), 2.37 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 173.8, 160.2, 137.6, 136.1, 134.2, 124.0, 121.8, 60.1, 25.5 ppm.

8.1.2.2. Synthese von 5-Methoxy-*o*-tolylsäure **2c**



In einer Lösung aus 9.2 g (164 mmol, 2.5 Aeq.) KOH in 85 mL H₂O wurden 10.0 g (65.7 mmol, 1.0 Aeq.) 5-Hydroxy-*o*-Tolylsäure **2b** gelöst und in einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Septum transferiert.

Man versetzte die Lösung tropfenweise über eine Zeitdauer von 2 h mit 6.5 mL (69.0 mmol, 1.05 Aeq.) Dimethylsulfat (CH₃)₂SO₄, wobei die Temperatur von 30°C nicht überschritten werden sollte.

Nach vollendeter Zugabe wurde zur Zerstörung von noch nicht umgesetztem (CH₃)₂SO₄ über Nacht zum Rückfluss erhitzt.

Nach der Abkühlung auf RT versetzte man das Gemisch mit HCl konz. (pH = 1) und extrahierte das Produkt mit AcOEt.

Die organische Phase wurde einmal mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

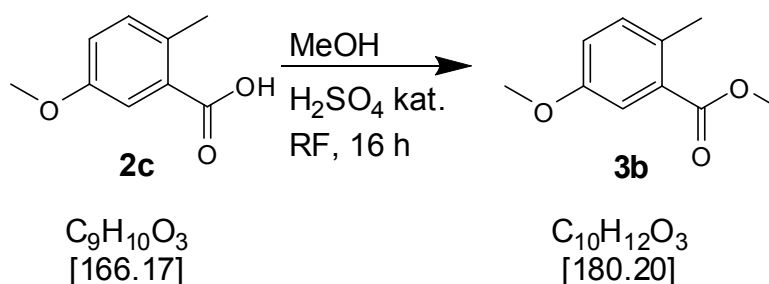
Nach der Entfernung des AcOEt am Rotationsverdampfer wurden 6.2 g (37.3 mmol, 0.56 Aeq.) eines weisslichen Feststoffes gewonnen.

Ausbeute: 56.8 %.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.50 (d, *J* = 3.2 Hz, 1 H), 7.11 (d, *J* = 8.40 Hz, 1 H), 6.93 (dd, *J* = 8.40 Hz, 3.20 Hz, 1 H), 6.90 (s br, 1 H), 3.79 (s, 3 H), 2.52 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 170.3, 157.4, 132.7, 132.6, 130.4, 118.7, 115.4, 55.5, 21.0 ppm.

8.1.2.3. Synthese von Methyl-5-methoxy-*o*-toluat **3b**



In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 7.0 g (42.1 mmol, 1.0 Aeq.) 5-Methoxy-*o*-tolylsäure **2c** in 300 mL MeOH gelöst. Nach der Zugabe von 1.5 mL (26.5 mmol, 0.63 Aeq.) H₂SO₄ konz. wurde die Reaktionslösung für 16 h zum Rückfluss erhitzt.

Nach der Abkühlung auf RT entfernte man das MeOH am Rotationsverdampfer, nahm den verbleibenden Rückstand in 250 mL AcOEt auf und wusch mit 10 mL H₂O.

Nach der Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase einmal mit 50 mL H₂O extrahiert.

Die vereinigten organischen Extrakte wusch man einmal mit 20 mL ges. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit je 20 mL H₂O.

Nach der Filtration und der Entfernung des LM am Rotationsverdampfer konnten 7.40 g des Rohproduktes erhalten werden, welches mittels Säulenchromatographie gereinigt werden konnte (Kieselgel 250 g; Hex/AcOEt 1:1).

Auf diese Weise wurden 7.1 g (39.4 mmol, 0.93 Aeq.) einer gelben, öligen, süßlich riechenden Flüssigkeit gewonnen.

Ausbeute: 93.6 %.

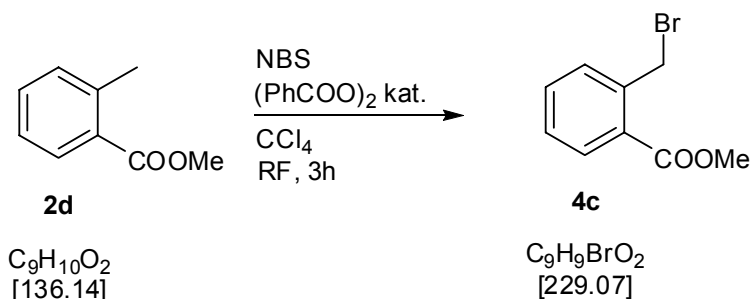
R_f: (Hex/AcOEt 1:1): 0.75.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 7.44 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.15 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 6.96 (dd, *J* = 8.0 Hz, 4.0 Hz, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.82 (s, 3 H), 2.52 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 167.9, 157.3, 132.6, 132.1, 130.1, 118.4, 115.0, 55.4, 51.8, 20.8 ppm.

8.1.3. Synthese des Benzylbromids **4c** und der Benzylidendibromide **4a**, **4b** und **4d**

8.1.3.1 Synthese von Methyl-2-bromomethyl-benzoat **4c**

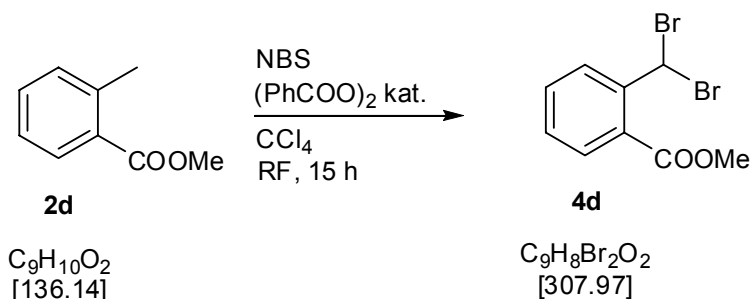


Man löste 5.0 g (33.3 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-*o*-toluat **2d** in 30 mL CCl_4 , gab 6.2 g (35.0 mmol, 1.05 Aeq.) NBS und eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid zu und erhitzte das Gemisch für 3 h zum Rückfluss. Nach der Abkühlung auf RT wurde über eine P4-Fritte filtriert. Man wusch den Filterkuchen mit wenig CCl_4 und entfernte das LM am Rotationsverdampfer, um 7.48 g (32.7 mmol, 0.99 Aeq.) einer gelblichen Flüssigkeit zu erhalten. Der Anteil des Benzylidendibromids **4d** betrug ca. 15 %.

Ausbeute: ca. 85 %.

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): $\delta = 7.98$ (*d*, $J = 7.40$ Hz, 1 H), 7.51 – 7.37 (*m*, 3 H), 4.97 (*s*, 2 H), 3.95 (*s*, 3 H) ppm.

8.1.3.2. Synthese von Methyl-2-dibromomethyl-benzoat **4d**



Es wurden 1.0 g (4.36 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-*o*-toluat **2d** in 25 mL CCl_4 gelöst. Nach der Zugabe von 1.63 g (9.17 mmol, 2.1 Aeq.) NBS und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid erhitzte man das Gemisch für 2.5 h zum Rückfluss. Eine Analyse zeigte, dass hauptsächlich

das benzylich monobromierte Produkt **4c** vorlag, weshalb man nochmals gleiche Mengen wie oben an NBS und Dibenzoylperoxid zusetzte und für weitere 15 h zum Rückfluss erhitzte.

Man filtrierte über eine P4-Fritte, wusch mit CCl_4 den Filterkuchen und mit wässriger Thiosulfatlösung die organische Phase. Nach der Trocknung über MgSO_4 und der Entfernung des LM am Rotationsverdampfers isolierte man 1.47 g (4.77 mmol, 1.09 Aeq.) einer gelben Flüssigkeit.

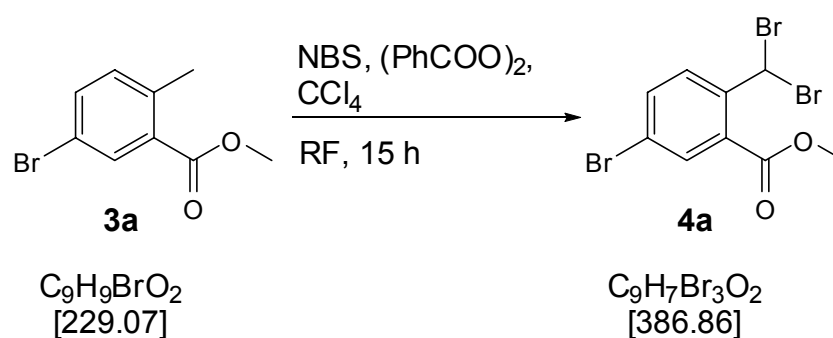
Ausbeute: Quantitativ.

R_f : (Hex/AcOEt 12:9): 0.62.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.16 (dd, J = 8.0 Hz, 1.2 Hz, 1H), 8.08 (s, 1 H), 7.87 (dd, J = 7.9 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 7.61 (td, J = 7.7 Hz, 1.4 Hz, 1 H), 7.36 (td, J = 7.7 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 3.95 (s, 3 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 166.9, 143.6, 133.6, 132.0, 130.4, 129.7, 125.1, 53.0, 38.6 ppm.

8.1.3.3. Synthese von Methyl-5-bromo-2-(dibromomethyl)-benzoat **4a**



Es wurden in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler und Innenthermometer, 10.0 g (43.7 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-Bromo-*o*-toluat **3a** in 20 mL Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) gelöst. Man gab 23.3 g (131.0 mmol, 3.0 Aeq.) N-Bromosuccinimid (NBS), 1.37 g (5.67 mmol, 0.13 Aeq.) Dibenzoylperoxid und weitere 40 mL CCl_4 zu. Das heterogene Gemisch wurde für 15 h zum Rückfluss erhitzt und nach der Abkühlung auf RT über eine P3-Fritte filtriert, um das gebildete Succinimid und überschüssiges NBS zu entfernen.

Das Filtrat wurde mit wenig ges. wässriger Thiosulfatlösung gewaschen, wodurch die Farbe von rot zu leicht gelblich wechselte.

Man wusch die organische Phase mit etwas H₂O, trocknete über MgSO₄ und entfernte nach der Filtration das LM am Rotationsverdampfer.

Die anschließende Trocknung des Produktes am HV für 1.5 h lieferte 17.1 g (44.2 mmol, 101,1 %) eines leicht gelblichen Feststoffes, welcher ohne weitere Reinigungsschritte für die nächste Reaktion eingesetzt werden konnte.

Ausbeute: 101.1 % (als Rohprodukt).

Smp: 97°C.

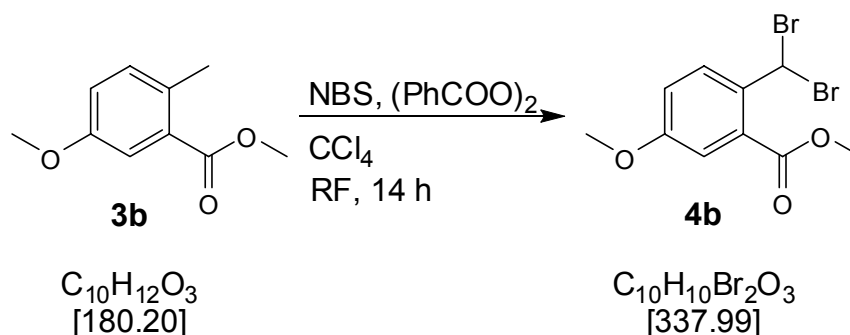
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H), 8.04 (dd, *J* = 2.32 Hz, 0.28 Hz, 1 H), 7.97 (d, *J* = 0.36 Hz, 1 H), 7.75 (ddd, *J* = 4.02 Hz, 2.00 Hz, 0.48 Hz, 1 H), 3.96 (s, 1 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.4, 142.4, 136.5, 133.5, 133.0, 126.2, 123.5, 53.1, 37.1 ppm.

IR (KBr): ν = 3096 (w), 3071 (m), 3018 (m), 2954 (m), 1720 (s), 1587 (m), 1560 (s), 1479 (s), 1436 (s), 1385 (m), 1289 (s), 1259 (s), 1214 (m), 1191 (s), 1136 (s), 1099 (s), 1077 (s), 963 (s), 902 (m), 855 (m), 827 (s), 803 (s), 784 (m), 724 (s), 693 (s), 662 (s), 626 (s), 527 (m), 494 (m) cm⁻¹.

MS (APCI): *m/z* (%) = 308.9 (45), 306.9 (100), 305.0 (45) [M-Br]⁺.

8.1.3.4. Methyl-5-Methoxy-2-(dibromomethyl)-benzoat **4b**



Es wurden 6.0 g (33.2 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-methoxy-*o*-toluat **3b** in 100 mL CCl₄ gelöst. Man gab 17.8 g (100 mmol, 3.0 Aeq.) NBS und vier Spatelspitzen Dibenzoylperoxid zu.

Dieses heterogene Gemisch erhitzte man über Nacht zum Rückfluss. Nach 14 h Reaktionszeit wurde das Heizbad abgestellt, nach der Abkühlung auf RT filtrierte man über eine P4-Fritte und spülte den Filterkuchen mit 30 mL CCl₄.

Das Filtrat wurde in einen Scheidetrichter transferiert und mit 20 mL ges. Thiosulfatlösung gewaschen.

Die wässrige Phase wurde einmal mit 50 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wusch man einmal mit 20 mL H₂O, trocknete über MgSO₄ und filtrierte.

Nach der Entfernung der Solventien am Rotationsverdampfer konnten 11.9 g (35.2 mmol, 1.06 Aeq.) einer gelben, langsam erstarrenden Flüssigkeit erhalten werden.

Dieses Produkt liess sich ohne weitere Reinigungsschritte weiterverwenden.

Ausbeute: 106.0 % (als Rohprodukt).

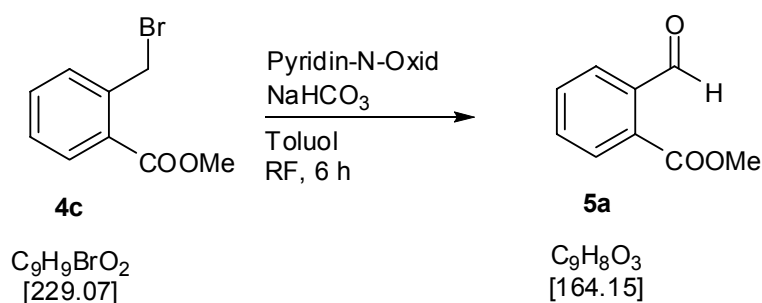
R_f (PE/AcOEt 2:1): 0.62.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.09 (d, *J* = 8.80 Hz, 1 H), 7.97 (s, 1 H), 7.34 (d, *J* = 2.80 Hz, 1 H), 7.15 (dd, *J* = 8.80 Hz, 2.80 Hz, 1 H), 3.95 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 166.5, 159.9, 135.6, 133.4, 130.1, 126.1, 119.6, 114.3, 55.8, 52.8, 38.2 ppm.

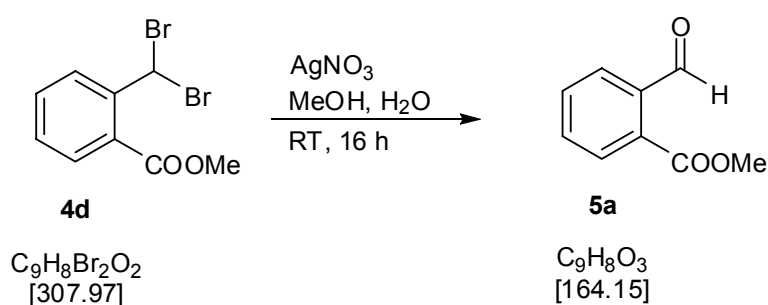
8.1.4. Synthese der Aldehyde **5a**, **5** und **6**

8.1.4.1. Versuch zur Synthese von Methyl-2-formylbenzoat **5a**



Es wurden 620 mg (6.55 mmol, 3.0 Aeq.) Pyridin-N-Oxid und 550 mg (6.55 mmol, 3.0 Aeq.) NaHCO₃ vorgelegt und in 20 mL Toluol aufgeschlämmt. Man tropfte 500 mg (2.18 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-2-bromomethyl-benzoat **4c** zu und erhitzte das Gemisch für 6 h zum Rückfluss. Man wusch das abgekühlte Gemisch mit H₂O, trocknete die org. Phase über MgSO₄ und entfernte das LM am Rotationsverdampfer. Die ¹H-NMR-Analyse ergab ein Gemisch das hauptsächlich aus **4c**, **5a** und dem Phthalid **4e** in einem Verhältnis von ca. 6.5 : 1 : 1 bestand.

8.1.4.2. Synthese von Methyl-2-formylbenzoat **5a**



Es wurden 570 mg (3.35 mmol, 2.3 Aeq.) AgNO₃ mit 15 mL MeOH, 1.5 mL H₂O und 440 mg (1.43 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-2-dibromomethylbenzoat **4d** versetzt. Man rührte die trübe Suspension für 16 h bei RT.

Zur Aufarbeitung wurde über eine mit Celite belegte P4-Fritte filtriert, man spülte mit AcOEt nach und entfernte dann am Rotationsverdampfer das AcOEt und das MeOH. Den Rückstand nahm man in AcOEt auf, trennte die Phasen und trocknete über MgSO₄, um 290 mg einer gelben Flüssigkeit zu erhalten.

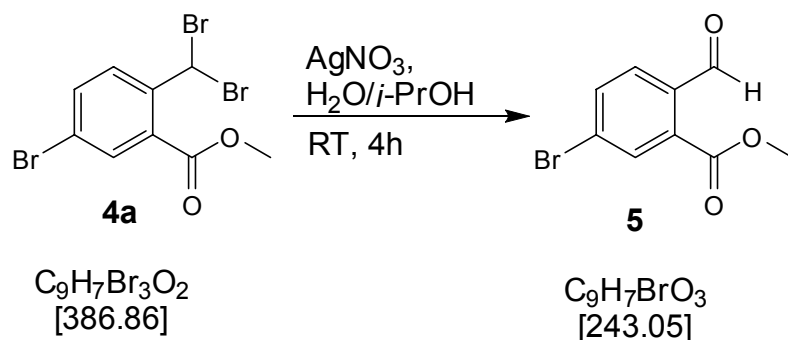
Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/AcOEt 15 : 6) erhielt man 99 mg (0.60 mmol, 0.42 Aeq.) einer klaren Flüssigkeit.

Ausbeute: 42.2 %.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.60 (s, 1 H), 7.98 – 7.89 (m, 2 H), 7.66 – 7.61 (m, 2 H), 3.96 (s, 3 H) ppm.

Anmerkung: Bei weiteren Experimenten erwies sich ein LM-Gemisch von H₂O/*i*-PrOH als effizienter für die Reaktion.

8.1.4.3. Synthese von Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**



In einem Rundkolben wurden 16.9 g (43.6 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-(dibromomethyl)-benzoat **4a** im Dunkeln in 300 mL *i*-Propanol (*i*-PrOH) suspendiert.

Hierauf gab man eine Lösung von 14.8 g (87.1 mmol, 2.0 Aeq.) Silbernitrat (AgNO_3) in 30 mL H_2O über einen Zeitraum von 1 h zu.

Man rührte bei RT im Dunkeln. Nach 1 h wurden nochmals 0.25 g (1.47 mmol, 0.034 Aeq.) AgNO_3 zugegeben.

Die Reaktion war nach insgesamt 4 h vollständig.

Um überschüssiges AgNO_3 zu entfernen versetzte man das Gemisch mit 5 mL ges. NaCl-Lösung und rührte für 5 min.

Anschliessend wurde die gelbe Suspension über eine mit Celite belegte P4-Fritte filtriert.

Das Filtrat engte man am Rotationsverdampfer ein (zur Vermeidung einer allzu starken Umesterung durfte die Badtemperatur 40°C nicht überschreiten) und löste den so erhaltenen Rückstand in 250 mL CH_2Cl_2 .

Die organische Phase wurde einmal mit 20 mL ges. NaHCO_3 -Lösung und einmal mit 20 mL H_2O gewaschen.

Nach der Trocknung über MgSO_4 und einer Filtration entfernte man das LM am Rotationsverdampfer und trocknete für 5 h am HV, um schliesslich 9.98 g (41.1 mmol, 0.94 Aeq.) eines leicht gelblichen Feststoffes zu erhalten.

Ausbeute: 94.1 % (als getrocknetes Rohprodukt).

R_f : (Hex/AcOEt 4:1): 0.40.

Smp.: 78°C .

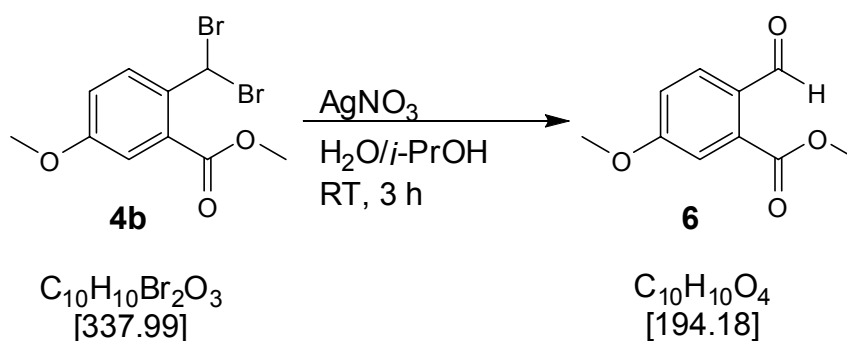
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 10.58 (d, J = 0.6 Hz, 1 H), 8.12 (dd, J = 0.47 Hz, 2.0 Hz, 1 H), 7.82 (dd, J = 8.40 Hz, 0.43 Hz, 1 H), 7.79 (ddd, J = 8.20 Hz, 1.80 Hz, 0.65 Hz, 1 H), 3.99 (s, 3 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 191.0, 165.5, 135.7, 133.6, 133.4, 130.1, 128.1, 53.2 ppm.

MS (APCI-positive) m/z (%): = 243.0 (47), 241.1 (47), 229.1 (57), 227.1 (56), 213.1 (100), 211.1 (96).

HRMS (ESI-POS, $[\text{M} + \text{Na}]^+$, in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): ber. $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrNaO}_3$ 264.947; gef. 264.946.

8.1.4.4. Methyl-2-formyl-5-methoxy-benzoat **6**



In einem Rundkolben wurden 12.5 g (36.9 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-2-formyl-5-methoxybenzoat **4b** in 250 mL *i*-PrOH gelöst und im Dunkeln dann 12.5 g (73.5 mmol, 2.0 Aeq.) Silbernitrat in 25 mL H_2O zugegeben.

Nach 3 h Reaktionszeit gab man 10 mL einer ges. NaCl-Lösung zu und rührte bei RT für 15 min. Nach der Filtration über eine mit Celite belegten Fritte wurde das *i*-PrOH am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Nach der Aufnahme des Rückstandes in 500 mL AcOEt trennte man die Phasen, extrahierte die wässrige Phase einmal mit 50 mL AcOEt und wusch anschliessend die organischen Extrakte mit 25 mL ges. NaCl-Lösung, 25 mL ges. NaHCO_3 -Lösung und schliesslich zweimal mit je 25 mL H_2O .

Nach der Trocknung über MgSO_4 wurde filtriert und das LM am Rotationsverdampfer entfernt.

Man erhielt 5.9 g (30.4 mmol, 0.82 Aeq.) eines weissen Feststoffes.

Ausbeute: 82.3 %.

R_f (PE / AcOEt 1 : 1): 0.52.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.46 (s, 1 H), 7.97 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.39 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 7.11 (ddd, J = 8.6 Hz, 2.6 Hz, 0.6 Hz, 1 H), 3.97 (s, 3 H), 3.91 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 190.7, 166.8, 163.4, 134.6, 131.0, 129.6, 117.6, 115.4, 55.9, 52.9 ppm.

MS (ESI-POS): m/z (%) = 249 (88), 217 (100).

HRMS (ESI-POS, [M + Na]⁺, in CHCl₃/MeOH): ber. C₁₀H₁₀NaO₄ 217.0476; gef. 217.0475.

8.2. Funktionalisierung der Bildungsblöcke mit langen Ketten

8.2.1. Studien zu Heck-Reaktionen

8.2.1.1. Versuche zur Vinylierung von **5** mit 1-Octen (Styrol **8c**)

Versuch 1: Es wurden 100 mg (0.411 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5** und 200 µL (1.233 mmol, 3.0 Aeq.) 1-Octen vorgelegt und mit 2.5 mL NEt₃ versetzt. Man gab 19 mg (82 µmol, 0.2 Aeq.) Pd(OAc)₂ und 86 mg (0.329 mmol, 0.8 Aeq.) PPh₃ und weitere 2.5 mL NEt₃ zu und erhitze das Gemisch für 21 h zum Rückfluss. Gemäss DC-Analyse war hauptsächlich das Edukt **5** vorhanden.

Versuch 2: Man löste 19 mg (82 µmol, 0.2 Aeq.) Pd(OAc)₂ und 86 mg (0.329 mmol, 0.8 Aeq.) PPh₃ in etwas DMF und rührte für 5 min. bei RT. Man gab zu dieser Lösung 100 mg (0.411 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 70 µL (0.453 mmol, 1.1 Aeq.) 1-Octen und füllte mit DMF auf ein Volumen von 10 mL auf.

Die Lösung wurde für 16 h bei 110°C gehalten. Nach der Standardaufarbeitung und der Trocknung am HV erhielt man 127 mg eines braunen Feststoffes. Die ¹H-NMR-Analyse liess auf eine Degradation des Eduktes schliessen, da kein Aldehyd-Signal mehr vorhanden war.

8.2.1.2. Versuche zur Vinylierung von **5** mit Ethylacrylat (Zimtsäureester **8d**)

Versuch 1: Man versetzte eine Gemisch aus 2.3 mg (10 μmol , 0.025 Aeq.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 10.8 mg (41 μmol , 0.1 Aeq.) PPh_3 mit Acetonitril und gab 100 mg (0.411 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 56 μL (0.514 mmol, 1.25 Aeq.) Ethylacrylat und 115 μL (0.823 mmol, 2.0 Aeq.) NEt_3 zu und erhitzte das Gemisch für 15 h zum Rückfluss. Nach der Standardaufarbeitung erhielt man 103 mg einer braunen Flüssigkeit. Der Umsatz betrug laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ca. 50 %.

Versuch 2: Es wurden 100 mg (0.411 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl- 5-bromo-2-formylbenzoat **5** in DMF gelöst und mit 56 μL (0.514 mmol, 1.25 Aeq.) Ethylacrylat und mit 115 μL (0.823 mmol, 2.0 Aeq.) NEt_3 versetzt. Man gab 2 mL einer Lösung von 2.3 mg (10 μmol , 0.025 Aeq.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 10.8 mg (41 μmol , 0.1 Aeq.) PPh_3 in DMF zu und erhitzte die Lösung auf 95°C . Nach 2 h gab man nochmals 2 mL NEt_3 zu. Nach der Standardaufarbeitung und der Trocknung am HV für 2 h erhielt man 150 mg einer braunen Flüssigkeit. Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte einen Verlust des Aldehydsignals.

Versuch 3: Eine Lösung von 4.6 mg (21 μmol , 0.05 Aeq.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 25 mg (82 μmol , 0.2 Aeq.) $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ in 10 mL Toluol wurde mit 100 mg (0.411 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 60 μL (0.514 mmol, 1.25 Aeq.) Ethylacrylat und 115 μL (0.823 mmol, 2.0 Aeq.) NEt_3 versetzt. Man erhitzte für 20 h zum Rückfluss. Die DC-Analyse zeigte einen lediglich geringen Umsatz.

Versuch 4: Man löste 9.2 mg (41 μmol , 0.05 Aeq.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 50 mg (0.165 mmol, 0.2 Aeq.) $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ in Acetonitril, gab 200 mg (0.823 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 180 μL (1.646 mmol, 2.0 Aeq.) Ethylacrylat und 350 μL (2.469 mmol, 3.0 Aeq.) NEt_3 zu und erhitzte das Gemisch für 16 h zum Rückfluss. Nach der Standardreinigung und einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan / AcOEt 4 : 1) konnten 110 mg (0.419 mmol, 0.51 Aeq.) einer gelben, kristallisierenden Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 51.0 %.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 10.62 (s, 1 H), 8.12 (d, J = 1.34 Hz, 1 H), 7.97 (d, J = 7.80 Hz, 1 H), 7.79 (m, 1 H), 7.70 (d, J = 16.11 Hz, 1 H), 6.58 (d, J = 16.11 Hz, 1 H), 4.29 (q, J = 7.20 Hz, 2 H), 4.00 (s, 3 H), 1.35 (t, J = 7.14 Hz, 3 H) ppm.

Versuch 5: Man löste 2.0 g (8.23 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 107 μL (9.87 mmol, 1.2 Aeq.) Ethylacrylat und 3.43 mL (24.7 mmol, 3.0 Aeq.) NEt_3 in DMF und erhitzte auf 100°C . Man versetzte dann diese Lösung mit einer Lösung von 55 mg (0.247 mmol, 0.03 Aeq.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 150 mg (0.494 mmol, 0.06 Aeq.) $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ in DMF und rührte anschliessend für 16 h bei 100°C . Eine DC-Analyse ergab einen vollständigen Umsatz. Nach der Standardaufarbeitung und einer säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel, Hexan / AcOEt 4 : 1) konnten 930 mg (0.43 Aeq.) einer orangefarbenen Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 43.0 %.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): identisch mit dem unter Versuch 4 beschriebenen Spektrum.

MS (APCI, Pos-Mode): m/z (%) = 321.2 (100) $[\text{M} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}]^+$.

8.2.1.3. Vinylierung von **5** mit Octadecylacrylat (Zimtsäureester **8e**), AAV

Man löste 1.0 g (4.11 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 1.6 g (4.93 mmol, 1.2 Aeq.) Octadecylacrylat und 1.7 mL (12.3 mmol, 3.0 Aeq.) NEt_3 in 15 mL DMF und gab bei 100°C eine Lösung von 28 mg (0.123 mmol, 0.03 Aeq.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 75 mg (0.246 mmol, 0.06 Aeq.) $\text{P}(\text{o-Tol})_3$ in 10 mL DMF portionenweise zu. Nachdem man 16 h bei 100°C gerührt hatte, zeigte sich mittels DC, dass kein Edukt **5** mehr vorhanden war.

Zur Aufarbeitung versetzte man das Gemisch mit sat. NaCl-Lösung und extrahierte dreimal mit AcOEt. Man trocknete die vereinigten organischen Extrakte über MgSO_4 , entfernte die LM am Rotationsverdampfer und trocknete am HV (bei 60°C), um 1.87 g des Rohproduktes zu erhalten, welches mittels Säulenchromatographie gereinigt wurde (Kieselgel, Hexan / AcOEt 3 : 1). Man isolierte 840 mg (1.72 mmol, 0.42 Aeq.) eines gelben Feststoffes.

Ausbeute: 42.0 %.

R_f (Hexan / AcOEt 13 : 7): 0.52.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.60 (s, 1 H), 8.11 (d, *J* = 1.58 Hz, 1 H), 7.96 (d, *J* = 8.02 Hz, 1 H), 7.76 (dd, *J* = 8.04 Hz, 1.49 Hz, 1 H), 7.69 (d, *J* = 16.05 Hz, 1 H), 6.58 (d, *J* = 16.04 Hz, 1 H), 4.21 (t, *J* = 6.72 Hz, 2 H), 3.99 (s, 3 H), 1.70 (qu, *J* = 7.01 Hz, 2 H), 1.39 – 1.18 (m, 30 H), 0.86 (t, *J* = 6.84 Hz, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 191.3, 166.4, 166.3, 141.9, 139.1, 137.6, 132.7, 131.4, 129.9, 129.2, 122.3, 65.2, 53.0, 32.0, 29.8, 29.7, 29.6, 29.48, 29.40, 28.8, 26.0, 22.8, 14.2 ppm.

8.2.1.4. Vinylierung von **5** mit 1-Hexen (Styrol **8f**)

Gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 2.0 g (8.23 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 2.05 mL (16.4 mmol, 2.0 Aeq.) 1-Hexen und 3.4 mL (24.7 mmol, 3.0 Aeq.) NEt₃ in 50 mL DMF in Gegenwart von 46 mg (0.206 mmol, 0.025 Aeq.) Pd(OAc)₂ und 126 mg (0.411 mmol, 0.05 Aeq.) P(*o*-Tol)₃ für 4 h auf 100°C erhitzt. Man erhielt nach der Standardaufarbeitung 2.2 g (8.02 mmol, 0.97 Aeq.) einer gelben Flüssigkeit. Die ¹H-NMR-Analyse zeigte ein Gemisch, das kein Edukt **5** mehr enthielt.

8.2.1.5. Vinylierung von **5** mit 1-Octen (Styrol **8c**)

Gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 1.0 g (4.11 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 1.3 mL (8.23 mmol, 2.0 Aeq.) 1-Octen und 1.7 mL (12.3 mmol, 3.0 Aeq.) NEt₃ in 20 mL DMF in Gegenwart von 23 mg (0.103 mmol, 0.025 Aeq.) Pd(OAc)₂ und 63 mg (0.205 mmol, 0.05 Aeq.) P(*o*-Tol)₃ für 3 h auf 100°C erhitzt. Man erhielt nach der Standardaufarbeitung 1.29 g (4.33 mmol, 1.05 Aeq.) einer orangefarbenen Flüssigkeit. Die ¹H-NMR-Analyse zeigte ein Gemisch, das kein Edukt **5** mehr enthielt.

8.2.1.6. Vinylierung von **5** mit 1-Decen (Styrol **8g**)

Gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 2.0 g (8.23 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 3.12 mL (16.4 mmol, 2.0 Aeq.) 1-Decen und 3.4 mL (24.7 mmol, 3.0 Aeq.) NEt₃ in 50 mL DMF in Gegenwart von 46 mg (0.206 mmol, 0.025 Aeq.) Pd(OAc)₂

und 126 mg (0.411 mmol, 0.05 Aeq.) P(*o*-Tol)₃ für 24 h auf 100°C erhitzt. Man erhielt nach der Standardaufarbeitung und der Trocknung am HV 3.30 g (10.91 mmol, 1.33 Aeq.) einer gelben Flüssigkeit. Die ¹H-NMR-Analyse zeigte ein Gemisch, das kein Edukt **5** mehr enthielt.

8.2.1.7. Vinylierung von **5** mit 4-Methoxystyrol (Stilben **8h**)

Gemäss der allgemeinen Vorschrift wurde eine Lösung von 1.0 g (4.11 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 610 µL (4.52 mmol, 1.1 Aeq.) 4-Methoxystyrol, 46 mg (0.206 mmol, 0.05 Aeq.) Pd(OAc)₂, 125 mg (0.411 mmol, 0.1 Aeq.) P(*o*-Tol)₃ und 1.9 mL (13.5 mmol, 3.0 Aeq.) NEt₃ in 20 mL DMF für 16 h bei 90°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung und einer Reinigung mittels Säulenchromatographie konnten 812 mg (2.74 mmol, 0.66 Aeq.) einer orangen, zähen Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 66.7 %.

R_f: (Hex / AcOEt 1 : 1): 0.60.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.57 (d, *J* = 0.53 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 1.76 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.11 Hz, 1H), 7.72 (dd, *J* = 8.06 Hz, 1.74 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 8.72 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 16.32 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 16.30 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.79 Hz, 1H), 4.01 (s, 3H), 3.85 (s, 3H) ppm.

MS (ESI-Pos): *m/z* (%) = 319.2 (100), [M + Na]⁺.

8.2.1.8. Vinylierung von **5** mit 4-*n*-Octyloxystyrol (Stilben **8i**)

Gemäss der allgemeinen Vorschrift wurde eine Lösung von 950 mg (3.91 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 1.0 g (4.30 mmol, 1.1 Aeq.) 4-*n*-Octyloxystyrol, 66 mg (0.29 mmol, 0.075 Aeq.) Pd(OAc)₂, 180 mg (0.58 mmol, 0.15 Aeq.) P(*o*-Tol)₃ und 1.6 mL (11.7 mmol, 3.0 Aeq.) NEt₃ in 40 mL DMF für 16 h bei 100°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung und einer Reinigung mittels Säulenchromatographie konnten 839 mg (2.11 mmol, 0.54 Aeq.) einer gelben, kristallisierenden Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 54.1 %.

R_f: (Hexan / AcOEt 4 : 1): 0.33.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.57 (d, *J* = 0.64 Hz, 1 H), 8.03 (d, *J* = 1.76 Hz, 1 H), 7.95 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.71 (dd, *J* = 8.08 Hz, 1.76 Hz, 1 H), 7.48 (dt, *J* = 6.76 Hz, 1.96 Hz, 2 H), 7.24 (d, *J* = 15.48 Hz, 1 H), 6.99 (d, *J* = 16.28 Hz, 1 H), 6.91 (dt, *J* = 6.78 Hz, 2.04 Hz, 2 H), 4.00 (s, 3 H), 3.98 (m, 2 H), 1.79 (m, 2 H), 1.45 (m, 2 H), 1.37 – 1.22 (m, 8 H), 0.89 (t, *J* = 6.91 Hz, 3 H) ppm.

8.2.1.9. Vinylierung von **5** mit 4-*n*-Decyloxystyrol (Stilben **8j**)

Gemäss der allgemeinen Vorschrift wurde eine Lösung von 742 mg (3.05 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 1.41 g (3.36 mmol, 1.1 Aeq.) 4-*n*-Decyloxystyrol, 51 mg (0.23 mmol, 0.075 Aeq.) Pd(OAc)₂, 139 mg (0.46 mmol, 0.15 Aeq.) P(*o*-Tol)₃ und 1.3 mL (9.16 mmol, 3.0 Aeq.) NEt₃ in 40 mL DMF über Nacht bei 100°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung und einer Reinigung mittels Säulenchromatographie konnten 690 mg (1.63 mmol, 0.53 Aeq.) einer gelben, kristallisierenden Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 53.1 %.

R_f: (Hexan / AcOEt 4 : 1): 0.32.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.58 (d, *J* = 0.6 Hz, 1 H), 8.06 (d, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.97 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 7.73 (dd, *J* = 1.7 Hz, 8.0 Hz, 1 H), 7.50 (dt, *J* = 4.8 Hz, 8.7 Hz, 2 H), xxx, 6.94 (dt, *J* = 4.9 Hz, 8.8 Hz, 2 H), 4.02 (s, 3 H), 4.01 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.82 (qu, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.47 (m, 2 H), 1.34 (m, 12 H), 0.91 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 191.7, 167.3, 160.1, 143.2, 135.0, 133.1, 132.9, 129.7, 129.5, 128.7, 128.3, 124.4, 115.2, 68.5, 53.2, 32.3, 29.99, 29.81, 29.75, 29.4, 26.4, 23.1, 14.5 ppm.

8.2.1.10. Vinylierung von **5** mit 4-*n*-Dodecyloxystyrol (Stilben **8k**)

Gemäss der allgemeinen Vorschrift wurde eine Lösung von 500 mg (2.05 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 710 mg (2.46 mmol, 1.2 Aeq.) 4-*n*-Dodecyloxystyrol, 12 mg (0.051 mmol, 0.025 Aeq.) Pd(OAc)₂, 32 mg (0.103 mmol, 0.05 Aeq.) P(*o*-Tol)₃ und 860

μL (6.17 mmol, 3.0 Aeq.) NEt_3 in einer Mischung aus 10 mL DMF und 10 mL Xylol für 16 h bei 100°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung und einer Reinigung mittels Säulenchromatographie konnten 374 mg (0.77 mmol, 0.37 Aeq.) eines orangefarbenen, nach Bittermandeln riechenden Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 37.4 %.

R_f (Hexan / AcOEt 2 : 1): 0.60.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 10.56 (d, J = 0.57 Hz, 1 H), 8.03 (d, J = 1.73 Hz, 1 H), 7.95 (d, J = 8.10 Hz, 1 H), 7.70 (dd, J = 8.08 Hz, 1.71 Hz, 1 H), 7.47 (d, J = 8.73 Hz, 2 H), 7.24 (d, J = 17.29 Hz, 1 H), 6.99 (d, J = 8.78 Hz, 2 H), 4.00 (s, 3 H), 3.97 (m, 2 H), 1.79 (m, 2 H), 1.46 (m, 2 H), 1.37 – 1.17 (m, 16 H), 0.88 (t, J = 6.86 Hz, 3 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 191.5, 167.0, 159.9, 142.9, 134.7, 132.8, 132.6, 129.4, 129.2, 128.9, 128.4, 128.0, 124.1, 114.9, 68.2, 52.9, 32.0, 29.7, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 22.8, 14.2 ppm.

8.2.1.11. Vinylierung von *p*-Brombenzaldehyd **7** mit 1-Octen (Styrol **7a**)

Gemäss der allgemeinen Vorschrift wurde eine Lösung von 2.0 g (10.81 mmol, 1.0 Aeq.) *p*-Brombenzaldehyd **7**, 3.4 mL (21.6 mmol, 2.0 Aeq.) 1-Octen, 121 mg (0.54 mmol, 0.05 Aeq.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 330 mg (1.08 mmol, 0.1 Aeq.) $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ und 4.5 mL (32.4 mmol, 3.0 Aeq.) NEt_3 in 20 mL DMF für 3 h bei 100°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung und Trocknung am HV für 1 h konnten 2.21 g (10.21 mmol, 0.94 Aeq.) eines Rohproduktes erhalten werden, welches sich als gleich weiterverwenden liess.

8.2.1.12. Vinylierung von *p*-Brombenzaldehyd **7** mit *p*-*n*-Octyloxystyrol (Stilben **7b**)

Gemäss der allgemeinen Vorschrift wurde eine Lösung von 1490 mg (8.06 mmol, 1.0 Aeq.) 4-Brombenzaldehyd **7**, 2060 mg (8.87 mmol, 1.1 Aeq.) 4-*n*-Octyloxystyrol, 45 mg (20 μmol , 0.025 Aeq.) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 123 mg (40 μmol , 0.05 Aeq.) $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ und 3.4 mL (24.1 mmol, 3.0 Aeq.) NEt_3 in 25 mL DMF für 16 h bei 100°C erhitzt. Nach der Aufarbeitung und einer Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol) konnten 1849 mg (5.50 mmol, 0.68 Aeq.) eines hellgelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 68.2 %.

R_f (Toluol): 0.54.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 9.74 (s, 1 H), 7.59 (d, *J* = 8.28 Hz, 2 H), 7.29 (d, *J* = 8.67 Hz, 2 H), 7.20 (d, *J* = 8.29 Hz, 2 H), 6.99 (d, *J* = 16.31 Hz, 1 H), 6.88 (d, *J* = 8.74 Hz, 2 H), 6.77 (d, *J* = 16.31 Hz, 1 H), 3.69 (t, *J* = 6.48 Hz, 2 H), 1.65 (qu, *J* = 7.03 Hz, 2 H), 1.40 – 1.20 (m, 8 H), 0.91 (t, *J* = 6.95 Hz, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆, 300 K): δ = 190.7, 160.2, 143.8, 135.8, 132.0, 130.3, 129.8, 129.7, 128.7, 128.4, 128.1, 127.9, 126.9, 125.5, 115.2, 68.2, 32.3, 29.88, 29.80, 29.7, 26.5, 23.2, 14.4 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 273 (26), 354 (100) nm.

MS (APCI-POS, [M + H⁺], THF): *m/z* (%) = 337 (100), 321 (15), 225 (21).

8.2.2. Reduktion der Heck-Produkte mit molekularem Wasserstoff

8.2.2.1. Reduktion zum Phenylalkan **8a** (allgemeine Arbeitsvorschrift)

Ein Gemisch, bestehend aus 2210 mg (10.2 mmol, 1.0 Aeq.) des Styrols **7a** wurden in einem Gemisch aus 40 mL MeOH und 20 mL Trimethylorthoformiat (CH(OMe)₃) in Gegenwart von 40 mg (0.748 mmol, 0.073 Aeq.) NH₄Cl für 48 h zum Rückfluss erhitzt. Die Solventien wurden am Rotationsverdampfer abdestilliert, dann löste man den Rückstand in 25 mL EtOH, gab 540 mg (0.507 mmol, 0.05 Aeq.) Pd/C zu und hydrierte bei RT für 4.5 h.

Das Gemisch wurde über eine mit Celite belegte Fritte filtriert. Nachdem man das LM am Rotationsverdampfer entfernt hatte erhielt man 2675 mg des als Acetal geschützten Phenylalkans.

Zur Hydrolyse der Schutzgruppe wurde das Rohprodukt in 20 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 11 mL 2 N H₂SO₄ versetzt. Man rührte für 15 h unter Ar bei RT.

Anschliessend wurden 150 mL CH₂Cl₂ und 20 mL H₂O zugegeben. Man trennte die Phasen, wusch die organische Phase zweimal mit je 20 mL H₂O und trocknete über MgSO₄.

So konnten 1.90 g (8.7 mmol, 0.80 Aeq.) einer gelben Flüssigkeit erhalten werden, welche sich ohne weitere Reinigungsschritte weiterverwenden liess.

Ausbeute: 80.5 %.

R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.58.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.97 (s, 1 H), 7.79 (d, *J* = 8.23 Hz, 2 H), 7.33 (d, *J* = 7.96 Hz, 2 H), 2.68 (t, *J* = 7.74 Hz, 2 H), 1.63 (m, 2 H), 1.35 – 1.24 (m, 10 H), 0.87 (t, *J* = 6.90 Hz, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 192.1, 150.6, 134.4, 133.1, 130.0, 129.2, 36.3, 31.9, 31.2, 29.5, 29.39, 29.33, 22.7, 14.2 ppm.

MS (APCI-POS, [M + H⁺]: *m/z* (%): 219 (100).

8.2.2.2. Reduktion zum 1,2-Diphenylethan **8I**

Gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 1.50 g (4.46 mmol, 1.0 Aeq.) des Stilbens **7b** zum Dimethylacetal umgesetzt und anschliessend in Gegenwart von 360 mg (0.33 mmol, 0.075 Aeq.) Pd/C in ethanolischer Lösung für 2.5 h bei RT hydriert. Nach der Hydrolyse in THF / 2 N H₂SO₄ 25 mL / 5 mL und der Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan / AcOEt 3 : 1) erhielt man das Produkt als hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 89.9 %.

R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.66.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.97 (s, 1 H), 7.79 (dt, *J* = 8.16 Hz, 1.76 Hz, 2 H), 7.30 (d, *J* = 8.04 Hz, 2 H), 7.04 (dt, *J* = 9.48 Hz, 2.51 Hz, 2 H), 6.81 (dt, *J* = 9.50 Hz, 2.53 Hz, 2 H), 3.92 (t, *J* = 6.60 Hz, 2 H), 2.97 (m, 2 H), 2.88 (m, 2 H), 1.77 (qu, *J* = 7.06 Hz, 2 H), 1.50 – 1.40 (m, 2 H), 1.40 – 1.25 (m, 6 H), 0.89 (t, *J* = 6.93 Hz, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 192.1, 157.6, 149.3, 134.6, 132.8, 130.0, 129.4, 129.3, 128.6, 128.3, 114.5, 68.1, 38.4, 36.6, 31.9, 29.5, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.2 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 271 (24), 287 (100) nm.

MS (APCI-POS, $[M + H^+]$, THF): m/z (%) = 339 (100), 227 (27).

HRMS (ESI-POS, $[M + Na^+]$, $CHCl_3/MeOH$): ber. $C_{23}H_{30}NaO_2$ 361.214; gef. 361.213.

8.2.2.3. Reduktion zum Phenylalkan **8b**

Gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 2.36 g (8.23 mmol, 1.0 Aeq.) des Stilbens **8c** (RP) zum Dimethylacetal umgesetzt und anschliessend in Gegenwart von 690 mg (0,647 mmol, 0.078 Aeq.) Pd/C in ethanolischer Lösung für 3 h bei RT hydriert. Nach der Hydrolyse in THF / 2N H_2SO_4 30 mL / 5 mL und der Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan / AcOEt 4 : 1) erhielt man das Produkt als gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 46.6 %.

R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.68.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 10.55 (d, J = 0.68 Hz, 1 H), 7.87 (d, J = 7.92 Hz, 1 H), 7.75 (d, J = 1.44 Hz, 1 H), 7.44 (ddd, J = 7.92 Hz, 1.72 Hz, 0.60 Hz, 1 H), 3.97 (s, 3 H), 2.69 (t, J = 7.76 Hz, 2H), 1.63 (m, 2 H), 1.31 – 1.18 (m, 10 H), 0.87 (t, J = 6.91 Hz, 3 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 191.9, 167.2, 149.2, 134.6, 132.4, 132.3, 130.4, 128.8, 52.8, 36.0, 31.9, 31.0, 29.4, 29.3, 22.7, 14.2 ppm.

MS (APCI-POS, $[M + H^+]$): m/z (%) = 277 (58), 245 (100), 244 (42).

HRMS (ESI-POS, $[M + Na^+]$, $CHCl_3/MeOH$): ber. $C_{17}H_{24}NaO_3$ 299.162; gef. 299.161.

ber. $C_{17}H_{24}NaO_4$ 315.157; gef. 315.151.

8.2.2.4. Reduktion zum Phenylalkan **8m**

Gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 2.36 g (8.23 mmol, 1.0 Aeq.) des Styrols **8g** (RP) zum Dimethylacetal umgesetzt und anschliessend in Gegenwart von 750 mg (0,705 mmol, 0.075 Aeq.) Pd/C in ethanolischer Lösung für 4 h bei RT hydriert. Nach der Hydrolyse in THF / 2N H_2SO_4 50 mL / 10 mL und der Reinigung mittels Säulenchromatographie

(Kieselgel, Hexan / AcOEt 4 : 1) erhielt man 1357 mg (4.45 mmol, 0.54 Aeq.) Produkt als gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 53.0 %.

R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.52.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.57 (s, 1 H), 7.88 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H), 7.75 (d, *J* = 1.6 Hz, 1 H), 7.45 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1.2 Hz, 1 H), 3.97 (s, 3 H), 2.70 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 1.63 (m, 2 H), 1.35 – 1.22 (m, 14 H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 191.9, 167.2, 149.2, 134.6, 132.4, 132.3, 130.4, 128.8, 52.8, 36.0, 32.0, 31.1, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 22.8, 14.2 ppm.

MS (APCI-POS): *m/z* (%) = 319 (83), 305 (100), 273 (33).

HR-MS (ESI-POS, CHCl₃/MeOH, [M + Na⁺]): ber. C₁₉H₂₈NaO₃ 327,193; gef. 327.192.

8.2.2.5. Reduktion zum 1,2-Diphenylethan **8n**

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.56 (d, *J* = 0.64 Hz, 1 H), 7.85 (d, *J* = 7.92 Hz, 1 H), 7.75 (d, *J* = 1.56 Hz, 1 H), 7.39 (dt, *J* = 7.30 Hz, 0.85 Hz, 1 H), 7.04 (dt, *J* = 8.68 Hz, 2.29 Hz, 2 H), 6.81 (dt, *J* = 8.66 Hz, 2.52 Hz, 2 H), 3.97 (s, 3 H), 3.91 (q, *J* = 6.02 Hz, 2 H), 2.98 (m, 2 H), 2.89 (m, 2 H), 1.76 (qu, *J* = 7.05 Hz, 2 H), 1.45 (m, 2 H), 1.35 – 1.24 (m, 10 H), 0.88 (t, *J* = 6.92 Hz, 3 H) ppm.

8.2.2.6. Reduktion zum 1,2-Diphenylethan **8o** (mit Katalysator von Acros)

Gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 1691 mg (4.8 mmol, 1.0 Aeq.) des Stilbens **8j** (RP) zum Dimethylacetal umgesetzt und anschliessend in Gegenwart von 510 mg (0.48 mmol, 0.1 Aeq.) Pd/C in 15 mL EtOH für 4.5 h bei RT hydriert. Nach der Hydrolyse in CH₂Cl₂ / 2N H₂SO₄ 20 mL / 5 mL erhielt man 979 mg (2.47 mmol, 0.51 Aeq.) einer gelben, öligen Flüssigkeit. Es zeigte sich, dass dieses Rohprodukt sehr starke Verunreinigungen aufwies.

Ausbeute: n.d.

8.2.2.7. Reduktion zum 1,2-Diphenylethan **8p**

Gemäss der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 2.50 g (5.55 mmol, 1.0 Aeq.) des Stilbens **8k** (RP) zum Dimethylacetal umgesetzt und anschliessend in Gegenwart von 450 mg (0.416 mmol, 0.075 Aeq.) Pd/C in 100 mL Toluol für 5 h bei RT hydriert. Nach der Hydrolyse in THF / 2N H₂SO₄ 50 mL / 10 mL und der Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 100g, Hexan / AcOEt 7 : 3) erhielt man 1994 mg (4.40 mmol, 0.79 Aeq.) des Produktes als orangen Feststoff.

Ausbeute: 79.4 %.

R_f (Hexan / AcOEt 7 : 3): 0.50.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 10.56 (d, *J* = 0.65 Hz, 1 H), 7.86 (d, *J* = 7.90 Hz, 1 H), 7.76 (d, *J* = 1.68 Hz, 1 H), 7.39 (dd, *J* = 7.92 Hz, 1.20 Hz, 1 H), 7.04 (dt, *J* = 8.64 Hz, 2.37 Hz, 2 H), 6.81 (dd, *J* = 8.68 Hz, 2.52 Hz, 2 H), 3.97 (s, 3 H), 3.92 (t, *J* = 6.59 Hz, 2 H), 2.98 (m, 2 H), 2.89 (m, 2 H), 1.77 (qu, *J* = 7.04 Hz, 2 H), 1.46 (m, 2 H), 1.43 – 1.21 (m, 8 H), 0.88 (t, *J* = 6.86 Hz, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 191.9, 167.0, 157.7, 147.9, 134.8, 132.6, 132.5, 132.3, 130.5, 129.4, 128.7, 114.5, 68.1, 52.8, 38.1, 36.4, 32.0, 29.7, 29.5, 29.4, 26.1, 22.8, 14.2 ppm.

8.3. Synthese der Tetraphenylporphyrine

8.3.1. Synthese der Porphyrine nach Lindsey

8.3.1.1. Synthese des Porphyrins **9a** (AAV)

Es wurden 1.81 g (8.31 mmol, 1.0 Aeq.) 4-*n*-Octylbenzaldehyd **8a** und 8.0 mg (0.025 mmol, 0.0031 Aeq.) Benzyltributylammoniumchlorid in 200 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit 580 µL (8.31 mmol, 1.0 Aeq.) Pyrrol versetzt.

Man rührte für 10 min. bei RT im Dunkeln und gab dann 105 μL (0.83 mmol, 0.1 Aeq.) Bortrifluorid-Diethyletherat-Komplex zu und rührte für weitere 10 min, bevor man mit 1.88 g (8.31 mmol, 1.0 Aeq.) DDQ oxidierte.

2 h nach der Zugabe des DDQ wurde mit 9.24 mL (66.5 mmol, 8.0 Aeq.) NEt_3 neutralisiert. Die ganze Reaktionslösung filtrierte man über eine mit Kieselgel belegte Fritte (d = 11 cm) und spülte mit reichlich CH_2Cl_2 . Das LM entfernte man am Rotationsverdampfer und reinigte den Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 150 g, Hex / CH_2Cl_2 1:1), um nach der Trocknung am Rotationsverdampfer und am HV 1.00 g (0.94 mmol, 0.11 Aeq.) eines dunkelroten Feststoffes zu erhalten.

Ausbeute: 45.2 %.

R_f (Hex/ CH_2Cl_2 1:1): 0.84.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.87 (s, 8 H), 8.12 (d, J = 7.89 Hz, 8 H), 7.56 (d, J = 8.08 Hz, 8 H), 2.96 (t, J = 7.62 Hz, 8 H), 1.91 (m, 8 H), 1.54 – 1.27 (m, 10 H), 0.95 (t, J = 6.51 Hz, 12 H), - 2.74 (s br, 2 H) ppm.

8.3.3.2. Synthese des Porphyrins **9b**

Wie in der AAV beschrieben wurden insgesamt 1.42 g (5.13 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-2-formyl-5-*n*-octylbenzoat **8b**, 3.37 g (15.45 mmol, 3.0 Aeq.) *p*-*n*-Octylbenzaldehyd **8a** und 1.44 mL (20.55 mmol, 4.0 Aeq.) Pyrrol in 400 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 20.0 mg Benzyltributylammoniumchlorid versetzt.

Nach dem Starten der Reaktion unter Lichtausschluss mit 260 μL (2.06 mmol, 0.4 Aeq.) BF_3 -Diethyletherat-Komplex und der Oxidation mit 4.67 g (20.63 mmol, 4.0 Aeq.) DDQ rührte man über Nacht und gab dann 17.0 mL (123 mmol, 6.0 Aeq.) NEt_3 zu.

Das Gemisch wurde über eine mit Kieselgel belegte Fritte (d = 11 cm) filtriert. Nach der Entfernung der LM am Rotationsverdampfer erhielt man 4.58 g des Rohproduktes, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel 500 g, Hex/ CH_2Cl_2 1:1).

Es liessen sich 692 mg (0.61 mmol, 0.12 Aeq.) eines dunkelroten Feststoffes isolieren.

Ausbeute: 12.0 %.

R_f (Hex/ CH_2Cl_2 1:1): 0.58.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.85 (s, 4 H), 8.83 (d, J = 4.75 Hz, 2 H), 8.67 (d, J = 4.73 Hz, 2 H), 8.20 (d, J = 1.81 Hz, 1 H), 8.11 (m, 6 H), 8.03 (d, J = 7.72 Hz, 1 H), 7.63 (dd, J = 7.74 Hz, 1.82 Hz, 1 H), 7.54 (m, 6 H), 2.97 (m, 8 H), 2.70 (s, 3 H), 1.91 (m, 8 H), 1.53 – 1.20 (m, 40 H), 0.94 (m, 12 H), - 2.68 (s br, 2 H) ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 374 (6), 421 (100), 518 (5), 554 (3), 593 (2), 649 (2) nm.

MS (APCI-NEG, $[\text{M} - \text{H}]^-$, MeOH): m/z (%) = 1121 (100).

HR-MALDI-MS (POS, Matrix: DCTB, $[\text{M} + \text{H}^+]$): ber. $\text{C}_{78}\text{H}_{97}\text{N}_4\text{O}_2$ 1121.76; gef. 1121.75.

8.3.3.3. Synthese des Porphyrins **9c**

Wie in der AAV beschrieben löste man 3.93 g (18.0 mmol, 3.0 Aeq.) 4-*n*-Octylbenzaldehyd **8a**, 985 mg (6.0 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-2-formylbenzoat **5a**, 1.67 mL (24.0 mmol, 4.0 Aeq.) Pyrrol und 23.2 mg (0.0744 mmol, 0.0124 Aeq.) Benzyltributylammoniumchlorid in 600 mL CH_2Cl_2 .

Man rührte für 10 min. im Dunkeln, um dann 300 μL (2.4 mmol, 0.4 Aeq.) Bortrifluorid-Diethyletherat-Komplex zuzugeben.

Nach weiteren 10 min. oxidierte man mit 5.45 g (24.0 mmol, 4.0 Aeq.) DDQ.

Anschliessend wurde mit 28.0 mL (200 mmol, 32.0 Aeq.) NEt_3 neutralisiert und man filtrierte über eine mit Kieselgel belegte Fritte ($d = 11$ cm).

Nach der Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 500 g, Hex/ CH_2Cl_2 1:2) und der Entfernung der LM am Rotationsverdampfer bzw. am HV erhielt man 399 mg (0.39 mmol, 0.065 Aeq.) eines dunkelroten Feststoffes.

Ausbeute: 6.5 %.

R_f (Hex/ CH_2Cl_2 1:2): 0.56.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.87 (m, 6 H), 8.67 (d, J = 4.75 Hz, 2 H), 8.41 (dd, J = 7.70 Hz, 1.57 Hz, 1 H), 8.13 (m, 7 H), 7.85 (m, 2 H), 7.56 (m, 6 H), 2.96 (m, 6 H), 2.76 (s, 3 H), 1.93 (m, 6 H), 1.60 – 1.25 (m, 30 H), 0.97 (m, 9 H), - 2.63 (s br, 2 H) ppm.

MS (ESI-POS, $[\text{M} + \text{H}^+]$, Toluol): m/z (%) = 1010 (100).

8.3.3.4. Synthese des Porphyrins **9d**

Wie in der AAV beschrieben löste man 440 μL (4.30 mmol, 3.0 Aeq.) Benzaldehyd, 570 mg (1.435 mmol, 1.0 Aeq.) des 1,2-Diphenylethans **8n**, 400 μL (5.74 mmol, 4.0 Aeq.) Pyrrol und 5.5 mg (17.8 μmol , 0.0124 Aeq.) Benzyltributylammoniumchlorid in 100 mL CH_2Cl_2 .

Man rührte für 10 min. im Dunkeln, um dann 72 μL (0.574 mmol, 0.4 Aeq.) Bortrifluorid-Diethyletherat-Komplex zuzugeben.

Nach weiteren 10 min. oxidierte man mit 1.30 g (5.74 mmol, 4.0 Aeq.) DDQ.

Anschliessend wurde mit 6.4 mL (200 mmol, 32.0 Aeq.) NEt_3 neutralisiert. Man gab 4.16 g Kieselgel zu, entfernte die LM am Rotationsverdampfer und gab den verbleibenden Feststoff auf eine Chromatographiersäule (Kieselgel 150g, Hexan / CH_2Cl_2 , Gradient 3 : 1 zu 0: 1).

Nach der Entfernung der LM am Rotationsverdampfer erhielt man 196 mg (0.215 mmol, 0.15 Aeq.) eines violetten Feststoffes.

Ausbeute: 15.0 %.

R_f (Hexan / CH_2Cl_2 1 : 1): 0.14.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.83 (m, 4 H), 8.67 (d, J = 4.75 Hz, 2 H), 8.64 (d, J = 7.30 Hz, 1 H), 8.56 (m, 1 H), 8.43 (m, 1 H), 8.22 (m, 6 H), 8.02 (d, J = 7.65 Hz, 2 H), 7.97 (d, J = 1.75 Hz, 1 H), 7.75 (m, 8 H), 7.84 (dd, J = 7.76 Hz, 1.95 Hz, 1 H), 7.26 (m, 2 H), 6.94 (ddd, J = 8.65 Hz, 2.88 Hz, 2.05 Hz, 2 H), 3.99 (t, J = 6.60 Hz, 2 H), 3.26 (m, 2 H), 3.19 (m, 2 H), 2.75 (s, 3 H), 1.73 (m, 2 H), 1.46 (m, 2 H), 1.38 – 1.24 (m, 8 H), 0.88 (m, 3 H), - 2.68 (s br, 2 H) ppm.

8.3.3.5. Synthese des Porphyrins **9e**

Gemäss der AAV wurden 2.9 mg (9.1 μmol , 0.0031 Aeq.) Benzyltributylammoniumchlorid, 1015 mg (3.00 mmol, 1.0 Aeq.) 1-(5-Formylphenyl)-1'-(5'-n-octyloxyphenyl)-ethan **8l** und 207 μL (3.00 mmol, 1.0 Aeq.) Pyrrol in 75 mL CH_2Cl_2 gelöst. Nach der Zugabe von 37.5 μL (0.3 mmol, 0.1 Aeq.) Bortrifluorid-Diethyletherat-Komplex und der anschliessenden Oxidation mit 1020 mg (4.5 mmol, 1.5 Aeq.) DDQ neutralisierte man mit 3.3 mL (24.0 mmol, 8.0 Aeq.) NEt_3 , entfernte die LM am Rotationsverdampfer und filtrierte das Rohprodukt über eine Chromatographiersäule (Kieselgel 100g, CH_2Cl_2).

Die erhaltenen, purpurroten Fraktionen wurden in ca. 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und tropfenweise in 250 mL MeOH eingebracht.

Nach der Filtration über eine P4-Fritte und einer Wiederholung der Prozedur mit dem wieder eingengten Filtrat konnten nach der Trocknung am HV für 9.5 h insgesamt 395 mg (0.255 mmol, 0.085 Aeq.) des Produktes als roter Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 34.1 %.

R_f (CH₂Cl₂): 0.96.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.88 (s, 8 H), 8.13 (d, *J* = 7.84 Hz, 8 H), 7.54 (d, *J* = 7.90 Hz, 8 H), 7.27 (d, *J* = 8.97 Hz, 8 H), 6.94 (d, *J* = 8.46 Hz, 8 H), 4.00 (t, *J* = 6.57 Hz, 8 H), 3.21 (m, 16 H), 1.82 (qu, *J* = 7.05 Hz, 8 H), 1.49 (qu, *J* = 7.31 Hz, 8 H), 1.33 (m, 32 H), 0.90 (t, *J* = 6.66 Hz, 12 H), - 2.67 (s br, 2 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 157.6, 141.4, 139.9, 134.7, 133.8, 132.0 br, 129.6, 126.9, 120.2, 114.6, 68.2, 38.4, 37.6, 31.9, 29.55, 29.52, 29.4, 26.2, 22.8, 14.2 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 377 (5), 421 (100), 518 (4), 553 (2), 594 (1), 650 (1) nm.

MS (ESI-POS, [M + H⁺], Toluene/MeOH): *m/z* (%) = 1544 (100).

HR-MALDI-MS (ESI-POS, Matrix: DCTB, [M + H⁺]), ber. C₁₀₈H₁₂₇N₄O₄ 1543.985; gef. 1543.982.

8.3.3.6. Synthese des Porphyrins **9f**

Gemäss der AAV wurden 1000 mg (3.28 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-*n*-decyl-2-formylbenzoat **8m** und 233 µL Pyrrol in 85 mL CH₂Cl₂ gelöst.

Man gab 3.2 mg (0.01 mmol, 0.0031 Aeq.) Benzyltributylammoniumchlorid zu und rührte für 10 min. im Dunkeln.

Dann versetzte man die Lösung mit 41 µL (0.328 mmol, 0.1 Aeq.) Bortrifluorid-Diethyletherat-Komplex und oxidierte nach 15 min. Reaktionszeit durch die Zugabe von 1120 mg (4.92 mmol, 1.5 Aeq.) DDQ.

Nachdem das Gemisch für 2.5 h gerührt worden war, neutralisierte man dieses mit 3.65 mL (26.2 mmol, 8.0 Aeq.) NEt₃, gab 5.0 g Kieselgel zu und trocknete am Rotationsverdampfer.

Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 200 g, CH₂Cl₂/AcOEt 19:1).

Es konnten 602 mg (0.427 mmol, 0.13 Aeq.) eines noch verunreinigten Produktes erhalten werden.

Für analytische Zwecke liessen sich 44 mg davon mittels SEC reinigen.

Ausbeute: 52.1 %.

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 19.5:1): 0.94; 0.76; 0.48.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 353 (5), 370 (6), 424 (100), 520 (5), 555 (3), 600 (1), 656 (2) nm.

HR-MALDI-MS (POS, Matrix: DCTB, [M + H⁺]): ber. C₉₂H₁₁₉N₄O₈ 1407.897; gef. 1407.894.

8.3.3.7. Synthese des Porphyrins **9g**

Gemäss der AAV wurden 1.21 g (5.0 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 2.77 g (15.0 mmol, 3.0 Aeq.) 4-Brombenzaldehyd **7**, 1.39 mL (20.0 mmol, 4.0 Aeq.) Pyrrol und 19.4 mg (0.062 mmol, 0.0124 Aeq.) Benzyltributylammoniumchlorid in 200 mL CH₂Cl₂ gelöst.

Nach 10 min. Rühren im Dunkeln wurde die Lösung mit 250 µL (2.0 mmol, 0.4 Aeq.) Bortrifluorid-Diethyletherat-Komplex versetzt.

Nach 1 h oxidierte man durch Zugabe von 3.4 g (15.0 mmol, 3.0 Aeq.) DDQ, gelöst in 15 mL Toluol.

Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt.

Das Rohprodukt wurde dreimal mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Säule 1 (Kieselgel, Hex:AcOEt 3:1).

Säule 2 (Kieselgel, Gradient Hex/CH₂Cl₂ 9:1 zu Hex/CH₂Cl₂ 1:1, dann CH₂Cl₂/AcOEt 9:1).

Säule 3 (Kieselgel, PE/CH₂Cl₂ 1:2).

Man erhielt 256 mg (0.259 mmol, 0.051 Aeq.) eines dunkelroten Feststoffes.

Ausbeute: 5.1 %.

R_f (PE/CH₂Cl₂ 1:2): 0.37.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.82 (s, 4 H), 8.80 (d, J = 8.84 Hz, 2 H), 8.66 (d, J = 4.80 Hz, 2 H), 8.56 (d, J = 2.26 Hz, 1 H), 8.11 – 7.95 (m, 8 H), 7.90 (m, 6 H), 2.89 (s, 3 H), - 2.77 (s br, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 166.3, 141.5, 141.0, 140.9, 137.2, 136.0, 135.9, 135.4, 133.0, 132.7, 130.1, 122.9, 122.7, 119.1, 119.0, 118.1, 52.0 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 375 (6), 421 (100), 516 (5), 551 (2), 593 (1), 650 (1) nm.

HR-MALDI-MS (POS, Matrix: DCTB, $[\text{M} + \text{H}^+]$): ber. $\text{C}_{46}\text{H}_{29}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_2$ 984.90; gef. 987.88.

8.3.3.8. Synthese des Porphyrins **9h**

Analog zum Produkt, welches in der AAV beschrieben wurde, löste man 2.43 g (10.0 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formylbenzoat **5**, 700 μL (10.0 mmol, 1.0 Aeq.) Pyrrol und 9.7 mg (0.031 mmol, 0.0031 Aeq.) Benzyltributylamoniumchlorid in 200 mL CH_2Cl_2 .

Nachdem man 10 min. im Dunkeln gerührt hatte, wurde die säurekatalysierte Reaktion durch die Zugabe von 125 μL (1.0 mmol, 0.1 Aeq.) Bortrifluorid-Diethyletherat-Komplex gestartet. Nach 45 min. Reaktionszeit versetzte man die Lösung mit 1.70 g (7.5 mmol, 0.75 Aeq.) DDQ in 10 mL Toluol.

Anschliessend wurde mit 10 mL NEt_3 neutralisiert und die ganze Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert. Die so erhaltenen 3.70 g des Rohproduktes wurden säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Gradient Hex/ CH_2Cl_2 /AcOEt 19:20:1, CH_2Cl_2 /AcOEt 2:1).

Es konnten 920 mg (0.79 mmol, 0.079 Aeq.) eines violett-roten Feststoffes erhalten werden. Die Atropisomere wurden nicht getrennt.

Ausbeute: 31.7 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 2.93 (s, 5 H), 2.89 (s, 2 H), 2.80 (s, 3 H), 2.67 (s, 2 H) – 2.51 (s br, 2 H) ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 371 (6), 423 (100), 520 (5), 557 (2), 596 (2), 652 (1) nm.

HR-MALDI-MS (POS, Matrix: DCTB, $[\text{M} + \text{H}^+]$): ber. $\text{C}_{52}\text{H}_{35}\text{Br}_4\text{N}_4\text{O}_8$ 1161.907; gef. 1161.905.

8.3.3.9. Synthese des Porphyrins **9i**

Analog zur AAV4 wurden 1.94 g (10.0 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-2-formyl-5-methoxybenzoat **6**, 3.65 mL (30.0 mmol, 3.0 Aeq.) *p*-Anisaldehyd, 2.85 mL (40.0 mmol, 4.0 Aeq.) Pyrrol und

40.0 mg (0.214 mmol, 0.0124 Aeq.) Benzyltributylammoniumchlorid in 1000 mL CH₂Cl₂ gelöst und für 10 min. im Dunkeln gerührt.

Man versetzte die Lösung mit 0.5 mL (4.0 mmol, 0.4 Aeq.) Bortrifluorid-Diethyletherat-Komplex und oxidierte nach 15 min. durch die Zugabe von 10.0 g (44.0 mmol, 4.4 Aeq.) DDQ als Feststoff.

Nachdem für eine weitere Stunde gerührt worden war neutralisierte man das Gemisch mit 45.0 mL (320 mmol, 32.0 Aeq.) NEt₃ und filtrierte anschliessend über eine mit 200 g Kieselgel gefüllte Chromatographiersäule (Eluent: CH₂Cl₂/AcOEt 2:1).

Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 350 g, Gradient: Hex/CH₂Cl₂ 1:3, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂/AcOEt/NEt₃ 48:1:1 zu 50:2:1).

Man erhielt 1027 mg eines noch verunreinigten Produktes. Ausbeute: n.d.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.85 (m, 6 H), 8.68 (d, *J* = 4.76 Hz, 2 H), 8.12 (m, 6 H), 8.04 (d, *J* = 8.44 Hz, 1 H), 7.91 (d, *J* = 2.80 Hz, 1 H), 7.36 (dd, *J* = 8.38 Hz, 2.82 Hz, 1 H), 7.29 (d, *J* = 7.62 Hz, 6 H), 4.14 (s, 3 H), 4.10 (s, 6 H), 4.09 (s, 3 H), 2.72 (s, 3 H), - 2.67 (s br, 2 H) ppm.

8.3.2. Synthese von Tetrakis-*p*-methoxy-TPP 9j (Adler-Longo-Methode)

In einem 1000 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 500 mL Propionsäure auf 145°C erhitzt.

Man gab 16.4 mL (135 mmol, 1.0 Aeq.) *p*-Anisaldehyd und 9.4 mL (135 mmol, 1.0 Aeq.) Pyrrol zu. Es trat innert kürzester Zeit eine starke Verfärbung der Lösung von gelblich-klar nach schwarz ein und die Lösung kam zum heftigen Sieden.

Man liess zum Rückfluss erhitzt für 30 min, liess dann auf RT abkühlen und stellte anschliessend das Reaktionsgefäss in ein Eisbad.

Das Gemisch wurde über eine P4-Fritte filtriert und die gesammelten Kristalle wusch man mit reichlich MeOH bis zur Entfärbung des MeOH.

Man erhielt auf diese Weise 4.54 g (6.18 mmol, 0.045 Aeq.) eines violettfarbenen, stark glänzenden Feststoffes, welcher für weitere Umsetzungen genug rein war.

Ausbeute: 18.3 %.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.86 (s, 8H), 8.13 (d, *J* = 8.60 Hz, 4 H), 7.29 (d, *J* = 9.0 Hz, 4 H), 4.10 (s, 12 H) ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 422 (100), 518 (4), 556 (3), 595 (1) 650 (2) nm.

8.3.3. Versuch zur Synthese des β -Carboxy-TPP 9k (Adler-Longo-Methode)

In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer wurden 10.0 g (54.0 mmol, 4.0 Aeq.) *p*-Brombenzaldehyd **7** in 180 mL Propionsäure gelöst. Man erhitzte zum Rückfluss und gab dann 2.8 mL (40.5 mmol, 3.0 Aeq.) Pyrrol und 1.5 g (13.5 mmol, 1.0 Aeq.) 3-Carboxypyrrol, gelöst in 20 mL Propionsäure, rasch zu. Nach kurzer Zeit kam die Lösung zum heftigen Sieden.

Nachdem man für 30 min. zum Rückfluss erhitzt hatte, liess man auf RT abkühlen.

Nach 1.5 h wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit ca. 200 mL MeOH gewaschen. Man trocknete für 1 h an der Wasserstrahlpumpe, um auf diese Weise 2.85 g eines schwarzen, pudrigen Feststoffes zu erhalten.

Das ¹H-NMR zeigte keine Indizien für ein unsymmetrisches Produkt.

R_f(CH₂Cl₂): 0.90.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.84 (s, br, 8 H), 8.07 (d, *J* = 8.25 Hz, 8 H), 7.96 (d, *J* = 8.25 Hz, 8 H) ppm.

8.3.4. Synthese der Porphyrine via Dipyrromethane (MacDonald's [2 + 2]-Methode)

8.3.4.1. Synthese des Dipyrromethans **14a**

Man löste 1000 mg (4.11 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-5-bromo-2-formyl-benzoat **5** in 7.1 mL Pyrrol und leitete für 10 min. Ar durch. Dann gab man 30 μ L (0.411 mmol, 0.1 Aeq.) TFA zu, rührte für 5 min. bei RT und neutralisierte mit 3.5 mL (25.4 mmol 6.2 Aeq.) NEt₃. Das Reaktionsgemisch wurde in 150 mL AcOEt aufgenommen, einmal mit 20 mL ges. NaCl-Lösung und zweimal mit je 20 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach der Entfernung der Solventien am Rotationsverdampfer reinigte man das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 100 g, PE / AcOEt 2:1), um auf diese Weise nach der Trocknung am HV für 3 h 1.16 g (3.23 mmol, 0.78 Aeq.) einer dickflüssigen, klebrigen, gelben Flüssigkeit von genügender Reinheit zu erhalten.

Ausbeute: 78.7 %.

R_f (PE/AcOEt 2:1): 0.62.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.43 (s br, 2 H), 7.93 (d, *J* = 2.21 Hz, 1 H), 7.53 (d, *J* = 8.40 Hz, 2.21 Hz, 1 H), 7.22 (d, *J* = 8.44 Hz, 1 H), 6.82 (q, *J* = 2.20 Hz, 2 H), 6.70 (m, 2 H), 6.29 (s, 1 H), 6.26 (q, *J* = 2.18 Hz, 2 H), 6.14 (q, *J* = 2.92 Hz, 2 H), 5.88 (m, 2 H), 3.82 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 167.7, 143.1, 135.1, 132.9, 132.3, 132.1, 131.3, 120.4, 117.4, 108.6, 107.0, 52.7, 40.0 ppm.

MS (ESI-POS): *m/z* (%) = 381.0 (100), 383.0 (100), [M + Na]⁺.

8.3.4.2. Synthese des Dipyrromethans **14b**

In einem Rundkolben wurden unter Ar 112 mg (0.577 mmol, 1.0 Aeq.) Methyl-2-formyl-5-methoxybenzoat **6** in 1.0 mL (14.4 mmol, 25.0 Aeq.) Pyrrol gelöst.

Man leitete durch diese Lösung während 5 min. Ar und gab dann 1 Tropfen (ca. 0.1 Aeq.) TFA zu. Es fand eine exotherme Reaktion statt.

Nach 5 min. neutralisierte man mit 500 µL (3.587 mmol, 6.2 Aeq.) NEt₃ und löste anschliessend das Produktgemisch in 100 mL AcOEt, wusch zweimal mit je 15 mL H₂O, extrahierte die wässrigen Phasen einmal mit 50 mL AcOEt und trocknete die vereinigten organischen Extrakte über MgSO₄.

Nach der Entfernung der LM am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 25 g, PE/AcOEt 2:1).

So konnten 91 mg (0.29 mmol, 0.29 Aeq.) einer gelbfarbenen, zähflüssigen Substanz erhalten werden.

Das Produkt sollte wegen seiner Instabilität nicht zu lange gelagert werden.

Ausbeute: 50.8 %.

R_f (PE/AcOEt 2:1): 0.42.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.45 (s br, 2 H), 7.29 (d, *J* = 2.83 Hz, 1 H), 7.25 (d, *J* = 8.63 Hz, 1 H), 6.97 (dd, *J* = 8.40 Hz, 2.85 Hz, 1 H), 6.69 (s, br, 2 H), 6.23 (s, 1 H), 6.14 (m, 2 H), 5.90 (s br, 2 H), 3.82 (s, 6 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 168.8, 157.9, 135.9, 133.0, 131.7, 130.5, 118.2, 117.0, 114.6, 108.3, 106.6, 55.6, 52.5, 39.7 ppm.

MS (EI-POS, $[\text{M} + \text{Na}]^+$, AcOEt/MeOH): m/z (%) 333.1 (100).

8.3.4.3. Synthese des Porphyrindiesteres **9m**

Es wurden 1000 mg (2.78 mmol, 1.0 Aeq.) des Dipyrrromethans **14a** und 515 mg (2.78 mmol, 1.0 Aeq.) *p*-Brombenzaldehyd **7** in 280 mL CH_2Cl_2 gelöst und im Dunkeln für 10 min. unter Ar gerührt. Man gab 370 μL (4.95 mmol, 1.78 Aeq.) TFA zu, rührte für 30 min. und versetzte dann die Lösung mit 950 mg (4.17 mmol, 1.5 Aeq.) DDQ. Nach weiteren 45 min. wurde das Gemisch mit 1.9 mL (13.9 mmol, 5.0 Aeq.) NEt_3 neutralisiert. Man gab ca. 2.0 g Kieselgel zu, trocknete am Rotationsverdampfer und trug den Feststoff auf eine Säule (Kieselgel 150 g, CH_2Cl_2) auf. Die roten Hauptfraktionen wurden gesammelt und am Rotationsverdampfer getrocknet. Man erhielt 166 mg (0.16 mmol, 0.05 Aeq.) eines schwarzen Feststoffes.

Ausbeute: 11.4 %.

R_f (CH_2Cl_2): 0.75 ($\alpha\beta$ -Atropisomer) und 0.67 ($\alpha\alpha$ -Atropisomer).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = noch zu messen

HR-MS: noch zu messen

8.3.4.4. Synthese des Porphyrindiesteres **9n**

Unter Ar wurden 100 mg (0.322 mmol, 1.0 Aeq.) 1,1-dipyrro-1-(3-carboxymethyl-5-methoxyphenyl)-methan **14b** und 40 μL (0.322 mmol, 1.0 Aeq.) 4-Anisaldehyd in 32 mL CH_2Cl_2 gelöst.

Man rührte für 10 min. im Dunkeln, gab dann 42.5 μL (0.573 mmol, 1.78 Aeq.) TFA zu und rührte für weitere 0.5 h, bevor man die Lösung mit 75 mg (0.322 mmol, 1.0 Aeq.) DDQ versetzte.

Es wurde 0.75 h nach der Zugabe des DDQ mit 225 μL (1.61 mmol, 5.0 Aeq.) NEt_3 neutralisiert.

Das LM wurde am Rotationsverdampfer partiell auf ca. die Hälfte entfernt, dann eluierte man das Gemisch über eine Säule (Kieselgel 50 g, CH₂Cl₂), sammelte die violettfarbenen Fraktionen direkt in einem Kolben und trocknete am Rotationsverdampfer.

Das erhaltene Rohprodukt wurde in 25 mL Toluol gelöst und mit 75 mg DDQ zusammen zum Rückfluss erhitzt.

Anschliessend wurde wiederum die Lösung auf die Hälfte eingeeengt und über eine Kieselgelsäule gereinigt (Kieselgel 50 g, CH₂Cl₂/AcOEt 19:1).

Es konnten 30 mg (0.035 mmol, 0.10 Aeq.) Produkt gesammelt werden.

Ausbeute: 21.9 %.

R_f (CH₂Cl₂): 0.82; 0.76.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.81 (m, 2 H), 8.65 (m, 2 H), 8.12 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H), 8.0 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H), 7.91 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H), 7.37 (dd, *J* = 2.5 Hz, 1 H), 7.23 (m, 10 H), 4.14 (d, *J* = 0.8 Hz, 6 H), 4.09 (d, *J* = 0.55 Hz, 6 H), 2.84 (d, *J* = 0.9 Hz, 3 H), 2.73 (d, *J* = 0.9 Hz, 3 H) ppm.

HR-MALDI-MS (DCTB Matrix): ber. C₅₂H₄₂N₄O₈ 850.30; gef. 850.31.

8.4. Zyklisierung zu einfach verbrückten Oxonaphthoporphyrinen

8.4.1. Zyklisierungen über Säurechloride (Friedel-Crafts-Methode)

8.4.1.1. Synthese des Oxonaphthoporphyrins **10b** (allgemeine Arbeitsvorschrift)

Es wurden 112 mg (0.100 mmol, 1.0 Aeq.) des Porphyrinmonoesters **9b** in Gegenwart von 51 mg Ni(acac)₂ (0.200 mol, 2.0 Aeq.) Toluol für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Man verdünnte mit 50 mL Toluol und wusch zweimal mit je 50 mL H₂O, trocknete über MgSO₄ und entfernte das LM am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wurde direkt für die nächste Reaktion weiterverwendet. Man löste dieses in 20 mL Dioxan und gab eine Lösung von 2.0 g (35.6 mmol, 356 Aeq.) KOH in 10 mL H₂O zu und erhitzte für 20 h zum Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wurde in 50 mL Toluol gegossen und mit HCl konz. gewaschen, wodurch sich eine klare, tiefrote Lösung bildete. Man wusch die org. Phase einmal mit ges. NaCl-Lösung und zweimal mit H₂O (bis pH = 7), trocknete dann über MgSO₄ und destillierte die Solventien am Rotationsverdampfer ab.

Der Rückstand wurde für 3 h am HV getrocknet, in 50 mL Benzol abs. gelöst und in Gegenwart von 1.0 mL (11.8 mmol, 118 Aeq.) Oxalylchlorid für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Man destillierte ca. 5 mL ab, liess dann auf RT abkühlen und gab unter Ar 235 μ L (2.0 mmol, 20.0 Aeq.) Zinn(IV)chlorid zu.

Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde in 100 mL Toluol gegossen und mit 50 mL wässriger, 1 M NaOH-Lösung gewaschen, bis die wässrige Phase pH = 14 aufwies. Dann wusch man dreimal mit je 100 mL H₂O (bis pH = 7), trocknete über MgSO₄ und entfernte die Solventien am Rotationsverdampfer.

Nach der Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 50 g, PE/CH₂Cl₂ 1:1) wurde das Produkt mittels SEC (Toluol) gereinigt und für 2 h am HV getrocknet. Man erhielt 105 mg eines dunkelgrünen, schillernden, leicht klebrigen Feststoffes.

Ausbeute: 91.6 %.

R_f (PE / CH₂Cl₂ 1:1): 0.72.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 9.19 (d, *J* = 5.07 Hz, 1 H), 9.17 (d, *J* = 3.95 Hz, 1 H), 9.15 (s, 1 H), 8.66 (d, *J* = 5.11 Hz, 1 H), 8.50 (d, *J* = 5.00 Hz, 1 H), 8.47 (d, 4.97 Hz, 1 H), 8.39 (d, *J* = 3.08 Hz, 1 H), 8.37 (d, *J* = 5.67 Hz, 1 H), 8.26 (d, *J* = 8.03 Hz, 1 H), 7.84 (d, *J* = 8.03 Hz, 1 H), 7.80 (m, 9 H), 7.49 (dd, *J* = 8.40 Hz, 1.78 Hz, 1 H), 7.45 (m, 9 H), 2.85 (m, 6 H), 2.76 (t, *J* = 7.74 Hz, 2 H), 1.81 (m, 8 H), 1.51 – 1.27 (m, 40 H), 0.95 – 0.85 (m, 12 H) ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 324 (23), 385 (35), 465 (100), 648 (12) nm.

HR-MALDI-MS (POS-Mode, Matrix: DCTB, [M]⁺): ber. C₇₇H₉₀N₄NiO 1144.646 ; gef. 1144.66.

8.4.1.2. Synthese des Oxonaphthoporphyrins **10c**

Wie in der AAV beschrieben komplexierte man 520 mg (0.515 mmol, 1.0 Aeq.) Tris-*p-n*-octyl-*o*-monocarboxymethyl-TPP **9c** durch die Reaktion mit 935 mg (5.15 mmol, 10.0 Aeq.) Cu(OAc)₂ in einem siedenden Gemisch aus CH₂Cl₂/MeOH 100 mL/60 mL.

Nach 17 h wurden die LM am Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand in 150 mL CH₂Cl₂ gelöst und dreimal mit je 20 mL H₂O gewaschen.

Man trocknete über MgSO₄ und trocknete am Rotationsverdampfer.

Das Rohprodukt wurde in Gegenwart von 216 mg (5.15 mmol, 10.0 Aeq.) LiOH·H₂O, gelöst in Dioxan/H₂O 50 mL/10mL für 16 h, zum Rückfluss erhitzt.

Die LM entfernte man am Rotationsverdampfer und trocknete anschliessend am HV für 1.5 h.

Das oben erhaltene Produkt übergoss man mit 60 mL Benzen abs. und 2.18 mL (25.75 mmol, 50.0 Aeq.) Oxalylchlorid. Die Lösung wurde für 16 h zum Rückfluss erhitzt, dann mittels Destillation auf ca. 50 mL eingeeengt und auf RT abgekühlt.

Nach der Zugabe von 3.0 mL (27.75 mmol, 50.0 Aeq.) SnCl₄ rührte man für 3 h bei RT und goss dann in 150 mL Toluol.

Die organische Phase wurde mit 1 N NaOH gewaschen (bis zum pH = 14). Die wässrigen Phasen wurden rückextrahiert und die vereinigten organischen Extrakte fünfmal mit je 100 mL H₂O gewaschen.

Man trocknete über MgSO₄, filtrierte und destillierte die LM am Rotationsverdampfer ab. Nach der Trocknung am HV wurden 507 mg (0.488 mmol, 0.94 Aeq.) eines dunkelgrünen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 94.7 %.

R_f (CH₂Cl₂): 0.82.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 327 (19), 392 (29), 420 (24), 463 (100), 656 (12) nm.

MS (ESI-POS, [M + H]⁺, THF): m/z (%) = 1038.6 (100).

HR-MALDI-MS (POS-Mode, Matrix: DCTB, [M + H]⁺): C₆₉H₇₅CuN₄O 1038.52; gef. 1038.55.

8.4.1.3. Synthese des Oxonaphthoporphyrins **10d**

Man erhitzte eine Lösung von 626 mg (0.620 mmol, 1.0 Aeq.) Tris-*p-n*-octyl-*o*-monocarboxymethyl-TPP **9c** und 320 mg (1.24 mmol, 2.0 Aeq.) Ni(acac)₂ in 200 mL Toluol zum Rückfluss für 16 h.

Nach der Abkühlung auf RT und der Entfernung des LM am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt gleich weiterverwendet.

Dazu erhitzte man ein Gemisch bestehend aus dem Ni-TPP (0.620 mmol, 1.0 Aeq.) und 260 mg (6.20 mmol, 10.0 Aeq.) LiOH·H₂O in Dioxan/H₂O 60 mL/20 mL über Nacht zum Rückfluss.

Nach 16 h wurde am Rotationsverdampfer das Lösungsmittelgemisch entfernt und man trocknete dann für 2 h am HV. Eine DC-Kontrolle zeigte, dass eine vollständige Hydrolyse des Methylesters stattgefunden hatte.

Das getrocknete Produkt wurde in 60 mL Benzen abs. gelöst, man gab 2.62 mL (31.0 mmol, 50.0 Aeq.) Oxalylchlorid zu und erhitze für 16 h zum Rückfluss

Man destillierte ca. 10 mL der Lösung über eine Kolonne ab, liess dann auf RT abkühlen und gab schliesslich 3.6 mL (31.0 mmol, 50.0 Aeq.) Zinn(IV)chlorid zu.

Nachdem man für 3 h bei RT gerührt hatte, wurde das Reaktionsgemisch in 150 mL Toluol gegossen und solange mit 1 N NaOH-Lösung gewaschen, bis die wässrige Phase pH = 14 erreichte.

Zur besseren Trennung der Phase gab man etwas ges. NaCl-Lösung zu. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden einmal mit 100 mL Toluol extrahiert.

Die vereinigten organischen Extrakte wurden fünfmal mit je 100 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Man filtrierte und destillierte die LM am Rotationsverdampfer ab um 660 mg des Rohproduktes zu erhalten.

Selbiges reinigte man mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 155 g, CH₂Cl₂).

So liessen sich nach der Trocknung am HV 557 mg (0.569 mmol, 0.91 Aeq.) eines dunkelgrünen, glänzenden Feststoffes isolieren.

Ausbeute: 91.9 %.

R_f (CH₂Cl₂): 0.72.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.19 (d, J = 5.09 Hz, 1 H), 9.16 (s, 1 H), 8.67 (d, J = 5.09 Hz, 1 H), 8.51 (d, J = 5.00 Hz, 1 H), 8.48 (d, J = 4.96 Hz, 1 H), 8.44 (dd, J = 7.72 Hz, 1.37 Hz, 1 H), 8.39 (d, J = 7.79 Hz, 1 H), 8.38 (d, J = 7.82 Hz, 1 H), 7.93 (d, J = 7.90 Hz, 1 H), 7.79 (m, 6 H), 7.67 (td, J = 7.58 Hz, 1.43 Hz, 1 H), 7.45 (m, 7 H), 2.86 (m, 6 H), 1.83 (m, 6 H), 1.58 – 1.07 (m, 30 H), 0.89 (m, 9 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 183.0, 145.5, 145.1, 144.0, 143.5, 143.2, 143.1, 142.97, 142.92, 141.2, 140.7, 139.7, 139.3, 137.0, 136.9, 136.3, 135.6, 135.4, 134.6, 134.4, 133.9, 133.7, 133.6, 133.5, 133.3, 132.8, 132.6, 131.9, 129.3, 127.5, 127.3, 125.9, 125.8, 121.8, 119.0, 36.09, 36.06, 32.14, 32.11, 32.10, 32.03, 31.78, 31.73, 31.6, 29.76, 29.74, 29.73, 29.6, 29.5, 27.9, 22.8, 14.5 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 323 (22), 383 (31), 465 (100), 648 (14) ppm.

MS (APCI-POS, $[M + H]^+$, AcOEt/MeOH): m/z (%) = 1033.7 (100).

HR-MALDI-MS (POS-Mode, Matrix: DCTB, $[M + H]^+$): ber. $C_{69}H_{75}N_4NiO$ 1033.529; gef. 1033.521.

8.4.1.4. Synthese des Oxonaphthoporphyrins **10e**

Gemäss der AAV wurden 100 mg (0.11 mmol, 1.0 Aeq.) des Porphyrins **9d** in Gegenwart von 60 mg (0.22 mmol, 2.0 Aeq.) $Ni(acac)_2$ und 50 mL Toluol für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach der Standardaufarbeitung setzte man das Rohprodukt sogleich für die nächsten Reaktionsschritte ein. Dazu löste man dieses in 30 mL Dioxan, gab 10 mL H_2O und 115 mg (2.75 mmol, 26.3 Aeq.) $LiOH \cdot H_2O$ zu und erhitzte das Gemisch für 15 h zum Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer und danach für 1.5 h am HV getrocknet.

Den verbleibenden Rückstand versetzte man mit 30 mL Benzol abs. und 1.85 mL (22.0 mmol, 200 Aeq.) Oxalylchlorid und erhitzte für 3 h zum Rückfluss. Nach der partiellen Entfernung mittels Destillation von ca. 5 mL des LM gab man nach der Abkühlung auf RT 1.0 mL (8.80 mmol, 80.0 Aeq.) Zinn(IV)chlorid zu und rührte für 1 h bei RT.

Zur Aufarbeitung wurde in 150 mL CH_2Cl_2 gegossen, dann wusch man einmal mit 50 mL 1 M NaOH-Lösung und viermal mit je 150 mL H_2O .

Man trocknete über $MgSO_4$ und entfernte die LM am Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH_2Cl_2).

Es konnten insgesamt 90 mg (94.6 μ mol, 0.86 Aeq.) eines grünen Feststoffes isoliert werden.

Ausbeute: 86.0 %.

1H NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 9.22 (d, J = 5.10 Hz, 1 H), 9.14 (s, 1 H), 8.65 (d, J = 5.08 Hz, 1 H), 8.48 (d, J = 8.62 Hz, 1 H), 8.47 (d, J = 8.59 Hz, 1 H), 8.38 (d, J = 4.44 Hz, 1 H), 8.37 (d, J = 4.91 Hz, 1 H), 8.33 (d, J = 1.97 Hz, 1 H), 7.91 (m, 5 H), 7.86 (d, J = 8.00 Hz, 1 H), 7.67 (m, 9 H), 7.48 (d, J = 2.08 Hz, 1 H), 7.46 (d, J = 1.97 Hz, 1 H), 7.18 (d, J = 8.56 Hz, 2 H), 6.86 (dd, J = 6.58 Hz, 2.01 Hz, 2 H), 3.94 (t, J = 6.60 Hz, 2 H), 3.03 (m, 4 H), 1.77 (m, 2 H), 1.43 (m, 2 H), 1.31 (m, 8 H), 0.90 (m, 3 H) ppm.

8.4.1.5. Synthese des Oxonaphthoporphyrins **10f**

Gemäss der AAV wurden 150 mg (0.151 mmol, 1.0 Aeq.) des Porphyrins **9g** in Gegenwart von 78 mg (0.303 mmol, 2.0 Aeq.) Ni(acac)₂ und 50 mL Toluol für 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach der Standardaufarbeitung setzte man das Rohprodukt sogleich für die nächsten Reaktionsschritte ein. Dazu löste man dieses in 25 mL Dioxan und gab eine Lösung von 2.54 g (45.3 mmol, 300 Aeq.) KOH in 10 mL H₂O zu und erhitzte das Gemisch über Nacht zum Rückfluss. Man nahm das Gemisch in Toluol auf, säuerte mit konz. HCl an (pH = 1), wusch die organische Phase mehrmals mit H₂O (pH = 7), trocknete über MgSO₄ und entfernte die LM am Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand wurde für 5 h am HV getrocknet.

Man übergoss das oben erhaltene Rohprodukt mit 50 mL Benzol abs. und 1.3 mL (15.1 mmol, 100 Aeq.) Oxalylchlorid und erhitzte für 16 h zum Rückfluss. Nach der partiellen Entfernung mittels Destillation von ca. 5 mL des LM gab man nach der Abkühlung auf RT 880 µL (7.55 mmol, 50.0 Aeq.) Zinn(IV)chlorid zu und rührte für 1 h bei RT.

Zur Aufarbeitung wurde in 150 mL Toluol gegossen, dann wusch man einmal mit 1 M NaOH-Lösung und viermal mit je 150 mL H₂O.

Man trocknete über MgSO₄, gab 1.579 g Kieselgel zu und entfernte die LM am Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 150 g, CH₂Cl₂).

Es konnten insgesamt 139 mg (0.137 mmol, 0.90 Aeq.) eines grünen Feststoffes isoliert werden.

Versuche, für die Aufnahme einer Röntgenkristallstruktur geeignete Einkristalle zu züchten (Kristallisation aus CH₂Cl₂ / MeOH), waren nicht erfolgreich.

Das Produkt weist gem. ¹H-NMR-Analyse signifikante Verunreinigungen im aliphatischen Bereich auf.

Ausbeute: 90.8 %.

R_f (CH₂Cl₂): 0.70.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.91 (d, *J* = 5.1 Hz, 1 H), 8.86 (s, 1 H), 8.46 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 8.45 (d, *J* = 4.8 Hz, 1 H), 8.41 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 8.36 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 8.33 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 8.31 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.79 (m, 8 H), 7.71 (m, 3 H), 7.65 (m, 3 H), 7.53 (dd, *J* = 5.6 Hz, 3.3 Hz, 1 H), 7.49 (d, *J* = 8.44 Hz, 1 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 180.8, 167.9, 145.3, 145.0, 143.8, 143.5, 142.8, 141.0, 139.4, 138.9, 138.4, 137.7, 136.3, 135.8, 135.2, 135.0, 134.9, 134.8, 134.6, 134.5,

134.1, 133.9, 133.5, 133.0, 132.75, 132.70, 132.1, 132.0, 131.1, 130.78, 130.74, 130.70, 129.2, 129.0, 128.5, 128.4, 125.5, 124.3, 123.4, 123.19, 123.13, 122.6, 120.6, 117.7, 108.4 ppm. (nur aromatischer Bereich angegeben).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 321 (23), 384 (34), 467 (100), 651 (16) nm.

8.4.1.6. Versuch zur Synthese des Oxonaphthoporphyrins **11**

Gemäss der AAV wurden 250 mg (0.315 mmol, 1.0 Aeq.) des Porphyrins **9i** in Gegenwart von 162 mg (0.63 mmol, 2.0 Aeq.) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und 100 mL Toluol für 16 h zum Rückfluss erhitzt.

Nach der Standardaufarbeitung setzte man das Rohprodukt sogleich für die nächsten Reaktionsschritte ein. Dazu löste man dieses in 50 mL Dioxan und gab eine Lösung von 5.3 g (94.5 mmol, 300 Aeq.) KOH in 20 mL H_2O zu und erhitzte das Gemisch über Nacht zum Rückfluss. Man nahm das Gemisch in Toluol auf, säuerte mit konz. HCl an ($\text{pH} = 1$), wusch die organische Phase mehrmals mit H_2O ($\text{pH} = 7$), trocknete über MgSO_4 und entfernte die LM am Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand wurde für 5 h am HV getrocknet.

Man übergoss das oben erhaltene Rohprodukt mit 50 mL Benzol abs. und 2.6 mL (31.5 mmol, 100 Aeq.) Oxalylchlorid und erhitzte für 16 h zum Rückfluss. Nach der partiellen Entfernung mittels Destillation von ca. 10 mL des LM gab man nach der Abkühlung auf RT 370 μL (3.15 mmol, 10.0 Aeq.) Zinn(IV)chlorid zu und rührte für 1 h bei RT.

Zur Aufarbeitung wurde in 150 mL Toluol gegossen, dann wusch man einmal mit 50 mL 1 M NaOH-Lösung und dreimal mit je 100 mL H_2O .

Man trocknete über MgSO_4 , gab 1.9 g Kieselgel zu und entfernte die LM am Rotationsverdampfer. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH_2Cl_2 / AcOEt 9 : 1). Es konnten 56 mg (68 μmol , 0.21 Aeq.) des verunreinigten Produktes erhalten werden.

Ausbeute: 21.7 % (verunreinigt).

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 325 (27), 419 (100), 469 (81), 531 (18) nm.

8.4.2. Zyklisierung via β -Formylierungen (Vilsmeier-Methode)

8.4.2.1. Synthese des Oxonaphthoporphyrins 11

In einem Rundkolben wurden 2.0 g (2.72 mmol, 1.0 Aeq.) Tetrakis-*p*-methoxy-TPP **9j** vorgelegt und in 250 mL Toluol aufgeschlemmt. Man gab 735 mg (2.85 mmol, 1.05 Aeq.) Ni(acac)₂ zu und erhitze für 15 h zum Rückfluss. Nach der Abkühlung auf 75°C gab man 100 mL MeOH tech. zu und kühlte im Eis-Wasser-Bad. Man filtrierte über eine P4-Fritte und stellte die Mutterlauge in den Kühlschrank, um weitere Kristalle zu erhalten.

Nach der Trocknung am HV konnten 2.03 g (2.56 mmol, 0.94 Aeq.) stark glänzender, violetter Kristalle in einer Ausbeute von 94.2 % erhalten werden.

Das Produkt war von genügender Reinheit für den nächsten Schritt.

Für die Formylierung wurden 1.90 g (2.4 mmol, 1.0 Aeq.) des oben dargestellten Nickel-Komplexes in 200 mL 1,2-Dichlorethan unter Ar suspendiert.

Man gab 13.5 mL DMF abs. zu und anschliessend portionenweise bei RT insgesamt 10.5 mL Phosphoroxychlorid. Dabei war eine leichte Erwärmung auf ca. 30°C zu erkennen.

Nach der Zugabe wurde für weitere 0.5 h bei RT gerührt, anschliessend erhitze man für 16 h zum Rückfluss.

Das abgekühlte Reaktionsgemisch war von dunkelgrüner Farbe. Man goss es in eine Lösung von 125 g NaOAc in 500 mL H₂O und rührte für 1 h bei RT.

Das Zweiphasengemisch wurde in einen Scheidetrichter umgefüllt und mit 200 mL ges. NaCl-Lösung versetzt, um eine bessere Phasentrennung zu erzielen.

Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit je 100 mL CH₂Cl₂ extrahiert.

Die vereinigten organischen Extrakte wurden am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 100 mL eingeeengt und anschliessend mit 500 mL MeOH tech. versetzt.

Nach 0.5 h filtrierte man die ausgefallenen Kristalle ab, stellte die Mutterlauge über Nacht in den Kühlschrank, um weiteres Produkt zu sammeln und trocknete schliesslich die vereinigten Kristallfraktionen für 3 h am HV.

Es konnten 1.64 g (2.00 mmol, 0.83 Aeq.) eines dunkelroten Feststoffes mit einer Ausbeute von 83.3 % erhalten werden.

Das Rohprodukt wurde für weitere Umsetzungen gleich weiterverwendet.

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 2.60 g (3.18 mmol, 1.0 Aeq.) des β -Formyl-TPP, 1.82 g (7.39 mmol, 2.33 Aeq.) Chloranil und 543 mg (2.85 mmol, 0.90 Aeq.) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 175 mL 1,2-Dichlorethan und 2.6 mL Benzol unter Ar gelöst.

Man erhitzte die Lösung über Nacht zum Rückfluss. Nach der Abkühlung auf RT verdünnte man in einem Scheidetrichter mit 100 mL CH₂Cl₂ und wusch mit 50 mL ges. NaHCO₃-Lösung.

Anschliessend wurde über Celite filtriert.

Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 100 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wusch man zweimal mit je 50 mL H₂O und trocknete dann über MgSO₄.

Nach einer Filtration wurden die LM am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Die Reinigung des erhalten Rohproduktes erfolgte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 500 g, CH₂Cl₂/AcOEt 19:1).

Auf diese Weise wurden 604 mg (0.738 mmol, 0.27 Aeq.) eines dunkelgrünen, stark glänzenden Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 27.1 %.

R_f (CH₂Cl₂/AcOEt 19:1): 0.83.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.06 (d, *J* = 5.52 Hz, 1 H), 0.05 (s, 1 H), 8.58 (d, *J* = 5.04 Hz, 1 H), 8.47 (d, *J* = 5.00 Hz, 1 H), 8.45 (d, *J* = 4.96 Hz, 1 H), 8.36 (d, *J* = 4.96 Hz, 1 H), 8.33 (d, *J* = 5.00 Hz, 1 H), 7.90 (d, *J* = 2.88 Hz, 1 H), 7.78 (m, 6 H), 7.18 (m, 6 H), 4.03 (s, 3 H), 4.02 (s, 3 H), 4.015 (s, 3 H), 4.010 (s, 3 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 182.4, 159.9, 159.68, 159.66, 159.5, 145.6, 145.5, 144.3, 143.9, 143.1, 140.8, 139.6, 139.3, 136.4, 135.4, 135.0, 134.7, 134.4, 134.18, 134.13, 133.7, 133.6, 133.2, 132.7, 132.5, 132.2, 132.1, 131.6, 131.5, 125.3, 120.9, 120.6, 118.3, 112.89, 112.85, 112.4, 109.7, 55.9, 55.7, 55.66, 55.65 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 325 (26), 399 (44), 423 (46), 470 (100), 651 (22), 709 (18) nm.

HR-MALDI-MS (DCTB Matrix): ber. C₄₉H₃₄NiN₄O₅ 816.188; gef. 816.18.

8.4.2.1. Synthese des Oxonaphthoporphyrins **10a**

Man erhitzte eine Lösung von 500 mg (0.470 mmol, 1.0 Aeq.) *p*-*n*-Octyl-TPP **9a** und 855 mg (4.70 mmol, 10.0 Aeq.) Cu(OAc)₂ in CH₂Cl₂/MeOH 100 mL/50 mL für 16 h zum Rückfluss und entfernte nach der Abkühlung die LM am Rotationsverdampfer.

Das in 100 mL CH_2Cl_2 aufgenommene Rohprodukt wurde einmal mit 20 mL H_2O gewaschen und die wässrige Phase mit 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Dieselbe Prozedur wiederholte man noch zweimal, trocknete dann über MgSO_4 , filtrierte und destillierte das LM am Rotationsverdampfer ab, um 620 mg eines klebrigen, rotfarbenen Feststoffes zu erhalten, welcher direkt für den nächsten Schritt Verwendung fand.

Dazu wurden 100 mg (0.089 mmol, 1.0 Aeq.) des Cu-TPP-Komplexes in 20 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und mit DMF abs./ POCl_3 0.5 mL/0.5 mL versetzt.

Man erhitzte die Lösung für 18 h zum Rückfluss und goss nach der Abkühlung die Reaktionslösung in eine Lösung aus 10.0 g NaOAc und 40 mL H_2O . Das Gemisch wurde für 1 h gerührt und dann mit 100 mL CH_2Cl_2 versetzt.

Nach erfolgter Phasentrennung extrahierte man die wässrige Phase einmal mit 20 mL CH_2Cl_2 , wusch die vereinigten organischen Extrakte dreimal mit je 20 mL H_2O , trocknete über MgSO_4 , filtrierte und destillierte die LM am Rotationsverdampfer ab.

Ein Versuch zur Umkristallisation des Produktes aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ scheiterte.

Es verblieben 200 mg eines braunen Feststoffes.

Diesen löste man in 20 mL 1,2-Dichlorethan und gab die Lösung in einen Kolben mit 15 mg (0.079 mmol, 0.89 Aeq.) TsOH· H_2O und 45 mg (0.183 mmol, 2.06 Aeq.) Chloranil.

Nach der Zugabe von 2.0 mL Benzol abs. erhitzte man die Lösung für 16 h zum Rückfluss.

Nach der Abkühlung verdünnte man mit 200 mL CH_2Cl_2 , gab die Lösung in ein Becherglas mit 50 mL ges NaHCO_3 -Lösung und rührte für 10 min.

Die wässrige Phase wurde einmal mit 50 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Man wusch die organischen Extrakte zweimal mit je 50 mL H_2O , trocknete über MgSO_4 , filtrierte und entfernte die LM am Rotationsverdampfer.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 75 g, Hex/ CH_2Cl_2 2:3). So konnten 34 mg (0.029 mmol, 0.33 Aeq.) eines braun-grünen Feststoffes gewonnen werden.

Ausbeute: 33.1 %.

R_f (Hex/ CH_2Cl_2 1:2): 0.72.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 328 (21), 395 (31), 465 (100), 651 (11), 707 (9) nm.

HR-MALDI-MS (POS-Mode, Matrix: DCTB, $[\text{M} + \text{H}]^+$): ber. $\text{C}_{77}\text{H}_{91}\text{CuN}_4\text{O}$ 1150.648; gef. 1150.643.

8.5. Synthese langkettig veresterter Oxonaphthoporphyrine

8.5.1. Synthese des Oxonaphthoporphyrins 12a

Zur Demetallierung wurden 200 mg (0.244 mmol, 1.0 Aeq.) des Oxonaphthoporphyrins **11** in einem Gemisch aus TFA / H₂SO₄ 40 mL / 8 mL unter Ar suspendiert. Man rührte für 30 min. bei RT, goss dann in 200 mL Eiswasser und neutralisierte vorsichtig mit ges. NaHCO₃-Lösung (pH = 7).

Es wurde dreimal mit je 100 – 150 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wusch man einmal mit 100 mL H₂O, trocknete über MgSO₄ und entfernte das LM am Rotationsverdampfer, um 121 mg (0.159 mmol, 0.65 Aeq.) eines grünen, pudrigen Feststoffes zu erhalten. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

Für die Demethylierung wurden unter Ar 120 mg (0.157 mmol, 1.0 Aeq.) des oben erhaltenen Oxonaphthoporphyrins mit 4.0 mL (4.0 mmol, 25.4 Aeq.) BBr₃ behandelt. Man verdünnte mit 30 mL CH₂Cl₂ und rührte für 20 h bei RT. Das Reaktionsgefäß war mit einem Stopfen verschlossen.

Zur Aufarbeitung verdünnte man mit weiteren 25 mL CH₂Cl₂ und neutralisierte langsam mit 10 mL ges. NaHCO₃-Lösung.

Das Gemisch wurde in 100 mL THF gelöst und mit weiteren 10 mL ges. NaHCO₃-Lösung versetzt.

Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase zweimal mit je 10 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Man entfernte die LM am Rotationsverdampfer. Es verblieben 145 mg des Rohproduktes, welches sich mittels Säulenchromatographie reinigen liess (Kieselgel 50 g, CH₂Cl₂/MeOH 9:1 nach 8:2).

Man erhielt 87 mg (0.123 mmol, 0.78 Aeq.) eines grünen Feststoffes.

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Ar 15 mg (0.0212 mmol, 1.0 Aeq.) des oben erhaltenen Tetra-hydroxy-oxonaphthoporphyrins in Toluol/DMF/NEt₃ 10 mL / 2 mL / 0.4 mL gelöst. Man gab 290 µL (1.41 mmol, 180.0 Aeq.) Decanoylchlorid zu und erhitzte die Lösung für 16 h zum Rückfluss.

Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 100 mL Toluol verdünnt. Man wusch einmal mit 25 mL ges. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit je 10 mL H₂O.

Nach der Trocknung über MgSO₄ und einer Filtration wurden die LM am Rotationsverdampfer abdestilliert um nach der Trocknung am HV für 2 h 241 mg Rohprodukt zu erhalten.

Dieses wurde über eine Chromatographiersäule eluiert (Kieselgel 50 g, CH₂Cl₂/MeOH 200:1).

Es konnten 22 mg erhalten werden, welche weiter mittels SEC (Toluol) gereinigt wurden.

Man isolierte 13 mg (0.0098 mmol, 0.46 Aeq.) eines dunkelgrünen, zähflüssigen Feststoffes.

Ausbeute: 46.3 %.

R_f (CH₂Cl₂/MeOH 200:1): 0.92.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 9.30 (d, *J* = 4.30 Hz, 1 H), 9.23 (s, 1 H), 8.65 (d, *J* = 5.37 Hz, 1 H), 8.63 (d, *J* = 5.37 Hz, 1 H), 8.57 (t, *J* = 3.22 Hz, 2 H), 8.52 (d, *J* = 6.45 Hz, 1 H), 8.36 (d, *J* = 8.60 Hz, 1 H), 8.19 (d, *J* = 3.22 Hz, 1 H), 8.12 (s, 1 H), 8.06 (m, 5 H), 7.54 (dd, *J* = 8.60 Hz, 3.22 Hz, 1 H), 7.49 (m, 6 H), 2.72 (m, 8 H), 1.89 (m, 8 H), 1.58 – 1.26 (m, 48 H), 0.91 (m, 12 H), - 0.60 (s br, 2 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 183.6, 172.6, 172.5, 172.4, 151.3, 151.1, 150.8, 140.0, 138.5, 138.4, 137.9, 137.5, 135.5, 135.4, 135.1, 126.9, 125.3, 122.4, 122.1, 120.5, 120.4, 120.1, 110.8, 34.8, 34.7, 32.1, 29.6, 29.5, 29.4, 25.3, 25.2, 22.9, 14.3 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 331 (25), 383 (38), 417 (35), 467 (100), 580 (5), 645 (8), 750 (9) nm.

HRMS (ESI-POS, [M + H⁺], ber. C₈₅H₁₀₁N₄O₉ 1321.756; gef. 1321.77).

8.5.2. Synthese des Oxonaphthoporphyrins 12b

Es wurde das gleiche wie unter 8.5.1. beschriebene demetallierte und demethylierte Produkt als Ausgangs-Oxonaphthoporphyrin verwendet.

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden unter Ar 15 mg (0.0212 mmol, 1.0 Aeq.) des Tetrakis-*p*-hydroxy-oxonaphtho-TPP in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/DMF/NEt₃ 15 mL / 3 mL / 240 µL gelöst.

Man gab 200 µL (0.851 mmol, 40.0 Aeq.) Dodecanoylchlorid zu und erhitzte die Lösung für 20 h zum Rückfluss.

Wie für das analoge Produkt mit den C₁₀-Ketten beschrieben wurde nach der Abkühlung auf RT das Gemisch in 100 mL Toluol gegeben. Man wusch einmal mit 25 mL ges. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit je 10 mL H₂O.

Nach der Trocknung über MgSO_4 wurde filtriert und man entfernte die LM am Rotationsverdampfer.

Man erhielt nach der Vorreinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 50 g, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 200/1) 31 mg eines grünen Feststoffes.

Dieser wurde weiter über eine SEC-Säule (Toluol) eluiert. So konnten 14 mg (0.0097 mmol, 0.46 Aeq.) eines dunkelgrünen, zähen Feststoffes isoliert werden.

Ausbeute: 46.0 %.

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 200:1): 0.75.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 9.29 (d, J = 4.98 Hz, 1 H), 9.22 (s, 1 H), 8.64 (d, J = 5.42 Hz, 1 H), 8.63 (d, J = 5.08 Hz, 1 H), 8.57 (t, J = 4.86 Hz, 2 H), 8.52 (d, J = 4.82 Hz, 1 H), 8.34 (d, J = 8.60 Hz, 1 H), 8.18 (d, J = 2.62 Hz, 1 H), 8.09 (m, 6 H), 7.52 (dd, J = 8.60 Hz, 2.63 Hz, 1 H), 7.48 (m, 6 H), 2.72 (m, 8 H), 1.89 (m, 8 H), 1.58 – 1.26 (m, 64 H), 0.90 (m, 12 H), - 0.61 (s br, 2 H) ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 331 (25), 385 (38), 418 (35), 466 (100), 585 (6), 645 (8), 748 (9) nm.

HRMS (ESI-POS, THF/ HCOOH , $[\text{M} + \text{H}^+]$, ber. $\text{C}_{93}\text{H}_{117}\text{N}_4\text{O}_9$ 1433.882; gef. 1433.880.

8.5.3. Synthese des Oxonaphthoporphyrins 12c

Zur Darstellung des 3,5-Dododecanoyloxybenzoylchlorids wurden in einem Rundkolben 420 mg (0.852 mmol, 40.0 Aeq.) 3,5-Didodecanoyloxybenzoesäure vorgelegt und in 20 mL THF abs. gelöst.

Bei 0°C gab man während 15 min. portionenweise 720 μL (8.52 mmol, 400.0 Aeq.) Oxalylchlorid zu und rührte über Nacht bei RT.

Nach 14 h wurden die volatilen Anteile am Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand für 2.5 h am HV getrocknet. Es verblieb eine gelbliche, kristallisierende Flüssigkeit.

Das oben erhaltene Säurechlorid wurde unter Ar mit 15 mg (0.0212 mmol, 1.0 Aeq.) Tetrakis-*p*-hydroxy-oxonaphtho-TPP, 3 mL DMF abs., 15 mL Toluol abs. und 240 μL (1.703 mmol, 80.0 Aeq.) NEt_3 versetzt und zum Rückfluss erhitzt.

Man gab nach 0.5 h nochmals 250 μL NEt_3 und nach 1.25 h nochmals 3 mL DMF abs. und 500 μL NEt_3 zu.

Da nach 16 h lediglich ein geringer Umsatz festzustellen war gab man nochmals 40.0 Aeq. des Säurechlorids in 10 mL Toluol abs. zu und erhitzte zum Rückfluss. Nach weiteren 6 h wurden nochmals 40.0 Aeq. Säurechlorid in 10 mL Toluol zugegeben.

Man erhitzte für weitere 16 h zum Rückfluss und arbeitete dann auf.

Dazu wurde das Reaktionsgemisch in 100 mL Toluol gegossen, einmal mit 25 mL NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit je 10 mL H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

Nach der Filtration wurden die LM am Rotationsverdampfer entfernt.

Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 50 g, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 200:1) eluiert. Man erhielt 790 mg einer grünen, zähen Flüssigkeit, welche dreimal über eine SEC-Säule gereinigt wurde.

Nach der Trocknung am HV für 4 h erhielt man 15 mg (0.0057 mmol, 0.27 Aeq.) eines grünen, klebrigen Feststoffes.

Ausbeute: 27.2 %.

R_f ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 19:1): 0.82.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 9.36 (d, J = 4.68 Hz, 1 H), 9.27 (s, 1 H), 8.71 (t, J = 5.27 Hz, 2 H), 8.65 (t, J = 5.14 Hz, 2 H), 8.59 (d, J = 4.77 Hz, 1 H), 8.41 (d, J = 8.59 Hz, 1 H), 8.32 (d, J = 2.37 Hz, 1 H), 8.19 (d, J = 8.65 Hz, 2 H), 8.15 (d, J = 7.57 Hz, 2 H), 7.68 (dd, J = 8.40 Hz, 2.48 Hz, 1 H), 7.63 (t, J = 8.50 Hz, 5 H), 7.50 (m, 6 H), 7.43 (d, J = 2.19 Hz, 3 H), 7.36 (s, 3 H), 6.79 (m, 4 H), 4.09 (m, 16 H), 1.85 (m, 16 H), 1.52 (m, 16 H), 1.39 – 1.15 (m, 128 H), 0.89 (m, 48 H), - 0.55 (s br, 2 H) ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 325 (36), 339 (41), 419 (42), 467 (100), 581 (7), 647 (10), 743 (11) nm.

HR-MALDI-MS (DCTB Matrix, $[\text{M} + \text{H}^+]$, ber. $\text{C}_{169}\text{H}_{237}\text{N}_4\text{O}_{17}$ 2594.780; gef. 2595.71).

8.6. Synthese langkettig veresterter TPP (Kontrollsubstanzen)

8.6.1. Synthese des TPP 13a

Es wurden in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Septum unter Ar 50 mg (0.0736 mmol, 1.0 Aeq.) Tetrakis-*p*-hydroxy-TPP **9o** in 17 mL Toluol/DMF (15 mL : 2 mL) gelöst und mit 410 μ L (2.948 mmol, 40.0 Aeq.) NEt_3 versetzt.

Man erwärmte diese Lösung auf 80°C und gab über einen Zeitraum von 0.5 h 300 μ L (1.474 mmol, 20.0 Aeq.) Decanoylchlorid zu.

Die Lösung wurde noch für 5 h zum Rückfluss erhitzt.

Nach der Abkühlung auf RT wurde das entstandene Gemisch mit 100 mL Toluol und 10 mL H_2O versetzt. Man wusch die organische Phase einmal mit 10 mL 10% HCl-Lösung, einmal mit 10 mL ges. NaHCO_3 -Lösung, zweimal mit je 10 mL NaCl-Lösung und einmal mit 10 mL H_2O .

Man trocknete über MgSO_4 , filtrierte und entfernte die Solventien am Rotationsverdampfer.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch vorgereinigt (Kieselgel, 100 g; PE/AcOEt 16:4).

Man erhielt 96 mg einer kristallisierenden, dunkelvioletten Flüssigkeit, welche mittels SEC (Toluol) gereinigt wurde.

So konnten 60 mg (0.046 mmol, 0.62 Aeq.) eines dunkelvioletten Feststoffes gewonnen werden.

Ausbeute: 62.9 %.

R_f (CH_2Cl_2): 0.87.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.93 (s, 8 H), 8.25 (d, J = 8.40 Hz, 8 H), 8.53 (d, J = 8.40 Hz, 8 H), 2.78 (t, J = 7.60 Hz, 8 H), 1.95 (qu, J = 7.60 Hz, 8 H), 1.60 (m, 8 H), 1.40 (m, 40 H), 0.96 (m, 12 H), - 1.91 (s br, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 172.6, 150.8, 139.5, 135.4, 120.0, 119.4, 34.7, 32.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 25.2, 22.8, 14.2 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 375 (7), 419 (100), 515 (5), 549 (3), 593 (1), 651 (1) nm.

HRMS (ESI-POS, $[\text{M} + \text{H}^+]$, THF/HCOOH): ber. $\text{C}_{84}\text{H}_{103}\text{N}_4\text{O}_8$ 1295.777; gef. 1295.80.

8.6.2. Synthese des TPP 13b

Es wurden 50 mg (0.0736 mmol, 1.0 Aeq.) Tetrakis-*p*-hydroxy-TPP **9o** in Toluol/DMF (10 mL: 2 mL) gelöst und 60 μ L (0.442 mmol, 6.0 Aeq.) NEt_3 zugegeben.

Man erhitze diese Lösung auf 70°C und gab über einen Zeitraum von 1 h 160 μ L (0.663 mmol, 9.0 Aeq.) Dodecanoylchlorid in 5 mL Toluol tropfenweise zu. Es wurde noch für weitere 0.5 h bei 70°C gerührt, dann erhöhte man die Temperatur auf 85°C und rührte für weitere 16 h. Es zeigte sich, dass kein Umsatz stattfand, weshalb nochmals 500 μ L (3.58 mmol, 48.6 Aeq.) NEt_3 und 250 μ L (1.05 mmol, 14.2 Aeq.) Dodecanoylchlorid zugegeben wurden. Man erhitze zum Rückfluss für 5 h.

Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 100 mL Toluol gegossen, einmal mit 20 mL 10 % HCl-Lösung, einmal mit 25 mL ges. NaHCO_3 -Lösung, zweimal mit je 25 mL ges. NaCl-Lösung und einmal mit 20 mL H_2O gewaschen.

Man trocknete über MgSO_4 , filtrierte und entfernte die LM am Rotationsverdampfer.

Der erhaltene Feststoff (446 mg) wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 100 g; Hex/AcOEt 4:1). Es konnten 239 mg einer roten, kristallisierenden Flüssigkeit erhalten werden.

Diese reinigte man weiter mittels SEC (Toluol), wodurch 60 mg (0.0426 mmol, 0.57 Aeq.) eines dunkelroten, zähflüssigen Feststoffes erhalten wurden.

Ausbeute: 57.9 %.

R_f (Hex/AcOEt 4:1): 0.75.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.89 (s, 8 H), 8.22 (d, J = 8.31 Hz, 8 H), 7.51 (d, J = 8.38 Hz, 8 H), 2.76 (t, J = 7.46 Hz, 8 H), 1.92 (m, 8 H), 1.55 (m, 8 H), 1.47 – 1.26 (m, 64 H), 6.74 (t, J = 6.74 Hz, 12 H), - 2.81 (s br, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 172.6, 150.8, 139.5, 135.4, 131.2 br, 120.0, 119.4, 34.7, 32.0, 29.8, 29.6, 29.5, 29.3, 25.2, 22.8, 14.3 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 419 (100), 516 (6), 551 (3), 592 (2), 649 (1) nm.

HR-MS (ESI-POS, $[\text{M} + \text{H}^+]$, THF/HCOOH, ber. $\text{C}_{92}\text{H}_{119}\text{N}_4\text{O}_8$ 1407.902; gef. 1408.94.

8.6.3. Synthese des TPP 13c

Zur Herstellung des Säurechlorids wurden 420 mg (0.852 mmol, 38.5 Aeq.) 3,5-Didodecanoyloxybenzoesäure in 20 mL THF abs. gelöst und mit 500 μ L (6.85 mmol, 310.0 Aeq.) Thionylchlorid (SOCl_2) versetzt.

Man erhitzte für 16 h zum Rückfluss, entfernte dann das THF und überschüssiges SOCl_2 am Rotationsverdampfer, trocknete für 1 h am HV und verwendete das erhaltene Produkt gleich weiter.

Eine Lösung von 15 mg (0.0221 mmol, Aeq.) Tetrakis-*p*-hydroxy-TPP **9o** wurde in DMF/ NEt_3 3 mL/0.5 mL unter Ar auf 80°C erwärmt.

Man gab dann portionenweise das oben dargestellte Säurechlorid in 15 mL Toluol zu und erhitzte die Lösung zum Rückfluss für 16 h.

Zur Aufarbeitung versetzte man das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 50 mL Toluol und wusch mit 20 mL HCl-Lösung 10 %.

Die organische Phase wurde zweimal mit je 20 mL ges. NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit je 20 mL H_2O gewaschen.

Man trocknete über MgSO_4 und entfernte nach einer Filtration die LM am Rotationsverdampfer. Es wurden 370 mg Rohprodukt erhalten.

Zur Reinigung wurde der Feststoff über eine Kieselgelsäule (50 g) eluiert ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 200: 1).

Man erhielt auf diese Weise 65 mg eines dunkelroten Feststoffes, welcher mittels SEC (Toluol) gereinigt wurde. Es konnten 25 mg (9.7 μ mol, 0.44 Aeq.) eines dunkelroten Feststoffes gewonnen werden.

Ausbeute: 44.0 %.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.98 (s, 8 H), 8.31 (d, J = 8.40 Hz, 8 H), 7.67 (d, J = 8.44 Hz, 8 H), 7.53 (d, J = 2.20 Hz, 8 H), 6.82 (t, J = 2.20 Hz, 4 H), 4.12 (t, J = 6.48 Hz, 16 H), 1.89 (m, 16 H), 1.55 (m, 16 H), 1.43 – 1.31 (m, 128 H), 0.91 (t, J = 6.82 Hz, 24 H), - 2.73 (s br, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 165.4, 160.6, 151.1, 139.8, 135.5, 131.4, 131.0 br, 120.2, 119.4, 108.5, 107.53, 68.6, 32.0, 29.85, 29.82, 29.79, 29.77, 29.58, 29.53, 29.4, 26.2, 22.8, 14.2 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 308 (8), 373 (6), 419 (100), 516 (6), 550 (3), 593 (1), 650 (1) nm.

HR-MALDI-MS (DCTB Matrix): ber. $C_{168}H_{239}N_4O_{16}$ 2569.80; gef. 2569.74.

8.6.4. Synthese des TPP 13d

Das 3,4-Didodecanoyloxybenzoylchlorid wurde auf folgende Weise hergestellt: In einem Rundkolben wurden unter Ar 3.56 g (7.37 mmol, 1.0 Aeq.) 3,4-Didodecanoyloxybenzoesäure in 50 mL THF abs. suspendiert.

Man gab bei RT während 1 h 6.2 mL (73.7 mmol, 10.0 Aeq.) Oxalylchlorid ($COCl_2$) langsam zu. Es trat eine heftige Gasentwicklung ein.

Man rührte anschliessend bei RT über Nacht. Es bildete sich eine gelbe, etwas trübe Lösung. Es wurden das THF und überschüssiges ($COCl_2$) über eine Kolonne abdestilliert, dann trocknete man kurz am Rotationsverdampfer und verwendete den gelben Feststoff sogleich weiter.

Man löste 200 mg (0.294 mmol, 1.0 Aeq.) Tetrakis-*p*-hydroxy-TPP **9o** in DMF/Toluol/Pyridin 5 mL/10 mL/5 mL und erwärmte die Lösung auf 80°C.

Das oben hergestellte Säurechlorid wurde dann gelöst in 30 mL Toluol abs. über einen Zeitraum von 1 h eingebracht.

Die Lösung wurde für 15 h zum Rückfluss erhitzt, der Umsatz war gering, weshalb man 5.0 mL NEt_3 Zugab. Nach weiteren 2 h Rückfluss setzte man 100 mg DMAP und 125 mg DCC zu, erhitzte für weitere 2 h zum Rückfluss und liess dann bei RT für 72 h stehen.

Zur Aufarbeitung goss man in 100 mL Toluol, und wusch mit 50 mL 10 % HCl und gab 200 mL AcOEt zu.

Die wässrige Phase wurde einmal mit 100 mL AcOEt extrahiert.

Die vereinigten organischen Extrakte wurden einmal mit 20 mL ges. $NaHCO_3$ -Lösung, einmal mit 20 mL ges. $NaCl$ -Lösung und zweimal mit je 20 mL H_2O gewaschen.

Man trocknete über $MgSO_4$, filtrierte, gab ca. 1.0 g Kieselgel zu und destillierte die LM am Rotationsverdampfer ab.

Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 200 g; CH_2Cl_2 /AcOEt 19:1). Man erhielt 1.024 g eines roten Feststoffes, welchen man in 10 mL Toluol löste.

2.5 mL dieser Lösung wurden zweimal mittels SEC (Toluol) gereinigt.

Es konnten 39 mg (0.0151 mol, 0.05 Aeq.) eines dunkelroten, zähflüssigen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: 20.6 % (hochgerechnet).

R_f (CH_2Cl_2 /AcOEt 19:1): 0.82.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 8.95 (s, 8 H), 8.28 (d, J = 8.40 Hz, 8 H), 8.01 (dd, J = 8.36 Hz, 1.94 Hz, 4 H), 7.85 (d, J = 1.96 Hz, 4 H), 7.64 (d, J = 8.48 Hz, 8 H), 7.04 (d, J = 8.60 Hz, 4 H), 4.16 (m, 16 H), 1.92 (m, 16 H), 1.54 (m, 32 H), 1.41 – 1.29 (m, 112 H), 0.89 (q, J = 6.53 Hz, 24 H), - 2.76 (s br, 2 H) ppm.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ = 165.1, 153.9, 151.0, 148.7, 139.4, 135.3, 124.5, 121.5, 120.1, 119.3, 114.7, 112.0, 69.4, 69.1, 31.8, 29.68, 29.64, 29.60, 29.4, 29.37, 29.34, 29.1, 29.04, 29.02, 25.9, 22.6, 14.0 ppm.

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (%) = 375 (6), 419 (100), 515 (4), 549 (2), 591 (1), 647 (1) nm.

HR-MALDI-MS (DCTB Matrix): ber. $\text{C}_{168}\text{H}_{239}\text{N}_4\text{O}_{16}$ 2569.799; gef. 2569.790.

8.6.5. Synthese des TPP 13e

Für die Darstellung des Säurechlorids wurde wie folgt vorgegangen: In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurden unter Ar 500 mg (0.740 mmol, 8.0 Aeq.) 3,4,5-Tridodecyloxybenzoesäure mit 1.0 mL SOCl_2 übergossen und für 15 h zum Rückfluss erhitzt.

Überschüssiges SOCl_2 wurde unter Erwärmung am Wasserstrahlvakuum entfernt. Zu der so erhaltenen, gelblichen, klaren Flüssigkeit wurden 10 mL Benzol abs. und 105 μL (0.741 mmol, 8.0 Aeq.) NEt_3 unter Ar zugegeben.

Dann gab man 63 mg (0.093 mmol, 1.0 Aeq.) Tetrakis-*p*-hydroxy-TPP **9o** zu und erhitzte das Gemisch zum Rückfluss. Dabei löste sich alles.

Nach 2.5 h Reaktionszeit wurden nochmals 210 μL (1.482 mmol, 16.0 Aeq.) NEt_3 zugegeben. Man erhitzte noch für weitere 1.5 h zum Rückfluss, bevor aufgearbeitet wurde.

Das Reaktionsgemisch verdünnte man mit 100 mL AcOEt und gab 10 mL HCl (10 %) und 20 mL ges. NaCl-Lösung zu.

Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase einmal mit 50 mL $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 1:1 extrahiert.

Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit 50 mL CH_2Cl_2 verdünnt, dann einmal mit 20 mL ges. NaCl-Lösung, zweimal mit je 50 mL ges. NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit je 20 mL H_2O gewaschen.

Man trocknete über MgSO_4 , filtrierte und entfernte die LM am Rotationsverdampfer.

Das erhaltene Rohprodukt reinigte man mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, 160 g; CH_2Cl_2).

Es konnten 175 mg eines dunkelroten Feststoffes erhalten werden, welcher zusätzlich mittels SEC (zuerst THF, dann Toluol) gereinigt wurde.

Man erhielt 94 mg des leicht verunreinigten Produktes. 50 mg (53.1 %) davon wurden wiederum über eine SEC-Säule (Toluol) eluiert.

Nach der Trocknung am HV für 8 h wurden 31 mg (0.0093 mmol, 0.10 Aeq.) eines dunkelroten Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 18.9 % (hochgerechnet).

R_f (CH₂Cl₂): 0.60.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 8.95 (s, 8 H), 8.29 (d, J = 8.32 Hz, 8 H), 7.64 (d, J = 8.44 Hz, 8 H), 7.60 (s, 8 H), 4.15 (m, 24 H), 1.94 – 1.78 (2 x m, 24 H), 1.49 (m, 32 H), 1.29 (m, 184 H), 0.89 (m, 36 H), - 2.76 (s br, 2 H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K): δ = 165.4, 153.2, 151.2, 143.3, 139.7, 135.5, 124.1, 120.3, 119.4, 108.8, 73.8, 69.5, 32.12, 32.10, 30.5, 29.9, 29.88, 29.84, 29.7, 29.6, 29.58, 29.54, 26.3, 26.2, 22.8, 14.2 ppm.

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (%) = 373 (6), 419 (100), 516 (5), 551 (2), 589 (1), 647 (1) nm.

HR-MALDI-MS (DCTB Matrix): ber. C₂₁₆H₃₃₅N₄O₂₀ 3306.53; gef. 3306.52.

8.7. Studien zu mehrfach verbrückten, ringerweiterten TPP

8.7.1. Studien zu den Diketonen

8.7.1.1. Versuch zur Synthese der Diketone **15a** und **15c**

Es wurden 160 mg (0.152 mmol, 1.0 Aeq.) des Porphyrindiesteres **9m** in Gegenwart von 78 mg (0.305 mmol, 2.0 Aeq.) Ni(acac)₂, gelöst in 50 mL Toluol, metalliert.

Der erhaltene Nickelkomplex wurde in 25 mL Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 2.55 g (45.6 mmol, 300.0 Aeq.) KOH in 10 mL H₂O über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach der Standardaufarbeitung und der Trocknung am HV wurde das Rohprodukt in 40 mL abs. Benzol gelöst und im Beisein von 2.0 mL Oxalylchlorid für 16 h zum Rückfluss erhitzt.

Ca. 5 mL der Lösung wurden abdestilliert, anschliessend gab man bei RT 1.8 mL (15.2 mmol, 100.0 Aeq.) SnCl₄ zu und rührte für 2 h bei RT.

Es wurde vergeblich versucht, die verschiedenen Diketone mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, PE / CH₂Cl₂ 1: 2 zu 0 : 1) zu trennen.

R_{f1}(CH₂Cl₂): 0.60 (gelb).

R_{f2} (CH₂Cl₂): 0.45 (braun – violett).

8.7.1.2. Versuch zur Synthese der Diketone **15b** und **15d**

Zur Komplexierung mit Ni wurde der Porphyrindiester **9n** mit Ni(acac)₂ in Toluol zum Rückfluss erhitzt.

Es wurden 25 mg (27.5 μmol, 1.0 Aeq.) des Nickelporphyrins mit 30 mg (0.715 mmol, 26.0 Aeq.) LiOH·H₂O versetzt, dann gab man 5 mL H₂O und 20 mL Dioxan zu. Man erhitzte für 14 h zum Rückfluss. Die Aufarbeitung erfolgte standardmässig wie bei den Oxonaphthoporphyrinen. Die getrocknete Ni-Porphyrin-Disäure wurde mit 1.4 mL (16.5 mmol, 600.0 Aeq.) Oxalylchlorid und 30 mL abs. Benzol versetzt. Man erhitzte für 3.5 h zum Rückfluss und destillierte dann 5 mL ab. Nach der Abkühlung auf RT gab man 325 μL SnCl₄ zu und rührte für 1 h bei RT.

Nach der Standardaufarbeitung wurde der erhaltene Rückstand mittels Säulenchromatographie zu reinigen versucht. Es konnte das Oxonaphthoporphyrin abgetrennt werden. Bei den Diketonen schien die Trennung schwieriger.

8.7.2. Studien zu den Tetraketonen

8.7.2.1. Versuch zur Synthese der Tetraketone **16a**, **16c**, **16e**, **16g**

Wie in der AAV beschrieben wurde auf folgende Weise vorgegangen: In einem Rundkolben erhitzte man 200 mg (0.142 mmol, 1.0 Aeq.) des TPP **9f** in Gegenwart von 73 mg (0.284 mmol, 20. Aeq.) Ni(acac)₂, gelöst in 50 mL Toluol, für 20 h zum Rückfluss.

Man verdünnte die erkaltete Reaktionslösung mit 150 mL Toluol, wusch zweimal mit je 20 mL H₂O, trocknete über MgSO₄, filtrierte und entfernte das LM schliesslich am Rotationsverdampfer.

Das erhaltene Rohprodukt wurde an einer Chromatographiersäule vorgereinigt (Kieselgel 50 g, CH₂Cl₂/AcOEt 19.5:0.5). Man erhielt 145 mg, welche sich weiter mittels SEC (Toluol) aufreinigen liessen.

So konnten 111 mg (0.075 mmol, 0.53 Aeq.) einer klebrigen, roten Substanz gewonnen werden.

Zur Hydrolyse der Methylestergruppen wurden 87 mg (0.0594 mmol, 1.0 Aeq.) des Ni-Porphyrin-Komplexes in einer Lösung aus 8.50 g (151.5 mmol, 2550 Aeq.) KOH in H₂O/Dioxan 10 mL/10mL für 15 h zum Rückfluss erhitzt.

Die auf RT gekühlte Reaktionslösung wurde in 100 mL Toluol gegeben. Man trennte die wässrige Phase ab und gab zur organischen Phase solange HCl aq. (10 %), bis pH = 1 - 2 erreicht wurde.

Man wusch die organische Phase dann zweimal mit je 15 mL H₂O, trocknete über MgSO₄, filtrierte und destillierte die LM am Rotationsverdampfer ab. Den Rückstand trocknete man für 2 h am HV. Es verblieben 76 mg eines Feststoffes.

Zur Darstellung des Säurechlorides wurde der oben dargestellte Feststoff mit 2.0 mL (23.64 mmol, 398.0 Aeq.) Oxalylchlorid und 40 mL Benzol abs. übergossen.

Man erhitzte für 3 h zum Rückfluss und destillierte dann ca. 10 mL der Lösung ab.

Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt worden war, gab man 1.4 mL (11.88 mmol, 200 Aeq.) Zinn(IV)chlorid zu und rührte für 1 h bei RT.

Dann wurde zur Aufarbeitung in 150 mL Toluol gegossen und zweimal mit je 75 mL 1 N NaOH gewaschen. Die wässrigen Phasen extrahierte man mit 100 mL Toluol.

Die vereinigten organischen Extrakte wurden einmal mit 50 mL 1 N NaOH-Lösung, einmal mit 50 mL ges. NaCl-Lösung und zweimal mit je 100 mL H₂O gewaschen.

Nach der Trocknung über MgSO₄ filtrierte man und entfernte die LM am Rotationsverdampfer.

Es wurde erfolglos versucht, eine Vorreinigung mittels SEC zu erreichen.

Eine HR-MS-Analyse sollte Hinweise auf die Produkte liefern.

8.7.2.2. Versuch zur Synthese der Tetraketone **16b**, **16d**, **16f**, **16h**

Wie in der AAV beschrieben wurden 250 mg (0.215 mmol, 1.0 Aeq.) Tetrakis-*p*-bromo-*o*-tetracarboxymethyl-TPP **9h** und 110 mg (0.430 mmol, 2.0 Aeq.) Ni(acac)₂ in Toluol für 16 h zum Rückfluss erhitzt.

Man gab nach dem Erkalten 3.0 g Kieselgel zur Lösung und eluierte nach der Entfernung des LM am Rotationsverdampfer über eine Chromatographiersäule (Kieselgel 100 g, Gradient CH₂Cl₂/AcOEt 19:1 nach CH₂Cl₂/AcOEt 3:1).

Es konnten 256 mg eines roten Feststoffes erhalten werden.

Für die Esterhydrolyse wurden 230 mg (0.197 mmol, 1.0 Aeq.) des Porphyrin-Ni-Komplexes in Gegenwart von 8.5 g (151.5 mmol, 769, 0 Aeq.) KOH in Dioxan/H₂O 50 mL/50 mL für 16 verkocht.

Man liess abkühlen, gab 200 mL Toluol zu und stellte mit HCl aq. (10 %) auf pH = 1 ein. Die abgetrennte organische Phase wurde alsdann dreimal mit je 25 mL H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die LM wurden am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt am HV für 8 h getrocknet.

Der Feststoff wurde mit 5.0 mL (59.1 mmol, 300.0 Aeq.) Oxalylchlorid und 200 mL Benzol versetzt. Nach der Erhitzung des Gemisches zum Rückfluss für 16 h entfernte man mittels Destillation ca. 20 mL der LM und liess dann auf RT abkühlen.

Man tropfte rasch 2.5 mL (21.28 mmol, 108.0 Aeq.) SnCl₄ ein und rührte für 1.5 h bei RT unter Ar.

Anschliessend goss man in 100 mL Toluol, verdünnte mit 200 mL AcOEt und wusch mit 1 N NaOH-Lösung solange, bis pH = 14 erreicht wurde.

Die abgetrennte wässrige Phase wurde einmal mit Toluol/AcOEt extrahiert.

Die vereinigten organischen Extrakte wurden mehrmals mit insgesamt 2 L H₂O gewaschen.

Man gab 4.0 g Kieselgel zu und entfernte die LM am Rotationsverdampfer.

Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Die gesammelten Fraktionen wurden am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt ist lediglich in Ethanol einigermaßen löslich.

Umkristallisationsversuche aus EtOH bzw. *i*-PrOH und Hexan schlugen fehl.

Die Produktemenge konnte nicht bestimmt werden.

Ausbeute: n.d.

R_f (EtOH): 0.65.

UV-Vis (EtOH): λ (%) = 334 (66), 360 (69), 418 (60), 476 (80), 539 (100), 733 (23) nm.

MS (EI-POS, [M + 2 x H₃O⁺ + MeOH]/2, EtOH/MeOH/AcOH): m/z (%) 579.2 (100).

HR-MALDI-MS (POS-Mode, Matrix: DHB, [M + K]⁺): ber. C₄₈H₁₆Br₄KN₄NiO₄ 1124.68; gef. 1128.78.

9. Literaturverzeichnis

1. A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, **1984**, Pergamon Press, Vol. 4, 377 – 419.
2. <http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/beispiele/vortrag-chemmed/chemmed027.htm>
3. <http://www.h.chiba-u.ac.jp/florista/ando/hanron/05/chlorophyll.gif>
4. R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnet, P. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauck, S. Ito, A. Langemann, E. LeGoff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Voltz, *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, 82, 3800 – 3802.
5. R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.*, **1973**, 33, 145.
6. B. Herzog, Thesis, compound **9j**.
7. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **1991**, 4. überarbeitete Auflage, 101 – 102.
8. J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, **1995**, 2. Auflage, de Gruyter, 1042.
9. P. Rothmund, *Journal of the American Chemical Society*, **1935**, 57, 2010 – 2011.
10. P. Rothmund, A. R. Menotti, *Journal of the American Chemical Society*, **1941**, 63, 267 – 270.
11. A. L. Adler, F. R. Longo, J. D. Farinelli, *Journal of the American Chemical Society*, **1967**, 32, 476.
12. J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Letters*, **1986**, Vol. 27, No. 41, 4969 – 4970.
13. G. R. Geier, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 677 – 686.
14. F. Li, K. Yang, J. S. Tyhonas, K. A. MacCrum, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **1997**, Vol. 53, No. 37, 12339 – 12360.
15. G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald, *Journal of the American Chemical Society*, **1960**, Vol. 82, 4384 – 4389.
16. B. J. Littler, M. A. Miller, C. H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1391 – 1396.
17. B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 2864 – 2872.
18. S. Richeter, C. Jeandon, J-P Gisselbrecht, R. Ruppert, H. J. Callot, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 6168 – 6179.
19. S. Richeter, C. Jeandon, J-P Gisselbrecht, R. Ruppert, H. J. Callot, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10241 – 10251.

20. B. Ventura, L. Flamigni, G. Marconi, F. Lodato, D. L. Officer, *New. J. Chem.*, **2008**, 32, 166 – 178.
21. C. Richardson, C. A. Reed, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 4750 – 4755.
22. K. Henrick, P. G. Owston, R. Peters, P. A. Tasker, *Inorganica Chimica Acta*, **1980**, 45, L161 – L163.
23. H. J. Callot, E. Schaeffer, R. Cromer, F. Metz, *Tetrahedron*, **1990**, Vol. 46, No. 15, 5253 – 5262.
24. L. Barloy, D. Dolphin, D. Dupré, T. P. Wijesekera, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 7976 – 7985.
25. S. Richeter, C. Jeandon, N. Kyritsakas, R. Ruppert, H. J. Callot, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9200 – 9208.
26. B. Sayah, N. Pelloux-Léon, Y. Vallée, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 2824 – 2826.
27. C. W. Jefford, K. Sienkiewicz, S. R. Thornton, *Helvetica Chimica Acta*, **1995**, Vol. 78, 1511 – 1524.
28. A. Weiss, H. Pritzkow, P. J. Brothers, W. Siebert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, No. 22, 4182 – 4184.
29. W. J. Belcher, P. D. W. Boyd, P. J. Brothers, M. J. Liddell, C. E. F. Rickard, *Journal of the American Chemical Society*, **1994**, 116, 8416 – 8417.
30. M. J. Crossley, P. L. Burn, S. S. Chew, F. B. Cuttance, I. A. Newsom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1564 – 1566.
31. H. J. Callot, *Tetrahedron Letters*, **1973**, No. 50, 4987 – 4990.
32. E. Samuels, R. Shuttleworth, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 145 – 147.
33. L. Jaquinod, R. G. Khoury, K. M. Shea, K. M. Smith, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 13151 – 13158.
34. S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 83 – 109.
35. <http://de.wikipedia.org/wiki/FI%C3%BCssigkristall>
36. <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/Intro.htm>
37. H. Eichhorn, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanins*, **2000**, 4, 88 – 102.
38. L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **2001**, Vol. 293, 1119 – 1122.
39. P. G. Schouten, J. F. Van der Pol, J. W. Zwikker, W. Drenth, S. J. Picken, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, Vol. 195, 291 – 305.
40. P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. A. Fox, H. L. Pan, *Nature*, **1991**, Vol 353, 736 – 737.
41. J. W. Goodby, P. S. Robinson, B. K. Teo, P. E. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1980**, Vol. 56, 303 – 309.
42. K. Ohta, N. Yamaguchi, I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2637 – 2650.

43. Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, No. 1/2, 150 – 152.
44. Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, I. Yamamoto, S. Kusabayashi, *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 795.
45. H. Monobe, S. Mima, T. Sugino, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1383 – 1392.
46. W. Liu, Y. Shi, T. Shi, G. Liu, Y. Liu, C. Wang, W. Zhang, *Liquid Crystals*, **2003**, Vol. 30, No. 11, 1255 – 1257.
47. S. W. Kang, Q. Li, B. D. Chapman, R. Pindak, J. O. Cross, L. Li, M. Nakata, S. Kumar, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 5657 – 5663.
48. Li et al., *United States Patent*, **2007**, US 2007/0152189 A1.
49. J. Li, H. Xin, M. Li, *Liquid Crystals*, **2006**, Vol. 33, No. 8, 913 – 919.
50. M. Yu, G. F. Liu, X. L. Cui, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **2005**, 9, 231 – 239.
51. J. Rokach, E. J. Cragoe, C. S. Rooney, *United States Patent*, **1981**, 4282365.
52. H. Otake, H. Tsutsumi, M. Murata, *Japanese Patent*, **2003**, JP 09263549.
53. K. Smith, G. El-Hiti, M. E. W. Hammond, D. Bahzad, Z. Li, C. Siquet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 2745 – 2752.
54. Schönenberger et al., *Journal of Medicinal Chemistry*, **1984**, Vol. 27, No. 5, 584.
55. R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Verlag, **1996**, 27 – 30.
56. *Organikum*, 20. Auflage, Wiley VCH, **1999**, 194 – 198.
57. B. M. Trost, I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis*, **1991**, Vol. 7, 653 – 670.
58. M. Nakata, *European Patent*, **2003**, EP 1 364 947 A1.
59. A. Rao, D. R. Reddy, B. V. Rao, *Indian Journal of Chemistry*, **1988**, Vol. 27 B, 1065 – 1066.
60. R. F. Heck, *Organic Reactions*, **1982**, Vol. 27, 345 – 390.
61. B. M. Trost, I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis*, **1991**, Vol. 4, 843 – 863.
62. F. Berthiol, H. Doucet, M. Santelli, *Tetrahedron Letters*, **2003**, Vol. 44, 1221 – 1225.
63. T. Kline et. Al, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1999**, Vol. 9, 3447 – 3452.
64. B. A. Patel, C. B. Ziegler, N. A. Cortese, J. E. Plevyak, T. C. Zebovitz, M. Terpkov, R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **1977**, Vol. 42, No. 24, 3903 – 3906.
65. N. J. Whitcombe, K. K. Hii, S. E. Gibson, *Tetrahedron*, **2001**, Vol. 57, 7449 – 7476.
66. M. M. Pereira, G. Muller, J. I. Ordinas, M. E. Azenha, L. G. Arnaut, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1583 – 1588.
67. F. Zhou, S. Wang, F. Lu, *Huaxue Shijie*, **2002**, Vol. 43, No. 3, 143 – 146.
68. R. Brettle, D. A. Dunmur, N. J. Hindley, C. M. Marson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1993**, 775 – 781.

-
69. H. Sajiki, T. Ikawa, H. Yamada, K. Tsubouchi, K. Hirota, *Tetrahedron Letters*, **2003**, Vol. 44, 171 – 174.
70. N. Aratani, A. Takagi, Y. Yanagawa, T. Matsumoto, T. Kawai, D. Kim, A. Osuka, *Chemistry – A European Journal*, **2005**, Vol. 11, No. 11, 3389 – 3404.
71. U. Azzena, M. V. Idini, L. Pilo, *Synthetic Communications*, **2003**, Vol. 33, No. 8, 1309 – 1317.
72. J. C. Prost, **2006**, student project.
73. D. L. Boger, S. E. Wolkenberg, *J. Org. Chem.*, **2000**, Vol. 65, 9120 – 9124.
74. J. M. Freitas, L. M. Abrantes, T. Darbre, *Helvetica Chimica Acta*, **2005**, Vol. 88, 2470 – 2478.
75. M. Kakushima, P. Hamel, R. Frenette, J. Rokah, *J. Org. Chem*, **1983**, 48, 3214 – 3219.
76. H. Kamogawa, T. Nakata, S. Ohori, S. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1991**, Vol. 64, 1066 – 1068.
77. C. Cativiela, J. I. Garcia, *Organic Preparations and Procedures International*, **1986**, Vol. 18, No. 4, 283 – 285.
78. H. Kamogawa, T. Nakata, S. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, Vol. 64, No. 7, 2300 – 2302.
79. Y. Kuroda, A. Kawashima, T. Urai, H. Ogoshi, *Tetrahedron Letters*, **1995**, Vol. 36, No. 46, 8449 – 8452.
80. A. M. G. Silva, M. A. F. Faustino, T. M. P. C. Silva, M. G. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 1774 – 1777.
81. S. Banfi, E. Caruso, S. Caprioli, L. Mazzagatti, G. Canti, R. Ravizza, M. Gariboldi, E. Monti, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2004**, 12, 4853 – 4860.
82. M. Uyemura, T. Aida, *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, Vol. 124, 11392 – 11403.
83. D. Y. Lee, J. F. Hartwig, *Organic Letters*, **2005**, Vol. 7, No. 6, 1169 – 1172.
84. G. Y. Gao, Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.*, **2003**, Vol. 68, 6215 – 6221.
85. Y. Chen, K. B. Fields, X. P. Zhang, *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, Vol. 126, 14718 – 14719.
86. S. Banfi, A. Manfredi, G. Pozzi, S. Quici, A. Trebicka, *Gazzetta Chimica Italiana*, **1996**, Vol. 126, No. 3, 179 – 185.
87. S. Banfi, M. Cavazzini, G. Pozzi, S. Barkanova, O. L. Kaliya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, Vol. 4, 871 – 877.
88. Z. Gross, I. Toledano, *J. Org. Chem*, **1994**, Vol. 59, 8312 – 8315.

89. H. Nakagawa, T. Nagano, T. Higuchi, *Organic Letters*, **2001**, Vol. 3, No. 12, 1805 – 1807.
90. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, **1997**, Vol. 62, 7512 – 7515.
91. A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy, *J. Org. Chem.*, **2003**, Vol. 68, 6832 – 6835.

* * *