

**SYNTHESE INTRINSISCH AXIAL-CHIRALER  
MONO-, DI- UND TRIMERER PORPHYRINE**

**SOWIE**

**STRUKTURAUFKLÄRUNG UND STEREOCHEMISCHE ANALYSE  
VON CHIRALEN PORPHYRINOIDEN UND NATURSTOFFEN  
DURCH HPLC-NMR- UND HPLC-CD-KOPPLUNG**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von  
Daniel Christian Günter Götz  
aus Würzburg

Würzburg 2010





Eingereicht am: \_\_\_\_\_

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

der Dissertation

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: \_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am: \_\_\_\_\_



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2006 bis Oktober 2010  
am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G. Bringmann danke ich für  
die stete Unterstützung bei der Durchführung der interdisziplinären Arbeiten,  
die gewährten wissenschaftlichen Freiräume  
und die exzellenten Arbeitsbedingungen.

Teile der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse waren bereits  
Gegenstand von Publikationen<sup>[174,586,779,826,827,828,835,836,845,856]</sup> sowie von  
Posterpräsentationen und Vorträgen.



## **MEINER FAMILIE**

*'Naturwissenschaft ist der Versuch,  
bei der Erklärung der Welt  
ohne Wunder auszukommen!'*  
(Hoimar von Ditfurth, **1981**)



## INHALTSVERZEICHNIS

<b>ALLGEMEINER TEIL.....</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung – Wie die Chiralität die Welt eroberte .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Chiralität in Porphyrin-Derivaten – ein Überblick .....</b>	<b>11</b>
<b>3 Versuche zur stereoselektiven Synthese axial-chiraler Monoporphyrine .....</b>	<b>23</b>
3.1 Atrop-divergente Biaryl-Synthese mittels des Lacton-Konzepts .....	23
3.2 Retrosynthetische Überlegungen .....	25
3.3 Versuche zur Synthese Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole mittels des klassischen Lacton-Konzepts.....	28
3.4 Eine effiziente Methode zur Darstellung Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole: Die 'Nitropyranon-Variante' des Lacton-Konzepts .....	34
3.5 Folgereaktionen der neuartigen Pyrrol-Lactone .....	41
3.6 Von Lacton-verbrückten Aryl-Pyrrolen zu axial-chiralen Monoporphyrinen .....	48
3.7 Diastereoselektive Öffnung von Pyrrol-Lactonen mit chiralen Nucleophilen .....	57
<b>4 Synthese intrinsisch axial-chiraler <math>\beta,\beta'</math>-Bisporphyrine .....</b>	<b>71</b>
4.1 Bedeutung von Multiporphyrin-Systemen .....	71
4.2 $\beta$ -Borylierte Tetraarylporphyrine (TAPs) als variable Synthesebausteine.....	72
4.3 Synthese $\beta,\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere in racemischer Form .....	78
4.4 Festkörperstruktur der 'Super-Biaryle'.....	84
4.5 Synthese von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen mit erhöhter sterischer Hinderung.....	86
4.6 UV-spektroskopische Untersuchungen .....	96
4.7 Stereochemische Analyse der axial-chiralen Dimere mit $\beta,\beta'$ -Verknüpfung .....	102
4.8 Kinetische Studien zur Atropisomerisierungs-Barriere.....	108
4.9 Elektrochemische Untersuchungen der $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine .....	116
<b>5 Konzepte zur Gewinnung von 'Super-Biarylen' in optisch reiner Form.....</b>	<b>122</b>
5.1 Chromatographische Trennverfahren .....	122

5.2	Versuche zum stereoselektiven Aufbau der Porphyrin-Porphyrin-Achse durch atrop-enantioselektive Suzuki-Kupplung .....	133
5.3	Intramolekulare, atrop-diastereoselektive Biaryl-Kupplung mit Hilfe einer chiralen Brückeneinheit.....	137
5.4	Versuche zur atrop-divergenten Synthese von $\beta,\beta'$ -verknüpften Bisporphyrinen unter Anwendung des 'Lacton-Konzepts' .....	145
<b>6</b>	<b>Synthese strukturell komplexer di- und trimerer Multiporphyrine mit <math>meso,\beta'</math>-Verknüpfung .....</b>	<b>162</b>
6.1	Klassifizierung von unsymmetrischen $meso,\beta'$ -verknüpften Multiporphyrinen .....	164
6.2	Synthese $meso,\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere .....	165
6.3	Synthese konstitutionell symmetrischer Triporphyrine mit $meso,\beta'$ -Achsen.....	168
6.4	Funktionalisierung $meso,\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere.....	171
6.5	Konstitutionell unsymmetrische Trimere .....	174
6.6	UV-Vis-Eigenschaften di- und trimerer Porphyrine mit $meso,\beta'$ -Verknüpfung .....	176
6.7	NMR-Charakteristika der synthetisierten $meso,\beta'$ -Multiporphyrine .....	179
6.8	Stereochemische Charakterisierung chiraler $meso,\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dyaden und -Triaden.....	182
6.9	Untersuchung der Multiporphyrine mittels Tieftemperatur-NMR – Nachweis eines neuen Ursprungs von Chiralität in Triporphyrinen.....	190
<b>7</b>	<b>Aufklärung der Stereostruktur neuartiger chiraler Porphyrinoide und unbekannter Naturstoffe mittels HPLC-CD/NMR-Kopplung .....</b>	<b>196</b>
7.1	Morpholinochlorine: Ein Ni(II)-induzierter 'Chromophor-Twist' .....	201
7.2	Indaphyrine: Stereochemisch stabile, helikal-chirale Porphyrin-Derivate.....	211
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>219</b>
<b>9</b>	<b>Summary.....</b>	<b>230</b>
<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>		<b>241</b>
<b>1</b>	<b>Allgemeine Methoden .....</b>	<b>241</b>
1.1	Verwendete Apparaturen und Messgeräte.....	241



1.2	Chromatographische Methoden.....	244
1.3	Quantenchemische Rechnungen.....	246
1.4	Chemikalien.....	246
<b>2</b>	<b>Versuche zur stereoselektiven Synthese axial-chiraler Monoporphyrine .....</b>	<b>248</b>
2.1	Versuche zur Synthese Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole mittels des klassischen Lacton-Konzepts.....	248
2.2	Synthese Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole mittels der 'Nitropyranon-Variante' .....	255
2.3	Derivatisierungen der Lacton-verbrückten $\beta$ -Aryl-Pyrrole .....	268
2.4	Versuche zur Synthese $C_4$ -symmetrischer monomerer Porphyrine mit Lacton-verbrückten $\beta$ -Arylsubstituenten .....	288
2.5	Atrop-diastereoselektive Lactonöffnungen mit chiralen Nucleophilen .....	289
<b>3</b>	<b>Synthese intrinsisch axial-chiraler <math>\beta,\beta'</math>-Bis(tetraarylporphyrine) .....</b>	<b>309</b>
3.1	Darstellung $\beta$ -borylierter 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine.....	309
3.2	Synthese intrinsisch axial-chiraler $\beta,\beta'$ -Bis(tetraarylporphyrine).....	319
3.3	Vollständige nachträgliche Metallierung metallfreier $\beta,\beta'$ -Dimere.....	329
3.4	Synthese intrinsisch axial-chiraler $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine mit zusätzlichem Substituenten neben der Biarylachse.....	339
<b>4</b>	<b>Synthesestrategien zur Darstellung von <math>\beta,\beta'</math>-Bisporphyrinen in enantiomerenreiner Form .....</b>	<b>359</b>
4.1	Komplexierung von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen durch einen Diaminliganden.....	359
4.2	Versuche zum stereoselektiven Aufbau der Porphyrin-Porphyrin-Achse durch atrop-enantioselektive Suzuki-Kupplung .....	359
4.3	Versuche zur atrop-diastereoselektiven Biaryl-Kupplung mit Hilfe einer chiralen Brückeneinheit.....	360
4.4	Versuche zur atrop-divergenten $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin-Synthese unter Anwendung des Lacton-Konzepts .....	366
<b>5</b>	<b>Synthese von Multiporphyrinen mit <i>meso</i>,<math>\beta'</math>-Verknüpfung .....</b>	<b>398</b>
5.1	Synthese nicht literaturbekannter monomerer Porphyrin-Bausteine.....	398
5.2	Synthese von Porphyrin-Dimeren mit <i>meso</i> , $\beta'$ -Verknüpfung .....	403

5.3	Vollständige Metallierungen <i>meso,β'</i> -verknüpfter Bisporphyrine .....	417
5.4	Funktionalisierungen am Bisporphyrin-Gerüst .....	424
5.5	Synthese trimerer Porphyrine mit <i>meso,β'</i> -Verknüpfung .....	431
<b>6</b>	<b>Online-Stereoanalytik mittels HPLC-CD- und Strukturaufklärung durch HPLC-NMR-Kopplung .....</b>	<b>441</b>
6.1	Bis(cycloketo)-5,10,15,20-tetraarylporphyrine .....	441
6.2	Stereochemische Analyse von Morpholinochlorinen.....	442
6.3	Stereoanalytik von Indaphyrinato-Metallkomplexen .....	443
6.4	Chloropupukeanolid D und Chloropupukeananin.....	444
6.5	Xylogodavarin A .....	445
6.6	Strukturaufklärung labiler Schlüsselintermediate der Bacillaen-Biosynthese sowie des neuen Naturstoffs Bacillaen B mittels LC-NMR.....	446
<b>7</b>	<b>Röntgenstrukturanalysen.....</b>	<b>450</b>
	<b>Literatur und Anmerkungen.....</b>	<b>454</b>

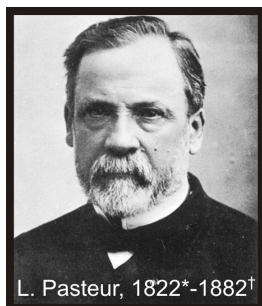




## ALLGEMEINER TEIL

### 1 Einleitung – Wie die Chiralität die Welt eroberte

Am Ende eines erfüllten Forscherlebens, in dem es Louis Pasteur<sup>[1]</sup> gelungen war, die Grundlagen der modernen Stereochemie zu legen, machte er im Jahre 1884 eine Feststellung, die – wie wir heute wissen – von unschätzbare Bedeutung für das Leben auf der Erde ist:



*"L'univers est dissymétrique."*

*Das Universum ist asymmetrisch und ich bin davon  
überzeugt, dass das Leben, wie wir es kennen, eine direkte  
Konsequenz der Asymmetrie des Universums [...] ist.<sup>[2]</sup>*

Und obwohl wir alle im täglichen Leben so häufig mit der Chiralität (von griech.  $\chi\epsilon\acute{\iota}\rho$  – die Hand) konfrontiert sind, ist uns dies in den meisten Fällen gar nicht bewusst: Sei es ein Händedruck, das Anziehen von Schuhen, die Nutzung einer Wendeltreppe oder der Anblick eines Schneckenhauses – all dies ist Ausdruck der Händigkeit unserer Welt! Noch faszinierender erscheint vor diesem Hintergrund die Tatsache, dass die elementaren Bausteine des Lebens auf der Erde nahezu uniform in nur einer von zwei möglichen spiegelbildlichen Formen vorliegen:<sup>[3-7]</sup> So treten die DNA- und RNA-bildenden Zucker, Desoxyribose bzw. Ribose, ausschließlich in der rechtsgängigen D-Form auf,<sup>[8]</sup> während die 20 proteinogenen Aminosäuren allesamt L-Konfiguration aufweisen.<sup>[9,10]</sup>

Doch obschon mehr als 150 Jahre vergangen sind, seit Pasteur die so berühmten Experimente zur Trennung der Enantiomere der Weinsäure durchgeführt und damit erstmals den Nachweis für die Existenz einer organischen Verbindung in Form zweier spiegelbildlicher Stereoisomere erbracht hat,<sup>[11-14]</sup> bleibt die Frage nach dem Ursprung der Asymmetrie unserer Welt und der Homochiralität der Biomoleküle bis heute eines der spannendsten und noch immer kontrovers diskutierten ungelösten Rätsel der modernen Naturwissenschaften.<sup>[15-25]</sup> Weitgehende Einigkeit besteht zumindest in den naturwissenschaftlichen Disziplinen heute darüber, dass zur Ausbildung dieser stereochemischen Uniformität ein dreistufiger Prozess durchlaufen wurde: So wird allgemein vermutet, dass ein initialer Bruch der Spiegelsymmetrie zunächst nur marginale Enantiomerenüberschüsse lieferte, die im Folgenden durch Mechanismen der Chiralitätsverstärkung im heute nahezu enantiomerenreinen Auftreten der

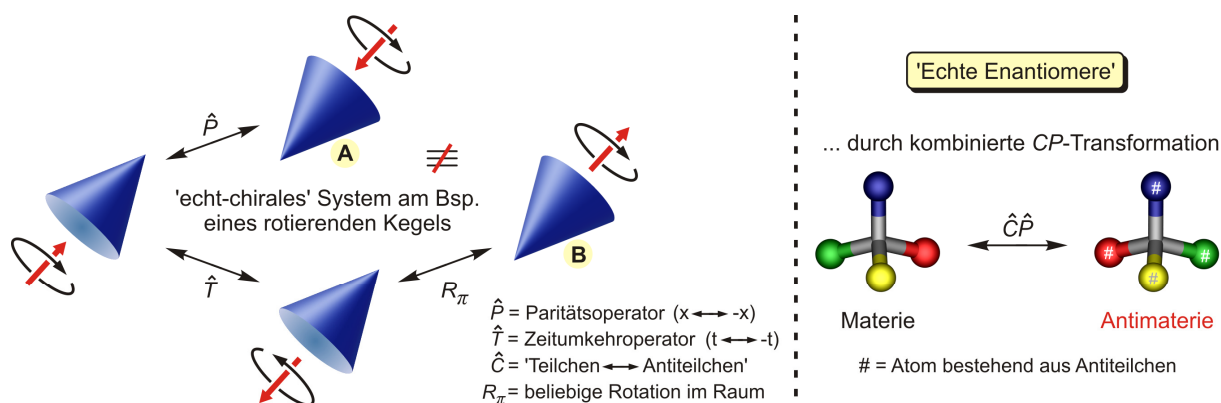
natürlichen Kohlenhydrate und proteinogenen Aminosäuren gipfelten.<sup>[24-26]</sup> Um den so etablierten stereochemischen Informationsgehalt aufrecht zu erhalten, spielte schließlich wohl die Chiralitätsübertragung eine entscheidende Rolle.<sup>[27-30]</sup> Die Grund-Prinzipien der chiralen Verstärkung, wie die asymmetrische Autokatalyse und sog. 'nicht lineare Effekte', sind heute in der Chemie akzeptiert – wenn auch noch lange nicht im Detail verstanden – und v.a. durch die Pionierarbeiten von Soai *et al.* experimentell belegt.<sup>[31-34]</sup> Auch Mechanismen der Chiralitätsübertragung wurden mittlerweile im Labor nachgestellt,<sup>[35-41]</sup> spiegeln sich aber darüber hinaus noch eindrucksvoller in der faszinierenden Selbstreplikations-Maschinerie der DNA- und RNA-Moleküle wider.<sup>[42]</sup> Auch hier gilt in den Biowissenschaften als gesichert, dass derart effiziente Mechanismen in einer racemischen Welt nicht möglich und somit das Leben, wie wir es kennen, undenkbar wäre!<sup>[27,43]</sup>

So bleibt nun die grundlegende Frage nach dem Initialprozess des Symmetriebruches zu klären. Hierzu wurden in den vergangenen 200 Jahren verschiedenste Modelle und Denkansätze vorgeschlagen. Die bis in die Mitte des 20. Jahrhunderts vorherrschenden 'biotischen Theorien' beschreiben dabei die Homochiralität als zwangsläufige Konsequenz eines evolutiven Selektionsprozesses ausgehend von einem anfänglich racemischen Urmilieu. Dazu zählen kuriose Theorien wie das Auftreten eines D-Peptidase-'Killerenzyms'<sup>[44,45]</sup> oder die schon 1908 von Arrhenius formulierte 'Panspermien-Theorie',<sup>[46]</sup> welche durch die Behauptung von Crick und Orgel, dass außerirdische Lebewesen die Erde 'mit Leben infiziert' hätten,<sup>[47]</sup> im Jahr 1973 eine fragwürdige Renaissance erfuhr. Spätestens seit den wegweisenden Arbeiten von Joyce, der in den 90er Jahren zeigen konnte, dass die Selbstorganisation von Nucleotiden im Falle racemischer Bausteine drastisch inhibiert wird,<sup>[48]</sup> gelten biotische Ansätze zur Erklärung des Ursprungs der Homochiralität jedoch als unwahrscheinlich.<sup>[25,27,43]</sup>

Im Gegensatz zu den biotischen Szenarien liegt den abiotischen Theorien die Annahme zugrunde, dass die Entwicklung molekularer Chiralität und chiraler Homogenität dem Auftreten selbst erster einfacher Lebensformen klar vorausging. Hierbei wird zwischen 'Zufallstheorien' und 'deterministischen Szenarien' unterschieden.<sup>[22-25]</sup> Erstere stützen sich insbesondere auf Untersuchungen zur spontanen Racematspaltung durch Kristallisation,<sup>[49,50]</sup> heterogene asymmetrische Reaktionen in Kristallen enantiomorpher Raumgruppen (sog. 'topochemisch kontrollierte Reaktionen'),<sup>[51,52]</sup> sowie die stereoselektive Adsorption oder Katalyse an Festkörperoberflächen (v.a. an  $\alpha$ -Quartz).<sup>[53-55]</sup> Da gemäß diesen Mechanismen die Erzeugung eines Enantiomerenüberschusses für beide Antipoden einer racemischen Ausgangssubstanz

jedoch gleich wahrscheinlich ist, werden auch diese 'Zufallsszenarien' als Ursache eines initialen Symmetriebruches im Allgemeinen als wenig tragfähig bewertet.<sup>[56]</sup>

Im Gegensatz dazu liefern sog. 'deterministische Mechanismen' (zumindest theoretisch) Enantiomerenüberschüsse mit einem vorbestimmten Chiralitätssinn und erscheinen somit von vornherein besser geeignet, um den Ursprung der präbiotischen Homochiralität zu begründen.<sup>[22-25]</sup> Insbesondere die Induktion chiraler Effekte in elektrischen, magnetischen und gravitativen Feldern wurde hierbei vielfach untersucht. Positive experimentelle Befunde für solch 'absolute asymmetrische Synthesen'<sup>[57-60]</sup> erwiesen sich jedoch mit wenigen Ausnahmen<sup>[61]</sup> als Messartefakte und wurden später auch auf theoretischer Basis grundsätzlich widerlegt.<sup>[59,62,63]</sup> In diesem Zusammenhang wies Barron schon 1981 darauf hin, dass die klassische (geometrische) Definition der Chiralität<sup>[64]</sup> zwar für die Betrachtung stationärer Systeme geeignet, für eine adäquate Beschreibung asymmetrischer Effekte bei der Wechselwirkung von chiralen oder prochiralen Molekülen mit physikalischen Feldern jedoch unzureichend ist, da diese Felder in der Regel durch orts- aber auch *zeitabhängige* Observablen beschrieben werden.<sup>[65]</sup> Barron formulierte daher eine generellere Definition der Händigkeit, nach welcher zwischen 'echter' und 'unechter' Chiralität unterschieden wird, um zeitlich invarianten von zeitlich veränderlichem Enantiomorphismus zu unterscheiden. Demnach zeichnen sich 'echt-chirale' Systeme durch die Existenz zweier enantiomerer Zustände aus, 'welche durch Raum-inversion, jedoch nicht durch Zeitumkehr in Kombination mit einer geeigneten räumlichen Drehung' ineinander überführt werden können (Abbildung 1, links).<sup>[66-68]</sup>



**Abbildung 1.** Aus Sicht des Chemikers kurios: 'Echte Chiralität' nach Barron *et al.*<sup>[65]</sup> am Beispiel eines rotierenden sich bewegenden Kegels (nur unter Einbeziehung der Translation sind A und B nicht deckungsgleich) und 'echte' Enantiomere<sup>[69,70]</sup> unter Berücksichtigung der Paritätsverletzung.

Im Gegensatz zu magnetischen und elektrischen Feldern ist gemäß dieser Definition z.B. circular polarisiertes Licht (CPL) 'echt-chiral' und somit eine ernst zu nehmende Feldquelle

für die Induktion asymmetrischer Effekte in (pro)chiralen Molekülen.<sup>[58-60]</sup> Durch CPL induzierte stereoselektive Reaktionen zählen heute zu den wahrscheinlichsten Mechanismen für die Entwicklung präbiotischer Homochiralität.<sup>[71]</sup>

Wegbereiter für den aus physikalischer Sicht wohl fundamentalsten Paradigmenwechsel der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts war der experimentelle Nachweis der Paritätsverletzung der sog. 'schwachen Wechselwirkung': Bereits 1956 durch die späteren Nobelpreisträger Lee und Yang postuliert,<sup>[72]</sup> konnten Wu *et al.* nur ein Jahr später nachweisen, dass beim  $\beta$ -Zerfall von  $^{60}\text{Co}$ -Kernen linkshändige Elektronen gegenüber ihren rechtshändigen Analoga bevorzugt gebildet werden!<sup>[73]</sup> Dieses Erkenntnis veränderte nicht nur die physikalische Sichtweise der Symmetriehaltungssätze in der Quantenmechanik elementar, sondern ist gerade auch aus Sicht eines Chemikers ebenso faszinierend wie kurios. So ergeben sich als Folge der Paritätsverletzung zwei gravierende Konsequenzen: Zum einen ist jedes Atom aus Sicht der Elementarteilchen-Physik chiral,<sup>[74]</sup> und zum anderen unterscheiden sich Enantiomere – wenn auch marginal – in ihrer Energie!<sup>[75-79]</sup> Infolgedessen entspricht somit das 'echte Enantiomer' eines Moleküls derjenigen Verbindung mit entgegengesetzter absoluter Konfiguration, welche darüber hinaus aus den entsprechenden Antiteilchen zusammengesetzt ist (Abbildung 1, rechts).<sup>[69,70]</sup> Nur diese 'echten' Enantiomere weisen gleiche Energie und damit vollkommen identische chemische und physikalische Eigenschaften auf. Die Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung beschreibt also die Chiralität auf fundamentalster Ebene der Teilchenphysik und wurde infolgedessen gerade in jüngsten Jahren häufig als intrinsischer Ursprung der Asymmetrie unserer Welt diskutiert.<sup>[15,80]</sup> Auch wenn die hier angeführten Erkenntnisse der modernen Physik für die meisten synthetisch arbeitenden Chemiker im Laboralltag nicht von unmittelbarer Bedeutung sind, so erscheinen dadurch doch viele der bislang sicher geglaubten Aspekte der Chiralität in neuem Licht. Somit fällt es schwer, die mit diesen modernen Theorien einhergehenden Konsequenzen als bloße 'akademische Kuriositäten' abzutun.

Die Chiralität ist also nicht etwa ein spezifisch 'chemisches Phänomen', sondern vielmehr integraler Bestandteil unseres Alltags und universelles Prinzip, das als Bindeglied zwischen theoretischer Physik, den Biowissenschaften und sogar geisteswissenschaftlichen Disziplinen verstanden werden kann. Dennoch kommt der Händigkeit innerhalb der Chemie ein besonderer Stellenwert zu: Seit van't Hoff<sup>[81,82]</sup> und Le Bel<sup>[83]</sup> Ende des 19. Jahrhunderts erstmals das Konzept des tetraedrischen Kohlenstoffatoms beschrieben, gewannen zunächst Verbindungen mit Stereozentren und ihre gezielte Synthese rasch an Bedeutung. Die Existenz

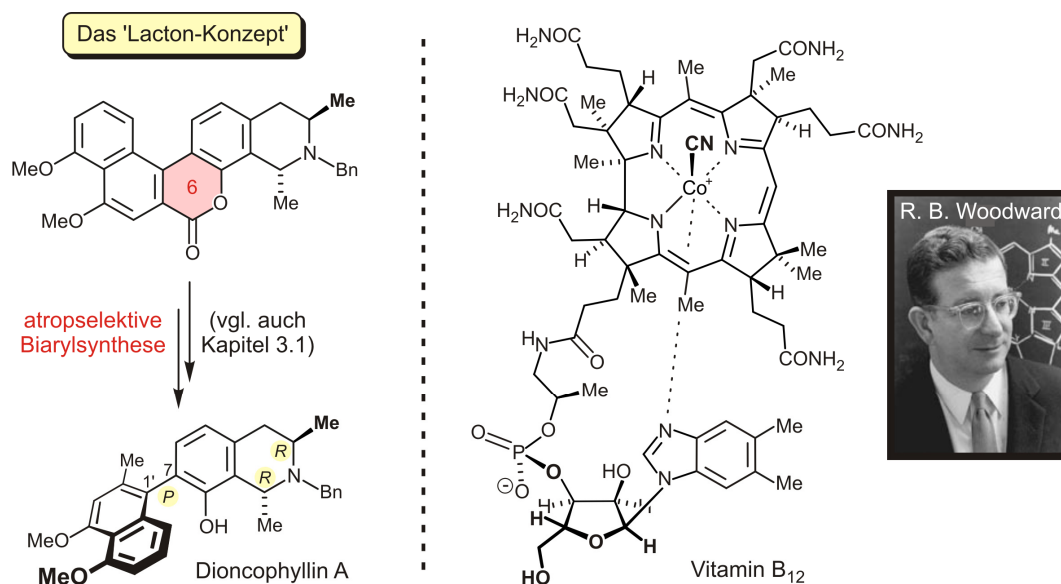


nicht zentro-chiraler Stereoelemente wurde erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts in Erwägung gezogen.<sup>[84-87]</sup> Dementsprechend spät wurde im Jahre 1922 von Christie und Kenner auch die Bedeutung stereogener Achsen erstmals korrekt beschrieben und eine allgemeine Theorie der Atropisomerie formuliert.<sup>[88]</sup> Gerade in den vergangenen 20 Jahren hielten axial-chirale Verbindungen zunehmend Einzug in verschiedenste Teilgebiete der Chemie und sind heute als Substanzen mit außergewöhnlichen Bioaktivitäten<sup>[89,90]</sup> sowie als Reagenzien und Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese<sup>[91-93]</sup> zentraler Bestandteil der modernen organischen Chemie.<sup>[94-96]</sup> Dabei erweisen sie sich im Vergleich mit zentro-chiralen Substanzen häufig als überlegen, da sich ihre intrinsische Chiralität ausgehend von der rotationsgehinderten Achse über das gesamte Molekül erstreckt. Da sie durch viele gängige Racemisierungsmechanismen wie beispielsweise Eliminierungs-Additionsreaktionen an chiralen Zentren nicht belangt werden, ist ihre Stereostruktur zudem in vielen Fällen nahezu vollkommen unempfindlich.<sup>[96]</sup>

Nachdem die Grundlagen der modernen Stereochemie gelegt waren, erkannte man rasch, dass der Absolutkonfiguration ansonsten isostruktureller chemischer Verbindungen auch weitreichende Bedeutung z.B. im Bezug auf ihre pharmakologische Aktivität zukommt.<sup>[97-100]</sup> Spätestens seit der Contergan<sup>®</sup>-Tragödie ist dies auch einer breiteren Öffentlichkeit schmerzlich bewusst geworden.<sup>[101]</sup> Seit den 1960er Jahren war daraufhin ein rasanter Anstieg bei der Entwicklung *stereoselektiver* Syntheseverfahren zur gezielten Darstellung optisch aktiver Verbindungen zu verzeichnen.<sup>[102-106]</sup> Erst Mitte der 80er Jahre – und damit relativ spät – traten zu dem bereits etablierten synthetischen Repertoire zum Aufbau zentro-chiraler Verbindungen auch atrop-selektive Verfahren.<sup>[94-96]</sup> Darunter ist insbesondere das in unserer Gruppe entwickelte sog. 'Lacton-Konzept' in den vergangenen Jahren zu einer der bedeutendsten und effektivsten Syntheseverfahren zur Darstellung axial-chiraler Naturstoffe<sup>[107]</sup> und Hilfsreagenzien<sup>[91-93]</sup> avanciert und heute aus dem methodischen Repertoire des organischen Synthesechemikers nicht mehr wegzudenken (vgl. Schema 1, links und Kapitel 3.1).<sup>[108-113]</sup> Dennoch ist der atrop-selektive Aufbau stereogener Achsen noch immer eine synthetische Herausforderung.

Als einer der bedeutendsten Begründer der asymmetrischen Synthese gilt Robert Burns Woodward, der in den Jahren von 1950 bis 1978 eine Vielzahl hoch komplexer Naturstoffe – darunter Strychnin,<sup>[114]</sup> Cortison<sup>[115]</sup> und Chlorophyll *a*<sup>[116,117]</sup> – totalsynthetisch verfügbar machen konnte. Für seine wegweisenden Arbeiten wurde er 1965 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Insbesondere die von Woodward zusammen mit Albert Eschenmoser verwirklichte Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub> (Schema 1, rechts) markiert einen Meilenstein

der organischen Chemie.<sup>[118-122]</sup> Zwei Arbeitsgruppen benötigten dabei nicht weniger als 12 Jahre und mehr als 100 chemische Transformationen, bis der damals lange Zeit für unbezwingbar gehaltene 'Mount Everest der synthetischen Chemie'<sup>[123]</sup> schließlich im Jahr 1973 erklommen war.

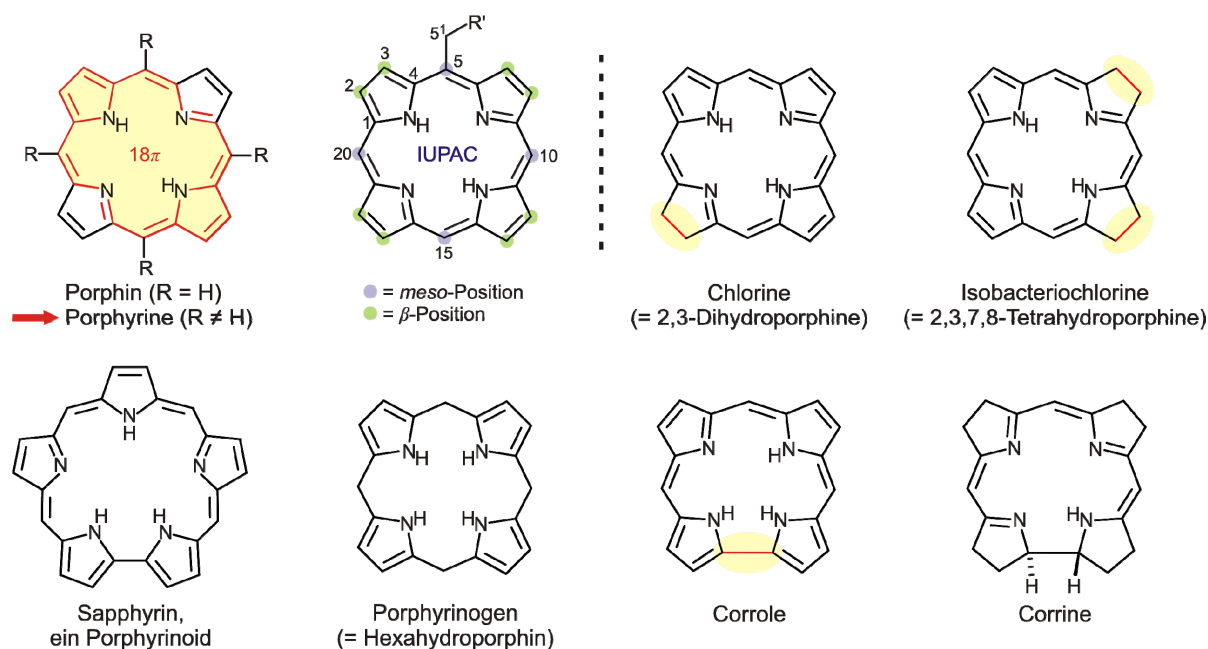


**Schema 1.** Totalsynthese axial-chiraler Biaryle mittels des 'Lacton-Konzepts' am Beispiel von Dioncophyllin A<sup>[124]</sup> (links) und der 'Mount Everest der Synthesechemie' – das Tetrapyrrol Vitamin B<sub>12</sub> (rechts).<sup>[125]</sup>

Strukturell betrachtet ist Vitamin B<sub>12</sub> wohl einer der komplexesten Vertreter der sog. Tetrapyrrole, einer Naturstoffklasse, die offenkettige, aber v.a. makrocyclische Verbindungen mit vier pyrrolischen Untereinheiten umfasst.<sup>[126-129]</sup> Heute ist eine Vielzahl natürlich vorkommender Tetrapyrrol-Makrocyclen bekannt, die sich hinsichtlich der Verknüpfung der Pyrrol-Einheiten und bezüglich des Sättigungsgrades des Ringsystems unterscheiden und im Hinblick auf die ihnen zugrunde liegende Leitstruktur klassifiziert werden. Seit 1987 erfolgt die Nomenklatur der Verbindungen nach einem einheitlichen System der IUPAC (Abbildung 2).<sup>[130,131]</sup> Tetrapyrrolische Naturstoffe finden sich nahezu ubiquitär in allen biologischen Organismen wieder.<sup>[132-134]</sup> Sie wurden darüber hinaus nicht nur in Erdölfractionen<sup>[135]</sup> und sogar Meteoriten<sup>[136]</sup> nachgewiesen, sondern zeichnen beispielsweise auch für die Farbe von Federkleidern bestimmter Vogelarten<sup>[137]</sup> verantwortlich.

Die natürlich vorkommenden Tetrapyrrole liegen in der Regel in Form von Metallkomplexen, z.B. von Fe(II/III), Mg(II), Co(II/III) oder Ni(II), vor. Aufgrund ihrer Farbenvielfalt und der unzähligen durch sie katalysierten Biotransformationen<sup>[132,133,138]</sup> werden sie häufig als 'Pigmente des Lebens' bezeichnet.<sup>[129]</sup> Bedingt durch ihre essentielle Bedeutung für das Leben auf der Erde sind die wohl bekanntesten Vertreter der Tetrapyrrole, die Chlorine

Chlorophyll *a/b* und die Bacteriochlorophylle, welche als Licht- und Elektronenakzeptoren in photosynthetischen Reaktionszentren fungieren.<sup>[139-141]</sup> Daneben übernehmen v.a. die vom Porphin-Gerüst abgeleiteten Häm-Strukturen als prosthetische Gruppen in verschiedenen Proteinen essentielle metabolische Funktionen, wie z.B. Transport (Hämoglobine) und Speicherung (Myoglobine) von Sauerstoff,<sup>[10]</sup> sowie die enzymatische Katalyse unzähliger biochemischer Transformationen (z.B. Cytochrom P450).<sup>[142]</sup>

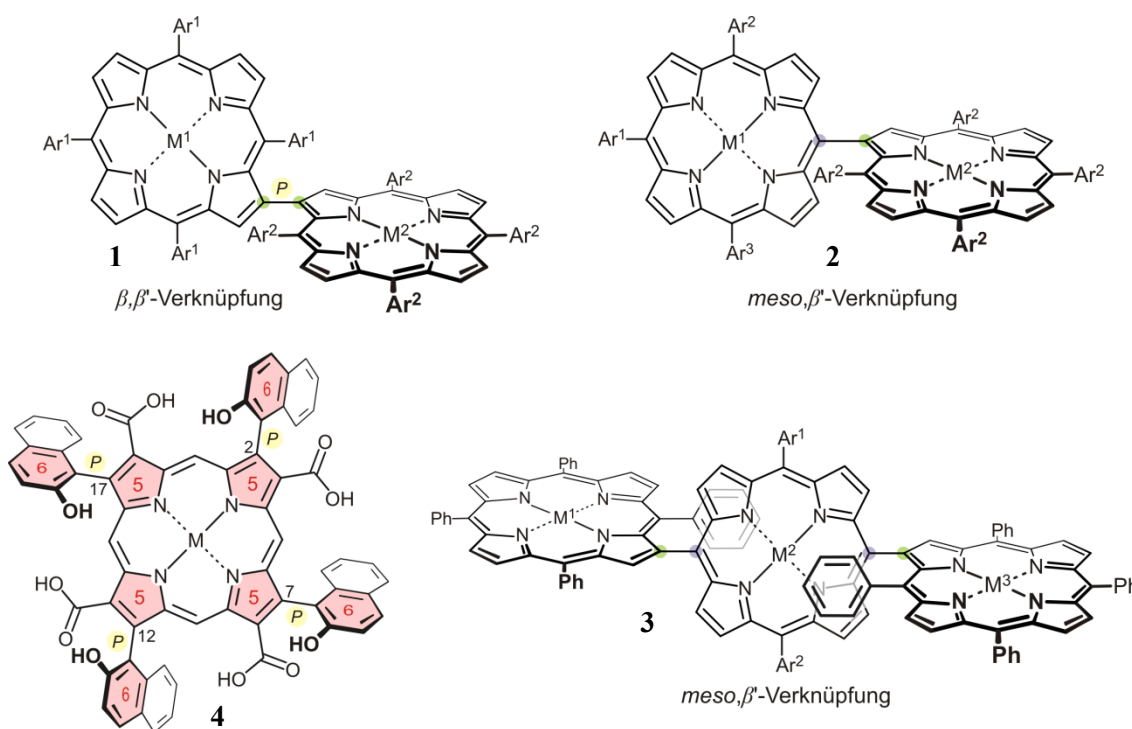


**Abbildung 2.** Porphin als Grundstruktur der Porphyrine (inkl. Nomenklatur des Porphyrin-Systems nach IUPAC<sup>[130]</sup>) sowie weitere ausgewählte Leitstrukturen natürlicher Tetrapyrrole und synthetischer Porphyrinoide.

Vom unsubstituierten Porphin-Grundkörper leiten sich auch die wichtigsten Vertreter *synthetischer* Tetrapyrrole, die sog. Porphyrine (griech. *πορφύρα* = purpurrot), ab (Abbildung 2). Nach den frühen synthetischen Pionierarbeiten von Hans Fischer<sup>[143,144]</sup> und Paul Rothemund,<sup>[145,146]</sup> sind zumindest Porphyrin-Derivate mit vier identischen *meso*-Substituenten aufgrund ihrer hoch symmetrischen Struktur heute verhältnismäßig einfach mittels klassischer Eintopfsynthesen zugänglich.<sup>[147-151]</sup> Aus chemischer Sicht stellt das Porphyrin-Gerüst, wie schon 1912 von Küster postuliert,<sup>[152]</sup> einen spannungsfreien Makrocyclus aus vier Pyrroleinheiten dar, welche durch Methin-Brücken zu einem aromatischen System nach Hückel mit 18  $\pi$ -Elektronen verknüpft sind.<sup>[153-155]</sup> Inspiriert durch ihre vielfältigen biologischen Funktionen stehen synthetische Porphyrine und Porphyrinoide heute weltweit im Fokus unzähliger biologischer, medizinischer und chemischer Forschungsarbeiten. Besonders das nach wie vor hoch aktuelle Forschungsgebiet künstlicher Lichtsammelsysteme profitierte nachhaltig von den Fortschritten der Porphyrin-Chemie.<sup>[156-165]</sup> Die Anwendungsbreite der Porphyrine

erschöpfte sich aber nicht in ihrer Vorreiterrolle als Photosynthese-Modellsubstanzen: Vielmehr spielen verschiedenste Porphyrin-Derivate heute z.B. als metallorganische Katalysatoren, als Photosensibilisatoren bei der 'photodynamischen Therapie' (PDT)<sup>[166,167]</sup> oder als Carrier-Substrate in der sog. 'boron neutron capture therapy' (BNCT),<sup>[168-170]</sup> als Gastmoleküle in der 'molekularen Erkennung', aber auch auf dem Gebiet der Materialwissenschaften eine tragende Rolle in der modernen chemischen Forschungslandschaft.<sup>[171]</sup>

Erst seit kurzer Zeit beschäftigt sich unsere Gruppe mit einer Zusammenführung der individuellen Vorzüge der beiden vorgestellten Stoffklassen: der axial-chiralen Biaryle und der synthetischen Tetrapyrrole. Mit der Synthese zweier intrinsisch axial-chiraler  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine wie **1** in racemischer Form konnte hierbei kürzlich erstmals ein völlig neuartiger Strukturtyp chiraler Porphyrin-Chromophore verwirklicht werden (Abbildung 3).<sup>[172-174]</sup> Diese 'Super-Biaryle' vereinen die Vorzüge von Multiporphyrin-Systemen<sup>[175]</sup> (vgl. hierzu Kapitel 4.1) mit der stereochemischen Integrität stereogener Achsen und eröffnen somit erstmals einen Zugang zu einem bislang kaum erforschten Teilaspekt der Porphyrin-Chemie. Aufgrund der peripheren Lage der Porphyrin-Porphyrin-Achse spannen die monomeren Untereinheiten einen riesigen, stereochemisch stark differenzierten chiralen Reaktionsraum auf. Zudem sollten durch die Wahl der Zentralmetalle und der Substituenten die elektronischen und chiroptischen Eigenschaften der geplanten Zielstrukturen **2-4** maßgeschneidert auf diverse potenzielle Anwendungen abstimbar sein.



**Abbildung 3.** Ausgewählte Zielverbindungen der vorliegenden Arbeit.

Hiervon erhofft man sich in Zukunft den Eintritt in verschiedene hoch aktuelle Teilgebiete der Porphyrin-Chemie wie z.B. die asymmetrische Katalyse,<sup>[176-178]</sup> die chirale Erkennung,<sup>[179]</sup> aber auch die Zweiphotonen-PDT.<sup>[180-184]</sup> Einige der geplanten Zielstrukturen (z.B. **1**, Abbildung 3) versprechen desweiteren großes Potenzial als Testsysteme zur Untersuchung von Fragestellungen aus der Grundlagenforschung: Darunter sind beispielhaft zukünftig geplante Versuche zum enantioselektiv induzierten Elektronentransfer in chiralen Porphyrin-Systemen zu nennen. Viele der geplanten Arbeiten und Untersuchungen sollten interdisziplinär in Kooperation mit verschiedenen internationalen Gruppen (z.B. Prof. Christian Brückner / University of Connecticut, Prof. Mathias Senge / Trinity College Dublin) oder eingebettet in interne Kooperationen (z.B. mit AK Lambert, AK Brixner) auch im Rahmen des 'Wilhelm-Conrad-Röntgen-Zentrums für komplexe Materialsysteme' (RCCM) durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu einer Vielzahl an Publikationen zur Synthese und Anwendung *achiraler* Porphyrine wurden bis zum heutigen Zeitpunkt verhältnismäßig wenige *chirale* Porphyrin-Derivate beschrieben (vgl. Kapitel 2). Insbesondere chirale Vertreter mit stereogenen Porphyrin-Aryl-Achsen und intrinsisch axial-chirale Porphyrin-*Dimere* wurden bislang kaum untersucht. Darunter wurde Strukturmotiven mit  $\beta$ -Verknüpfung besonders wenig Beachtung geschenkt. Die spärliche Beschreibung axial-chiraler Porphyrin-Systeme und ihrer chiroptischen Eigenschaften gründet dabei nicht etwa auf mangelndes Forschungsinteresse, sondern vielmehr auf die oft extrem schwere Zugänglichkeit der Verbindungen, insbesondere in optisch reiner Form. Synthese und stereochemische Charakterisierung, sowie Versuche zur Erweiterung des methodischen Repertoires zur stereoselektiven Darstellung von chiralen Porphyrin-Derivaten sind daher von größtem Interesse und Hauptgegenstand der hier vorgestellten Arbeiten.

Somit ergaben sich für die vorliegende Dissertation im Einzelnen folgende Zielsetzungen:

- Ausweitung des in unserer Gruppe entwickelten Lacton-Konzepts auf die atrop-divergente Synthese Pyrrol-abgeleiteter Biaryle als Basis für die Darstellung monomerer axial-chiraler Porphyrine wie **4** (Kapitel 3),
- Etablierung eines effizienten und bezüglich des Substitutionsmusters der Untereinheiten variablen Zugangs zu intrinsisch axial-chiralen  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen **1** in racemischer Form im Gramm-Maßstab (aufbauend auf die in unserer Gruppe durchgeführten Vorarbeiten,<sup>[172-174]</sup> Kapitel 4),

- Auslotung verschiedener Verfahren zur Bereitstellung von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen in enantiomerenreiner Form (physikalische Trennverfahren und stereoselektive Synthese; Kapitel 5),
- Darstellung di- und trimerer Multiporphyrine der Strukturtypen **2** und **3** mit direkten stereogenen *meso*, $\beta'$ -Achsen (Kapitel 6),
- Stereochemische Untersuchungen strukturell neuartiger chiraler Porphyrinoide mittels HPLC-CD-Kopplung in Kombination mit quantenchemischen CD-Rechnungen in Kooperation mit theoretischen Chemikern unserer Arbeitsgruppe und verschiedenen externen Kooperationspartnern (Kapitel 7).

Bei allen bearbeiteten Fragestellungen stand dabei ein tieferes Verständnis stereochemischer Aspekte sowie die eingehende Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen im Hinblick auf mögliche zukünftige Anwendungen im Vordergrund. Neben den Arbeiten an Porphyrin-Systemen wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Strukturaufklärung neuer Naturstoffe (Kapitel 7) mittels moderner Verfahren der Online-Analytik (HPLC-NMR-CD/ORD) bearbeitet.

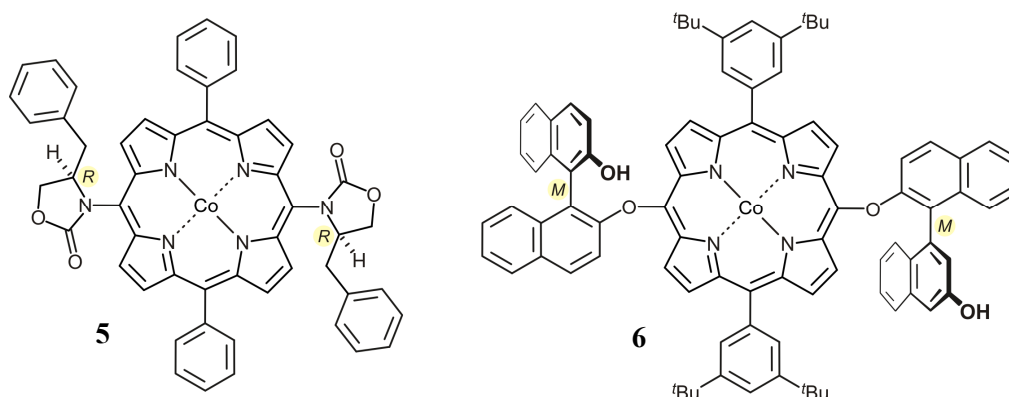
## 2 Chiralität in Porphyrin-Derivaten – ein Überblick

Neben der durch die Quartärstruktur der Proteinhülle vermittelten räumlichen Anordnung Tetrapyrrol-abgeleiteter Enzyme z.B. aus der Cytochrom-P450-Familie spielt bei der Selektivität der durch sie vermittelten Transformationen auch die Stereostruktur der zentralen Häm-Einheit selbst eine entscheidende Rolle.<sup>[142]</sup> Auch für den gerichteten Elektronentransport im Reaktionszentrum der Antennenpigmente photosynthetisch aktiver Organismen kommt der Asymmetrie des sog. 'special pairs' offensichtlich essentielle Bedeutung zu.<sup>[185-190]</sup> Trotz der enormen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Porphyrin-Chemie rückten chirale Porphyrine und ihre Metallkomplexe – inspiriert durch diese hohe Stereospezifität der natürlichen tetrapyrrolischen Enzyme und durch die Unidirektionalität beim photosynthetischen Elektronentransfer – erst in jüngerer Zeit in den Mittelpunkt des Interesses.<sup>[177,191-193]</sup> Synthetische chirale Tetrapyrrole kamen dabei bislang vor allem bei biomimetischen Studien,<sup>[194]</sup> als Reportergruppen in der Stereostrukturaufklärung<sup>[195-199]</sup> und als Metall-Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese<sup>[176-178]</sup> sowie auf dem Gebiet der chiralen Erkennung<sup>[179]</sup> zum Einsatz.<sup>[171]</sup>

Allerdings finden sich – verglichen mit der Vielzahl an Veröffentlichungen im Bereich *achiraler* Porphyrine – insgesamt auch heute noch erstaunlich wenige Arbeiten zur Darstellung und Anwendung *chiraler* Porphyrin-Derivate: Eine Suche nach dem Stichwort 'chiral porphyrin' in der Datenbank SciFinder<sup>®</sup><sup>[200]</sup> liefert nur eine überschaubare Zahl von weniger als 500 Originalpublikationen zu diesem Forschungsfeld. Im Folgenden sollen bekannte Strukturklassen chiraler Porphyrine, insbesondere monomerer und dimerer Vertreter, sowie erste in der Literatur beschriebene Versuche stereoselektiver Synthesen von optisch aktiven Porphyrin-Derivaten vorgestellt werden.

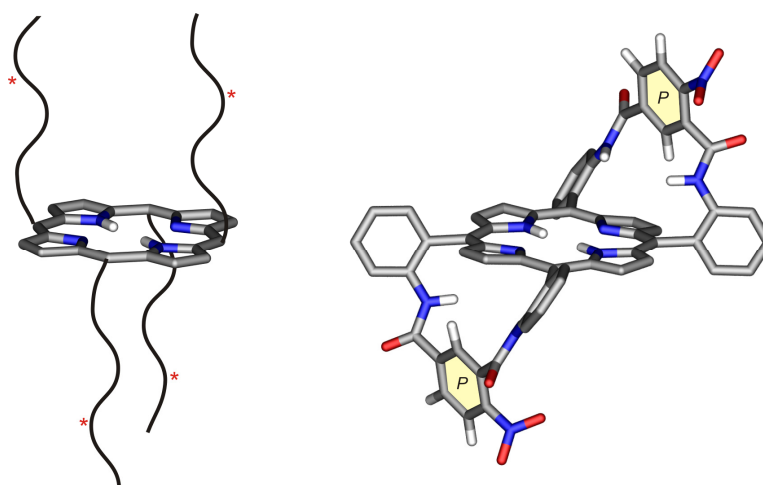
Zur Desymmetrisierung des Porphyrin-Grundgerüsts wurden bislang verschiedene Ansätze verfolgt.<sup>[177,191-193]</sup> Im einfachsten und in der Literatur am häufigsten beschriebenen Fall liefert das Anbringen zentro- oder axial-chiraler Reste in der Peripherie des Makrocyclus chirale *meso*-substituierte Porphyrine (Abbildung 4).<sup>[201-209]</sup> Die Synthese erfolgte dabei oft durch nachträgliche Verknüpfung einer funktionellen Gruppe (meist einer Carbonsäure-, Amino- oder Hydroxyfunktion) eines achiralen Porphyrin-Vorläufers mit dem chiralen Substituenten oder durch Cokondensation von Pyrrol mit einem optisch aktiven Aldehyd.<sup>[177]</sup> Letztere Variante lieferte z.B. die von Marchon und Scheidt eingeführten 'Chiroporphyrine' mit Stereozentren in der Porphyrin-Ringebene.<sup>[210-216]</sup> Ein sehr elegantes und effizientes Protokoll zur Darstellung von Porphyrin-Derivaten mit chiralen *meso*-Substituenten wie **5** und

**6** (Abbildung 4) mittels Pd-katalysierter *C,O*- oder *C,N*-Kupplungsreaktionen entwickelte die Gruppe um Chen.<sup>[205,217]</sup> Auch die Synthese eines Porphyrins mit zentro-chiralen Resten in  $\beta$ -Position wurde kürzlich erstmals beschrieben.<sup>[218,219]</sup>



**Abbildung 4.** Chiralitätselemente in der Peripherie des Makrocyclus – ausgewählte Literaturbeispiele für Porphyrine mit chiralen *meso*-Substituenten nach Chen *et al.*<sup>[205]</sup>

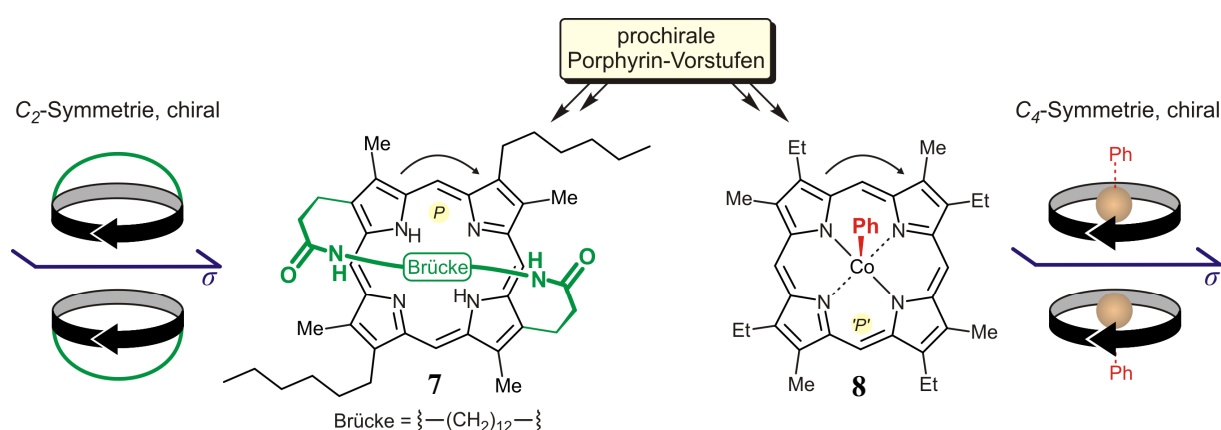
Eine prominente Unterklasse dieser Porphyrin-Derivate mit Chiralitätselementen in der Peripherie des Tetrapyrrol-Grundgerüsts sind die sog. 'picket-fence'-Porphyrine, bei welchen die Halbräume ober- und/oder unterhalb des Makrocyclus durch chirale Seitenketten der *meso*-Substituenten 'eingezäunt' sind (Abbildung 5).<sup>[220-227]</sup> Desweiteren wurden verschiedene chirale Porphyrine beschrieben, in denen eine ähnliche Abschirmung durch eine Verbrückung von *meso*-Substituenten durch zentro-,<sup>[228-233]</sup> axial-<sup>[234-243]</sup> oder auch planar-chirale<sup>[244,245]</sup> Linker-Einheiten erreicht wird. Aufgrund ihrer räumlichen Struktur werden Derivate mit transannularer 5,15-Verbrückung in der Literatur häufig als 'basket-handle'-, Porphyrin-Derivate mit 5,10-Verbrückung als 'twin-coronet'-Porphyrine bezeichnet (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** Schematische Darstellung chiraler 'picket-fence'-Porphyrine (links) und 'twin-coronet'-Porphyrin mit planar-chiralen Linker-Einheiten (rechts, die chiralen Ebenen sind gelb hinterlegt) nach Kuroda *et al.* (H = weiß, C = grau, N = blau, O = rot).<sup>[245-250]</sup>



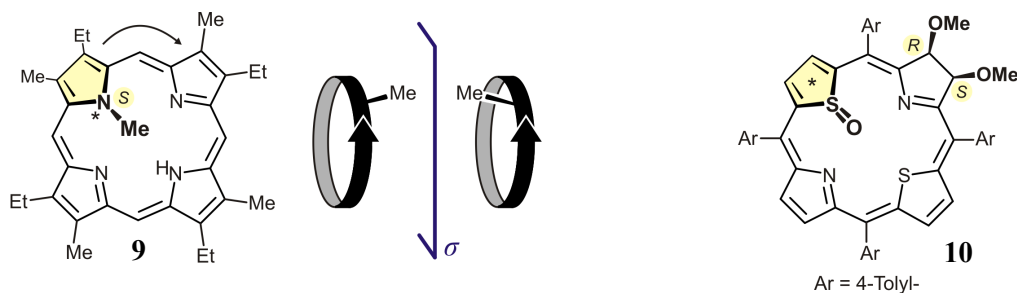
Während die Asymmetrie der oben beschriebenen verbrückten Systeme lediglich aus einer Chiralität der Brückenelemente resultiert, liefert eine unsymmetrische Verknüpfung zweier  $\beta$ -Positionen des Tetrapyrrol-Grundkörpers im Sinne einer *ansa*-Verbindung intrinsisch planar-chirale Porphyrin-Derivate. Wie die meisten optisch aktiven Porphyrine sind auch diese Vertreter nur in aufwendigen Mehrstufen-Synthesen zugänglich und wurden daher bislang nur vereinzelt beschrieben.<sup>[251-253]</sup> Im Falle von **7** erfolgt die Desymmetrisierung formal durch eine Differenzierung der beiden enantiotopen Seiten einer prochiralen  $C_{2h}$ -symmetrischen Vorstufe durch das *per se* achirale Brücken-Element (Abbildung 6). Das so in racemischer Form erhaltene planar-chirale 'basket-handle'-Porphyrin **7** weist  $C_2$ -Symmetrie und somit diastereotopie Halbräume ober- und unterhalb der chiralen Ebene des Makrocyclus auf. Die beiden Enantiomere wurden mittels HPLC an chiraler Phase optisch rein isoliert. Analog liefert auch die axiale Koordination des Zentralmetalls in prochiralen Porphyrinen planar-chirale Systeme (vgl. **8**, Abbildung 6).<sup>[254-256]</sup>



**Abbildung 6.** Beispiele intrinsisch planar-chiraler Monoporphyrine nach Konishi *et al.* und schematische Darstellung der jeweiligen Enantiomere (Deskriptor 'P' nach Konishi).<sup>[252,255]</sup>

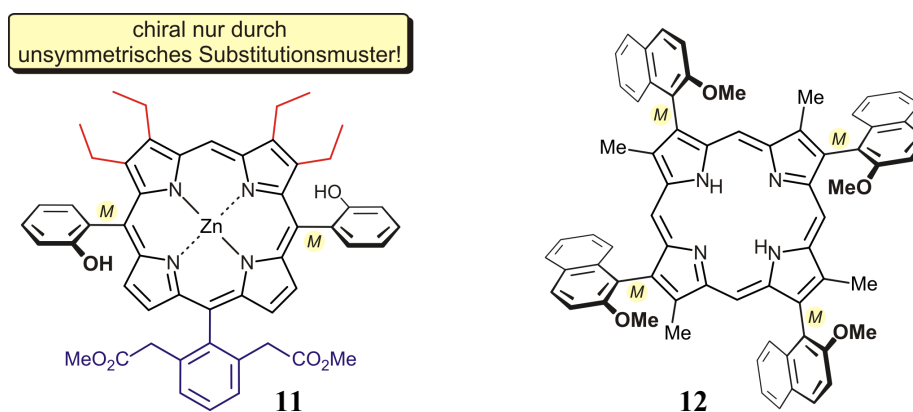
Auf ähnliche Weise kann die Desymmetrisierung des Porphyrin-Grundkörpers auch durch *N*-Alkylierung<sup>[257-264]</sup> oder *N*-Arylierung<sup>[265-270]</sup> eines Pyrrol-Stickstoffs erfolgen (vgl. **9**, Abbildung 7). In der Literatur werden diese chiralen Porphyrin-Abkömmlinge meist als zentro-chiral in Kombination mit einer durch die unsymmetrisch angeordneten  $\beta$ -Substituenten vorgegebenen 'Vorzugsrichtung' des Makrocyclus klassifiziert, wobei dem alkylierten pyramidalen Stickstoff-Atom nach CIP<sup>[271]</sup> oft die Deskriptoren *R* oder *S* zugeordnet werden.<sup>[259]</sup> Röntgendiffraktometrische Untersuchungen *N*-substituierter Porphyrine belegen allerdings zusätzlich zum asymmetrischen Stickstoff-Atom eine signifikante Verdrillung der *N*-alkylierten Pyrrol-Einheit gegen die Ebene des makrocyclischen Ringsystems.<sup>[258,272,273]</sup> Somit erscheint eine Beschreibung dieser Porphyrin-Derivate als planar-chiral bezüglich der stereogenen Ebene des verdrillten Pyrrolringes zwar naheliegender, ist mit den bislang

beschriebenen Konventionen der CIP-Nomenklatur<sup>[271]</sup> aber nur schwer vereinbar. Die stereochemische Stabilität *N*-alkylierter Porphyrine bezüglich eines Durchschwingens der substituierten Pyrrol-Einheit durch die Ringebene wurde bislang nicht untersucht. Aktuelle theoretische Studien legen jedoch schon für *N*-Methyl-Porphyrine relativ hohe Isomerisierungsbarrieren nahe.<sup>[274]</sup> In diese Strukturklasse intrinsisch planar-chiraler Tetrapyrrole sind auch die kürzlich von Brückner *et al.* synthetisierten Porphyrinoide **10** mit einer stereochemisch stabilen Thiophen-*S*-oxid-Untereinheit einzuordnen (Abbildung 7).<sup>[275]</sup>



**Abbildung 7.** Chirales *N*-alkyliertes Derivat des Etioporphyrins I (**9**)<sup>[257]</sup> sowie planar-chirales Dithiaporphyrin **10** nach Brückner *et al.*<sup>[275]</sup>

Die in der Literatur wohl am seltensten vertretene Unterklasse chiraler Monoporphyrine umfasst Verbindungen mit direkter stereogener Porphyrin-Aryl-Achse (Abbildung 8). In der Regel tritt schon in Porphyrinen mit nur einfach *ortho*-substituierten *meso*-Arylresten<sup>[276,277]</sup> Atropisomerie in Folge einer bei Raumtemperatur gehinderten Rotation um die Porphyrin-Aryl-Achse auf. Kinetischen Untersuchungen und quantenchemischen Berechnungen zufolge liegen die Isomerisierungsbarrieren bei 25 °C dabei meist deutlich höher als 100 kJ/mol.<sup>[278-282]</sup> Zwar sind in der Literatur viele Porphyrine mit rotationsgehinderten *meso*-Substituenten beschrieben, allerdings sind diese aufgrund ihrer inhärenten Spiegelsymmetrie in der Regel achiral.<sup>[283-291]</sup>



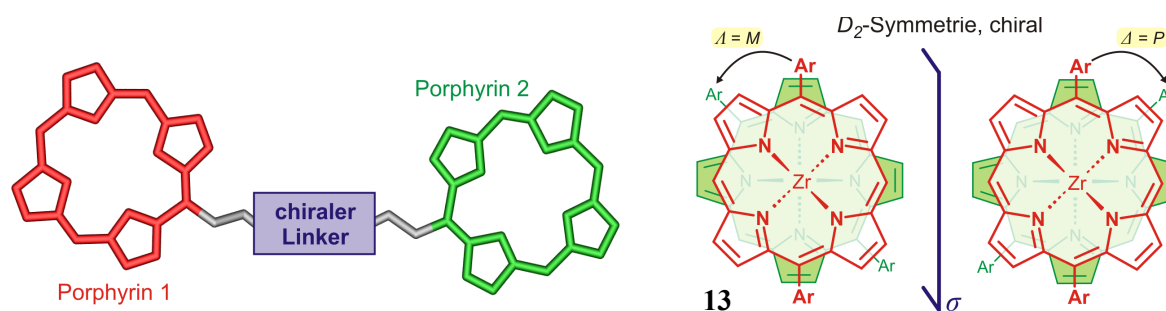
**Abbildung 8.** Literaturbekannte Vertreter chiraler Porphyrine mit direkten stereogenen Porphyrin-Aryl-Achsen in *meso*- (links) bzw. β-Position (rechts).<sup>[292,293]</sup>

Chirale Derivate dieses Strukturtyps mit stereogenen Achsen in *meso*-Position erfordern daher eine Desymmetrisierung des Tetrapyrrol-Rückgrats (vgl. **11**).<sup>[292,294-297]</sup> Obwohl demnach die Synthese von Porphyrinen mit intrinsisch chiralen Achsen in den peripheren  $\beta$ -Positionen wie in **12** naheliegender erscheint (Abbildung 8), sind bislang nur zwei entsprechende Vertreter literaturbekannt.<sup>[293,298]</sup>

Desweiteren finden sich in der Literatur vereinzelt Berichte über Chiralitätsphänomene in Porphyrinen, die nur schwer einer der beschriebenen (klassischen) Kategorien zuzuordnen sind und aus einer gehinderten Rotation um eine Porphyrin-'Nichtaryl'-Achse in Kombination mit einer Verzerrung des Makrocyclus resultieren.<sup>[299-301]</sup> In jüngerer Zeit wurde auch über dynamische Chiralitätsphänomene hoch-substituierter Porphyrine berichtet: hierbei lässt sich die optische Aktivität durch Fixierung chiraler nicht planarer Konformationen des Makrocyclus mit achiralen Gastmolekülen oder durch Selbstorganisation in chiralen Aggregaten im Sinne des 'chiral-memory'-Konzepts<sup>[302]</sup> vorübergehend konservieren.<sup>[303-307]</sup>

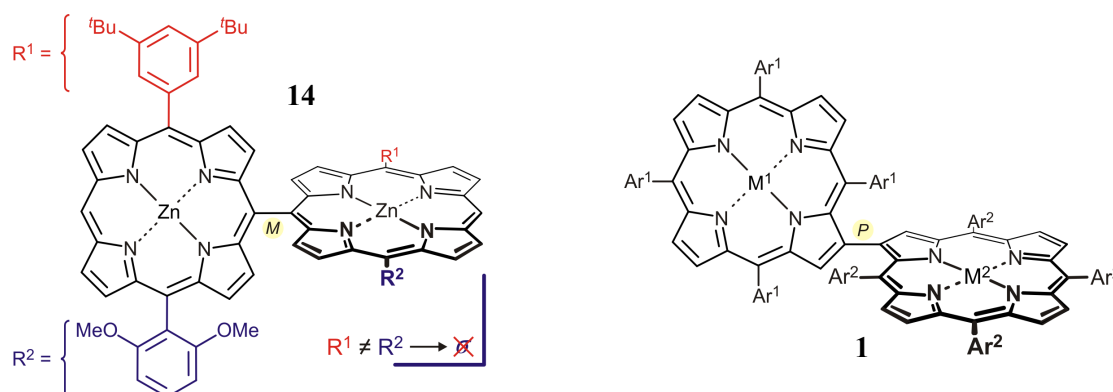
Noch weit weniger häufig als chirale *Monoporphyrine* wurden in der Literatur dimere, trimere und oligomere Porphyrine mit Chiralitätselementen beschrieben und hinsichtlich ihrer chiroptischen Eigenschaften untersucht.<sup>[308-312]</sup> Wie ihre monomeren Analoga beziehen auch Vertreter chiraler Multiporphyrine ihre Chiralität meist aus stereogenen Elementen in der Peripherie: So sind verschiedene Porphyrin-Dimere literaturbekannt, in welchen die beiden Makrocyclen durch chirale Brücken-Einheiten verknüpft sind (Abbildung 9, links). Als Träger der Stereoinformation im verbrückenden Rückgrat fungieren dabei Aminosäuren,<sup>[313-316]</sup> Nucleoside,<sup>[317]</sup> Zucker,<sup>[318]</sup> Ceramide,<sup>[319]</sup> Polypeptide,<sup>[320]</sup> zentro-chirale Diamine und Diole,<sup>[321-323]</sup> Weinsäure-Derivate,<sup>[324]</sup> aber auch axial-chirale Binaphthyl-Linker.<sup>[325-327]</sup> Populäre Beispiele chiraler Bisporphyrine dieser Strukturklasse stellen desweiteren Porphyrin-Analoga der Träger'schen Base dar.<sup>[328-331]</sup> Daneben existieren einige Porphyrin-Dyaden, in welchen ein chirales Tetrapyrrol (z.B. ein Chlorin) mit einem zweiten achiralen Porphyrin-Derivat verknüpft ist.<sup>[332-337]</sup> Die Chiralität wird dabei also lediglich durch eine der beiden Untereinheiten eingebracht und kann somit auch hier – wie im Falle der chiral verbrückten Dimere – nicht als immanente Eigenschaft des dimeren Gesamtsystems betrachtet werden.

Eine ungewöhnliche Form der Chiralität konnten Tashiro und Mitarbeiter in homoleptischen  $D_2$ -symmetrischen Sandwich-Komplexen von 5,15-Diarylporphyrinen wie **13** nachweisen (Abbildung 9, rechts): Auch bei Temperaturen bis 110 °C ist die Rotation der beiden Porphyrin-Einheiten hier so stark eingeschränkt, dass eine Trennung der helikalen Enantiomere mit antiprismatischer Koordinationsgeometrie durch HPLC an chiraler Phase gelang.<sup>[338,339]</sup>



**Abbildung 9.** Schematische Darstellung chiraler Porphyrin-Dimere mit stereogener Linker-Einheit sowie chirales Doppeldecker-Bisporphyrin **13** nach Tashiro *et al.*<sup>[338,340-342]</sup>

Chirale Bisporphyrine mit direkter Porphyrin-Porphyrin-Verknüpfung – Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit – wurden bislang nur selten beschrieben. In der Literatur finden sich einige wenige Beispiele für Systeme mit *meso,meso'*-<sup>[343-354]</sup>  $\beta,\beta'$ -<sup>[355-357]</sup> oder *meso,\beta'*-Verknüpfung,<sup>[358-360]</sup> die entweder aufgrund einer intramolekularen Spiegelebene achiral sind oder nicht im Hinblick auf ihre chiroptischen Eigenschaften untersucht wurden. Das erste Bisporphyrin mit direkter stereogener Porphyrin-Porphyrin-Achse, Verbindung **14**, wurde im Jahre 2000 von der Arbeitsgruppe um Osuka synthetisiert und stereochemisch charakterisiert (Abbildung 10, links).<sup>[361]</sup> Kürzlich beschrieb dieselbe Gruppe ein zweites axial-chirales Porphyrin-Dimer, welches sich von seinem Vorgänger nur durch die *meso*-Aryl-Reste unterscheidet.<sup>[362]</sup> Aufgrund der inhärenten Spiegelsymmetrie *meso,meso'*-verknüpfter Porphyrin-Dimere resultiert die Chiralität beider Systeme jedoch lediglich aus einem Symmetriebruch des zugrunde liegenden  $C_2$ -symmetrischen Rückgrats durch das asymmetrische Substitutionsmuster (Abbildung 10, links), was häufig eine aufwendige Synthese der monomeren Vorläufer erfordert und zudem Einschränkungen bei der Wahl der beiden Molekülhälften mit sich bringt. Zudem zeigen die Verbindungen aufgrund der geringen stereochemischen Differenzierung teils nur sehr schwache CD-Effekte.<sup>[362]</sup>

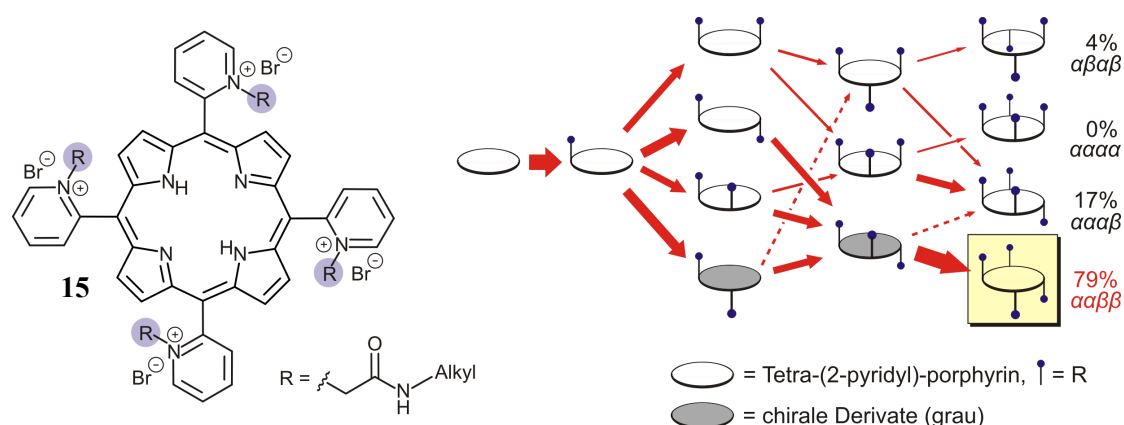


**Abbildung 10.** Axial-chirales *meso,meso'*-Bisporphyrin **14** nach Osuka *et al.*<sup>[361]</sup> und intrinsisch chirales 'Super-Biaryle' **1** unserer Arbeitsgruppe.<sup>[174]</sup> In der Abbildung ist willkürlich jeweils nur eines der beiden Enantiomere der racemischen Porphyrine gezeigt.

Im Gegensatz dazu zeichnen sich  $\beta,\beta'$ -verknüpfte Bis(tetraarylporphyrine) wie **1**, welche kürzlich erstmals durch unsere Arbeitsgruppe synthetisch erschlossen wurden,<sup>[172-174]</sup> durch ihre intrinsische Axial-Chiralität aus: Unabhängig vom Substitutionsmuster spannen die beiden monomeren Untereinheiten aufgrund der peripheren Lage der Biarylachse eine große chirale Cavität auf (Abbildung 10, rechts), was nicht nur außergewöhnliche chiroptische Eigenschaften, sondern auch vielfältige Anwendungsmöglichkeiten derartiger 'Super-Biaryle' erwarten lässt. Chirale Porphyrin-Dimere mit direkter stereogener *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung waren vor den im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Arbeiten nicht bekannt. Neben einfach gekoppelten Bisorphyrinen wurde außerdem ein helikal-chirales Derivat mit doppelter Porphyrin-Porphyrin-Verknüpfung stereochemisch charakterisiert, das aufgrund seiner nahezu planaren Struktur für chirale Nutzenwendungen jedoch wenig geeignet ist.<sup>[363]</sup> Auch die Koordination axialer Liganden kann komplexe chirale Oligoporphyrin-Systeme liefern.<sup>[364-368]</sup>

So faszinierend die Stereochemie tetrapyrrolischer Makrocyclen und so vielfältig die damit verbundenen möglichen Anwendungen auch sind, so rar sind die in der Literatur beschriebenen Syntheseverfahren für eine gezielte stereoselektive Darstellung chiraler Porphyrin-Systeme in diastereo- oder gar enantiomerenreiner Form.

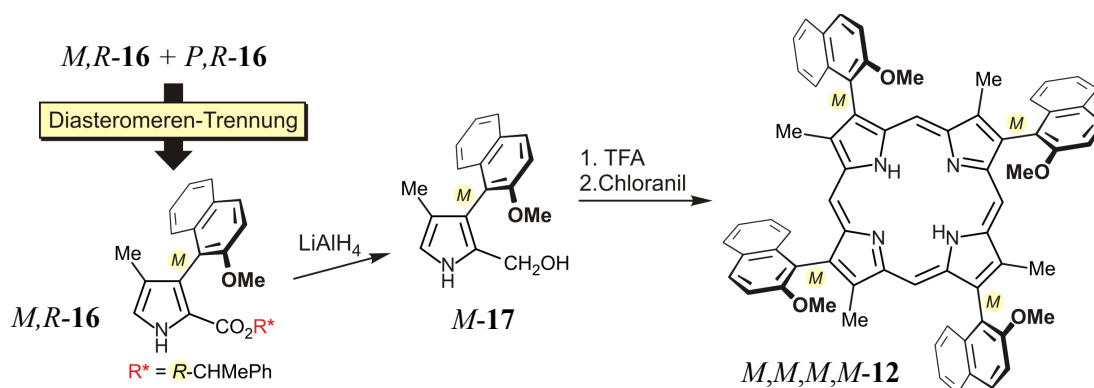
Schon bei der Synthese einfacher *achiraler* 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine mit rotationsgehinderten *meso*-Substituenten erhält man in der Regel ein statistisches Gemisch aus vier Diastereomeren (12.5% *aaaa*, 50% *aaa $\beta$* , 25% *aa $\beta\beta$*  und 12.5%  *$\alpha\beta\alpha\beta$* ),<sup>[369]</sup> die sich in der relativen Anordnung der *meso*-Arylreste unterscheiden.<sup>[284,285]</sup> Obwohl basierend auf thermodynamischen Effekten verschiedene Verfahren zur Anreicherung einzelner Atrop-Diastereomere beschrieben wurden,<sup>[370-375]</sup> bleibt die Trennung dieser Isomere in der Regel ein zeitintensives, wenig elegantes, und teils auch unmögliches Unterfangen, das zudem oft auf die Bereitstellung nur sehr kleiner Substanzmengen in diastereomerenreiner Form beschränkt bleibt.<sup>[375-383]</sup> Erst kürzlich berichteten Datta *et al.* über eine kinetische Selektivität beim Aufbau rotationsgehindertes Porphyrin-Aryl-Achsen durch *N*-Alkylierung in *meso*-Tetra-(2-pyridyl)-porphyrinen wie **15**, wodurch abweichend von der statistischen Verteilung der vier möglichen Atropisomere mit bis zu 79% isolierter Ausbeute eine stark bevorzugte Bildung des  $C_{2h}$ -symmetrischen<sup>[384]</sup>  *$\alpha\alpha\beta\beta$* -Isomers erreicht werden konnte (Abbildung 11).<sup>[385,386]</sup> Die Autoren führten den beobachteten Effekt auf unterschiedliche sterische Wechselwirkungen der Alkylreste in den stark verzerrt vorliegenden Ringsystemen der Zwischenstufen zurück.



**Abbildung 11.** Kinetische Selektivität bei der Synthese *N*-alkylierter Tetra-(2-pyridyl)-porphyrine nach Datta *et al.*<sup>[385]</sup> Die Breite der Pfeile im Fließdiagramm verdeutlicht die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Alkylierungsprozesse.

Ein ganz anderes Konzept nutzten Cammidge *et al.* für die gezielte Synthese von  $\alpha\alpha$ -Atropisomeren achiraler 5,10- und 5,15-Dinaphthylporphyrine (nicht gezeigt). Dabei wurden zwei Naphthaldehyd-Einheiten durch eine achirale Brücke geeigneter Länge vorfixiert, so dass nach Cokondensation als einzige Produkt das jeweilige  $\alpha\alpha$ -Isomer mit relativer *cis*-Anordnung der beiden rotationsgehinderten *meso*-Substituenten isoliert wurde.<sup>[381]</sup>

Hält man sich nun vor Augen, wie schwierig sich bereits die gezielte Synthese hochsymmetrischer und somit inhärent *achiraler* Porphyrine mit rotationsgehinderten Substituenten gestaltet, so wird klar, dass die atrop-selektive Darstellung *chiraler* Derivate noch weitaus aufwendiger zu bewerkstelligen ist. Somit ist kaum verwunderlich, dass bis zum heutigen Zeitpunkt keine atrop-diastereo- oder atrop-enantioselektive, geschweige denn stereodivergente Synthese axial-chiraler Monoporphyrine beschrieben wurde.

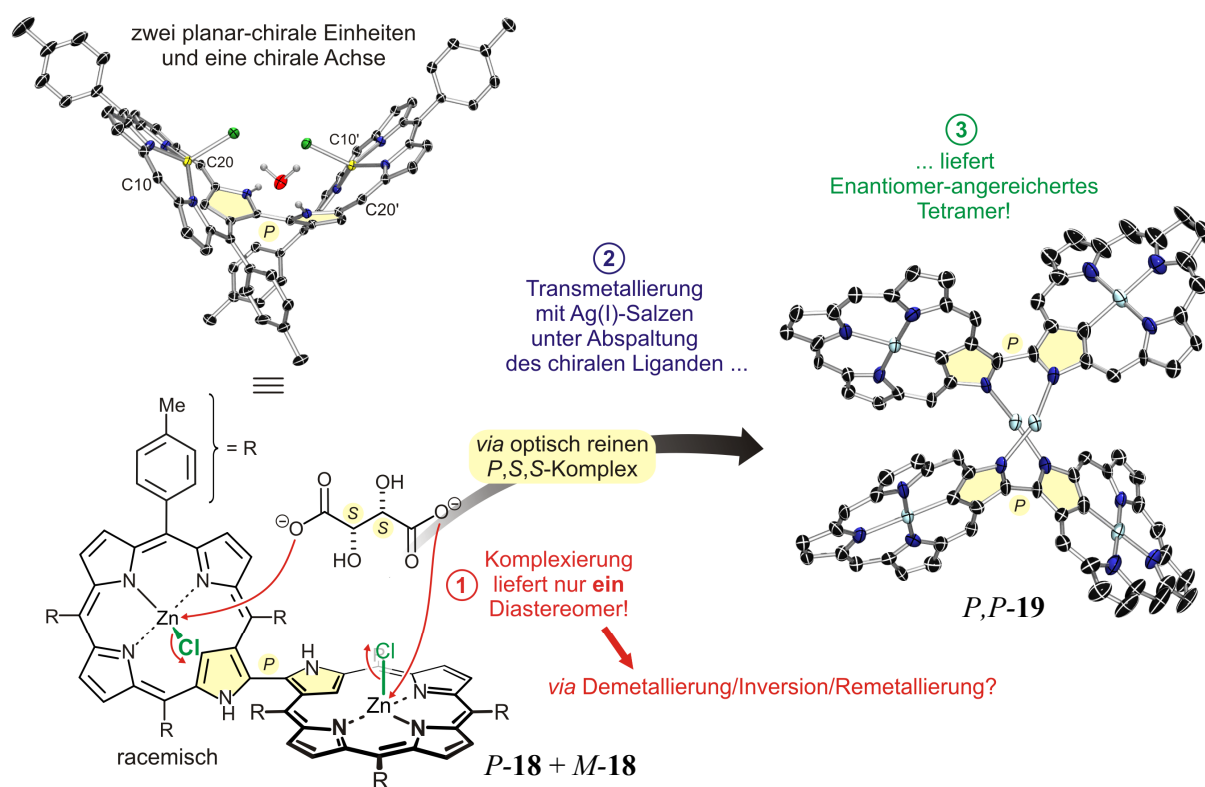


**Schema 2** Synthese eines axial-chiralen Monoporphyrins mit vier *M*-konfigurierten chiralen Achsen ausgehend von einer atropisomerenreinen Heterobiaryl-Vorstufe. Das entsprechende *P,P,P,P*-Enantiomer von **12** ist analog zugänglich.<sup>[293]</sup>

Einzig der Arbeitsgruppe um Aida<sup>[293]</sup> gelang die Darstellung eines  $C_4$ -symmetrischen Porphyrins mit vier  $\beta$ -ständigen chiralen Porphyrin-Aryl-Achsen in enantiomerenreiner Form,

allerdings lediglich – im Sinne einer '*ex-chiral-pool*'-Synthese – ausgehend von einer optisch reinen Pyrrol-Vorstufe *M-17* (Schema 2). Diese wurde durch fraktionierende Kristallisation und anschließende Säulenchromatographie entsprechender diastereomerer Derivate *M,R-16* *P,R-16* gewonnen. Anschließende Reduktion und Cyclotetramerisierung lieferten das gewünschte Porphyrin **12** in enantiomerenreiner Form.

Auch im Bereich dimerer Porphyrin-Derivate mit direkter Porphyrin-Porphyrin-Achse ist bislang kein Verfahren für eine atrop-enantioselektive Synthese bekannt. Seit 2007 existieren jedoch zwei erste Ansätze, die Potenzial für die Ausarbeitung effizienter atrop-selektiver Synthesestrategien zur Darstellung enantiomerenreiner Bisporphyrine versprechen. Chmielewski *et al.* berichteten kürzlich über die Darstellung zweifach *N*-invertierter<sup>[387-389]</sup> Porphyrin-Dimere mit 3,3'-Verknüpfung wie *rac-18* (Abbildung 12).<sup>[390]</sup>



**Abbildung 12.** Chiralitätstransfer in *N*-invertierten Bisporphyrinen nach Chmielewski.<sup>[391]</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle Arylreste des Tetramers sowie die Substituenten an C10, C20, C10' und C20' des Dimers in den Kristallstrukturen entfernt (H = weiß, C = schwarz, N = blau, O = rot, Cl = grün, Zn = gelb, Ag = hellblau; Schwingungsellipsoide: 50%).<sup>[392]</sup>

Eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Systeme ist ihre Fähigkeit zur multimodalen Koordination von Metallionen, die einzigartige Möglichkeiten zur Modifikation der Geometrie und Stereostruktur *N*-invertierter Bisporphyrin-Derivate eröffnet.<sup>[391,393,394]</sup> In Zink(II)-Komplexen dieser Dimere ist das Zentralmetall durch den makrocyclischen Chelat-Liganden

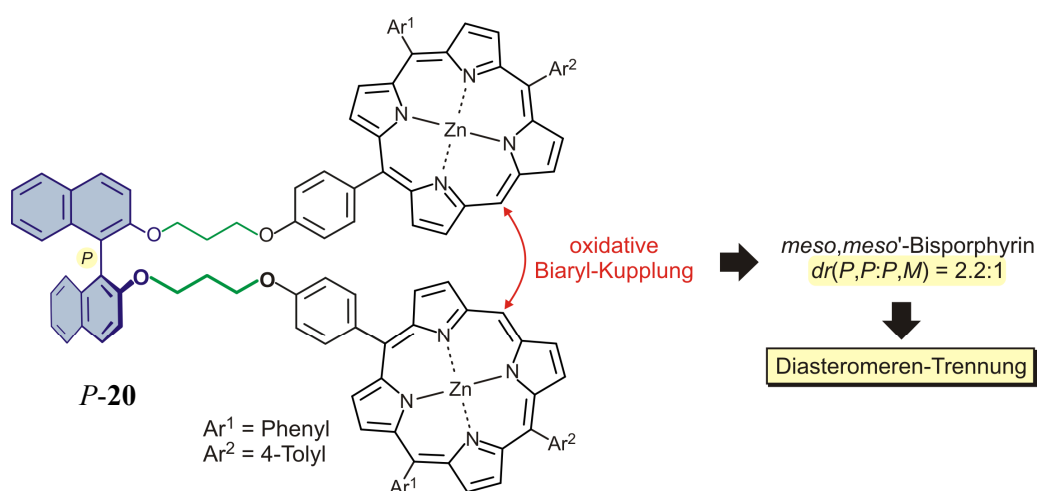
lediglich trivalent koordiniert, so dass eine weitere Koordinationsstelle durch einen axialen Liganden besetzt wird (Abbildung 12, links). Im Gegensatz zu seinem metallfreien Vorläufer weist das metallierte *N*-invertierte Bisporphyrin **18** dabei eine transoide Konformation der zentralen Bispyrrol-Einheit auf. Aufgrund der Axialliganden besitzt das Dimer neben der chiralen Porphyrin-Porphyrin-Achse außerdem zwei weitere stereogene Elemente, nämlich die beiden planar-chiralen Porphyrin-Untereinheiten. Diese sind homochiral und verleihen dem Dimer eine ungewöhnliche schalenförmige Geometrie, die sowohl im Festkörper (Abbildung 12, links oben) wie auch in Lösung nachgewiesen werden konnte.<sup>[391]</sup> Sowohl das metallfreie Bisporphyrin<sup>[390]</sup> (nicht abgebildet) wie auch der Zink(II)-Komplex *rac*-**18** sind zwar  $C_2$ -symmetrisch und damit chiral, aber wohl aufgrund der enormen Flexibilität des zentralen *N*-invertierten Bispyrrol-Fragments konfiguratativ nicht stabil.

Diese Tatsache machte sich die Gruppe um Chmielewski zunutze: Durch Substitution der beiden axialen Chloratome mit einem enantiomerenreinen verbrückenden Tartrat-Liganden gelang somit nicht nur die stereochemische Stabilisierung des *N*-invertierten Bisporphyrins, sondern – noch weitaus beachtlicher – eine nahezu vollständige Überführung des racemischen Dimers in nur ein einziges Diastereomer der verbrückten Spezies (Abbildung 12.1)!<sup>[391]</sup> Während so das *2S,3S*-Isomer der Weinsäure diastereoselektiv das *P,S,S*-konfigurierte Addukt lieferte, wurde bei Verwendung von *2R,3R*-Tartrat nur der *M,R,R*-Komplex gebildet. Da aufgrund der beiden planar-chiralen Untereinheiten eine Überführung der Enantiomere des Wirt-Moleküls durch einfache Drehung um die Porphyrin-Porphyrin-Achse jedoch nicht möglich ist, schlugen Siczek *et al.* eine vollständige Reorganisation des racemischen Systems *rac*-**18** durch eine Demetallierung/Inversion/Remetallierung-Sequenz zur Erklärung dieses Sachverhaltes vor. Zwar war eine Überführung der so gewonnenen Diastereomere in die entsprechenden enantiomerenreinen *N*-invertierten Bisporphyrine nicht möglich, da bei Entfernung des verbrückenden chiralen Auxiliars sofort eine Racemisierung eintrat, durch Transmetallierung mit Ag(I)-Salzen (Abbildung 12.2) konnte jedoch das bereits vormals beschriebene Tetramer **19**, das zwei *N*-invertierte Bisporphyrin-Untereinheiten aufweist, zumindest in Enantiomer-angereicherter Form erhalten werden (Abbildung 12.3, rechts). Dies wurde durch die CD-Aktivität des erhaltenen Tetramers nachgewiesen.<sup>[391]</sup> Entscheidend für den Erhalt der Stereoinformation scheint somit eine Koordination der endocyclischen Kohlenstoff-Atome der zentralen Bispyrrol-Einheit an das Zentralmetall zu sein, wodurch die Inversionsbarriere offensichtlich deutlich erhöht wird. Die beschriebenen Arbeiten bieten einen vielversprechenden Ansatz für die zukünftige Ausarbeitung einer atop-enantioselektiven Syntheseroute zu *N*-invertierten Bisporphyrinen. Da sich die von Chmielewski beschriebenen Dimere aber



durch ihre Fähigkeit zur multimodalen Koordination sowie ihre Geometrie in Lösung grundsätzlich von 'klassischen' Porphyrin-Dimeren mit direkter Porphyrin-Porphyrin-Achse unterscheiden, ist anzunehmen, dass ähnliche Synthesestrategien wohl auch zukünftig auf *N*-invertierte Systeme beschränkt bleiben werden.

Hingegen scheint ein erst kürzlich von Ouyang *et al.* publizierter Ansatz für die atrop-diastereoselektive Biaryl-Kupplung zu axial-chiralen *meso,meso'*-verknüpften Bisporphyrienen ausbaufähig.<sup>[395]</sup> Ähnlich einer erstmals in den 1980er Jahren von Miyano<sup>[396-398]</sup> verfolgten Strategie zur atrop-selektiven Biarylsynthese diente dabei enantiomerenreines BINOL als chirales Auxiliar zur Vorfixierung der monomeren Porphyrin-Bausteine (Abbildung 13).



**Abbildung 13.** Atrop-diastereoselektive Synthese eines *meso,meso'*-Bisporphyrins durch oxidative Biaryl-Kupplung mit *P*-BINOL als chiraalem Auxiliar.<sup>[395]</sup>

Eine intramolekulare oxidative *C,C*-Kupplung z.B. des *P*-konfigurierten Vorläufers *P-20* unter Verwendung des hypervalenten Iod-Reagenzes Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol (PIFA) lieferte bei Raumtemperatur zwar zunächst ein 1:1-Gemisch der beiden möglichen Atrop-Diastereomere (*P,P* und *P,M*), bei Durchführung der Reaktion bei  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte jedoch schließlich die Auxiliar-induzierte Diastereoselektivität bei einer Gesamtausbeute von 55-60% auf 2.2:1 gesteigert werden (Abbildung 13). Erwartungsgemäß induzierte dabei *P*-BINOL auch eine *P*-Konfiguration der neu aufgebauten Porphyrin-Porphyrin-Achse, wohingegen bei Verwendung von *M*-BINOL das *M,M*-Diastereomer bevorzugt gebildet wurde. Durch Trennung mittels Säulenchromatographie an achiraler Phase erhielten Ouyang und Mitarbeiter die Atrop-Diastereomere in Reinform. Eine Abspaltung des chiralen Hilfsreagenzes wurde jedoch nicht beschrieben. Diese Synthese ist die erste und bislang einzige diastereoselektive Darstellung eines direkt verknüpften Bisporphyrins. Auch wenn die dabei erzielten Diastereomenüberschüsse von maximal 38% nur gering sind, so bietet die von Ouyang vorgestellte Syn-

these doch Ansatzpunkte für die Ausarbeitung effizienterer Strategien zur atrop-diastereo- oder sogar atrop-enantioselektiven Darstellung von Porphyrin-Dimeren mit stereogener Porphyrin-Porphyrin-Achse (vgl. Kapitel 5.3).

Grundsätzlich macht ein Blick auf die oben beschriebenen Arbeiten deutlich, dass unter den – insgesamt überraschend wenigen – bekannten Vertretern chiraler Porphyrine v.a. Strukturmotiven mit  $\beta$ -Verknüpfung bislang wenig Beachtung geschenkt wurde. Dies liegt hauptsächlich in der oft extrem aufwendigen Synthese entsprechender Verbindungen begründet. Aufgrund der rapide ansteigenden Bedeutung chiraler Tetrapyrrol-Systeme besteht daher dringlicher Bedarf an effizienten und vielseitig einsetzbaren Verfahren zum Aufbau komplexer Porphyrine mit definierter dreidimensionaler Geometrie sowie maßgeschneiderten chemischen, physikalischen und chiroptischen Eigenschaften. Insbesondere Versuche zur Erweiterung des methodischen Repertoires zur *stereoselektiven* Darstellung von chiralen Porphyrin-Derivaten sind daher von größtem Interesse.

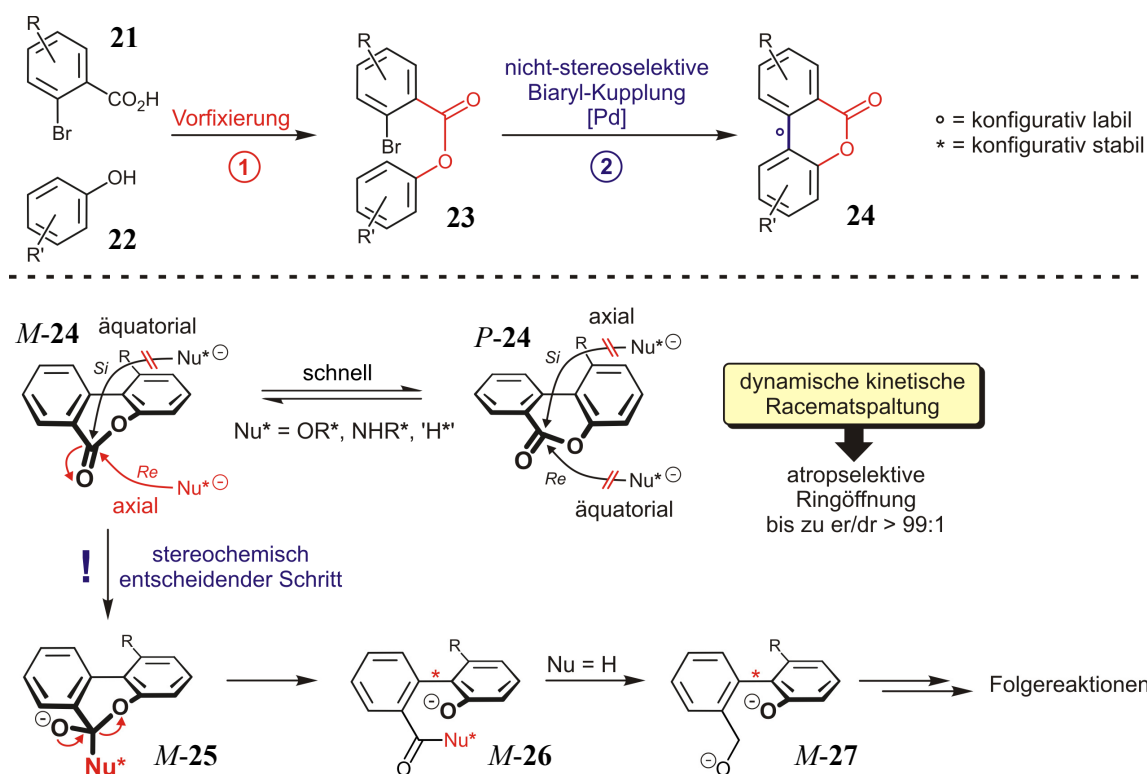
### 3 Versuche zur stereoselektiven Synthese axial-chiraler Monoporphyrine

#### 3.1 *Atrop-divergente Biaryl-Synthese mittels des Lacton-Konzepts*

Die gezielte Synthese axial-chiraler Biaryle zählt auch heute noch zu einer der größten Herausforderungen für einen präparativ arbeitenden Chemiker.<sup>[90,96]</sup> Für den stereoselektiven Aufbau chiraler Biarylachsen wurden daher in der Literatur verschiedenste atrop-diastereo- und (wenn auch weit weniger häufig) atrop-enantioselektive Verfahren beschrieben. Neben asymmetrischen Varianten gängiger *C,C*-Kupplungsreaktionen sind hierbei vor allem Methoden zur atrop-selektiven Umsetzung prostereogener Biaryl-Verbindungen von enormer Bedeutung.<sup>[96]</sup> Insbesondere das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte 'Lacton-Konzept' ist in den vergangenen Jahren zu einer der bedeutendsten und effektivsten Syntheseverfahren zur Darstellung axial-chiraler Naturstoffe<sup>[107]</sup> sowie Hilfsreagenzien<sup>[91-93]</sup> mit stereogenen Achsen avanciert und hat somit einen bedeutenden Platz im methodischen Repertoire des modernen organischen Synthesechemikers erobert (Schema 3).<sup>[108-113]</sup>

Das Lacton-Verfahren ist dabei konzeptionell insofern völlig neuartig, als – im Gegensatz zu nahezu allen anderen atrop-selektiven Synthesemethoden – der Aufbau der Biarylachse und die Einführung der chiralen Information zeitlich getrennt voneinander erfolgen. Dies macht einen asymmetrischen *C,C*-Kupplungsschritt überflüssig. Die beiden Biarylhälften **21** und **22** werden zunächst über eine Ester-Einheit vorfixiert (vgl. **23**, Schema 3). Anschließend liefert eine nun *intramolekulare* Palladium-katalysierte Biaryl-Kupplung<sup>[399]</sup> hoch regioselektiv und in meist exzellenten Ausbeuten Lactone des Typs **24** als Schlüsselintermediate der vorgestellten Methodik. Die so erzielte Verbrückung der beiden Aryl-Untereinheiten senkt die Atropisomerisierungs-Barriere derart drastisch, dass die beiden spiegelbildlichen Helimere dieser sechsgliedrigen Lacton-Zwischenstufen (*M*-**24** und *P*-**24**) im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen und sich bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln. Somit liefert die anschließende Ringöffnung der axial-prostereogenen Lactone **24** mit chiralen *N*-<sup>[400,401]</sup> *O*-<sup>[402]</sup> oder *H*-Nucleophilen<sup>[403-406]</sup> *via* **25** hochgradig atrop-selektiv die gewünschten konfigurativen Biaryle im Sinne einer dynamisch kinetischen Racematspaltung.<sup>[407]</sup> Im Falle chiraler *N*- oder *O*-Nucleophile gelangt man so zu Carbonsäurederivaten wie **26** und mit chiralen *H*-Nucleophilen zu Biarylalkoholen wie **27**. Das umgesetzte Isomer wird dabei aufgrund der herabgesetzten Helimerisierungs-Barriere ständig nachgeliefert, so dass der Atropenantiomere-differenzierende (und bezüglich der Carbonylgruppe enantioseiten-differenzierende) Angriff des Nucleophils in der Regel mit hoher asymmetrischer Induktion und in guten bis exzellenten chemischen Ausbeuten verläuft (Schema 3). Beachtlich ist dabei

außerdem, dass mittels des Lacton-Konzepts beide möglichen Atropisomere ausgehend von einer gemeinsamen stereochemisch labilen Vorstufe **24**, d.h. atrop-divergent, zugänglich sind. So gelingt häufig eine nahezu vollständige Überführung des racemischen Ausgangsmaterials in ein stereochemisch homogenes Produkt, wahlweise mit *M*- oder *P*-Konfiguration der Biarylachse.<sup>[109]</sup> Das anfallende (nicht benötigte) Minderisomer kann zudem in der Regel zurückgewonnen und in Form des recyclisierten Lactons erneut einer stereoselektiven Ringöffnung unterworfen werden. Auch durch die so erzielte, hohe 'chirale Ökonomie' zeichnet sich das Lacton-Konzept aus.



**Schema 3.** Das Lacton-Konzept: Ein hoch effizientes Verfahren zur Synthese axial-chiraler Biarylverbindungen.<sup>[108-113,408]</sup>

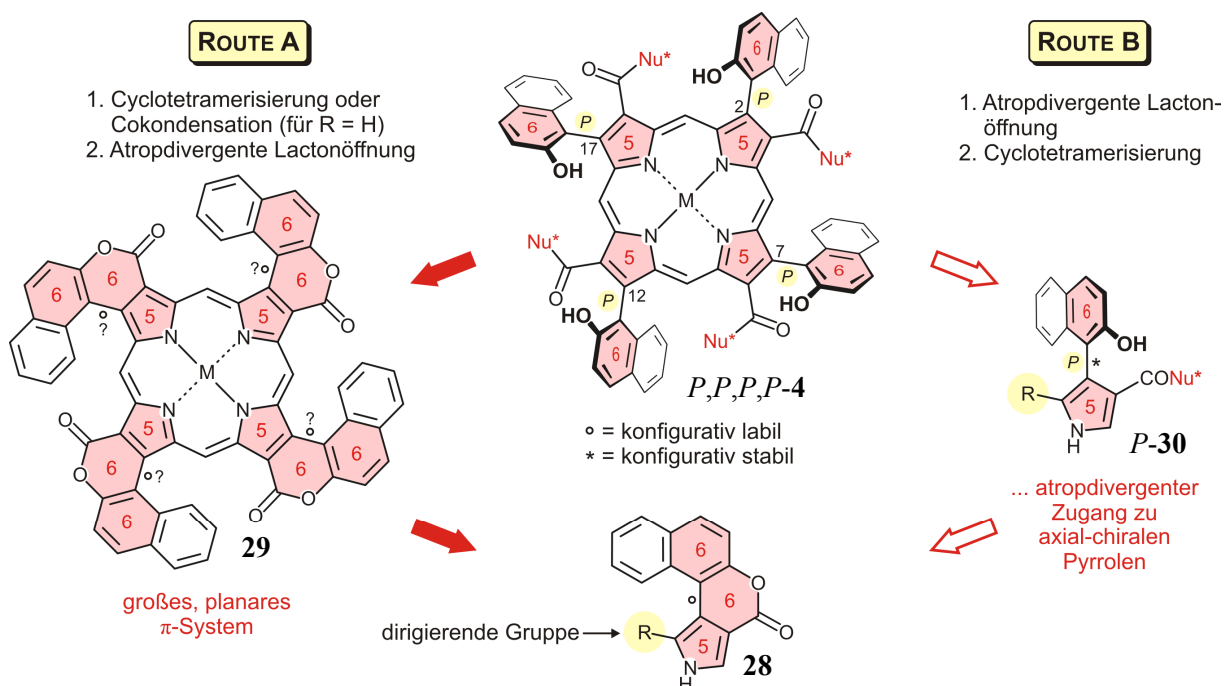
Die Anwendbarkeit dieses Konzepts konnte auch auf die Synthese konfigurativ labiler *ortho*-Hydroxy-*ortho'*-formyl-Biaryle,<sup>[409-411]</sup> sowie die Ringöffnung konfigurativ stabiler 7-Ring-Lactone<sup>[412-416]</sup> (in diesem Fall durch *nicht*-dynamische kinetische Racematspaltung) erweitert werden. Desweiteren wurde die Bandbreite der Methodik auf planar-chirale  $\eta^6$ -komplexierte Biaryllacton-Komplexe<sup>[417-420]</sup> sowie auf Lewis-Säure-aktivierte Lactone<sup>[421,422]</sup> und Thionolactone<sup>[423-425]</sup> ausgedehnt. Sämtliche synthetische Anwendungen blieben jedoch bislang auf die Synthese *isocyclischer* Biaryl-Systeme beschränkt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten daher erste Versuche zur Ausweitung des vielfach bewährten Lacton-Konzepts auf die atrop-divergente Synthese von *Hetero*-Biarylen,

insbesondere von axial-chiralen Aryl-Pyrrolen, und davon ausgehend auf die stereoselektive Darstellung intrinsisch axial-chiraler Porphyrine unternommen werden. Bei erfolgreicher Übertragung der Methodik auf die Chemie der Tetrapyrrole stünde erstmals eine fundierte, variable und stereochemisch höchst effiziente Synthesestrategie zur gezielten, stereoselektiven Darstellung axial-chiraler Porphyrin-Abkömmlinge zur Verfügung.

### 3.2 Retrosynthetische Überlegungen

Als prototypische Zielverbindung der erstmaligen atrop-divergenten Synthese eines axial-chiralen Monoporphyrins wählte man das  $C_4$ -symmetrische Porphyrin **4** mit vier chiralen Achsen in den Positionen 2, 7, 12 und 17 (Schema 4). Dieses Monoporphyrin weist vier freie Hydroxygruppen und desweiteren vier Carbonylfunktionen auf, welche später zur chemoselektiven Anbringung zusätzlicher – auch chiraler – Reste dienen könnten, und böte somit vielfältige Anwendungsmöglichkeiten z.B. als Gast-Molekül in der chiralen Erkennung<sup>[179]</sup> oder als Metallkatalysator in der asymmetrischen Synthese.<sup>[176-178]</sup>



**Schema 4.** Retrosynthetische Überlegungen zur atrop-divergenten Synthese  $C_4$ -symmetrischer axial-chiraler Monoporphyrine wie **4**.<sup>[426]</sup>

Zum Aufbau des Porphyrins **4** sollten zwei alternative Syntheserouten erprobt werden, die sich hauptsächlich in der Abfolge der Einzelreaktionen unterscheiden (Schema 4): Beide bedienen sich des Lacton-verbrückten Aryl-Pyrrols **28** als Schlüsselbaustein. Neben der

Variante A (*via* **29**), bei welcher zunächst der Aufbau des Porphyrinkörpers erfolgen und schließlich eine simultane stereoselektive Öffnung aller vier 6-Ring-Lactone mittels eines chiralen Nucleophils das gewünschte Zielmolekül **4** liefern würde, bot sich alternativ die Syntheseroute B an, wobei zunächst atrop-divergent das axial-chirale Aryl-Pyrrol **30** dargestellt werden sollte. Dessen Cyclotetramerisierung würde dann wiederum zum Produkt führen.

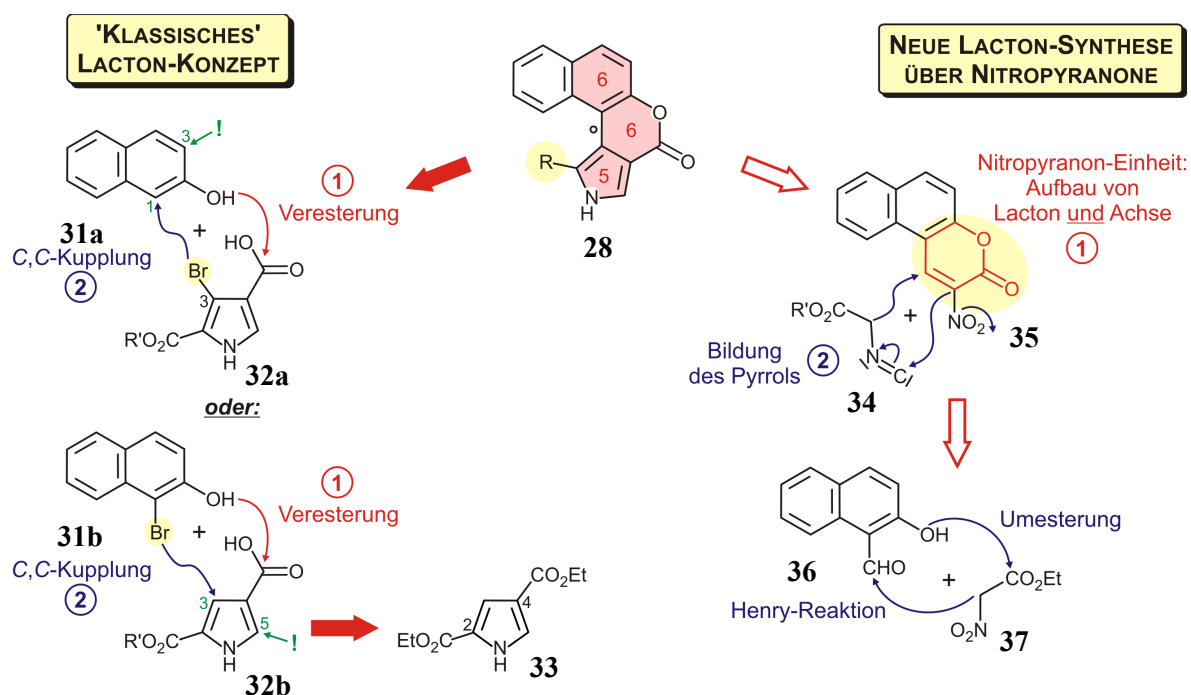
Während im Falle von Route A wohl allein schon der sterische Anspruch des nördlichen Naphthylteiles von **28** eine 'isotaktische' Anordnung der Pyrrol-Einheiten in **29** dirigieren könnte,<sup>[427]</sup> wäre insbesondere bei der alternativen Synthese, welche über axial-chirale Pyrrol-Abkömmlinge des Typs **30** verlaufen sollte, die Einführung geeigneter dirigierender  $\alpha$ -Substituenten erforderlich, um bei der Kondensation zum Produkt **4** nur das erwünschte  $C_4$ -symmetrische Atrop-Diastereomer zu erhalten (Schema 4).

Beide Alternativen zeichneten sich durch individuelle synthetische Anforderungen aus: Bei der Route A bestand vermutlich die größte Herausforderung in der Darstellung des präzedenzlosen ' $\pi$ -expandierten' Porphyrinoids **29**. Derartige Porphyrin-Derivate mit vergleichsweise flacher Struktur des aromatischen Systems und überdies elektronenziehenden Substituenten am Tetrapyrrol-Rückgrat sind aufgrund ihres ausgedehnten aromatischen Charakters zwar höchst lohnende Syntheseeziele, neigen jedoch zur Aggregation in Lösung und sind aufgrund der daraus resultierenden schlechten Löslichkeit in vielen Standardsolventien oft nur sehr schwer zugänglich.<sup>[428]</sup> Das Auftreten stabiler Atropisomere von **29** aufgrund einer gehinderter Rotation um die Lacton-verbrückte Porphyrin-Aryl-Achse könnte die Synthese und Isolierung weiter erschweren. Wegen der außergewöhnlichen UV-Eigenschaften  $\beta$ -anellierter Porphyrine,<sup>[429]</sup> v.a. aber aufgrund der Tatsache, dass bei dieser Strategie die atrop-divergente Lactonöffnung erst im letzten Schritt der Synthese erfolgen würde, erschien die Syntheseroute A – trotz aller möglichen Schwierigkeiten – höchst lohnenswert.

Die alternative Darstellung von **4** nach Variante B erforderte hingegen die Ausweitung des oben beschriebenen Lacton-Konzepts<sup>[108-113]</sup> auf die stereoselektive Bereitstellung axial-chiraler 'monomerer' Aryl-Pyrrole wie **30** (Schema 4). Diesbezügliche Vorarbeiten existierten lediglich in Form einer Atropenantiomere-differenzierenden Ringöffnung durch chirale Lithiumamide bei ähnlichen Heterobiarylen mit regioisomerer Anordnung der Lacton-Einheit: Furusho *et al.* erzielten dabei jedoch nur mäßige Diastereomerenüberschüsse.<sup>[430]</sup> Die im Vergleich zur Variante A invertierte Abfolge von atrop-divergenter Lactonöffnung und Cyclotetramerisierung böte insbesondere im Falle eines Fehlschlags der oben dargelegten

Strategie aufgrund der hohen sterischen Hinderung in **29** eine vielversprechende synthetische Alternative.

Zur Darstellung des Schlüsselintermediates **28** boten sich erneut zwei alternative Synthesestrategien an (Schema 5): Ein Zugang mittels des Lacton-Konzepts<sup>[108-113]</sup> würde sich hierbei klassischerweise einer Veresterung des Naphthol-Bausteins **31a** mit einer in 3-Position bromierten Pyrrol-Carbonsäure wie **32a** bedienen, gefolgt von einer intramolekularen C,C-Kupplung zum axial-konfigurativ labilen 6-Ring-Lacton **28** (Schema 5, links). Während bei den bislang beschriebenen Biaryl-Synthesen isocyclischer Systeme jedoch in der Regel einer der Kupplungspartner symmetrisch war,<sup>[108-113]</sup> wäre bei einer C,C-Kupplung im hier gezeigten Fall unter Umständen mit der Bildung regioisomerer Heterobiaryle zu rechnen. Insbesondere die erhöhte sterische Hinderung der 1-Position in **31a** könnte sogar für eine bevorzugte Bildung des unerwünschten Kupplungsprodukts sprechen. Auch bei einer 'inversen' Halogenierungsstrategie<sup>[431]</sup> via **31b** und **32b** bestünde die Möglichkeit einer konkurrierenden Biaryl-Kupplung, diesmal in Position 5 des Pyrrol-Bausteins (Schema 5).<sup>[432-435]</sup>



**Schema 5.** Alternative synthetische Zugänge zu Lacton-verbrückten Aryl-Pyrrolen. Mögliche konkurrierende Kupplungspositionen bei Anwendung des klassischen Lacton-Konzepts (links) sind grün gekennzeichnet.

Trotz der möglichen Regioisomerie-Problematik sollten Testversuche unternommen werden, um Aufschluss über den tatsächlichen Verlauf der intramolekularen Kupplungsreaktion geben. Alternativ könnte zudem durch Bromierung beider Arylhälften gefolgt von einer reduktiven C,C-Bindungsknüpfung die etwaige Bildung eines komplexen Produktgemisches

umgangen werden.<sup>[436]</sup> In jedem Fall sollten die benötigten Pyrrole des Typs **32** beispielsweise ausgehend von 2,4-Pyrrol-dicarbonsäurediethylester (**33**)<sup>[437,438]</sup> zugänglich sein. Weitere Synthesevarianten unter Verwendung von  $\beta$ -Hydroxypyrrolen wurden aufgrund der bekanntermaßen sehr schweren Verfügbarkeit und hohen Empfindlichkeit<sup>[439]</sup> dieser Verbindungen nicht in Betracht gezogen.

Ein alternativer synthetischer Zugang zum Schlüsselintermediat **28** ergäbe sich aus einer neuartigen Reaktionsführung mit **35** als zentralem Synthesebaustein (Schema 5, rechts). Dabei erfolgt zunächst der Aufbau des 6-Ring-Lactons bei gleichzeitiger Bildung der späteren Biarylachse durch Veresterung und intramolekulare Henry-Reaktion des käuflichen 2-Hydroxy-1-naphthaldehyds (**36**) mit Nitroessigsäureethylester (**37**) in Anlehnung an eine Nitrocumarin-Synthese nach Perrella *et al.*<sup>[440]</sup> Das durch den Nitrosubstituenten zusätzlich aktivierte Michael-System der Verbindung **35** würde im Folgenden zum Aufbau des Pyrrolrings dienen: 1,4-Addition eines deprotonierten Isonitrils wie **34** an den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester und anschließender Ringschluss unter Eliminierung der Nitrogruppe im Sinne einer Barton-Zard-Synthese<sup>[441]</sup> sollten so den benötigten Schlüsselbaustein **28** liefern.

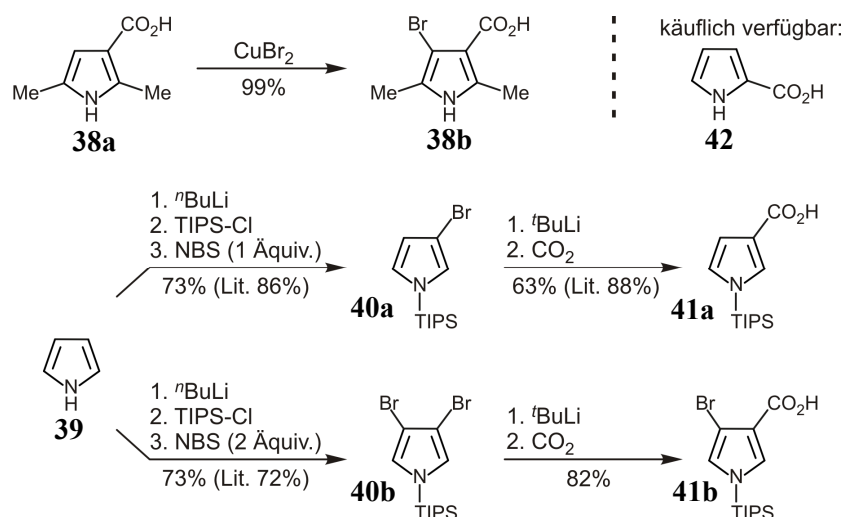
Der konzeptionell völlig neuartige Zugang zu Lacton-verbrückten Pyrrolen nach der vorgestellten Nitropyranon-Variante (Schema 5, rechts) könnte eine erhebliche Verkürzung der Synthesesequenz im Vergleich zur 'klassischen' Lacton-Route zu **28** (*via* **31** und **32**, Schema 5, links) ermöglichen. In Anbetracht der zudem aufwendigen Darstellung geeignet funktionalisierter Pyrrol-Vorläufer wie **32** sowie der möglicherweise mangelnden Regio-selektivität könnte sich somit – trotz aller bislang erfolgreichen Anwendungen des herkömmlichen Lactonaufbaus<sup>[108-113]</sup> – diese neue Synthesestrategie als überlegen erweisen. Daher sollten beide optionalen Synthesewege parallel erprobt werden.

### 3.3 *Versuche zur Synthese Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole mittels des klassischen Lacton-Konzepts*

Die klassische Darstellung des Schlüssellactons **24** nach dem bewährten Prinzip des Lacton-Konzepts (Vorfikrierung der Biarylhälften über eine Estereinheit und anschließende intramolekulare C,C-Kupplung)<sup>[108-113]</sup> erforderte die Bereitstellung geeigneter Pyrrol-Vorstufen des Typs **32**. Die Synthese derart divers funktionalisierter Pyrrol-Derivate gestaltet sich in der Regel zeitaufwendig und schwierig. Klassische Syntheserouten wie die Knorr-,<sup>[442-444]</sup> die Paal-Knorr,<sup>[445]</sup> die Hantzsch-,<sup>[446]</sup> oder die Piloty-Robinson-Pyrrol-Synthese<sup>[447,448]</sup> erfor-



dem nicht nur die Bereitstellung teils nur aufwendig zugänglicher  $\alpha$ -Aminocarbonyl-, 1,4-Dicarbonyl- oder 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen, sondern sind darüber hinaus in der Variabilität des Substitutionsmusters des Pyrrols beschränkt: Während v.a. bei der Synthese 'symmetrischer' Pyrrol-Derivate in vielen Fällen exzellente Ergebnisse erzielt werden, gestaltet sich der Zugang zu Pyrrolen mit zwei unterschiedlichen, d.h. stufenweise chemoselektiv transformierbaren, Carbonylfunktionen in den Pyrrolpositionen 2 und 4 – der Idealfall der Substrate für die hier vorgestellte Strategie (vgl. Schema 5) – schwierig. Eine alternative Darstellung komplexer Pyrrolbausteine durch nachträgliche Funktionalisierung ist oft ebenfalls nur auf Umwegen möglich. So findet eine elektrophile aromatische Substitution ( $S_{E}Ar$ ) – der häufigste Reaktionstyp bei der Funktionalisierung des Pyrrol-Grundkörpers – bekanntermaßen hoch regioselektiv in  $\alpha$ -Position statt. Somit erfordert z.B. die selektive Einführung eines  $\beta$ -Substituenten in Anwesenheit freier  $\alpha$ -Positionen (vgl. **32a**, Schema 5) häufig den Einsatz geeigneter Schutzgruppenstrategien.<sup>[449-455]</sup> Auch trotz modernerer Entwicklungen im Bereich der Pyrrolchemie<sup>[456]</sup> bleibt die Darstellung komplex funktionalisierter Pyrrol-Derivate daher noch immer eine synthetische Herausforderung. Aufgrund der aufwendigen Bereitstellung von geplanten authentischen Pyrrol-Bausteinen des Typs **32** sowie der möglichen Schwierigkeiten aufgrund der Bildung regioisomerer Kupplungsprodukte sollte die Darstellung von Schlüsselintermediaten wie **28** mittels des klassischen Lacton-Konzeptes vorab anhand verschiedener vereinfachter Modellsysteme erprobt werden.

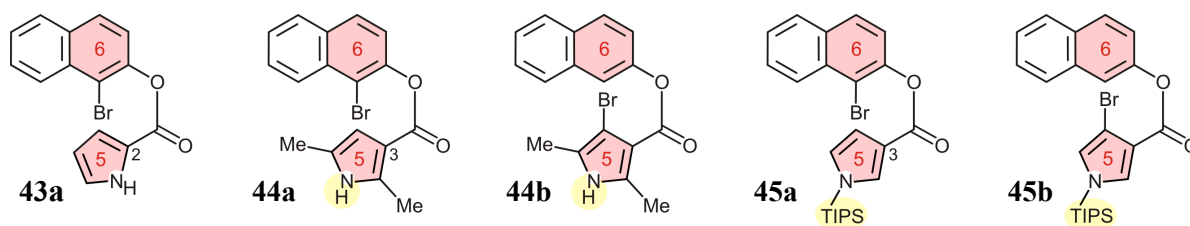


**Schema 6.** Synthese monomerer Pyrrol-Vorstufen (TIPS = Tri(*iso*-propyl)silyl).

Zu diesem Zweck wurden zunächst verschiedene Pyrrol-Derivate synthetisiert (Schema 6). Das tetrasubstituierte Pyrrol **38b** wurde in quantitativer Ausbeute durch Bromierung des käuflichen Vorläufers **38a** erhalten. Dabei griff man auf das oxidierende Bromierungsreagenz  $CuBr_2$  zurück, da die Einführung des Halogens mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) aufgrund von

Zersetzung des Eduktes und der Bildung von Nebenprodukten aus einer benzylichen Bromierung der Methylgruppen komplexe Produktgemische lieferte. Die oxidative Halogenierung mit Cu(II)-Salzen findet insbesondere bei elektronenarmen Pyrrol-Derivaten häufig Anwendung.<sup>[457,458]</sup> Analog zur Synthese der literaturbekannten Pyrrol-Carbonsäure **41a**<sup>[455]</sup> war auch das entsprechende bromierte Derivat **41b** unter Zuhilfenahme einer bewährten Schutzgruppenstrategie<sup>[451-455]</sup> zugänglich: Ausgehend vom Grundkörper des unsubstituierten Pyrrols (**39**) erlaubte die Einführung einer sperrigen Silylgruppe am Stickstoff (vgl. Schema 6, **40a,b**) die regioselektive  $\beta$ -Bromierung aufgrund der sterischen Abschirmung der  $\alpha$ -Positionen durch die Schutzgruppe, welche somit gleichzeitig als dirigierende Gruppe funktionierte. Halogen-Lithium-Austausch und Abfang des so generierten Lithiumorganyls mit CO<sub>2</sub> (Trockeneis) lieferten die benötigten Pyrrol-Derivate **41a** und **41b**.

Durch Steglich-Veresterungen mittels *In-situ*-Aktivierung der Pyrrol-Carbonsäuren **38a,b**, **41a,b** oder **42** mit *N,N*-Di(cyclohexyl)carbodiimid (DCC) sowie 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP)<sup>[459,460]</sup> und Umsetzung mit käuflichem 2-Naphthol oder 1-Brom-2-Naphthol wurden nun die offenkettigen Ester **43-45** dargestellt (Abbildung 14). Diese sollten im Folgenden als Modellsubstrate zur Ausarbeitung geeigneter Reaktionsbedingungen für die intramolekulare Heck-artige Kupplung zu Lacton-verbrückten Pyrrol-Heterobiarylen dienen. Dabei umfassten die Testverbindungen sowohl Vertreter mit 'normalem' (**44b**, **45b**) wie auch 'inversem'<sup>[431-435]</sup> (**43a**, **44a**, **45a**) Bromierungsmuster, sowie Derivate mit blockierten (**44a,b**) oder freien  $\alpha$ -Positionen (**45a,b**) und waren daher geeignet, Aufschluss über den Verlauf der C,C-Kupplungsreaktion in Substraten verschiedener Komplexität auch unter Berücksichtigung unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften des halogenierten Arylteils zu geben.

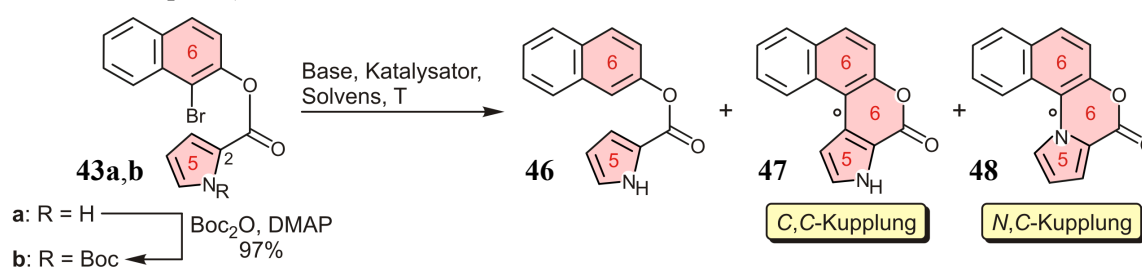


**Abbildung 14.** Modellsysteme zur Erprobung des Lacton-Konzepts, dargestellt durch Steglich-Veresterungen der entsprechenden Naphthol- und Pyrrolcarbonsäure-Komponenten.

Die intramolekulare Heck-Reaktion zu Lacton-verbrückten Heterobiarylen wurde im Folgenden zunächst am Modellsystem **43** erprobt (Tabelle 1), da hier z.B. im Gegensatz zu **45a** oder **45b** nur ein regioisomeres C,C-Kupplungsprodukt zu erwarten war. Das Auftreten blau fluoreszierender Produkte in der dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle – charakteristisch für die gewünschten Lacton-verbrückten Biaryle – schien zunächst viel-

versprechend. Allerdings lieferten schließlich alle erprobten Umsetzungen (Tabelle 1, Versuche 1-9) schon nach kurzen Reaktionszeiten komplexe, kaum trennbare Produktgemische. Anhand von 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen teilweise aufgereinigter Mischfraktionen in Kombination mit massenspektrometrischen Verfahren (HPLC-MS) konnten jedoch zumindest einige Reaktionsprodukte identifiziert werden: Im Gemisch mit reisoliertem Edukt und weiteren, nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten wurde z.B. in allen Fällen das hydrodebromierte Startmaterial **46** nachgewiesen (Tabelle 1, Versuche 1-4).

**Tabelle 1.** Versuche zur Pd-katalysierten intramolekularen Heck-Reaktion am Modellsystem **43** (Sp. = Spuren).<sup>a</sup>



Nr.	R	Base	Katalysator	Solvens	T [°C]	<b>43a/46</b> <sup>b,c</sup> [%]	<b>47</b> <sup>c</sup> C,C	<b>48</b> <sup>c</sup> N,C
1	H	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMA	80	+	–	Sp.
2	H	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	MeCN	80	+	–	Sp.
3	H	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMA	130	+	Sp.	+
4	H	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMA	130	+	Sp.	+
5	Boc	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMA	130	~40	+	Sp.
6	Boc	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMA	130	~40	+	Sp.
7	H	NBu <sub>4</sub> Br, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O	130	+	–	Sp.
8	Boc	NBu <sub>4</sub> Br, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O	130	+	Sp.	–

<sup>a</sup>Durchgeführt mit 10 Äquiv. Base und 20 mol-% Pd-Katalysator. <sup>b</sup>Edukt **43a** reisoliert im Gemisch mit **46**. <sup>c</sup>Nur im Gemisch mit unbekanntem Verunreinigungen isoliert.

Daneben erhielt man Hinweise auf die Bildung des gewünschten C,C-verknüpften Biaryls **47** (2D-NMR-Spektroskopie, HPLC-MS:  $m/z = 235$ ). Ein Nebenprodukt, welches stets nur im Gemisch mit **47** und unbekanntem Verunreinigungen isoliert werden konnte, wies zwar ebenfalls die für das C,C-Kupplungsprodukt erwartete Masse (HPLC-MS:  $m/z = 235$ ), aber Signale für drei anstelle von zwei pyrrolischen Protonen im NMR-Spektrum auf. Somit handelte es sich dabei wohl um das unerwartete N,C-verknüpfte Biaryl **48**, welches bereits in Vorarbeiten

von S. Rüdener in unserer Gruppe als Produkt der hier untersuchten Umsetzung vermutet worden war. Da weder **47** noch **48** in Reinform isoliert werden konnten, steht ein endgültiger Strukturbeweis für beide Verbindungen jedoch aus.

Um die vermeintliche konkurrierende *N,C*-Kupplung zu unterdrücken und den Pd-katalysierten Aufbau der Biarylachse insgesamt auch durch Herabsetzen der Elektronendichte des Heterocyclus zu erleichtern,<sup>[461-463]</sup> wurde eine *tert*-Butoxycarbonyl-Schutzgruppe (Boc) am Pyrrol-Stickstoff installiert. Auch dies führte jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis (Tabelle 1, Versuche 5 und 6). Versuche, die *C-C*-Bindung unter wässrigen Bedingungen nach Jeffery<sup>[464]</sup> zu knüpfen, lieferten ähnlich komplexe Produktgemische (Tabelle 1, Versuche 7 und 8), obwohl die Methodik vormals sehr erfolgreich für Heck-Kupplungen elektronenreicher Thiophen-Derivate eingesetzt worden war.<sup>[465]</sup>

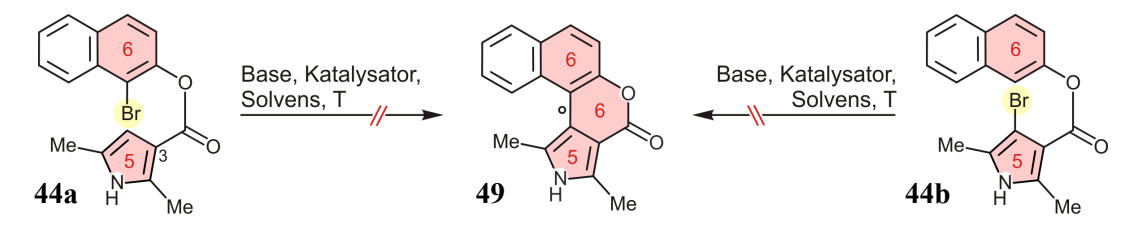
Aufgrund des generell sehr unsauberen Reaktionsverlaufs war eine quantitative Auswertung der Versuchsergebnisse nicht möglich. Dennoch ließen sich aus den durchgeführten Versuchen einige allgemeine Tendenzen ableiten:

1. Bei Temperaturen bis 100 °C waren kaum Kupplungsprodukte im Reaktionsgemisch nachzuweisen. Neben Zersetzungsprodukten und dehalogeniertem **46** wurde hauptsächlich Edukt reisoliert (Tabelle 1, Versuche 1 und 2).
2. Bei freiem Pyrrol-Stickstoff überwog die vermeintliche *N,C*-Kupplung (Nebenprodukt **48**) die Reaktion zum gewünschten *C,C*-verknüpften Produkt **47** (Tabelle 1, Versuche 3 und 4).
3. Obwohl die Boc-Schutzgruppe unter den Reaktionsbedingungen sehr leicht abgespalten wurde, lieferte die Reaktion des geschützten Pyrrols **43b** ein leicht verbessertes Produktverhältnis zugunsten der *C,C*-Kupplung.
4. Die kombinierte Ausbeute an *C,C*- und *N,C*-verknüpften Biarylen (abgeschätzt mittels NMR und HPLC) überstieg bei keiner der durchgeführten Reaktionen 30%.

Im weiteren Verlauf sollten *C,C*-Ringschlussreaktionen anhand der einfacheren Substrate **44a** und **44b** erprobt werden (Tabelle 2). Dabei erhoffte man sich einen einfacher analysierbaren Reaktionsverlauf, da beispielsweise eine konkurrierende *N,C*-Bindungsknüpfung aufgrund der hier in 3-Position erfolgten Vorfixierung (im Vergleich zur Veresterung in 2-Position bei **43a,b**; vgl. Tabelle 1) ausgeschlossen war. Erneut verliefen jedoch alle durchgeführten Versuche erfolglos und das gewünschte Lacton-verbrückte Kupplungsprodukt **49** konnte nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden.<sup>[466]</sup> Während insbesondere bei

niedrigen Reaktionstemperaturen in der Regel keine Umsetzung des Startmaterials erfolgte (Tabelle 2, Versuche 1, 2, 6 und 8), dominierten bei Temperaturen über 100 °C Hydrodebromierung und Zersetzung der Edukte (Tabelle 2, Versuche 3-5, 7 und 9).

**Tabelle 2** Versuche zum intramolekularen Ringschluss anhand der Modellsysteme **44a** und **44b** (Sp. = Spuren).<sup>a</sup>



Nr.	Edukt	Base	Katalysator	Solvens	T [°C]	44a,b/ -Br <sup>1b</sup>	49 <sup>c</sup> C,C	NP <sup>d</sup>
1	<b>44a</b>	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	80	+	–	+
2	<b>44a</b>	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMA	80	+	–	+
3	<b>44a</b>	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMA	130	+	Sp.	+
4	<b>44b</b>	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMA	130	+	Sp.	+
5	<b>44a</b>	NaOAc	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMF	130	+	Sp.	+
6	<b>44a</b>	NBu <sub>4</sub> Br/NaHCO <sub>3</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMF	60	+	–	Sp.
7	<b>44a</b>	NBu <sub>4</sub> Br/NaHCO <sub>3</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMF	130	+	Sp.	+
8	<b>44a</b>	NBu <sub>4</sub> Br/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O	60	+	–	Sp.
9	<b>44a</b>	NBu <sub>4</sub> Br/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	DMF/H <sub>2</sub> O	130	+	Sp.	+

<sup>a</sup>Durchgeführt mit 10 Äquiv. Base und 20 mol-% Pd-Katalysator. <sup>b</sup>Edukt **44a** oder **44b** reisoliert im Gemisch mit hydrodebromiertem Startmaterial. <sup>c</sup>Nachgewiesen mittels Dünnschichtchromatographie (DC) und Massenspektrometrie. <sup>d</sup>Unbekannte Nebenprodukte, Nachweis durch DC.

Als eines der Zersetzungsprodukte wurde 2-Naphthol – vermutlich resultierend aus einer Spaltung der Esterbrücke durch die Base – nachgewiesen. Die klassischerweise im Zuge des Lacton-Konzepts angewandten Kupplungsbedingungen<sup>[399]</sup> (Tabelle 2, Versuche 1-5) führten ebenso wenig zum Erfolg wie Jeffery-Heck-Bedingungen<sup>[464]</sup> (Tabelle 2, Versuche 6-9). Auch eine Anbringung des Brom-Atoms im Pyrrol- anstelle des Naphthylteils ('normale' vs. 'inverse' Halogenierung<sup>[431]</sup>) zeigte keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Reaktion (Tabelle 2, Versuch 4). Die im Vergleich zur Umsetzung von **43** anscheinend noch schlech-

teren Ergebnisse der C,C-Kupplung von **44a** und **44b** waren hier wohl auch auf die erhöhte sterische Hinderung durch die beiden zusätzlichen Methylgruppen zurückzuführen.

Aufgrund der durchweg enttäuschenden Ergebnisse bei den Umsetzungen der Modellsysteme **43** und **44** wurden weitere Versuche zur intramolekularen Heck-Reaktion der Substrate **45a** und **45b**, für welche eine noch komplexere Produktverteilung zu erwarten war, zurückgestellt. Auch auf weitere Alternativen wie z.B. das Anbringen einer noch elektronenziehenderen Schutzgruppe (wie Tosyl) am Pyrrol-Stickstoff oder die Umgehung regioisomerer Reaktionsprodukte durch reduktive Kupplungsverfahren<sup>[436]</sup> ausgehend von zweifach halogenierten Naphthyl-Pyrrol-Estern wurde verzichtet. Stattdessen konzentrierte man nun alle Anstrengungen auf die Ausarbeitung der 'Nitropyranon-Variante' des Lacton-Konzepts.

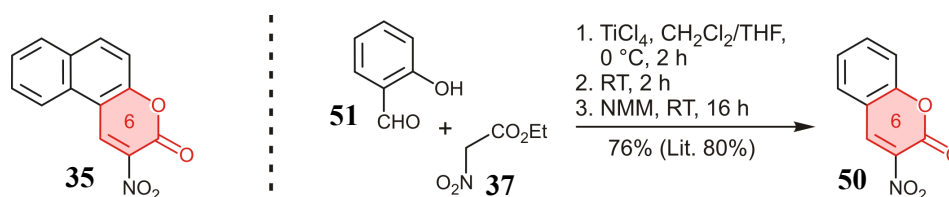
Zusammenfassend wurden entgegen der in der Regel exzellenten Ausbeuten bei der Darstellung *isocyclischer* Biaryl-Lactone<sup>[108-113]</sup> bei der Synthese der Lacton-verbrückten *Heterobiaryle* **47** und **49** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nur unzureichende Ergebnisse erzielt. Dies ist wohl hauptsächlich auf die stark veränderten elektronischen Eigenschaften, d.h. die stark erhöhte Elektronendichte des Pyrrol-Teiles, im Vergleich zu herkömmlichen Aromaten zurückzuführen. Darüber hinaus sind geeignet funktionalisierte Pyrrole (insbesondere z.B. Hydroxypyrrole) generell nur schwer zugänglich, was die synthetischen Möglichkeiten zum Aufbau Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole nach dem klassischen Lacton-Konzept weiter einschränkt.

### ***3.4 Eine effiziente Methode zur Darstellung Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole: Die 'Nitropyranon-Variante' des Lacton-Konzepts***

Nach den enttäuschenden Ergebnissen beim Versuch der Synthese von **28** nach dem klassischen Lacton-Konzept ruhten alle Hoffnungen auf der neuartigen, oben ausgeführten Reaktionssequenz (vgl. Schema 5, rechts) mit dem Nitropyranon-Analogon **35** als zentralem Baustein.

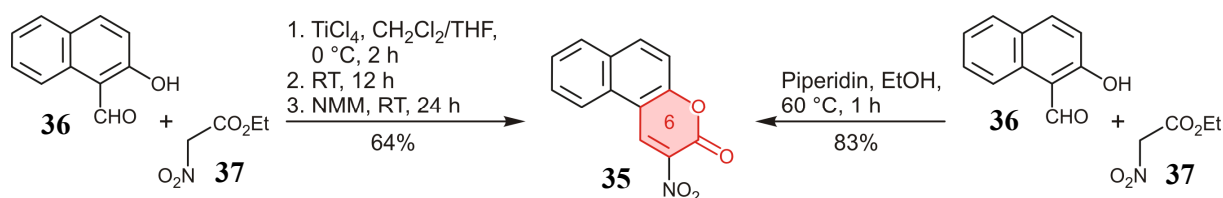
Da das Schlüsselintermediat **35** in der Literatur *bis dato* nur beiläufig erwähnt worden war,<sup>[467]</sup> sollte die Synthese in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren zur Darstellung des um eine C<sub>4</sub>-Einheit verkleinerten Analogons 3-Nitro-2*H*-chromen-2-on (= 3-Nitrocumarin, **50**, Schema 7) erfolgen: Frühe Versuche zur Synthese von **50** hatten sich dabei einer dreistufi-

gen Sequenz aus Kondensation, saurer Hydrolyse und abschließender Cyclisierung ausgehend von Salicylaldehyd (**51**) und Nitroacetonitril bedient.<sup>[468,469]</sup> Besser reproduzierbare Ausbeuten wurden später in einer verkürzten Prozedur unter Verwendung von *n*-Propyl- oder Diethylammoniumchlorid erzielt.<sup>[470]</sup> Perrella *et al.* etablierten schließlich eine Eintopfsynthese von 3-Nitrocumarin (**50**) mittels einer TiCl<sub>4</sub>-vermittelten Kondensationsreaktion von **51** mit Nitroessigsäureethylester (**37**).<sup>[440]</sup> Dementsprechend war auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Nitro-en-Verbindung **50** in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 7, rechts).



**Schema 7.** Benötigter Schlüsselbaustein **35** und Synthese des um eine C<sub>4</sub>-Einheit verkleinerten Analogons 3-Nitrocumarin (**50**) nach Perrella (NMM = *N*-Methylmorpholin).<sup>[440]</sup>

Eine Übertragung der Reaktionsbedingungen auf die analoge Darstellung von 2-Nitro-3*H*-benzo[*f*]chromen-3-on (**35**) aus 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (**36**) gelang jedoch nicht problemlos. Insbesondere bei Durchführung der Reaktion im Multigramm-Maßstab erschwerte die schlechte Löslichkeit von **35** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erheblich, so dass das gewünschte Produkt nach einem zudem zeitintensiven Reinigungsprozess nur in mäßigen Ausbeuten erhalten wurde (Schema 8, links). Daher sollte eine Optimierung der Reaktionsbedingungen die Bereitstellung des in großen Mengen benötigten Bausteins **35** effizienter gestalten: Mechanistisch ist die Sequenz eine Reaktionskaskade aus Henry-Reaktion und gleichzeitiger Umesterung des Ethylesters zur Bildung des Lactonrings unter Abspaltung von zwei Molekülen H<sub>2</sub>O. Prinzipiell sollte somit allein eine geeignete Base die Umsetzung von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd mit Nitroessigsäureethylester ermöglichen.

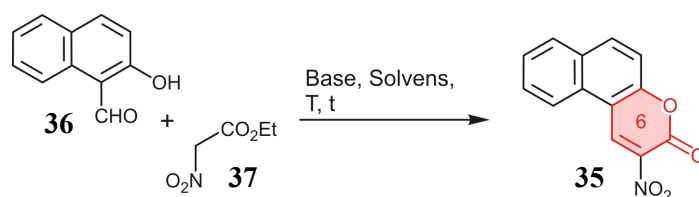


**Schema 8.** Darstellung von **35** analog der 3-Nitrocumarin-Synthese von Perrella *et al.*<sup>[440]</sup> (links) und im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgearbeitete Reaktionsbedingungen (rechts).

Während mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> keine Umsetzung des eingesetzten Hydroxyaldehyds **36** oder nur Zersetzungsprodukte zu beobachten waren (Tabelle 3, Versuch 1), konnte unter Verwendung organischer Basen wie z.B. Pyridin oder Piperidin in verschiedenen Lösungsmitteln in der Tat

schon nach kurzer Zeit die Bildung des gewünschten Produktes **35** dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden (Tabelle 3, Versuche 2-6). Unter Verwendung von THF und Toluol als Lösungsmittel isolierte man das gewünschte Produkt **35** jedoch auch nach 48 h nur in schlechten Ausbeuten von 21-26% (Tabelle 3, Versuche 5 und 6). Schließlich stellte sich der Einsatz von Piperidin in EtOH nach sorgfältiger Optimierung der Reaktionsbedingungen als Kombination der Wahl heraus: Die schlechte Löslichkeit des gebildeten Nitropyranon-Derivats **35** in EtOH verlagerte dabei das Reaktionsgleichgewicht weit auf die Produktseite, so dass der Schlüsselbaustein **35** nach einfacher Aufreinigung durch Kristallisation ohne chromatographischen Schritt in einer guten Ausbeute von 83% isoliert werden konnte (Tabelle 3, Versuche 7 und 8). Die Durchführung der Reaktion bei 60 °C verkürzte zudem die Reaktionszeit drastisch, so dass **35** nun im Multigramm-Maßstab auch mit substöchiometrischen Mengen Piperidin und, im Gegensatz zur dreistufigen Reaktionssequenz nach Perrella *et al.*,<sup>[440]</sup> ohne Verwendung der schwer zu handhabenden Lewissäure TiCl<sub>4</sub> höchst effizient zugänglich war (Tabelle 3, Versuch 9).

**Tabelle 3.** Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **35** (Sp. = Spuren).



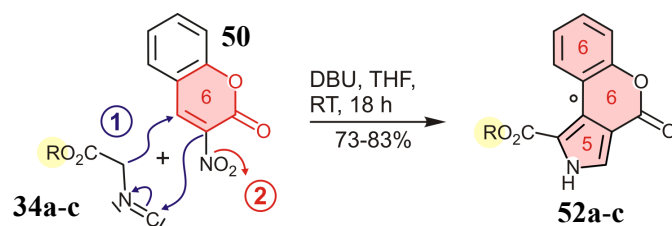
Nr.	Base	Äquiv.	Solvens	T [°C]	t [h]	NP <sup>a,b</sup>	<b>36</b> <sup>b</sup>	<b>35</b> [%] <sup>c</sup>
1	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	EtOH	RT	72	+	+	–
2	Pyridin	10	EtOH	RT	18	–	+	Sp.
3	Pyridin	10	EtOH	60	18	–	+	Sp.
4	Pyridin	10	THF	RT	18	Sp.	+	Sp.
5	Piperidin	0.1	THF	RT	48	Sp.	+	21
6	Piperidin	0.1	Toluol	RT	48	+	+	26
7	Piperidin	10	EtOH	RT	18	–	–	81
8	Piperidin	0.1	EtOH	RT	18	–	–	84
9	Piperidin	0.1	EtOH	60	1	–	–	83

<sup>a</sup>Unbekannte Nebenprodukte. <sup>b</sup>Nachgewiesen mittels DC. <sup>c</sup>Isolierte Ausbeute.



Erfreulicherweise erhielt man in der darauf folgenden Umsetzung von 3-Nitrocumarin (**50**) mit den käuflichen Isonitrilen **34** unter klassischen Barton-Zard-Bedingungen<sup>[441]</sup> in einer sauberen Reaktion die Lacton-verbrückten Aryl-Pyrrole **52a-c** in guten bis exzellenten Ausbeuten (Tabelle 4). Auch im Gramm-Maßstab waren die Pyrrolderivate so schnell und effektiv verfügbar.

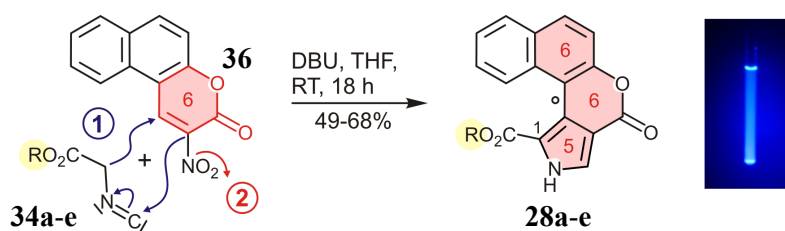
**Tabelle 4.** Synthese Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole unter Barton-Zard-Bedingungen (DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en).



	R	Ausbeute [%] <sup>a</sup>
<b>a</b>	Me	73
<b>b</b>	Et	83
<b>c</b>	<sup>t</sup> Bu	76

<sup>a</sup>Isolierte Ausbeute.

Analog gelang dann auch die Synthese verschiedener benötigter Naphthyl-Pyrrole **28** durch Addition der Isonitrile **34** an **36** und anschließende Cyclisierung unter Verwendung von DBU (Tabelle 5).<sup>[441]</sup> Neben den käuflichen Isocyanessigsäureestern **34a-c** kam in diesem Fall auch der in drei Stufen aus Glycin erhaltene Benzylester **34d**<sup>[471,472]</sup> zum Einsatz und man erhielt, wenn auch in mäßigeren Ausbeuten, die entsprechend Benzyl-geschützte Pyrrol-carbonsäure **28d**. Dies war insbesondere insofern von Bedeutung, als das Lacton-verbrückte Pyrrol-Derivat **28e** mit einer freien Carbonsäurefunktion in 1-Position nicht durch direkte Umsetzung von **38e** oder dem entsprechenden Kaliumsalz<sup>[473]</sup> gewonnen werden konnte (Tabelle 5). Ausgehend vom Benzylester-Derivat **28e** sollte die entsprechende freie Säure jedoch durch Abhydrieren der Benzylschutzgruppe unter milden Bedingungen ohne Spaltung der Lacton-Einheit zugänglich sein. Alle synthetisierten Heterobiaryle **28** und **52** zeigten in Lösung die für derartige Lacton-verbrückte Systeme charakteristische blaue Fluoreszenz. Die im Vergleich zu den Phenyl-Derivaten **52a-c** leicht herabgesetzten Ausbeuten an **28a-d** ließen sich in der Regel durch weitere Aufreinigung der Mutterlauge mittels wiederholter Säulen-chromatographie noch um 10-15% steigern.

**Tabelle 5.** Synthese Lacton-verbrückter Naphthyl-Pyrrole unter Barton-Zard-Bedingungen (DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en).

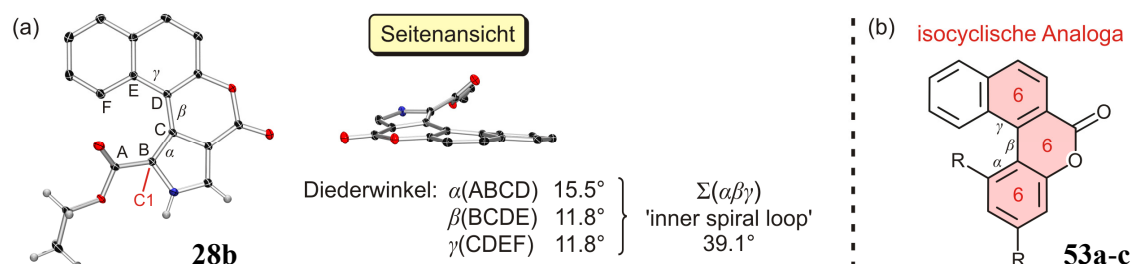
	R	Ausbeute [%] <sup>a</sup>
<b>a</b>	Me	63
<b>b</b>	Et	68
<b>c</b>	<sup>t</sup> Bu	65
<b>d</b>	Bn	49
<b>e</b>	H	0

<sup>a</sup>Isolierte Ausbeute (ohne Chromatographie der Mutterlauge).

Im Gramm-Maßstab waren die so gewonnenen Pyrrol-Lactone **28** und **52** aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in einigen gängigen Lösungsmitteln (u.a. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O und EtOH) durch Kristallisation zunächst nicht vollständig wasserfrei zu erhalten. Dies war jedoch für die geplanten Ringöffnungen z.B. mit Lithiumamiden oder -alkoholaten unbedingt notwendig. Nachdem auch durch Waschen z.B. mit trockenem Ether letzte Wasserspuren nur unzureichend entfernt werden konnten, gelang schließlich die vollständig wasserfreie Gewinnung aller Schlüsselbausteine **28a-d** und **52a-c** durch Suspension in Toluol und azeotrope Destillation.

Trotz der anfänglichen Schwierigkeiten bei der Umkristallisation der Verbindungen erhielt man schließlich durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von **28b** in EtOAc sogar Einkristalle, die für eine röntgendiffraktometrische Untersuchung<sup>[474]</sup> dieses Pyrrol-Lacton-Prototyps geeignet waren (Abbildung 15). Der Ethylester **28b** kristallisierte in der achiralen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . Die asymmetrische Einheit des Kristalls enthielt zwei Moleküle des Heterobiaryls **28b** mit entgegengesetzter helikaler Konfiguration. Die Struktur im Festkörper zeigte zwar eine eindeutige helicenartige Verdrillung, die jedoch im Vergleich zu analogen isocyclischen Lacton-verbrückten Biaryl-Systemen erwartungsgemäß weit weniger stark ausgeprägt war: Der Diederwinkel  $\beta$  an der Biarylachse betrug lediglich 11.8°. Schon das isocyclische Biaryl Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]pyranon (**53a**, R = H, Abbildung 15 rechts)

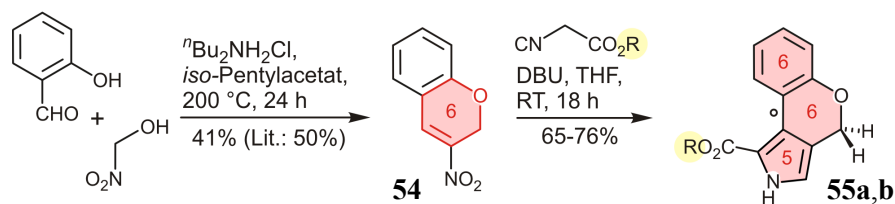
weicht mit einem entsprechenden Diederwinkel  $\beta$  von  $26^\circ$  deutlich stärker von einer planaren Grundstruktur ab als das hier beschriebene Heterobiaryl **28b**, obwohl erstere Verbindung im Phenylteil keinen Substituenten ( $R = H$ ) in Nachbarschaft zur verbrückten Achse trägt.



**Abbildung 15.** (a) Röntgenstrukturanalyse des Lacton-verbrückten Heterobiaryls **28b** und ausgewählte Diederwinkel. H-Atome wurden teilweise entfernt ( $H = \text{weiß}$ ,  $C = \text{schwarz}$ ,  $N = \text{blau}$ ,  $O = \text{rot}$ ; Schwingungsellipsoide: 50%).<sup>[474]</sup> (b) Grundstruktur der strukturell nahe verwandten, isocyclischen Analoga **53**.

Die als aussagekräftigeres Maß für den Helicencharakter der Gesamtstruktur eingeführte Summe der Torsionswinkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  (sog. 'inner spiral loop')<sup>[399,475]</sup> wies im Falle von **28b** einen Wert von nur  $39.1^\circ$  auf. Korrespondierende Werte des 'inner spiral loop' in isocyclischen Analoga reichen hingegen von  $55.4^\circ$  mit einem Methoxysubstituenten (**53b**,  $R = \text{OMe}$ , Abbildung 15 rechts) neben der verdrillten Achse bis hin zu  $78.2^\circ$  im Falle eines *tert*-Butyl-Restes (**53c**,  $R = \text{tBu}$ ).<sup>[476]</sup> Die stark herabgesetzte Verzerrung von **28b** spiegelt eindeutig die verringerte sterische Wechselwirkung des Substituenten an C-1 bei Ersatz des Phenylteiles im isocyclischen Benzo[*b*]naphtho[1,2-*d*]pyranon durch den nur fünfgliedrigen Pyrrolring wider: Dieser weist (im Falle idealer, gleichmäßiger Fünfring-Geometrie) Innenwinkel von nur  $108^\circ$  auf und zwingt den 1-Substituenten somit weit weniger in die Nähe des Naphthylteiles, als dies für 6-Ring-6-Ring-Biaryle der Fall ist. Die sterische Wechselwirkung zwischen dem Substituenten in 1-Position und dem Naphthyl-Rest liefert dabei aber den Hauptbeitrag zur Torsionsspannung in Lacton-verbrückten Biarylen. Die Carbonylgruppe der Ester-Funktion ist desweiteren um  $30^\circ$  gegen die Pyrrol-Ebene verdrillt und der Ethyl-Rest nimmt eine vom Naphthylteil möglichst weit entfernte Lage ein. Somit ist auch im Falle der sterisch anspruchsvolleren Esterfunktionen mit *tert*-Butyl-Gruppe (wie in **28c**) oder Benzyl-Rest (wie in **28d**) nur ein geringer Einfluss auf die Verzerrung des Gesamtsystems zu erwarten.

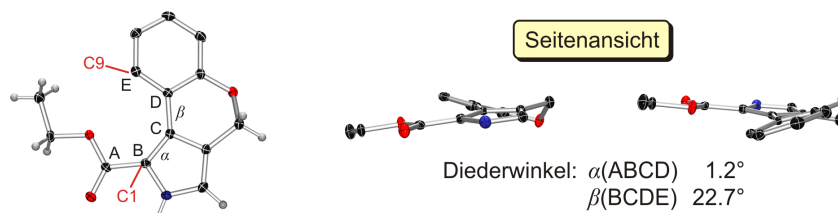
Neben den Lacton-verbrückten Aryl-Pyrrolen **28** und **52** wurden im weiteren Verlauf der Arbeiten (vgl. Kapitel 3.8) auch die nahe verwandten, bislang nicht bekannten Heterobiaryle **55a,b** mit einer Ether-Brücke zwischen Pyrrol- und Phenyl-Hälfte benötigt. Ausgehend von literaturbekanntem 3-Nitro-2*H*-chromen<sup>[477]</sup> (**54**) lieferten erneut Barton-Zard-Reaktionen<sup>[441]</sup> die gewünschten Verbindungen **55a,b** (Tabelle 6) in guten Ausbeuten.

**Tabelle 6.** Synthese von Biaryl-Lactonen mit Ether-Brücken (**55a,b**).

	R	Ausbeute <b>55</b> [%] <sup>a</sup>
<b>a</b>	Et	76
<b>b</b>	<sup>t</sup> Bu	65

<sup>a</sup>Isolierte Ausbeute.

Durch Kristallisation von **55a** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhielt man auch hier Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 16).<sup>[474]</sup> Obwohl **55a** keinen Substituenten an C-9 trägt, weist die Verbindung im Festkörper erneut eine deutliche Verzerrung des Biaryl-Rückgrats auf. Da sich das Pyrrol-Derivat **55a** insgesamt jedoch in einigen Punkten von **28b** unterscheidet (eine Ether- anstelle einer Lacton-Brücke, ein Phenyl- anstelle eines Naphthyl-Restes), sind beide Strukturen nur bedingt vergleichbar. Für den Diederwinkel  $\beta$  an der verbrückten Biarylachse ergibt sich für **55a** ein Wert von  $22.7^\circ$ . Dieser ist nahezu doppelt so hoch wie im Falle der Lacton-verbrückten Verbindung **28b** ( $\beta = 11.8^\circ$ ). Während jedoch die Verdrillung des Lacton-Derivats **28b** vornehmlich aus der sterischen Wechselwirkung der Ester-Gruppe an C-1 mit dem sterisch anspruchsvollen Naphthyl-Teil resultiert (Abbildung 15), entstammt der Hauptbeitrag zur helikalen Verzerrung des Ether-verbrückten Analogons wohl der Anwesenheit zweier  $\text{sp}^3$ -hybridisierter Atome im Brückenelement. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, dass der Torsionswinkel  $\alpha$  in **28b** immerhin  $15.5^\circ$  beträgt, wohingegen der entsprechende Beitrag zur Gesamtverzerrung in **55a** ( $\alpha = 1.2^\circ$ ) nahezu vollständig vernachlässigt werden kann. Die Carbonylgruppe der Ester-Seitenkette in **55a** ist nahezu coplanar (Torsionswinkel  $4^\circ$ ) zur Pyrrol-Untereinheit angeordnet und steht somit in elektronischer Konjugation mit dem aromatischen System. In **28b** überwiegt hingegen die sterische Hinderung zumindest teilweise diesen stabilisierenden elektronischen Beitrag, weshalb dort die entsprechende Carbonylfunktion signifikant gegen die Ebene des Pyrrol-Heterocyclus verdrillt bleibt (Verdrillungswinkel  $30^\circ$ ).

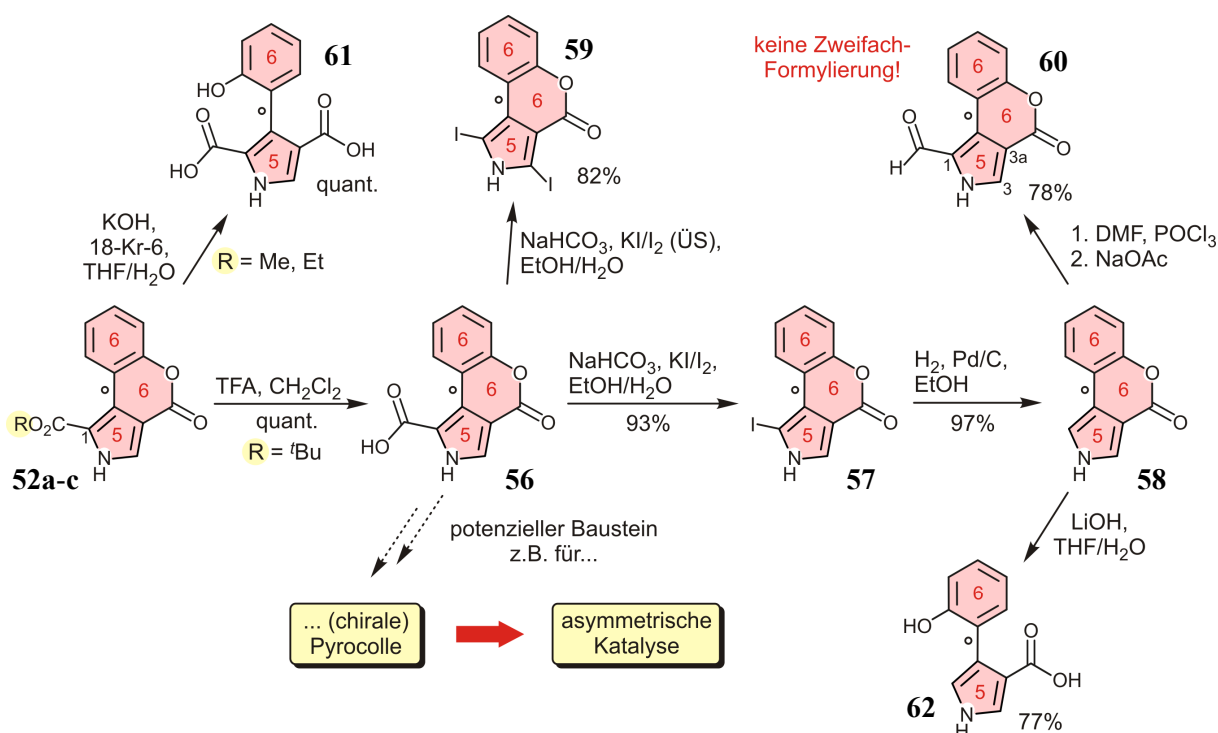


**Abbildung 16.** Röntgenstrukturanalyse des Heterobiaryls **55a** mit Ether-Brücke und ausgewählte Diederwinkel. H-Atome wurden teilweise entfernt (H = weiß, C = schwarz, N = blau, O = rot; Schwingungsellipsoide: 50%).<sup>[474]</sup>

Während die Synthese von Lacton-verbrückten Heterobiarylen nach der 'klassischen' Route des Lacton-Konzepts durch Vorfixierung der beiden Arylhälften und intramolekulare C,C-Kupplung (Kapitel 3.3) wenig erfreuliche Ergebnisse geliefert hatte, konnte eine konzeptionell völlig neuartige Synthesestrategie, die 'Nitropyranon-Variante' des Lacton-Konzepts, erfolgreich etabliert werden. Somit wurde ein höchst effizienter Zugang zu Lacton-verbrückten  $\beta$ -Aryl-Pyrrolen im Gramm-Maßstab eröffnet, welcher die benötigten Schlüsselbausteine **52a-c** und **28a-e** in nur zwei Stufen ausgehend von käuflichen Edukten verfügbar macht. Neben Phenyl- und Naphthyl-Derivaten Lacton-verbrückter Biaryle auf Pyrrol-Basis war dieses Konzept auch auf die Darstellung von Pyrrol-Heterobiarylen mit einer Ether-Brücke problemlos übertragbar. In Zukunft sollte so beispielsweise auch die Synthese einer Vielzahl weiterer Vertreter dieser bislang kaum untersuchten Substanzklasse Pyrrol-abgeleiteter Biaryle mit Lacton- oder Ether-Brücken ausgehend von kommerziell erhältlichen aromatischen Hydroxyaldehyden mit verschiedenen Substitutionsmustern schnell und einfach möglich sein.

### 3.5 Folgereaktionen der neuartigen Pyrrol-Lactone

Im Folgenden wurde der Reaktionsraum der neuartigen Pyrrol-Lactone **52a-c** und **28a-e** anhand ausgewählter Modellreaktionen erschlossen. Dadurch sollten nicht nur weitere Erkenntnisse über die Reaktivität der Verbindungen sowie die stereochemische Stabilität ihrer Ringöffnungsprodukte, sondern auch verschiedene repräsentative Vertreter verbrückter und nicht verbrückter Aryl-Pyrrole für erste Testungen ihrer biologischen Aktivität (z.B. im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 630) gewonnen werden (Schema 9).



**Schema 9.** Folgereaktionen Lacton-verbrückter  $\beta$ -Phenylpyrrole (ÜS = Überschuss).

Für die hier geplanten Cokondensationsversuche zu Porphyrin-Derivaten mit Lacton-verbrückten Aryl-Resten in  $\beta$ -Position (Kapitel 3.8) war auch die Bereitstellung von Pyrrol-Lactonen mit zwei freien  $\alpha$ -Positionen von essentieller Bedeutung. Ausgehend vom *tert*-Butylester **52c** erfolgte zunächst eine Freisetzung der Pyrrolcarbonsäure **56** mit Trifluoressigsäure (TFA) in quantitativer Ausbeute. Anschließend lieferten eine iodierende Decarboxylierung (*via* **57**) und Abhydrieren<sup>[478-480]</sup> des eingeführten Iodatoms in exzellenten Ausbeuten (90% über zwei Stufen) das gewünschte Pyrrol **58** mit zwei unsubstituierten  $\alpha$ -Positionen des heterocyclischen Biarylteils unter milden Reaktionsbedingungen. Bei Verwendung eines Überschusses des Iodierungssystems  $\text{KI/I}_2$  war regioselektiv auch das zweifach halogenierte Pyrrol-Derivat **59** zugänglich, wobei die Einführung des zweiten Iodatoms deutlich verlängerte Reaktionszeiten erforderte. Pyrrol-Derivate des Typs **56**, insbesondere mit zusätzlichen Substituenten im Phenylteil, könnten in Zukunft einen Einstieg in die Chemie axial-chiraler Pyrocolle liefern, die bereits erfolgreich z.B. als Organokatalysatoren bei der enantioselektiven Addition von Zinkorganylen an aromatische Aldehyde eingesetzt wurden.<sup>[430]</sup>

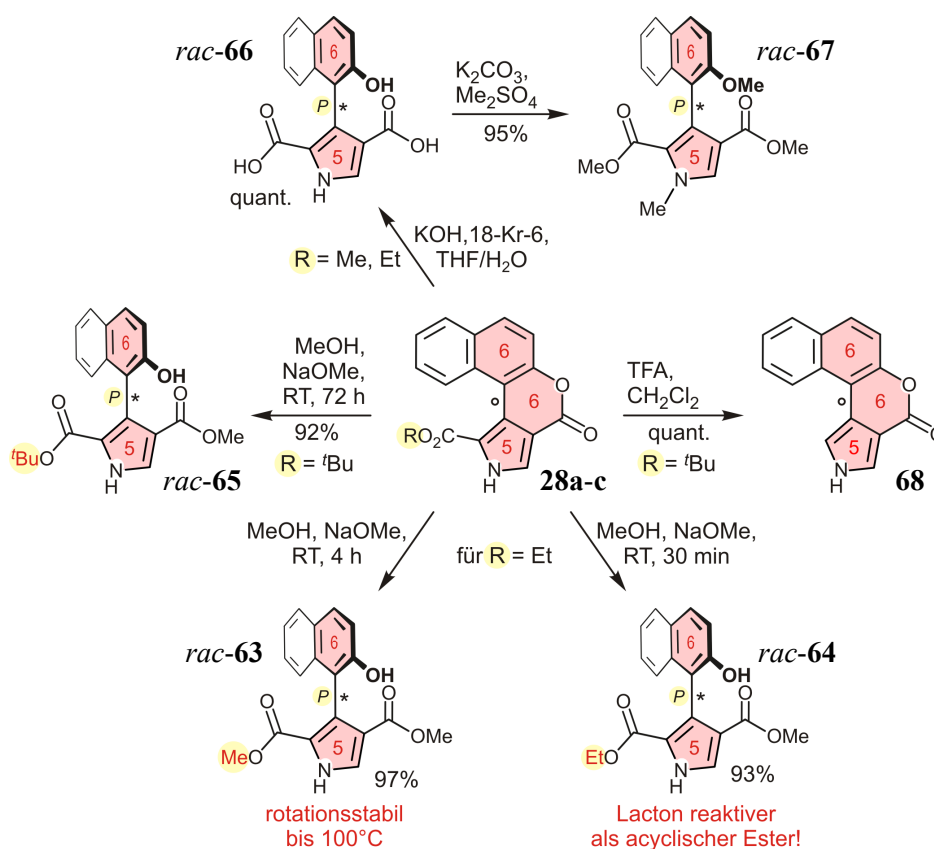
Durch Vilsmeier-Formylierung von **58** erhielt man den Aldehyd **60** als einziges Regioisomer in guter Ausbeute von 78%. Wie bei Pyrrol-Derivaten mit elektronenziehenden  $\beta$ -Substituenten (hier nach IUPAC Position 3a) üblich, erfolgte die  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ -Reaktion dabei hoch regioselektiv an der der Carbonylfunktion gegenüberliegenden  $\alpha$ -Position (hier an C-1).<sup>[453]</sup> Bemerkenswert ist dabei, dass bei Einsatz eines deutlichen Überschusses des ohnehin stark

elektrophilen Vilsmeier-Reagenzes auch unter harschen Reaktionsbedingungen keine zweite Formylierung von **60** in Position 3 erreicht werden konnte. Dies ist wohl auf die Deaktivierung des aromatischen Systems durch die beiden elektronenziehenden Substituenten an C-1 und C-3a der Pyrrol-Untereinheit zurückzuführen. Diese mangelnde Reaktivität der Lactonverbrückten  $\beta$ -Aryl-Pyrrole sollte sich im weiteren Verlauf bei den Cokondensationsversuchen zu Porphyrin-Derivaten als nachteilig erweisen (vgl. Kapitel 3.6).

Daneben wurden auch erste Versuche zur Lactonöffnung mit einfachen achiralen Nucleophilen unternommen (Schema 9): Bei der Umsetzung von **52a**, **52b** oder **52c** mit NaOMe in THF – dem Standardlösungsmittel für die im späteren Verlauf geplanten Lactonöffnungen mit *chiralen* Nucleophilen – konnten neben dem jeweiligen Startmaterial nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden bei Raumtemperatur nur Spuren entsprechender Ringöffnungsprodukte durch Reaktionskontrolle mittels HPLC-UV nachgewiesen werden (Reaktionen nicht gezeigt). Mit KOH und dem Phasentransfer-Katalysator 18-Krone-6 verlief die Ringöffnung bei gleichzeitiger Verseifung der Ester-Einheit bei 60 °C quantitativ und man erhielt die Dicarbonsäure **61** als einziges Produkt. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (LiOH·H<sub>2</sub>O, 60 °C) lieferte die Umsetzung des  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierten Pyrrols **58** das Heterobiaryl **62** mit zwei '*ortho*'-Substituenten in Nachbarschaft zur (konfigurativ labilen) Achse.

Versuche zur Trennung des Heterobiaryls **61** mittels HPLC an chiralen Phasen sollten auch Aufschluss über eine mögliche Rotationshinderung der C,C-Achse geben. Trotz intensiver Bemühungen unter Einsatz verschiedener stationärer und mobiler Phasen war eine Auftrennung von **61** in mögliche Atrop-Enantiomere jedoch nicht zu erreichen. Die Rotation um die Biarylachse scheint demnach zumindest bei Raumtemperatur nicht eingeschränkt zu sein. Folglich ist das  $\beta$ -Aryl-Pyrrol **61** als konfigurativ *labil* einzustufen. Obwohl dreifach *ortho*-substituierte Biaryle zumeist *stabile* Atropisomere bilden,<sup>[96]</sup> ist die herabgesetzte Barriere im vorliegenden Fall wenig überraschend, da die Hydroxygruppe einen sehr kleinen Van-der-Waals-Radius aufweist<sup>[481]</sup> und auch die beiden Carbonylgruppen in 2- und 4-Position sterische Wechselwirkungen mit dem benachbarten Phenylteil leicht durch eine Verdrillung gegen die Pyrrol-Ebene minimieren können. Desweiteren ist die Drehung um eine 5-Ring-6-Ring-Heterobiarylachse generell schon allein aufgrund der verminderten Innenwinkel der 5-Ring-Hälfte von 108° (und damit vergrößerter Außenwinkel) im Vergleich zu 120° in sechsgliedrigen Ringen weitaus leichter möglich. Die Tatsache, dass in der Literatur bis heute kein rotationsstabiles Phenyl-Pyrrol mit nur drei flankierenden '*ortho*'-Substituenten an der Biarylachse beschrieben wurde, stützt diesen Sachverhalt.

Anders als die gescheiterten Versuche Ringöffnung der Lacton-verbrückten Phenyl-Pyrrole **52a-c** mit NaOMe in THF lieferten analoge Umsetzungen der Naphthyl-Derivate **28a-c** mit NaOMe nach einem Wechsel des Lösungsmittels hin zu MeOH die erwarteten Ringöffnungsprodukte. Durch eine genaue Verfolgung des Reaktionsverlaufs mittels HPLC erhielt man dabei noch detaillierte Erkenntnisse über die Reaktivität der Verbindungen: Ausgehend vom Ethylester **28b** wurde bei Einsatz von zehn Äquivalenten des Nucleophils schon nach einer Reaktionszeit von vier Stunden das Heterobiaryl *rac*-**63** isoliert, bei welchem neben der Öffnung des Lactonrings auch eine Umesterung der Seitenkette erfolgt war. Unterbrach man die Reaktion jedoch bereits nach 30 Minuten, so konnte – ebenfalls in exzellenter Ausbeute – das Pyrrol-Derivat *rac*-**64** mit noch intakter Ethylester-Einheit gewonnen werden. Dies belegte zweifelsfrei, dass in den Schlüsselbausteinen des Typs **28** die Reaktivität der Lacton-Einheit bezüglich eines nucleophilen Angriffs höher ist als die der acyclischen Esterfunktion der Seitenkette. Die entsprechende Reaktion von **28c** mit einem Überschuss NaOMe lieferte auch nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden hoch selektiv das Biaryl *rac*-**65** ohne Spuren einer Umesterung des *tert*-Butylesters, der aufgrund der hohen sterischen Hinderung erwartungsgemäß nur schwer von Nucleophilen am Carbonyl-Kohlenstoff angegriffen wird.

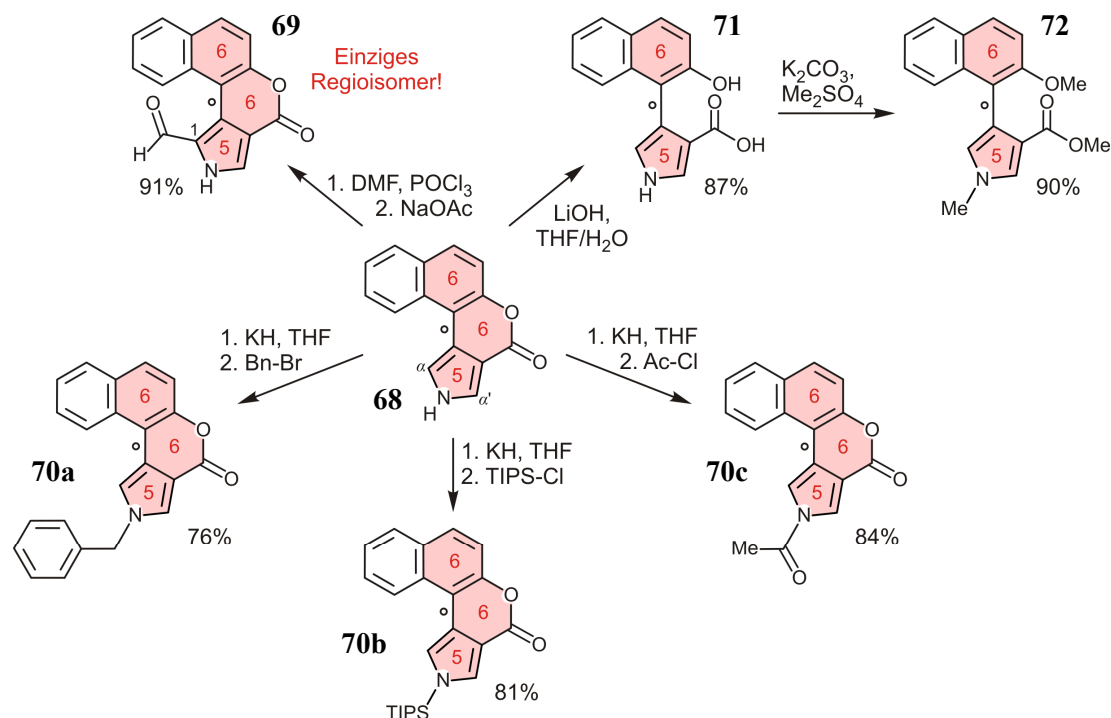


**Schema 10.** Ringöffnungen Lacton-verbrückter Naphthyl-Pyrrole **28a-c** mit achiralen Nucleophilen und Umsetzung zum Schlüsselbaustein **68** (TFA = Trifluoressigsäure). Im Schema sind willkürlich nur die *P*-Enantiomere der axial-chiralen Heterobiaryle dargestellt.



Die beobachtete Reaktivitäts-Abstufung war insbesondere insofern bedeutsam und von Vorteil, als somit zukünftig bei Einsatz chiraler Nucleophile (vgl. Kapitel 3.6) der unökonomische Einsatz von zwei oder mehr Äquivalenten eines chiralen Auxiliars vermeidbar sein sollte. Analog zur entsprechenden Umsetzung der Phenyl-Derivate erhielt man durch vollständige Verseifung der verbrückten Biaryle **28a** oder **28b** mit KOH die Pyrroldicarbonsäure *rac*-**66**. Da die rasch austauschenden OH- und NH-Protonen von *rac*-**66** mittels NMR-Spektroskopie nicht eindeutig zu beobachten waren und zudem auch massenspektrometrisch (EI-MS) das entsprechende Molekülion ( $m/z = 297$ ,  $C_{16}H_{11}NO_5$ ) nur mit sehr geringer Intensität nachgewiesen werden konnte, überführte man *rac*-**66** durch vollständige *N*- und *O*-Methylierung mit  $Me_2SO_4$  in *rac*-**67**. Das Auftreten vier klar unterscheidbarer Signale für die Methylgruppen von *rac*-**67** diente so nicht nur als zusätzlicher Strukturbeweis für *rac*-**66**, sondern belegte desweiteren, dass im Falle der verseiften Pyrrol-Derivate wie *rac*-**66**, aber auch **61**, **62** und **71**, unter den Standard-Bedingungen der EI-Messung leicht eine Recyclisierung zum Lacton unter Wasserabspaltung stattfindet und die entsprechenden Molekülonen daher häufig nur schwer nachzuweisen sind.

Im Vergleich zur dreistufigen Reaktionssequenz von **52c** nach **58** (Schema 9) noch effizienter lieferte die Umsetzung des *tert*-Butylesters **28c** mit Trifluoressigsäure (TFA) unter spontaner Decarboxylierung in nur einem Schritt das  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierte Pyrrol **68** in quantitativer Ausbeute (Schema 10). Ausgehend von diesem Schlüsselintermediat erhielt man durch Formylierung mit Vilsmeier-Reagenz hoch regioselektiv und in exzellenter Ausbeute das Pyrrol-Derivat **69** (Schema 11), wobei die so eingeführte  $C_1$ -Einheit in 1-Position wiederum z.B. als 'vorinstallierter' *meso*-Kohlenstoff beim Aufbau von Lacton-verbrückten Tetraarylporphyrinen dienen sollte (Kapitel 3.8). Wie schon im Falle des  $\beta$ -Phenyl-Pyrrols **58** (Schema 9) war eine doppelte Formylierung in den Positionen  $\alpha$  und  $\alpha'$  auch für **68** nicht möglich. Durch irreversible Deprotonierung von **68** mit Kaliumhydrid und Abfang des gebildeten Anions mit verschiedenen Elektrophilen waren die *N*-geschützten Pyrrol-Derivate **70a-c** zugänglich. Die somit einfach mögliche, gezielte Einführung verschiedener Reste am Pyrrol-Stickstoff kann zukünftig beispielsweise für eine Manipulation der elektronischen Eigenschaften des heterocyclischen Biarylteils oder aber auch für eine Beeinflussung der Löslichkeiten der neuartigen Aryl-Pyrrole (z.B. im Rahmen von SAR-Studien zur biologischen Aktivität solcher Verbindungen) genutzt werden. Eine Öffnung des Lactonrings von **68** unter Verwendung von  $LiOH \cdot H_2O$  führte zum dreifach '*ortho*'-substituierten Heterobiaryl **71**. In einer Folgereaktion erhielt man durch vollständige Methylierung aller OH- und NH-Funktionalitäten von **71** mit  $Me_2SO_4$  das Naphthyl-Pyrrol **72**.

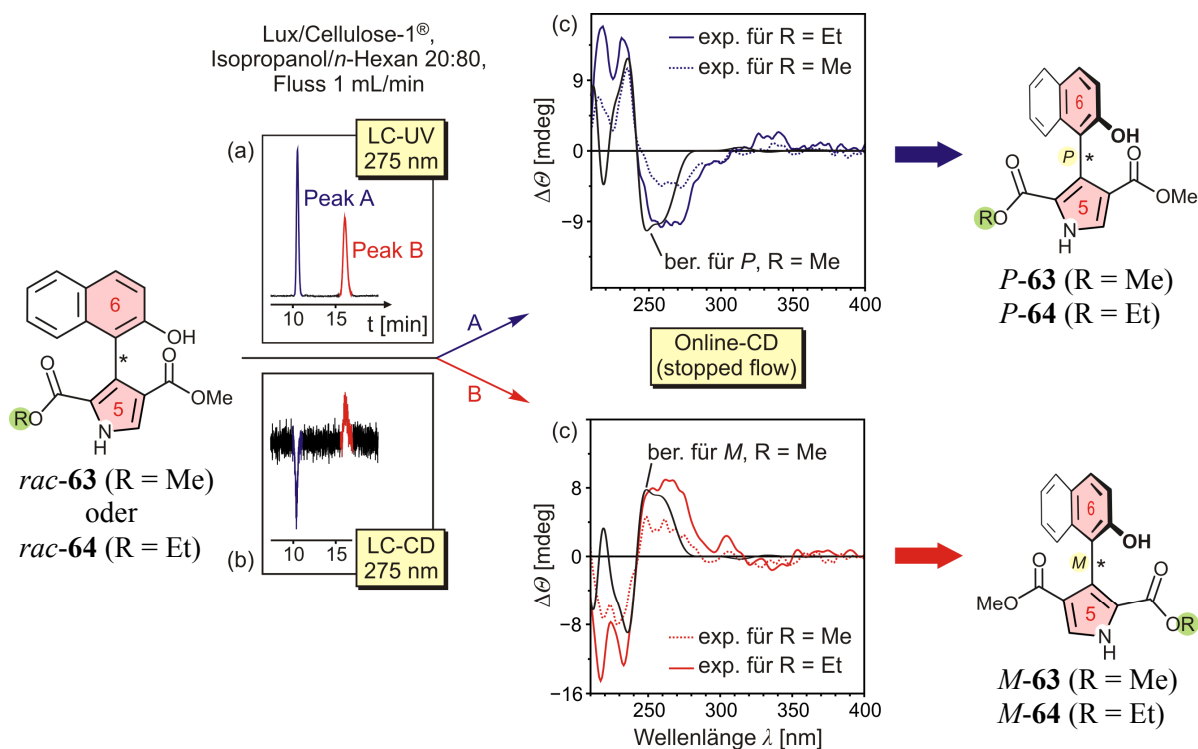


**Schema 11.** Folgereaktionen des  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierten Schlüsselbausteins **68**.

Ebenso wenig wie das trisubstituierte Phenyl-Pyrrol **62** (Schema 9) konnten auch die Heterobiaryle **71** und **72** mit drei Substituenten in Nachbarschaft zur Pyrrol-Naphthyl-Achse nicht mittels HPLC an chiraler Phase in mögliche Atrop-Enantiomere aufgetrennt werden. Die beiden tetrasubstituierten Vertreter *rac*-**63** und *rac*-**64**, die sich lediglich in der Estergruppe einer Seitenkette unterscheiden, lieferten jedoch jeweils zwei vollständig basisliniengetrennte Peaks im Verhältnis 1:1 (Peaks A und B, Abbildung 17a) bei Verwendung der Säule Lux/Cellulose-1<sup>®</sup> (Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Fluss: 1 mL/min). Die entgegengesetzten Vorzeichen der beiden Peaks in der HPLC-CD-Spur bei 275 nm (Abbildung 17b) gaben einen ersten Hinweis darauf, dass es sich dabei tatsächlich um Atrop-Enantiomere handelte. Auch die Aufnahme vollständiger CD-Spektren im 'stopped-flow'-Modus ergab jeweils spiegelbildliche Kurvenverläufe mit negativen Cotton-Effekten um 275 nm für die schneller eluierenden und positiven Cotton-Effekten für die langsamer eluierenden Enantiomere der Verbindungen **63** (R = Me) und **64** (R = Et). Erwartungsgemäß unterschieden sich die CD-Spektren der nahe verwandten Aryl-Pyrrole **63** und **64** dabei nur marginal.

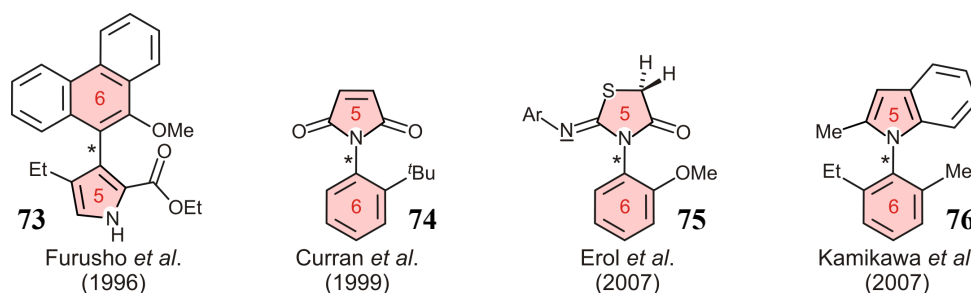
Für die Zuordnung der Absolutkonfiguration der Atrop-Enantiomere wurden von Dr. T. Bruhn am Beispiel von *M*-**63** und *P*-**63** quantenchemische CD-Rechnungen mit einem TD-DFT-Ansatz (TD B3LYP/def2-TZVPP//B3LYP(COSX)/def2-TZVP)<sup>[482-487]</sup> durchgeführt. Durch Vergleich der so erhaltenen berechneten Spektren mit den experimentellen CD-Kurven wurde sowohl für **63** (R = Me) wie auch für **64** (R = Et) das jeweilige *P*-Enantiomer (*P*-**63**

oder *P*-**64**) als die schneller eluierende Verbindung und das *M*-Enantiomer (*M*-**63** oder *M*-**64**) als die Verbindung mit der längeren Retentionszeit identifiziert (Abbildung 17c).



**Abbildung 17.** Zuordnung der Absolutkonfiguration der Atrop-Enantiomere von *rac*-**63** und *rac*-**64** durch HPLC-CD-Messungen in Verbindung mit quantenchemischen CD-Rechnungen. Chromatogramm (a) und CD-Spur (b) sind exemplarisch für *rac*-**63** (R = Me) gezeigt.

Vor den hier durchgeführten Arbeiten existierten in der Literatur lediglich zwei Berichte über die Synthese axial-chiraler Aryl-Pyrrole.<sup>[293,430]</sup> Die konfigurative Stabilität der dort beschriebenen Derivate wie z.B. **73** wurde jedoch nicht näher untersucht. Daneben wurden entfernter verwandte *N,C*-verknüpfte 5-Ring-6-Ring-Heterobiaryle wie **74-76** beschrieben,<sup>[488-490]</sup> die teilweise schon mit nur drei flankierenden Substituenten an der Biarylachse bei Raumtemperatur in Form trennbarer Atropisomere vorliegen (Abbildung 18). Aus Arbeiten unserer Gruppe sind auch Naturstoffe, dimere Carbazol-Alkaloide, mit einer rotationsgehinderten 5-Ring-6-Ring-Achse bekannt.<sup>[462,491]</sup>



**Abbildung 18.** Ausgewählte Beispiele literaturbekannter 5-Ring-6-Ring-Heterobiaryle.<sup>[488-490]</sup>

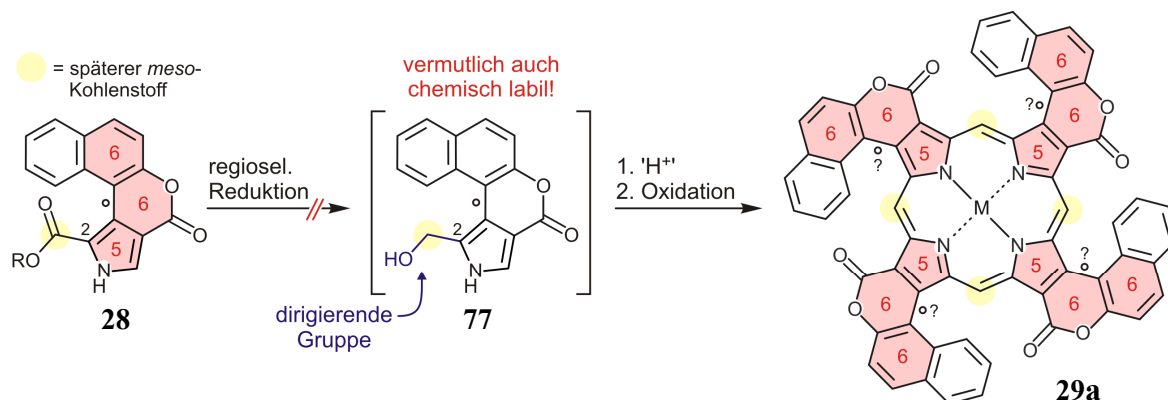
Zur endgültigen Klärung der Frage, ob die hier untersuchten vierfach '*ortho*'-substituierten Naphthyl-Pyrrole tatsächlich konfiguratativ stabil sind oder die Rotation um die Biarylachse unter Umständen nur stark verlangsamt ist (konfigurativ semistabile Achse), wurden am Beispiel von *rac*-**63** die beiden Enantiomere im analytischen Maßstab getrennt. Nach Lagern der beiden so erhaltenen enantiomerenreinen Proben A (*P*-Enantiomer) und B (*M*-Enantiomer, vgl. Abbildung 17) bei Raumtemperatur und unter Tageslicht konnten auch nach 7 Tagen mittels HPLC an chiraler Phase keine Anzeichen für eine Racemisierung festgestellt werden. Erst bei einer Temperatur von 60 °C begann eine langsame Enantiomerisierung (Enantiomerenverhältnis nach 24 Stunden *er* = 88:12). Bei *rac*-**63** handelt es sich somit um ein konfigurativ stabiles axial-chirales Heterobiaryl. Demnach sind wohl auch die nahe verwandten Naphthyl-Pyrrole **64-67** mit vier Substituenten in Nachbarschaft zur *C,C*-Achse als rotationsstabil einzustufen.

Insgesamt eröffnet die Nitropyranon-Variante des Lacton-Konzepts zusammen mit einfachen Folgereaktionen einen effizienten Zugang zu einer Vielzahl konfigurativ labiler aber auch stabil axial-chiraler Biaryle auf Pyrrol-Basis. Desweiteren besteht die Möglichkeit, hoch regioselektiv Funktionalisierungen im heterocyclischen Teil der Lacton-verbrückten Aryl-Pyrrole vorzunehmen. Eine Reaktion mit Elektrophilen erfolgt dabei zunächst in 1-Position, der zweite Angriff – falls möglich – findet an C-3 statt. Konkurrierende Funktionalisierungen der nicht heterocyclischen Hälfte wurden nicht beobachtet. Auch das Anbringen von Resten am Pyrrol-Stickstoff ist einfach und gezielt möglich. Die bislang nahezu unerforschte Substanzklasse axial-chiraler Pyrrol-Heterobiaryle birgt zukünftig nicht nur für die Synthese chiraler Porphyrin-Derivate, sondern z.B. auch für Anwendungen im Bereich der Organokatalyse oder für das Design neuer Pharmakophore vielversprechendes Potenzial.

### **3.6 Von Lacton-verbrückten Aryl-Pyrrolen zu axial-chiralen Monoporphyrinen**

Nach der erfolgreichen Synthese verschiedener Lacton-verbrückter  $\beta$ -Aryl-Pyrrole wurden entsprechend der Synthesevariante A (vgl. Schema 4, Kapitel 3.2) verschiedene Versuche zur Darstellung von Porphyrin-Bausteinen des Typs **29**, möglichen Schlüsselintermediaten für einen erstmalig atop-selektiven Zugang zu axial-chiralen Monoporphyrinen, unternommen. Eine repräsentative Auswahl der durchgeführten Reaktionen wird im Folgenden vorgestellt.

Die wohl gebräuchlichste Methode zur Darstellung von  $\beta$ -substituierten Monoporphyrinen ohne *meso*-Reste ist die Cyclotetramerisierung von Pyrrolderivaten mit einer 'vorinstallierten' *meso*-C<sub>1</sub>-Einheit. Dabei werden aufgrund ihrer verhältnismäßig einfachen Zugänglichkeit häufig 2-(Hydroxymethyl)pyrrole als Startmaterialien eingesetzt.<sup>[492]</sup> Zu Beginn der hier durchgeführten Arbeiten bestand daher die Hoffnung, Lacton-verbrückte  $\beta$ -Aryl-Pyrrole wie **28** durch regioselektive Reduktion der Esterfunktion in 2-Position<sup>[493]</sup> in entsprechende Pyrrole mit einer  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>OH-Einheit und anschließend durch Kondensation sowie Oxidation in die gewünschten Schlüsselintermediate des Typs **29** zu überführen (Schema 12). Wie bereits die Vorversuche zur Derivatisierung der Pyrrole **28** gezeigt hatten (vgl. Kapitel 3.5), war jedoch deren verbrückende Lacton-Einheit gegenüber Nucleophilen deutlich reaktiver als die jeweiligen Ester-Seitenketten. Während dieser Sachverhalt für die Synthese von **29** entsprechend der später ebenfalls verfolgten Strategie B (vgl. Kapitel 3.7) von Vorteil war, wurden die synthetischen Möglichkeiten für eine Umsetzung der geplanten Route A dadurch drastisch eingeschränkt. Die Reaktivitätsabstufung der beiden Carbonyleinheiten ließ sich auch durch den Einsatz von Lewisäuren wie z.B. CeCl<sub>3</sub> – analog der Luche-Reduktion von Ketonen in der Gegenwart von Aldehyden<sup>[494]</sup> – nicht umkehren, so dass eine Darstellung von Hydroxymethylpyrrolen wie **77** bislang nicht bewerkstelligt werden konnte.



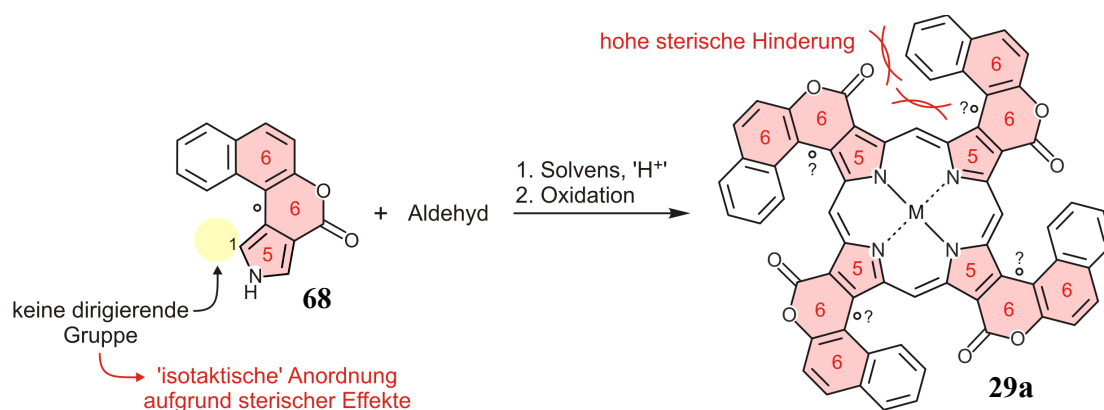
**Schema 12.** Mögliche Synthese des Schlüsselbausteins **29** durch Cyclotetramerisierung eines (chemisch häufig labilen) Hydroxymethylpyrrols wie **77**. Da die Lacton-Einheit von **28** gegenüber Nucleophilen reaktiver ist als die Esterfunktion in 2-Position gelang eine Synthese von **77** bislang nicht.

Im Folgenden wurde daher rasch zu Cokondensationsversuchen des  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierten Lacton-verbrückten Naphthyl-Pyrrols **68** übergegangen. Obwohl die Reaktion von Pyrrolderivaten mit zwei unterschiedlichen Substituenten in den Positionen 3 und 4 in der Regel komplexe Produktgemische der vier möglichen Regioisomere (Typen I-IV) liefert,<sup>[492,495]</sup> sind Versuche zur Synthese von Monoporphyrinen mit 'isotaktischer' Anordnung der pyrrolischen Untereinheiten (Typ-I-Isomer) im Falle von Pyrrolvorstufen mit zwei sterisch stark differen-

zierten  $\beta$ -Positionen (wie bei **68**) oft aussichtsreich.<sup>[427,496]</sup> Anstelle der dirigierenden Funktion eines 'vorinstallierten' *meso*-Kohlenstoffs wird dabei die gewünschte regelmäßige Anordnung der vier Pyrroleinheiten allein durch den unterschiedlichen sterischen Anspruch ihrer 3- und 4-Substituenten vorgegeben und auch die unter den sauren Reaktionsbedingungen ansonsten häufig beobachtete Invertierung einzelner Pyrroleinheiten auf Stufe des Porphyrinogen-Intermediats (sog. 'scrambling')<sup>[497]</sup> unterdrückt.

Für die angestrebte Umsetzung von **29a** zum ' $\pi$ -expandierten' Porphyrin **68** wurden verschiedenste C<sub>1</sub>-Quellen, Solventien, Säuren und Oxidationsmittel erprobt (vgl. Tabelle 7): Ein Versuch, das Schlüsselintermediat **29a** ausgehend von **68** mit Formaldehyd-Lösung<sup>[498]</sup> unter Lindsey-Bedingungen<sup>[148,149]</sup> zu erhalten (Tabelle 7, Versuch 1), schlug ebenso fehl wie die Reaktion von **68** unter Verwendung der starken Brønsted-Säure HBr in EtOH (Tabelle 7, Versuch 2) in Anlehnung an eine Dipyrrylmethan-Synthese von Tang *et al.*<sup>[499]</sup>

**Tabelle 7.** Versuche zur Cokondensation des  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierten Pyrrols **68** mit verschiedenen C<sub>1</sub>-Synthonen (k. R. = keine Reaktion).<sup>a</sup>



Nr.	Aldehyd	Solvens	'H <sup>+</sup> '	Oxidans	Metallsalz	M	Produkt
1	H <sub>2</sub> CO <sub>aq.</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	DDQ	–	2H	k. R.
2	(H <sub>2</sub> CO) <sub>n</sub>	EtOH	HBr	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	–	2H	k. R.
3	H <sub>2</sub> CO <sub>aq.</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	<i>p</i> -TsOH	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zn	k. R.
4	(H <sub>2</sub> CO) <sub>n</sub>	CHCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Chloranil	–	2H	k. R.
5	HC(OMe) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TCIA <sup>c</sup>	O <sub>2</sub> <sup>d</sup>	–	2H	k. R.
6	H <sub>2</sub> C(OMe) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Chloranil	–	2H	k. R.
7	(H <sub>2</sub> CO) <sub>3</sub>	TFA	–	O <sub>2</sub> <sup>b,d</sup>	–	2H	k. R.

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden in Anlehnung an die jeweiligen im Text zitierten Porphyrinsynthesen durchgeführt. <sup>b</sup>Oxidation durch Luftsauerstoff. <sup>c</sup>Trichloressigsäure. <sup>d</sup>Oxidation mittels O<sub>2</sub>-Gas.

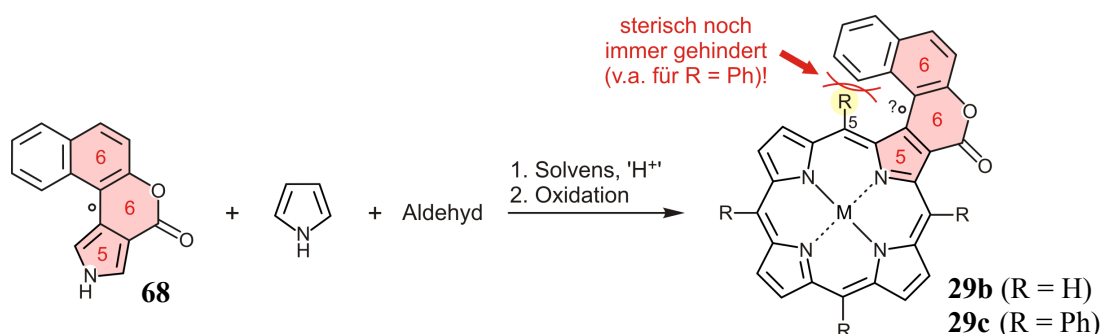
Auch Anstrengungen, die Porphyrinbildung durch den Templat-Effekt eines zugesetzten Metallsalzes wie z.B.  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu begünstigen,<sup>[428,500]</sup> blieben erfolglos (Tabelle 7, Versuch 3). Der Einsatz nicht wässriger Formaldehyd- oder Ameisensäure-Äquivalente wie Paraformaldehyd<sup>[501]</sup> (Tabelle 7, Versuch 4), Orthoameisensäuretrimethylester<sup>[502,503]</sup> (Tabelle 7, Versuch 5), Dimethoxymethan<sup>[496]</sup> (Tabelle 7, Versuch 6) oder 1,3,5-Trioxan<sup>[493]</sup> (Tabelle 7, Versuch 7) lieferte ebenso wenig das gewünschte Produkt **29a**. Insgesamt konnte in keiner der durchgeführten Reaktionen die Bildung eines Porphyrins nachgewiesen werden (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie und UV-Vis-Spektroskopie).

Die Misserfolge der Cokondensationen von **68** mit  $\text{C}_1$ -Bausteinen führte man hauptsächlich auf die wohl zu hohe sterische Hinderung des Porphyrins **29a** oder, anders gesprochen, auf die Abschirmung der 1-Position von **68** durch die Naphthylhälfte im Verlauf der Reaktion zurück. Daher unternahm man im weiteren Verlauf der durchgeführten Arbeiten verschiedene Versuche zur Synthese des sterisch deutlich weniger gehinderten Testsystems **29b** (Tabelle 8, Versuche 1-5). Die Kondensation des Bausteins **68** mit Pyrrol und einer  $\text{C}_1$ -Quelle zur Etablierung der späteren *meso*-Positionen<sup>[504]</sup> (im Verhältnis 1:3:4) sollte dabei den Einbau von nur *einer* Einheit des Lacton-verbrückten  $\beta$ -Naphthyl-Pyrrols **68** in das Porphyrin-Rückgrat gewährleisten. Erneut verliefen jedoch alle durchgeführten Reaktionen erfolglos: So konnte z.B. unter Lindsey-Bedingungen<sup>[148,149]</sup> bei Verwendung von Formaldehyd-Lösung<sup>[498]</sup> oder von Paraformaldehyd<sup>[501]</sup> (Tabelle 8, Versuche 1 und 2) keine Bildung von Porphyrinprodukten nachgewiesen werden (Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie und UV-Vis-Spektroskopie). Auch der Zusatz von  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Templat für den Aufbau des Makrocyclus<sup>[428,500]</sup> im Lösungsmittelsystem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  blieb – wie schon im Falle der versuchten Synthese von **29a** – ohne Effekt (Tabelle 8, Versuch 3). Harschere Reaktionsbedingungen wie die Durchführung der Cokondensation in siedender Propionsäure nach Adler und Longo<sup>[147]</sup> erbrachten ebenfalls keine Verbesserung (Tabelle 8, Versuch 4). Zuletzt scheiterte auch eine Testreaktion mit Orthoameisensäuretrimethylester in Anlehnung an Mono- oder Diarylporphyrin-Synthesen von Senge<sup>[503]</sup> bzw. Boyle *et al.*<sup>[502]</sup> (Tabelle 8, Versuch 5).

Porphyrene ohne *meso*-Arylsubstituenten wie z.B. das Zielmolekül der soeben diskutierten Cokondensationsversuche, **29b** ( $\text{R} = \text{H}$ ), sind ebenso wie die Stammverbindung Porphin<sup>[505]</sup> in den meisten organischen Lösungsmitteln bekanntermaßen extrem schlecht löslich.<sup>[428]</sup> Um eine mangelnde Löslichkeit der jeweiligen Produkte oder der entsprechenden Porphyrinogen-Intermediate als Ursache für die Fehlschläge bei der Darstellung von Porphyrinen des Typs

**29** auszuschließen, wurde auch Benzaldehyd unter verschiedenen der oben bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen mit **68** und Pyrrol umgesetzt (Tabelle 8, Versuche 6-9), erneut jedoch ohne Erfolg. Während eine Bildung des gewünschten Porphyrins **29c** (R = Ph) ausblieb, belegte dabei die Isolierung von TPP oder dem korrespondierenden Zink(II)-Komplex (Tabelle 8, Versuche 6-9), dass die erprobten Versuchsbedingungen für die Porphyrinbildung prinzipiell geeignet gewählt waren.

**Tabelle 8.** Versuche zur Cokondensation von **68** mit Pyrrol und verschiedenen 'Aldehyden'.



Nr.	Aldehyd	Solvens	'H <sup>+</sup> '	Oxidans	Metallsalz	R	M	Produkt
1	H <sub>2</sub> CO <sub>aqu.</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFA	DDQ	–	H	2H	k. R.
2	(H <sub>2</sub> CO) <sub>n</sub>	CHCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Chloranil	–	H	2H	k. R.
3	H <sub>2</sub> CO <sub>aqu.</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	<i>p</i> -TsOH	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Zn(OAc) <sub>2</sub>		Zn	k. R.
4	H <sub>2</sub> CO <sub>aqu.</sub>	Propionsäure	–	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	–	H	2H	k. R.
5	HC(OMe) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TCIA <sup>c</sup>	O <sub>2</sub> <sup>d</sup>	–	H	2H	k. R.
6	PhCHO	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFA	DDQ	–	Ph	2H	TPP
7	PhCHO	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	DDQ	–	Ph	2H	TPP
8	PhCHO	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFA	DDQ	Zn(OAc) <sub>2</sub>	Ph	Zn	ZnTPP
9	PhCHO	Propionsäure	–	O <sub>2</sub> <sup>d</sup>	–	H	2H	TPP

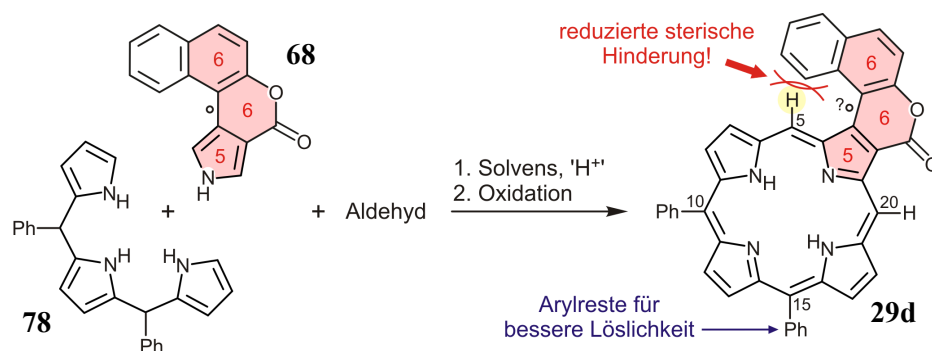
<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden in Anlehnung an die jeweiligen im Text zitierten Porphyrinsynthesen durchgeführt. <sup>b</sup>Oxidation durch Luftsauerstoff. <sup>c</sup>Trichloressigsäure. <sup>d</sup>Oxidation mittels O<sub>2</sub>-Gas.

Zwar war für das Produkt dieser Umsetzungen, **29c** (R = Me), eine gute Löslichkeit in den erprobten Solventien zu erwarten, allerdings war nun zu befürchten, dass sich erneut die ungünstige sterische Wechselwirkung zwischen dem Naphthylrest und dem Phenylsubstituenten an C-5 nachteilig auf den Reaktionsverlauf auswirken könnte. Um *beiden* entscheidenden Voraussetzungen für eine effiziente Porphyrinbildung, der möglichst guten Löslich-



keit des Produkts sowie der möglichst geringen sterischen Hinderung im Nahbereich der Naphthyleinheit, Rechnung zu tragen, führte man '3+1'-Cokondensationen nach Lash<sup>[506]</sup> durch (Tabelle 9): Die Zielverbindung dieser Synthesen, das *meso*-Diarylporphyrin **29d**, sollte dabei aufgrund der beiden Phenylreste in den Positionen 10 und 15 ein verminderte Tendenz zur Aggregation und damit verbesserte Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Gleichzeitig wären durch die beiden freien *meso*-Positionen 5 und 20 ungünstige sterische Wechselwirkungen des Naphthylteils mit dem Porphyrin-Ringsystem minimiert.

**Tabelle 9.** Versuche zur Darstellung des 5,15-Diarylporphyrins **29d** durch '3+1'-Cokondensation nach Lash *et al.*<sup>[506]</sup>

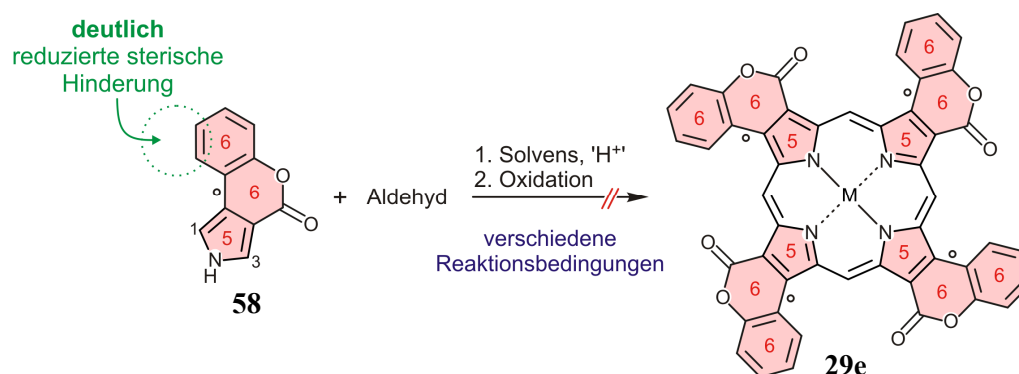


Nr.	Aldehyd	Solvens	'H <sup>+</sup> '	Oxidans	Produkt
1	H <sub>2</sub> CO <sub>aq.</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TFA	DDQ	k. R.
2	(H <sub>2</sub> CO) <sub>n</sub>	CHCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Chloranil	k. R.
3	H <sub>2</sub> CO <sub>aq.</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH	<i>p</i> -TsOH	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	k. R.
4	H <sub>2</sub> CO <sub>aq.</sub>	Propionsäure	–	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	k. R.
5	(H <sub>2</sub> CO) <sub>n</sub>	Propionsäure	–	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	k. R.
6 <sup>e</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>aq.</sub>	Essigsäure	HBr	O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	k. R.
7	HC(OMe) <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	TCIA <sup>c</sup>	O <sub>2</sub> <sup>d</sup>	k. R.

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden in Anlehnung an die jeweiligen im Text zitierten Porphyrinsynthesen durchgeführt. <sup>b</sup>Oxidation durch Luftsauerstoff. <sup>c</sup>TFA = Trichloressigsäure. <sup>d</sup>Oxidation durch Einleiten von O<sub>2</sub>-Gas. <sup>e</sup>In Anlehnung an eine Porphyrinsynthese von Bag *et al.*<sup>[427]</sup>

Auch bei den durchgeführten Umsetzungen des Tripyrran-Bausteins **78**<sup>[507,508]</sup> mit **68** war jedoch unter verschiedensten Reaktionsbedingungen dünnschichtchromatographisch und UV-spektroskopisch zu keinem Zeitpunkt die Bildung eines Porphyrins nachweisbar (Tabelle 9, Versuche 1-7). Obwohl 5,10-Diphenyltripyrnan (**78**) erfolgreich für die Darstellung expandierter Porphyrinoide eingesetzt wurde,<sup>[507]</sup> sind auch fehlgeschlagene Cokondensationsversu-

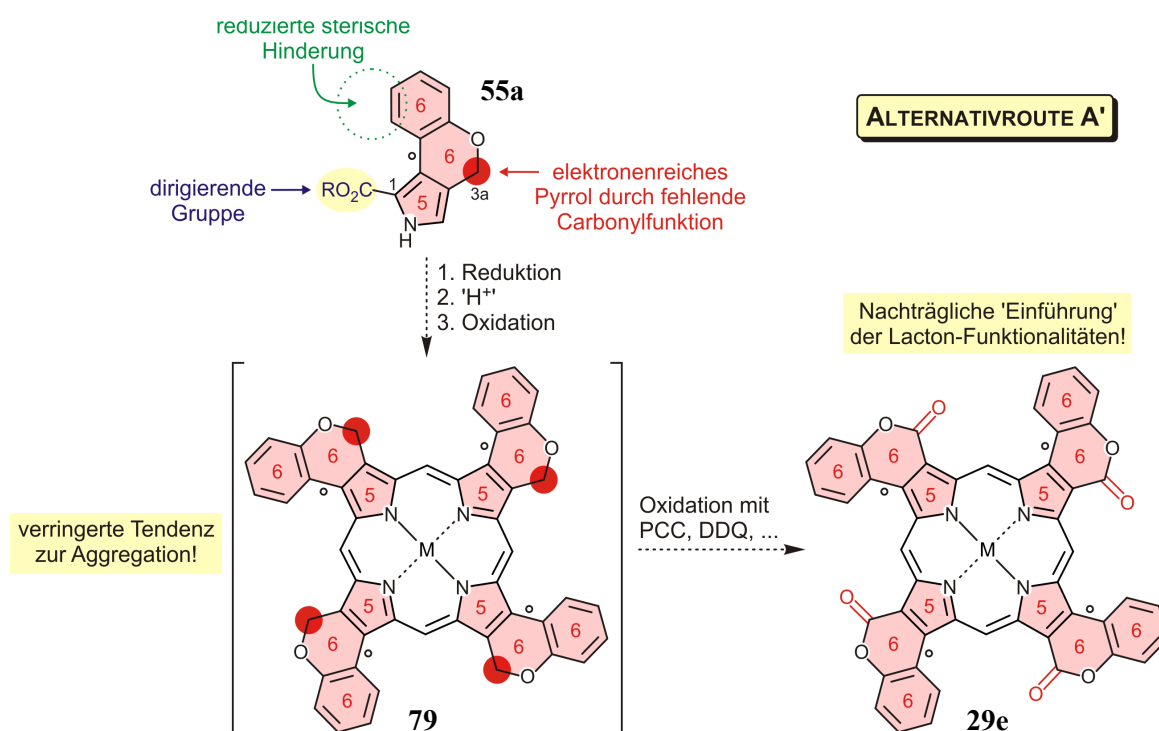
che von **78** zu 5,10-Diphenylporphyrin literaturbekannt.<sup>[509]</sup> Eine Testreaktion von **78** mit Pyrrol und 4-Methylbenzaldehyd lieferte allerdings zumindest unter klassischen Lindsey-Bedingungen<sup>[148,149]</sup> (analog Versuch 1, Tabelle 9) das erwartete Produkt 5,10-Diphenyl-15,20-ditolylporphyrin, wenn auch in einer schlechten Gesamtausbeute von unter 5%. Diesen Sachverhalt wertete man als ein Indiz dafür, dass das Scheitern der durchgeführten Cokondensationen nicht allein auf sterische Probleme oder mangelnde Löslichkeit, sondern vielmehr auch auf ein prinzipielles Reaktivitätsproblem von Seiten des Substrats **68** zurückzuführen war. Die Tatsache, dass im Folgenden auch Versuche zum Aufbau eines Porphyrins ausgehend von dem hier erstmals synthetisierten Lacton-verbrückten  $\beta$ -Phenylpyrrol **58** – welches im Vergleich mit seinem Naphthyl-Analogon **68** sterisch deutlich weniger anspruchsvoll ist – fehlschlagen (Schema 13), erhärteten diese Vermutung.



**Schema 13.** Fehlgeschlagene Darstellung des im Vergleich zu den Porphyrin-Derivaten **29a** und **29c** sterisch deutlich weniger gehinderten Testsystems **29e**.

Zudem lieferten auch die parallel durchgeführten Derivatisierungen der neuen  $\beta$ -Aryl-Pyrrole (vgl. Kapitel 3.5) einen Hinweis auf eine mangelnde Reaktivität in 3-Position: So konnte bei Umsetzungen von **58** und **68** mit dem stark elektrophilen Vilsmeier-Reagenz zwar eine Formylierung der 1-Position erreicht werden, die Einführung einer zweiten Aldehydfunktion an C-3 war jedoch selbst bei Einsatz eines großen Überschusses des Elektrophils nicht möglich. Genau derselbe Reaktionstyp, eine elektrophile aromatische Substitution am Pyrrol nach Friedel-Crafts, kommt jedoch auch bei der Bildung der Porphyrinogene im Zuge der hier versuchten Cokondensationen zum Tragen. Probleme beim Aufbau des makrocyclischen Porphyrinsystems ausgehend von Pyrrolen mit elektronenziehenden  $\beta$ -Substituenten sind ebenso literaturbekannt<sup>[143]</sup> wie eine häufig ausgeprägte Resistenz von Porphyrinogenen mit 'elektronenarmen' Pyrroleinheiten gegenüber einer Oxidation zum aromatischen System.<sup>[493]</sup>

Insgesamt schienen demnach für die Fehlschläge der durchgeführten Cokondensationsversuche drei Hauptfaktoren ausschlaggebend: der hohe sterische Anspruch der Aryl-Pyrrole (insbesondere im Falle des Naphthylderivats **68**), die vermutlich schlechte Löslichkeit der angestrebten Zielverbindungen (v.a. der Porphyrine **29a**, **29b** und **29e** ohne *meso*-Arylsubstituenten) und nicht zuletzt auch die generell herabgesetzte Reaktivität der Pyrrol-Edukte gegenüber Elektrophilen in 2-Position. Für eine Weiterverfolgung der hier begonnenen Arbeiten wurde daher eine alternative Synthesestrategie erarbeitet, welche all diesen hier herausgearbeiteten Einschränkungen Rechnung trägt (Schema 14). Dabei soll zukünftig das hier erstmals synthetisierte und im Gramm-Maßstab verfügbare  $\beta$ -Phenylpyrrol **55a** (vgl. Kapitel 3.4, Tabelle 6) als Startmaterial für die Darstellung des Modellsystems **29e** dienen. Im Vergleich mit dem Naphthyl-Pyrrol **68** zeichnet sich **55a** (ebenso wie **58**, Schema 13) durch einen deutlich verminderten sterischen Anspruch des isocyclischen Biarylteils, die Abwesenheit einer Carbonylfunktion an C-3a sowie eine dirigierende Gruppe in Position 1 aus.



**Schema 14.** Alternative Syntheseroute zur Darstellung von Porphyrinen mit Lacton-verbrückten  $\beta$ -Arylsubstituenten.

Die hier chemoselektiv transformierbare Ester-Seitenkette würde entsprechend der Alternativroute A' zunächst reaktiv in eine Hydroxymethyl-Einheit überführt. Die somit bereits 'vorinstallierte' spätere *meso*-Position sollte im Folgenden unter klassischen Cokondensationsbedingungen eine Bildung des Porphyrins **79** mit isotaktischer Anordnung der  $\beta$ -Substituenten gewährleisten.<sup>[510]</sup> Das Fehlen der elektronenziehenden Carbonylgruppe an C-3a lässt dabei

nicht nur eine deutlich gesteigerte Reaktivität des Pyrrolbausteins **55a** erwarten, sondern verringert gleichzeitig die Tendenz des Intermediats **79** zur Aggregation in Lösung.<sup>[428]</sup> Die 'Einführung' der Lacton-Funktionalitäten würde nun zeitlich getrennt vom Aufbau des makrocyclischen Systems in einem gesonderten Reaktionsschritt erfolgen. Die Oxidation in Benzylstellung sollte einfach mit gängigen Oxidantien wie z.B. MnO<sub>2</sub> oder Pyridiniumchlorochromat (PCC)<sup>[511]</sup> durchführbar sein. Nicht zuletzt böte die alternative Synthesesequenz A' unter Umständen sogar die Möglichkeit das Porphyrinogen zusammen mit der Ether-Brücke zu oxidieren und so die gesamte Reaktionssequenz als Eintopf-Synthese ohne Isolierung des Intermediats **79** zu bewerkstelligen. Im Fall einer erfolgreichen Umsetzung der Variante A' am Modellsystem **29e**, sollte auch eine Übertragung auf entsprechende Naphthyl-Analoga – wie etwa auf das ursprünglich anvisierte Porphyrinoid **29a** – gelingen können.

Obwohl sämtliche Versuche zur Darstellung von Porphyrinen des Typs **29** mit Lacton-verbrückten  $\beta$ -Arylsubstituenten bislang fehlschlagen, lieferten die hier durchgeführten Modellreaktionen doch wertvolle Erkenntnisse für eine zukünftige erfolgreiche Synthese dieser präzedenzlosen Verbindungsklasse in unserer Gruppe. Dabei bestehen weitere Möglichkeiten für eine Ausarbeitung geeigneter Reaktionsbedingungen. Beispielsweise wurde bei den oben dargelegten Untersuchungen eine gezielte Variation der Konzentration der Reaktionspartner – ein für die effiziente Porphyrinbildung oft entscheidender Faktor – *bis dato* nicht gezielt vorgenommen. Desweiteren wurde z.B. auch eine Cokondensation in Benzol unter Entfernung des während der Reaktion frei werdenden Wassers durch azeotrope Destillation nach Sessler *et al.*<sup>[512]</sup> bislang nicht durchgeführt. Außerdem stehen weitere potenzielle Edukte wie beispielsweise die neuen Pyrrol-1-carbaldehyde **60** und **69** (vgl. Kapitel 3.5) für eine Cyclotetramerisierung zur Verfügung, die bislang nicht hinsichtlich ihrer Eignung für den Aufbau von Systemen wie **29** erprobt wurden. Nicht zuletzt sollte insbesondere die – basierend auf den hier erzielten Ergebnissen – erarbeitete Alternativroute A' viele der notwendigen Voraussetzungen für eine zukünftig erfolgreiche Erschließung dieser Substanzklasse erfüllen.

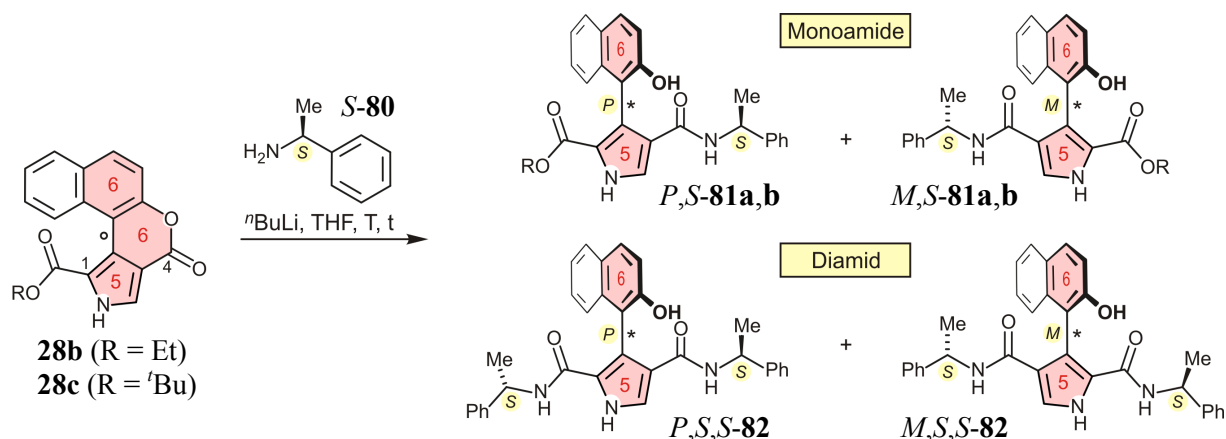
### 3.7 Diastereoselektive Öffnung von Pyrrol-Lactonen mit chiralen Nucleophilen

Nach erfolgreicher Bereitstellung der Lacton-verbrückten Naphthyl-Pyrrole **28a-d** im Multigramm-Maßstab sollten nun entsprechend der Synthesevariante B (Schema 4) Versuche zur stereoselektiven Ringöffnung durchgeführt und so das in unserer Gruppe entwickelte Lacton-Konzept<sup>[108-113]</sup> auf die atrop-selektive Darstellung von Pyrrol-abgeleiteten Heterobiarylen ausgeweitet werden.<sup>[513]</sup> Um einen eventuellen Einfluss der Esterreste an C-1 auf den Verlauf der Lactonöffnungen vergleichend zu erfassen, wurden als Substrate für die ersten Testreaktionen das Pyrrol-Derivat **28b** mit einer Ethylester-Einheit sowie das sterisch deutlich anspruchsvollere *tert*-Butyl-Analogon **28c** eingesetzt. Bezüglich des chiralen Nucleophils fiel die Wahl zunächst auf das im Rahmen der Lacton-Methodik bewährte *S*-Phenylethylamin<sup>[400]</sup> (in Form des *in situ* durch Deprotonierung generierten Lithiumamids). Zwar werden bei Verwendung von *N*-Nucleophilen in der Regel schlechtere Diastereoselektivitäten als beispielsweise beim Einsatz von weniger reaktiven und daher selektiveren *O*-Nucleophilen erzielt, allerdings war für die zu spaltende Lacton-Einheit (ebenso wie für die Ester-Seitenkette) aufgrund des pyrrolischen Biarylteils entsprechend des Vinylogieprinzips die herabgesetzte Carbonylreaktivität eines Carbamats zu erwarten. Obwohl die zuvor durchgeführten Derivatisierungen von Schlüsselbausteinen des Typs **28** eindeutig (vgl. Kapitel 3.5, Schema 10) gezeigt hatten, dass die Lacton-Einheit gegenüber Nucleophilen deutlich reaktiver ist als die Esterfunktion der Seitenkette, wurden alle Testumsetzungen mit einem Überschuss (5-6 Äquiv.) des chiralen Auxiliars durchgeführt. Diese stereochemisch unökonomische Reaktionsführung wurde dabei zunächst in Kauf genommen, um das Abreagieren von Lacton- und Ester-Einheit und damit eine möglichst vollständige Überführung von **28b** oder **28c** in das Diamid **82** (als gemeinsames Produkt) zu gewährleisten und so die Isolierung, Aufreinigung und stereochemische Analytik der Reaktionsprodukte zu erleichtern.

Wie erhofft verliefen die Umsetzungen des Lacton-verbrückten Pyrrols **28b** mit einer Ethylester-Seitenkette an C-1 bei Reaktionstemperaturen zwischen +21 °C und -22 °C unter vollständiger Aminolyse von Estereinheit und Lacton und lieferten somit das Diamid **82** als einziges Produkt in guten isolierten Ausbeuten von bis zu 88% (Tabelle 10, Versuche 1-3). Die erreichten Diastereoselektivitäten waren jedoch mit einem maximalen *de* von 33% zugunsten von *M*-**82** (Details zur Aufklärung der Absolutkonfiguration siehe unten, Abbildung 19 und Abbildung 20) bei Durchführung der Reaktion bei -22 °C (Tabelle 10, Versuch 3) nur mäßig und für eine effiziente atrop-selektive Synthese der gewünschten axial-chiralen  $\beta$ -Aryl-Pyrrole folglich wenig aussichtsreich. Auch eine weitere Erniedrigung der Temperatur auf –

78 °C erbrachte keine Steigerung der Diastereoselektivität. Zudem verlief die Reaktion zumindest bis zu einer Reaktionszeit von 10 h nun nicht mehr vollständig bis zum Diamid **82**, sondern man erhielt als Hauptprodukt das Monoamid **81a** mit intakter Esterfunktion (Ausbeute: 71%, bestimmt mittels HPLC; Tabelle 10, Versuch 4).

**Tabelle 10.** Atrop-diastereoselektive Lactonöffnung von **28b** und **28c** mit *S*-Phenylethylamin.<sup>a</sup>



Nr.	Edukt	R	T [°C] <sup>b</sup>	t [h]	<b>81a,b</b> [%]	<i>de</i> ( <i>M</i> - <b>81</b> ) [%] <sup>c</sup>	<b>82</b> [%]	<i>de</i> ( <i>M</i> - <b>82</b> ) [%] <sup>c</sup>	
1	<b>28b</b>	Et	21	2	<b>81a</b>	(0)	–	88 <sup>e</sup> /98 <sup>f</sup>	0
2	<b>28b</b>	Et	0	5	<b>81a</b>	(0)	–	75 <sup>e</sup> /89 <sup>f</sup>	~4
3	<b>28b</b>	Et	–22	18	<b>81a</b>	(0)	–	71 <sup>e</sup> /80 <sup>f</sup>	33
4	<b>28b</b>	Et	–78	10 <sup>d</sup>	<b>81a</b>	(71 <sup>f</sup> )	23	27 <sup>f</sup>	33
5	<b>28c</b>	<sup>t</sup> Bu	21	3	<b>81b</b>	(0)	–	91 <sup>e</sup> /98 <sup>f</sup>	0
6 <sup>g</sup>	<b>28c</b>	<sup>t</sup> Bu	21	18	<b>81b</b>	(89 <sup>f</sup> )	~4	< 5	0
7	<b>28c</b>	<sup>t</sup> Bu	0	5	<b>81b</b>	(81 <sup>e</sup> /91 <sup>f</sup> )	8	< 5	–
8	<b>28c</b>	<sup>t</sup> Bu	–22	18	<b>81b</b>	(> 90 <sup>f</sup> )	12	< 5	–
9	<b>28c</b>	<sup>t</sup> Bu	–78	10 <sup>d</sup>	<b>81b</b>	(> 90 <sup>f</sup> )	22	0	–

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon mit **28** (100 mg), <sup>n</sup>BuLi (5-6 Äquiv.) sowie *S*-**80** (5-6 Äquiv.) durchgeführt. <sup>b</sup>Badtemperatur. <sup>c</sup>*de* ermittelt durch HPLC (Bedingungen siehe Experimentalteil) und NMR des Rohprodukts (anhand der Signale der Methylgruppen der Amidseitenketten). <sup>d</sup>Eine Verlängerung der Reaktionszeit bei –78 °C war aus technischen Gründen nicht möglich. <sup>e</sup>Isolierte Ausbeute des Diastereomergemisches. <sup>f</sup>Ausbeute bestimmt mittels HPLC. <sup>g</sup>Umsetzung von **28c** (100 mg), <sup>n</sup>BuLi (2 Äquiv.) sowie *S*-**80** (2 Äquiv.).

Überraschend war hierbei die Tatsache, dass das Monoamid **81a** einen *de* von lediglich 23% aufwies, während für das als Nebenprodukt gebildete Diamid-Analogon **82** ein höherer

*de* von 33% ermittelt wurde. In Anbetracht der Tatsache, dass die Lacton-Einheit gegenüber einem nucleophilen Angriff reaktiver ist als der Ethylester an C-1, und unter der Annahme, dass die asymmetrische Induktion bei der Einstellung der Absolutkonfiguration der Heterobiarylachse beider Reaktionsprodukte, **81a** und **82**, folglich im *ersten* Reaktionsschritt im Zuge eines Atropenantiomere-differenzierenden Angriffs des *N*-Nucleophils an der Lactonbrücke von **28b** erfolgt, sollte das erzielte Diastereomerenverhältnis des Diamids **82** mit dem des Monoamids **81a** übereinstimmen. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der *de*-Werte von **81a** und **82** würde z.B. ein Szenario liefern, in welchem das im Überschuss eingesetzte *S*-Phenylethylamin zumindest anteilig zunächst am Ester-Kohlenstoff angreift und daher im *zweiten* Reaktionsschritt – dem nun *Diastereomer*-differenzierenden Angriff an C-4! – eine bessere Differenzierung der beiden diastereotopen Seiten der verbrückenden Lacton-Funktionalität zur Folge hat. Dies würde schließlich in einem Unterschied der *de*-Werte von Mono- und Diamid – wie hier beobachtet (Tabelle 10, Versuch 4) – resultieren.

Neben den durchweg geringen erzielten Diastereoselektivitäten erwies sich auch als nachteilig, dass die beiden Atrop-Diastereomere *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** an Kieselgel nicht säulenchromatographisch getrennt werden konnten. Selbst Versuche zur Trennung mittels HPLC an achiraler Phase (Chromolith<sup>®</sup> RP-18, Fa. Merck) verliefen bislang erfolglos. Schon die vollständige Charakterisierung von *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** erforderte daher eine mühsame Diastereomerentrennung unter Verwendung einer chiralen, in unserer Gruppe nur in analytischer Ausführung verfügbaren stationären Phase (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. Phenomenex; MeCN + 0.05% TFA / H<sub>2</sub>O + 0.05% TFA 50:50, Fluss: 1 mL/min). Selbst eine Trennung des bei tiefer Temperatur erhaltenen Produktgemisches von Mono- und Diamid (**81a** und **82**, Tabelle 10, Versuch 4) durch Säulenchromatographie an Kieselgel war aufgrund der ähnlichen R<sub>F</sub>-Werte beider Verbindungen zeitaufwendig und nur unter Produktverlust – bedingt durch das Auftreten von Mischfraktionen – zu bewerkstelligen.

Anders als bei den Umsetzungen des Ethylesters **28b** erfolgte im Falle des *tert*-Butyl-Analogons **28c** mit 5-6 Äquivalenten des chiralen Nucleophils nur bei Raumtemperatur eine vollständige Aminolyse zum Diamid **82** (Tabelle 10, Versuch 5). Bei tieferen Reaktionstemperaturen wurde hingegen das Monoamid **81b** mit intakter *tert*-Butylester-Einheit als Hauptprodukt isoliert (Tabelle 10, Versuche 7-9). Dies spiegelte die bereits bei Umesterungen mit NaOMe beobachtete (vgl. Kapitel 3.5, Schema 10) herabgesetzte Reaktivität des *tert*-Butylester im Vergleich zu der sterisch weniger gehinderten Ethylester-Seitenkette von **28b** wider. Ein erster Versuch, die Lactonöffnung ohne den unökonomischen Einsatz eines

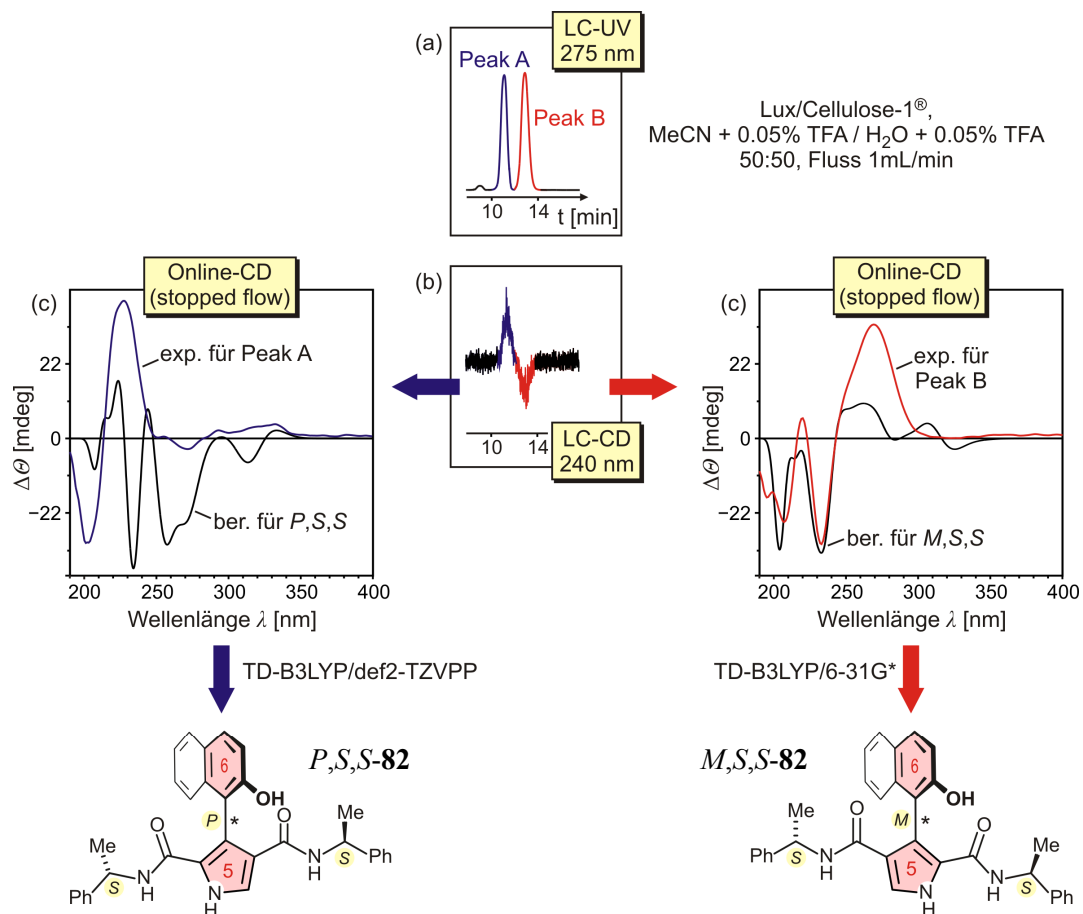
Überschusses des chiralen Nucleophils *S*-**80** durchzuführen, lieferte bei einer Reaktionstemperatur von 21 °C das Monoamid **81b** – anstelle des mit 6 Äquivalenten *S*-Phenylethylamin (*S*-**80**) erhaltenen Diamids **82** – in guter Ausbeute von 89% (bestimmt mittels HPLC, Tabelle 10, Versuch 6) als Hauptprodukt der Reaktion. Aufgrund der deutlichen Verlängerung der Reaktionsdauer bleibt nach diesem Resultat allerdings fraglich, ob eine Durchführung der hier erprobten Lactonöffnungen zukünftig auch mit stöchiometrischen Mengen des chiralen Amins *S*-**80** effizient gelingen kann. Ebenso wie bei den Reaktionen von **28b** waren auch für **28c** die erzielten Diastereomerenüberschüsse mit einem 'Spitzenwert' von 22% bei –78 °C (Tabelle 10, Versuch 9) gering. Ein Vorteil der Umsetzungen von **28c** war die Tatsache, dass die hier bei tiefen Temperaturen erhaltenen diastereomeren Monoamide *P,S*-**81b** und *M,S*-**81b** im Gegensatz zu den Diamiden *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** als Hauptprodukte der Aminolysen von **28b** – wenn auch unter großem Zeitaufwand – an Kieselgel säulenchromatographisch trennbar und folglich auch im (semi)präparativen Maßstab in diastereomerenreiner Form isolierbar waren.

Die Zuordnung der Absolutkonfiguration der Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** und damit die Identifizierung des bei den atop-diastereoselektiven Lactonöffnungen mit *S*-Phenylethylamin bevorzugt gebildeten Stereoisomers erfolgte durch Aufnahme von Online-CD-Spektren in Kombination mit quantenchemischen CD-Rechnungen, die von T. Bruhn in unserer Gruppe durchgeführt wurden. Eine bereits für die Stereoanalytik (*de*-Bestimmung) der bei den Lactonöffnungen mit *S*-Phenylethylamin erhaltenen Rohgemische entwickelte HPLC-Methode (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA / H<sub>2</sub>O + 0.05% TFA 50:50, Fluss: 1 mL/min) lieferte zwei basisliniengetrennte Peaks für die beiden Diastereomere von **82** mit entgegengesetzten Cotton-Effekten bei einer Detektionswellenlänge von 240 nm (Abbildung 19a,b).

Nach der Strukturoptimierung von *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** (B3LYP/def2-TZVP)<sup>[482-486]</sup> kam in der CD-Berechnung (TD-B3LYP)<sup>[482,483]</sup> für das *P*-konfigurierte Diastereomer der Basissatz def2-TZVPP<sup>[484-486]</sup> zum Einsatz, wohingegen für das korrespondierende Stereoisomer mit *M*-Konfiguration der Biarylachse – aufgrund der deutlich größeren Anzahl zu berücksichtigender Konformere – nur der kleinere Basissatz 6-31G\*<sup>[514,515]</sup> verwendet wurde. Trotz der unzureichenden Korrelation der für *P,S,S*-**82** berechneten CD-Kurve mit dem im 'stopped-flow'-Modus für das Stereoisomer mit kürzerer Retentionszeit aufgezeichneten CD-Spektrum belegte die sehr gute Übereinstimmung des für *M,S,S*-**82** berechneten Kurvenverlaufs mit dem Online-CD-Spektrum des langsamer eluierenden Isomers eindeutig eine



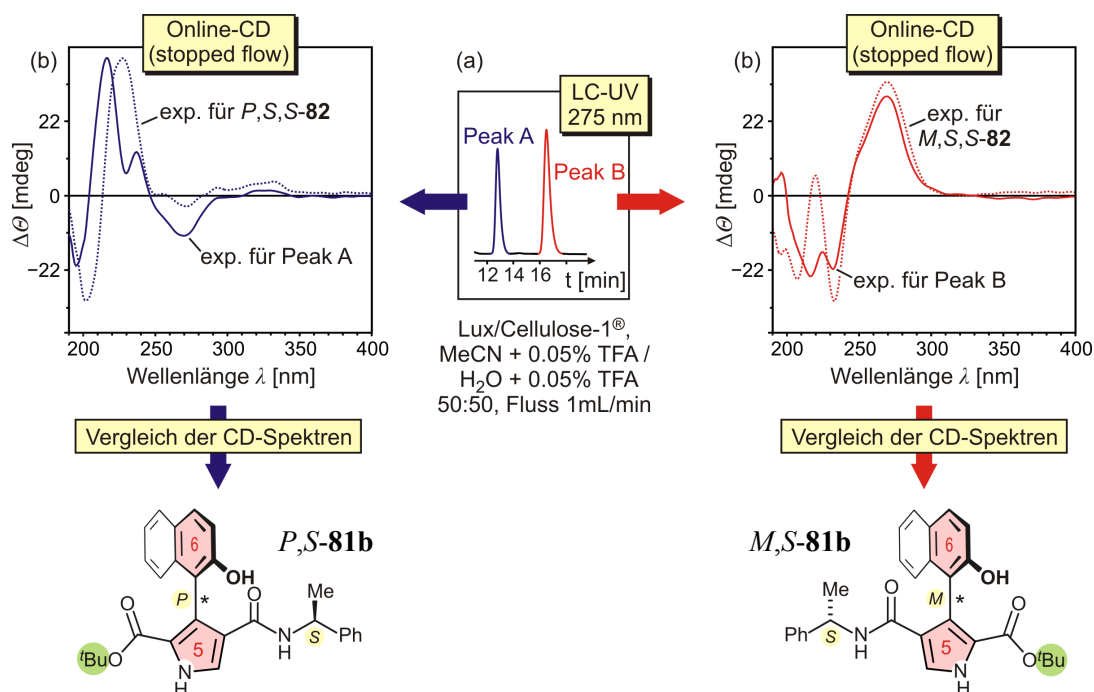
Elution der beiden Diastereomere in der Reihenfolge *P,S,S*-**82** (Peak A) → *M,S,S*-**82** (Peak B, Abbildung 19c).



**Abbildung 19.** Stereochemische Charakterisierung der beiden Atrop-Diastereomere von **82** durch HPLC-CD-Messungen in Verbindung mit quantenchemischen CD-Rechnungen: (a) Trennung von **82** an chiraler Phase, (b) zugehörige CD-Spur und (c) Zuordnung der Absolutkonfigurationen durch Vergleich der im 'stopped-flow'-Modus erhaltenen CD-Spektren mit den von T. Bruhn berechneten Kurven.

Mit Hilfe der für die Diastereomertrennung der Diamide **82** entwickelten HPLC-Methode (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA / H<sub>2</sub>O + 0.05% TFA 50:50, Fluss: 1 mL/min) glückte auch die Trennung der Monoamide mit *tert*-Butylester-Seitenkette **81b** – Hauptprodukte der Umsetzungen von **28c** mit *S*-Phenylethylamin. Wiederum lieferten Online-CD-Messungen im 'stopped-flow'-Modus vollständige CD-Spektren. Die Zuordnung der Absolutkonfigurationen erfolgte hierbei durch Vergleich der CD-Kurven der beiden Diastereomere von **81b** mit den experimentellen CD-Spektren der strukturell nahe verwandten Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82**, deren absolute Stereostruktur zuvor mittels CD-Rechnungen aufgeklärt worden war (Abbildung 20a,b): Das Fehlen einer zweiten chiralen Amid-Seitenkette in **81b** im Vergleich zu den Diamiden des Typs **82** zeigte offensichtlich nur einen geringen Einfluss auf den Kurvenverlauf der Online-CD-Spektren, so dass auf Basis der

sehr guten jeweils paarweisen Übereinstimmung der CD-Kurven auch im Falle der Monoamide **81b** dem schneller eluierenden Diastereomer zweifelsfrei eine *P*- (*P,S*-**81b**) und dem chromatographisch langsameren Diastereomer eine *M*-Konfiguration (*M,S*-**81b**) der Biarylachse zugeordnet werden konnte.



**Abbildung 20.** (a) UV-Chromatogramm der Diastereomerentrennung von **81b** an chiraler Phase und (b) Zuordnung der Absolutkonfiguration durch Vergleich der im 'stopped-flow'-Modus erhaltenen CD-Spektren von **81b** mit den CD-Kurven der strukturell verwandten Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82**.

Die so vorgenommenen Zuordnungen wurden zudem durch die ebenfalls gute Korrelation der CD-Spektren von *P,S*-**81b** und *M,S*-**81b** mit den entsprechenden CD-Kurven der hier synthetisierten axial-chiralen  $\beta$ -Aryl-Pyrrole *P*-**63** und *P*-**64** bzw. *M*-**63** und *M*-**64** (Absolutkonfigurationen zugeordnet durch quantenchemischen CD-Rechnungen; vgl. Kapitel 3.5, Abbildung 17) sowie mit den CD-Spektren literaturbekannter Analoga<sup>[430]</sup> (Absolute Stereostrukturen aufgeklärt durch Röntgenstrukturanalyse) unabhängig bestätigt. Die große Ähnlichkeit der CD-Kurvenverläufe von *P*-**63**, *P,S*-**81b** und *P,S,S*-**82** sowie *M*-**63**, *M,S*-**81b** und *M,S,S*-**82** belegte eindeutig, dass die Achsenkonfiguration der Pyrrol-Heterobiaryle das Erscheinungsbild des CD-Spektrums stark dominiert, wohingegen evtl. vorhandene stereogene Zentren in den Seitenketten der Pyrrol-Hälfte nur geringen Einfluss haben. Dabei wiesen alle Stereoisomere mit *P*-konfigurierter Biarylachse einen negativen Cotton-Effekt um 270 nm und ein positives CD-Signal bei ca. 225 nm auf, wohingegen die Stereoisomere mit *M*-Konfiguration der Achse – selbst für *Diastereomerenpaare* wie z.B. *P,S*-**81b** und *M,S*-**81b** (Abbildung 20b) – im Bereich von 210 nm bis 280 nm (quasi-)spiegelbildliche Kurven-

verläufe zeigten. Gemäß der ermittelten Elutionsreihenfolgen wurde bei allen hier durchgeführten Lactonöffnungen mit *S*-Phenylethylamin (**S-80**) das jeweilige Atrop-Diastereomer mit *M*-Konfiguration der Biarylachse (*M,S*-**81a**, *M,S*-**81b**, *M,S,S*-**82**) bevorzugt gebildet.

Ebenso wie die Produkte aus der Umsetzung von **28b** mit NaOMe (**63**, vgl. Kapitel 3.5, Schema 10) waren auch die beiden diastereomeren Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** mit vier flankierenden Substituenten an der Biarylachse konfiguratив stabil: Nach Lagerung je einer diastereomerenreinen Probe von *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** (*de* = 99.9%; aufgereinigt mittels HPLC) bei Tageslicht und Raumtemperatur war mittels HPLC an chiraler Phase auch nach 14 Tagen keine Abnahme des *de* zu verzeichnen. Desweiteren war auch im sauren (0.05% TFA) oder basischen Milieu (1 Äquiv. KH oder Lithium-*S*-Phenylethylamid) innerhalb von drei Tagen keine Isomerisierung bei 20 °C zu beobachten. Auch unter den Bedingungen der Reaktion (basisch) sowie der Aufarbeitung (schwach sauer) war damit die konfigurative Integrität der Biarylachse gewährleistet und die ermittelten geringen *de*-Werte wirklich allein auf die mangelnde stereochemische Differenzierung bei der Öffnung der Lacton-Brücke und nicht etwa auf eine nachträgliche Isomerisierung zurückzuführen. Ebenso wie die Diamide **82** waren auch die – bislang nur unter Neutralbedingungen hinsichtlich ihrer konfigurativen Stabilität untersuchten – Monoamide **81a** und **81b** als rotationsstabil einzustufen.

Die in den Umsetzungen mit *S*-Phenylethylamin (**S-80**) erzielten Diastereomenüberschüsse waren zwar durchweg gering, allerdings machten die Testreaktionen auch deutlich, dass die Reaktivität der Lacton-Einheit (und der Esterfunktion in 1-Position) entgegen vorheriger Befürchtungen durchaus ausreichend hoch war, um auch bei tiefen Temperaturen eine Ringöffnung in guten Ausbeuten zu erzielen (vgl. Tabelle 10). Dementsprechend ging man im Folgenden dazu über, das weniger reaktive und entsprechend selektivere *O*-Nucleophil 1*R*-Menthol (1*R*-**83**)<sup>[402]</sup> (in Form des Lithiumalkoholats) anstelle des bislang verwendeten *N*-Nucleophils *S*-Phenylethylamin (**S-80**) für die atrop-diastereoselektive Ringöffnung der Lacton-verbrückten  $\beta$ -Aryl-Pyrrole **28b** und **28c** einzusetzen (Tabelle 11).

Während die Ringöffnungen von **28b** (R = Et) mit *S*-Phenylethylamin (**S-80**) bis zu einer Reaktionstemperatur von –22 °C das Diamid **82** als Hauptprodukt geliefert hatten (vgl. Tabelle 10, Versuche 1-3), wurde in den analogen Umsetzungen mit 1*R*-Menthol (1*R*-**83**) ausschließlich die Lacton-Einheit angegriffen, während die weniger reaktive Ethylesterfunktion der Seitenkette unangetastet blieb (Tabelle 11, Versuche 1-3). Erwartungsgemäß sank dabei die Ausbeute des Mentholesters **84a** bei Erniedrigung der Temperatur und man verzeichnete eine signifikante Verlängerung der Reaktionsdauer. Mit 69% (bestimmt aus dem Rohgemisch

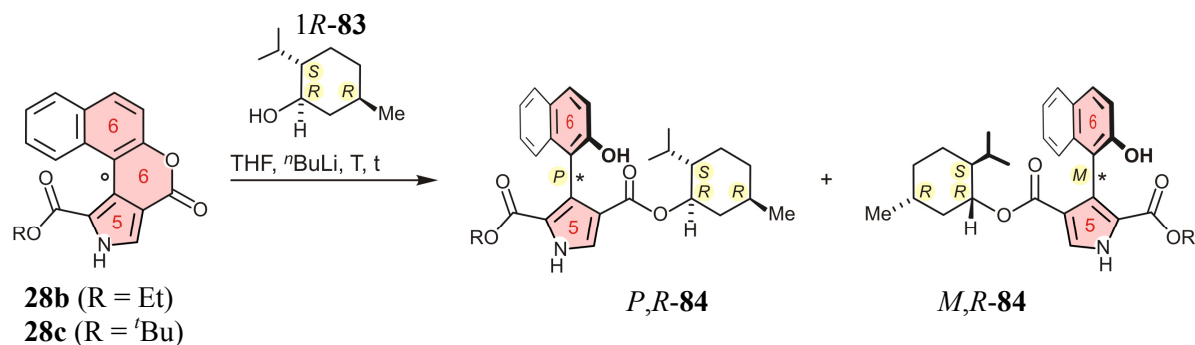
mittels HPLC) war die Ausbeute des Ringöffnungsprodukts **84a** jedoch auch bei  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  noch immer als gut einzustufen. Erfreulicherweise erzielte man unter Verwendung des mäßig reaktiven *O*-Nucleophils **1R-83** wie erhofft deutlich bessere Diastereoselektivitäten als im Falle der Lactonöffnungen mit *S*-Phenylethylamin (**S-80**): Schon bei Raumtemperatur konnte der beste mit dem chiralen Amin **S-80** erhaltene *de* (33% bei  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  für **M-82**, Tabelle 10) mit einem nun erzielten Diastereomerenüberschuss von 50% deutlich übertroffen werden (Tabelle 11, Versuch 1). Dabei lieferte das eingesetzte *1R*-Menthol bevorzugt das Diastereomer mit *M*-Konfiguration der stereogenen Biarylachse, *M*,*1''R*,*2''S*,*5''R*-**84a** (= *M*,*R*-**84a**<sup>[516]</sup>, Details zur Aufklärung der Absolutkonfiguration siehe unten). Bei Durchführung der Reaktion im Kältebad ( $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) erhielt man eine weitere signifikante Verbesserung des *de*-Werts auf nun 72% (Tabelle 11, Versuch 3), der damit erstmals deutlich über der 'Bestmarke' (*de* = 56%<sup>[430]</sup>) der einzigen bislang literaturbekannten atrop-diastereoselektiven Ringöffnung eines Lactonverbrückten  $\beta$ -Aryl-Pyrrols lag. Eine weitere Verbesserung der Stereoselektivität durch Absenken der Reaktionstemperatur auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  war nicht möglich: Innerhalb von 10 h konnte mittels HPLC und Dünnschichtchromatographie keinerlei Umsatz des Startmaterials festgestellt werden und **28b** wurde vollständig zurückgewonnen (Tabelle 11, Versuch 4).

Um einen eventuellen Einfluss der Esterseitenkette auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurden vergleichend auch Lactonöffnungen des *tert*-Butyl-Analogons **28c** mit *1R*-Menthol (**1R-83**) durchgeführt. So wäre beispielsweise denkbar, dass der sterisch anspruchsvollere *tert*-Butylrest im Vergleich zum Ethylderivat **28b** eine stärkere Verdrillung des verbrückten Biaryl-Grundkörpers bewirkt und damit eine ausgeprägtere stereochemische Differenzierung der beiden konfigurativen labilen Helimere **M-28c** und **P-28c** zur Folge hat. Dementsprechend bestünde die Möglichkeit, für **28c** bessere Diastereoselektivitäten bei der dynamisch kinetischen Racematspaltung mit einem chiralen Nucleophil wie **1R-83** zu erhalten.

Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche, konnte ein derartiger Einfluss jedoch nicht belegt werden: Bei allen erprobten Reaktionstemperaturen lieferten die Umsetzungen von **28c** mit dem *in situ* aus *1R*-Menthol generierten Lithiumalkoholat (Tabelle 11, Versuche 5-8) ähnliche Ausbeuten und *de*-Werte wie im Falle der Ringöffnungen des  $\beta$ -Aryl-Pyrrols mit Ethylester-Seitenkette, **28b**. Erwartungsgemäß erfolgte auch für **28c** keine Reaktion an der Esterfunktion und man erhielt selektiv den Mentholester **84b** in guten Ausbeuten und mit einem maximalen Diastereomerenüberschuss von 69% zugunsten des *M*-Atrop-Diastereomers **M,R-84b** bei  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Tabelle 11, Versuch 7). Sämtliche Ringöffnungsreaktionen von **28b** und

**28c** mit 1*R*-Menthol (1*R*-**83**) verliefen in der Regel sehr sauber und ohne eine nennenswerte Bildung von Nebenprodukten.

**Tabelle 11.** Versuche zur atrop-diastereoselektiven Lactonöffnung von **28b,c** mit 1*R*-Menthol.



Nr.	Edukt	R	T [°C] <sup>b</sup>	t [h]	<b>84a,b</b> [%]	<i>de</i> ( <i>M-84</i> ) [%] <sup>c</sup>	<b>28b,c</b> <sup>d</sup> [%]
1	<b>28b</b>	Et	21	3	<b>84a</b> (85 <sup>f</sup> / <i>&gt;</i> 90 <sup>g</sup> )	50	0
2	<b>28b</b>	Et	0	7	<b>84a</b> (76 <sup>g</sup> )	56	Spuren
3	<b>28b</b>	Et	-22	36-48	<b>84a</b> (69 <sup>g</sup> )	72	~25
4	<b>28b</b>	Et	-78	10 <sup>e</sup>	<b>84a</b> (0 <sup>h</sup> )	- <sup>h</sup>	99
5	<b>28c</b>	<i>t</i> Bu	21	3	<b>84b</b> (85 <sup>f</sup> / <i>&gt;</i> 90 <sup>g</sup> )	58	0
6	<b>28c</b>	<i>t</i> Bu	0	7	<b>84b</b> (84 <sup>g</sup> )	62	Spuren
7	<b>28c</b>	<i>t</i> Bu	-22	36-48	<b>84b</b> (72 <sup>g</sup> )	69	~20
8	<b>28c</b>	<i>t</i> Bu	-78	10 <sup>e</sup>	<b>84b</b> (0 <sup>h</sup> )	- <sup>h</sup>	99

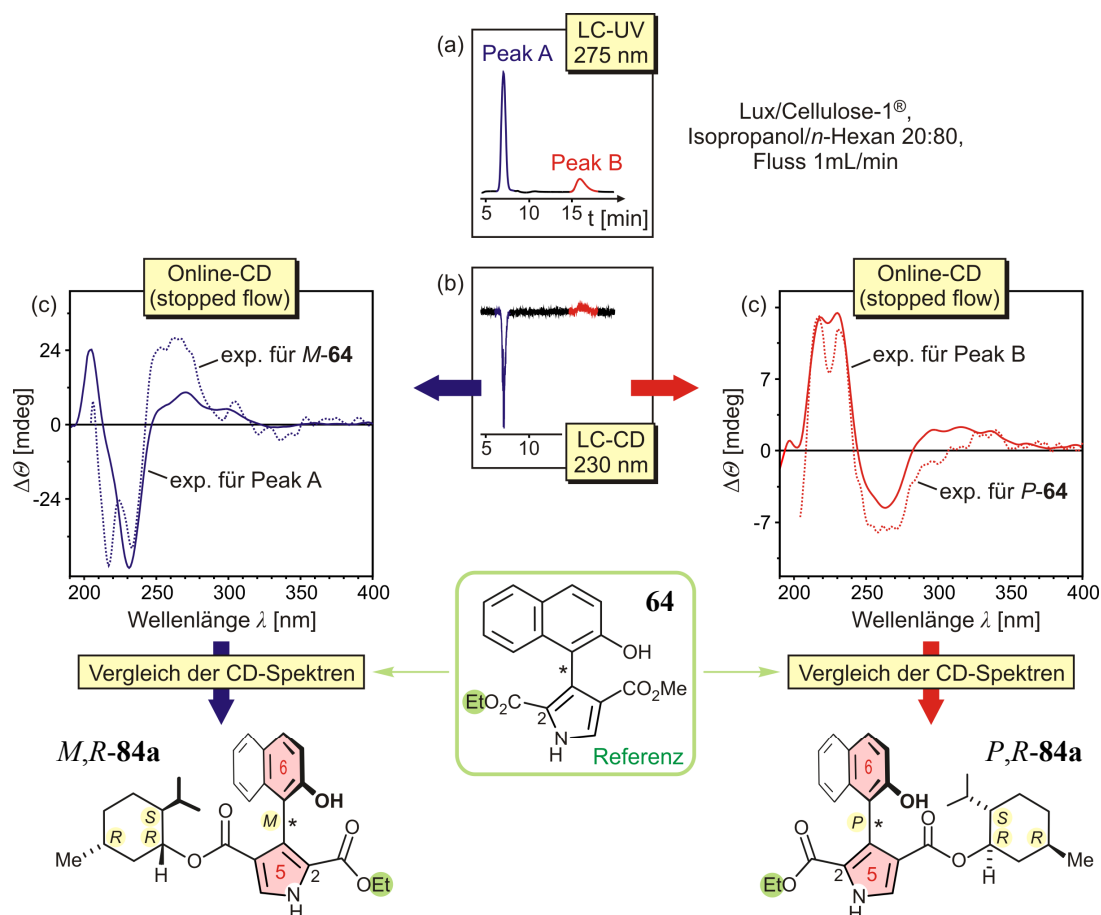
<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon mit **28** (100 mg), <sup>n</sup>BuLi (5-6 Äquiv.) sowie 1*R*,2*S*,5*R*-Menthol (5-6 Äquiv.) durchgeführt. <sup>b</sup>Badtemperatur. <sup>c</sup>*de* ermittelt durch HPLC (Bedingungen siehe Experimentalteil) und NMR des Rohprodukts (anhand der Signale der Isopropyl- und Methylgruppen der Mentholreste). <sup>d</sup>Reisoliertes Edukt. <sup>e</sup>Eine Verlängerung der Reaktionszeit bei -78 °C war aus technischen Gründen nicht möglich. <sup>f</sup>Isolierte Ausbeute des Diastereomerenmischs. <sup>g</sup>Ausbeute bestimmt mittels HPLC. <sup>h</sup>Innerhalb der Reaktionszeit von 7 h fand keine Umsetzung statt.

Bei tiefen Temperaturen blieben die Umsetzungen allerdings auch nach einer Reaktionsdauer von bis zu 48 h unvollständig (vgl. Tabelle 11, Versuche 3 und 7), wobei Reste des Startmaterials säulenchromatographisch problemlos abgetrennt werden konnten. Wie bereits im Falle der Ringöffnungen mit *S*-Phenylethylamin (*S*-**80**) waren auch die hier erhaltenen Diastereomerenpaare *P*,1*R*-**84a** und *M*,1*R*-**84a** sowie *P*,1*R*-**84b** und *M*,1*R*-**84b** an Kieselgel jedoch nicht säulenchromatographisch trennbar und folglich bislang nur mittels HPLC an einer – in unserer Gruppe nur in analytischer Ausführung verfügbaren – chiralen stationären

Phase (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Fluss: 1 mL/min) in diastereomerenreiner Form erhältlich. Zudem gestaltete sich wider Erwarten auch die Abtrennung des im Überschuss eingesetzten chiralen Nucleophils 1*R*-Menthol (1*R*-**83**) schwierig und war nur durch wiederholte Chromatographie an Kieselgel zu bewerkstelligen. Zukünftig scheint daher eine weitere Optimierung der hier erstmals etablierten Reaktionsbedingungen unter Minimierung der eingesetzten Menge des *O*-Nucleophils nicht nur aus Gründen 'chiraler Ökonomie' unbedingt notwendig.

Wie bereits im Falle der Mono- und Diamide **80a,b** bzw. **82** wurde auch für die Bestimmung der Diastereomerenüberschüsse der Lactonöffnungen mit 1*R*-Menthol (1*R*-**83**) und für die Zuordnung der Absolutkonfiguration der Reaktionsprodukte auf Basis von Online-CD-Spektren eine HPLC-Methode zur Trennung der Diastereomerenpaare *M,R*-**84a** und *P,R*-**84a** sowie *M,R*-**84b** und *P,R*-**84b** entwickelt. Nach Optimierung von Laufmittelzusammensetzung und Flussrate erzielte man sowohl für den Ethylester **84a** als auch für das *tert*-Butyl-Analogon **84b** eine vollständige Basislinientrennung der entsprechenden Diastereomere bei Raumtemperatur unter Verwendung der Säule Lux/Cellulose-1<sup>®</sup> (Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Fluss: 1 mL/min; vgl. Abbildung 21a,b bzw. Abbildung 22a,b).

Die im 'stopped-flow'-Modus aufgezeichneten Online-CD-Spektren wiesen große Ähnlichkeit mit den CD-Kurven aller anderen hier mittels CD-Spektroskopie untersuchten axial-chiralen  $\beta$ -Naphthyl-Pyrrole (wie z.B. **63**, **64** und **81**) auf und verdeutlichten damit erneut, dass der Einfluss stereogener Zentren in der Seitenkette des Pyrrolteils auf das Erscheinungsbild des CD-Spektrums kaum ins Gewicht fällt. Vielmehr wird der Kurvenverlauf, insbesondere im Bereich von 210 nm bis 280 nm klar von der Konfiguration der Heterobiarylachse dominiert. Dies war im Falle der Menthol-Derivate insbesondere deshalb wenig überraschend, weil die zentro-chirale Seitenkette hier keine nennenswerten Chromophore aufweist. Aufgrund der engen Korrelation der CD-Spektren war eine Zuordnung der Achsenkonfigurationen der beiden Atrop-Diastereomere von **84a** durch Vergleich mit den CD-Kurven des strukturell nächsten hier synthetisierten Verwandten **64** zulässig (Abbildung 21c). **84a** (Menthylester) unterscheidet sich dabei von der Referenzverbindung **64** (Methylester) lediglich in einer der beiden Esterfunktionen. Die Absolutkonfiguration der Enantiomere *M*-**64** und *P*-**64** war im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits mit Hilfe quantenchemischer CD-Rechnungen von T. Bruhn zweifelsfrei aufgeklärt worden (vgl. Kapitel 3.5, Abbildung 17).

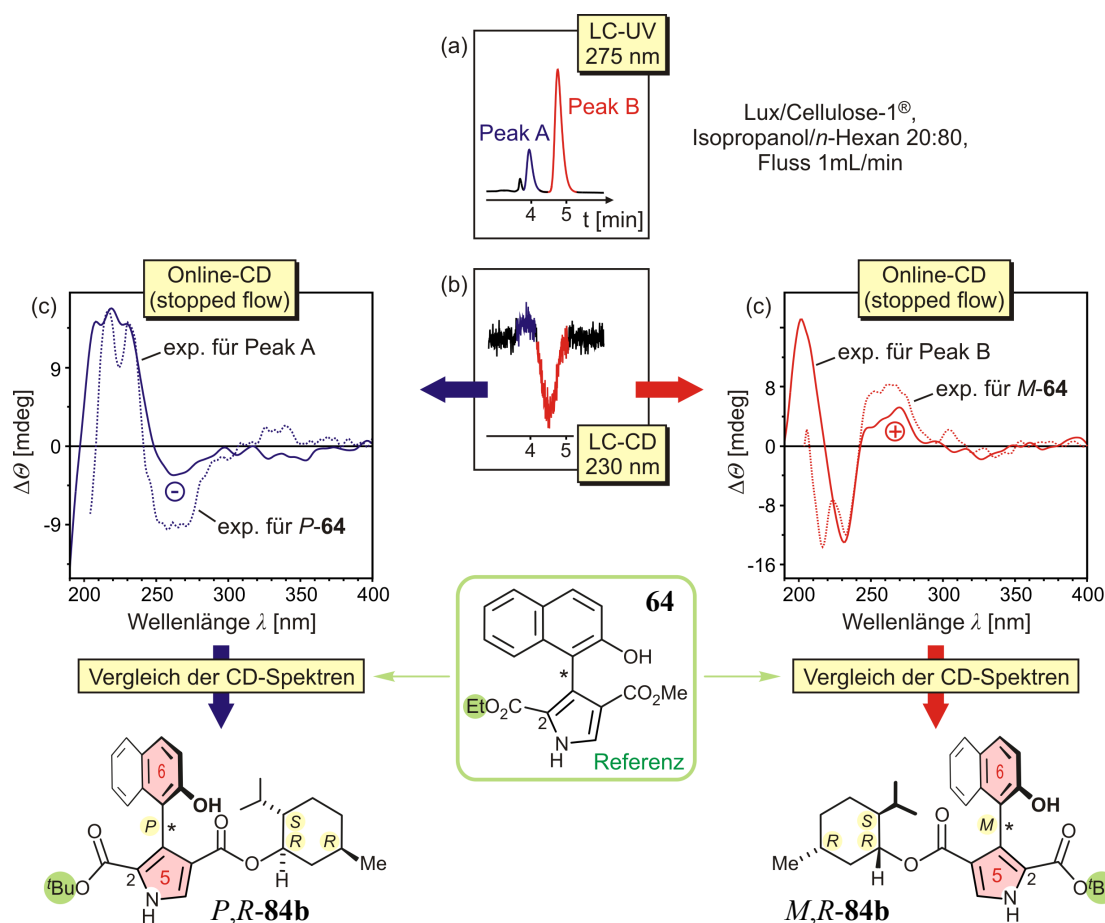


**Abbildung 21.** (a) UV-Chromatogramm der Diastereomerentrennung von **84a** an chiraler Phase und (b) zugehörige CD-Spur sowie (c) Zuordnung der Absolutkonfiguration der Atrop-Diastereomere durch Vergleich der im 'stopped-flow'-Modus erhaltenen CD-Spektren von **84a** mit CD-Kurven des strukturell nahe verwandten Aryl-Pyrrols **64** (nur bis 200 nm aufgezeichnet) mit bekannter Achsenkonfiguration. Die CD-Spektren wurden auf die jeweils intensivste Bande der Referenzsubstanz **64** normiert.

Die gute paarweise Übereinstimmung der CD-Kurven von *M*-**64** und *P*-**64** mit den Online-CD-Spektren der beiden Stereoisomere von **84a** erlaubte so die eindeutige Zuordnung ihrer Absolutkonfiguration: So identifizierte man die schneller eluierende – und bei den Lactonöffnungen mit 1*R*-Menthol (1*R*-**83**) bevorzugt gebildete – Verbindung als das *M*-Diastereomer *M,R*-**84a** und die chromatographisch langsamere Minderkomponente als das entsprechende *P*-Diastereomer *P,R*-**84a** (Abbildung 21c).

Analog erfolgte auch die Bestimmung der Absolutkonfiguration der Atrop-Diastereomere des Biaryls **84b** mit *tert*-Butylester-Seitenkette: Ein Vergleich der Online-CD-Spektren der beiden Stereoisomere von **84b** mit den CD-Kurven der Referenzverbindungen *M*-**64** und *P*-**64** belegte in diesem Fall eindeutig eine *P*-Konfiguration des Diastereomers mit *kürzerer* Retentionszeit (*P,R*-**84b**) und eine *M*-Konfiguration der Biarylachse für das später eluierende Hauptprodukt (*M,R*-**84b**) der Ringöffnungen von **28c** mit 1*R*-Menthol (Abbildung 22c). Man

beachte, dass hierbei im Vergleich mit der Trennung von *M,R*-**84a** und *P,R*-**84a** (vgl. Abbildung 21) eine Umkehr der Elutionsreihenfolge der beiden Atrop-Diastereomere bei identischen HPLC-Trennbedingungen (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. Phenomenex; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Fluss: 1 mL/min) erfolgte.



**Abbildung 22.** (a) UV-Chromatogramm und (b) zugehörige CD-Spur der Diastereomerentrennung von **84b** an chiraler Phase sowie (c) Zuordnung der Absolutkonfiguration der Atrop-Diastereomere durch Vergleich der Online-CD-Spektren von **84b** (nur bis 200 nm aufgezeichnet) mit CD-Kurven der Referenzsubstanz **64**. Die Spektren wurden auf die jeweils intensivste CD-Bande von **64** normiert.

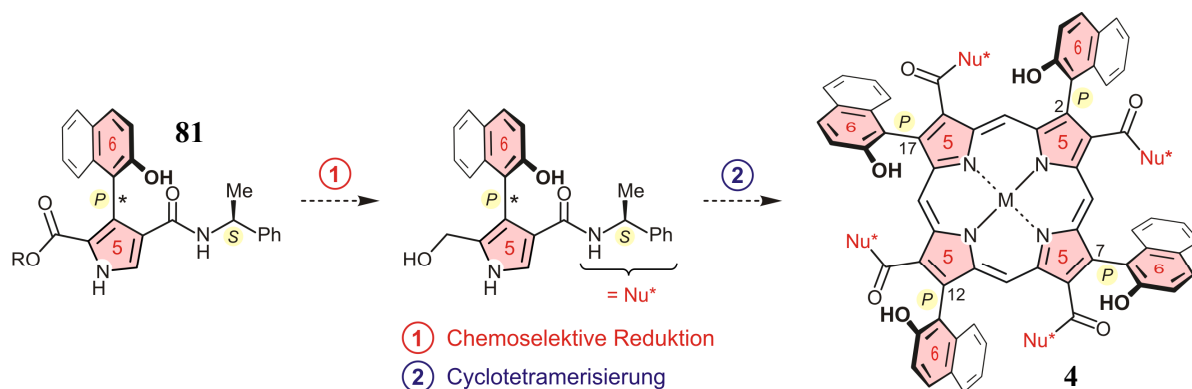
Insgesamt zeigten alle hier untersuchten Heterobiaryle mit *M*-Konfiguration weitgehend unabhängig von den – zum Teil auch chiralen – Seitenketten des Pyrrolteils in ihren CD-Spektren ein positives Couplet um 250 nm, während die korrespondierenden Stereoisomere mit *P*-konfigurierter Achse in diesem Bereich ein negatives 'Couplet' aufwiesen. Die hier vorgenommene eingehende stereochemische Charakterisierung der  $\beta$ -Aryl-Pyrrole macht auch deutlich, dass eine Bestimmung der Achsenkonfiguration dieser Substanzklasse auf Basis des 'exciton-chirality'-Ansatzes<sup>[517-521]</sup> nicht ohne weiteres möglich ist und in vielen Fällen (wie z.B. bei der Zuordnung der Achsenkonfigurationen der Atrop-Diastereomere von **64** oder **84b**, Abbildung 22c) ohne eine genaue Kenntnis der Dipolmomente der beiden Unterein-



heiten falsche Ergebnisse liefert. Obwohl die hier für die Ermittlung der Absolutkonfigurationen der Mentholester *M,R*-**84a,b** und *P,R*-**84a,b** durchgeführten CD-Spektren-Vergleiche aufgrund der meist exzellenten Übereinstimmung der verglichenen CD-Kurven wenig Spielraum für eine Fehlinterpretation lassen, sollten daher die getroffenen Zuordnungen zukünftig durch quantenchemische CD-Berechnungen zusätzlich abgesichert werden.

Zusammenfassend glückte anschließend an die erfolgreiche Bereitstellung der Lacton-verbrückten  $\beta$ -Aryl-Pyrrole **28** durch die hier ausgearbeitete 'Nitropyranon-Methode' (vgl. Kapitel 3.5) die atrop-diastereoselektive Ringöffnung zu axial-chiralen Heterobiarylen im Sinne einer dynamisch kinetischen Racematspaltung. Mit einem maximalen *de*-Wert von 72% bei einer Reaktionstemperatur von  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte dabei die Diastereoselektivität der einzigen bislang literaturbekannten stereoselektiven Synthese eines axial-chiralen Pyrrols nach dem Lacton-Konzept (*de* = 56%<sup>[430]</sup>) deutlich übertroffen werden. Im Vergleich mit den Stereoselektivitäten bei der Ringöffnung isocyclischer Lacton-verbrückter Biaryle mit Metallsalzen von *S*-Phenylethylamin (*S*-**80**)<sup>[400]</sup> oder 1*R*-Menthol (1*R*-**83**)<sup>[402]</sup> (*de* 74-90% bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sind die hier erzielten *de*-Werte aber bislang nur als moderat zu bewerten. Diese leicht herabgesetzte Diastereoselektivität der Lactonöffnungen von Aryl-Pyrrolen des Typs **28** könnte hierbei in der Struktur der Substrate selbst begründet liegen: So lässt die im Vergleich zu ihren isocyclischen Analoga deutlich schwächer ausgeprägte helicenartige Verdrillung des Biaryl-Rückgrats in Lacton-verbrückten Pyrrol-Heterobiarylen (belegt durch die oben diskutierten Röntgenstrukturanalysen; vgl. Abbildung 15, Kapitel 3.4) vermuten, dass die beiden enantiotopen Seiten der Lacton-Einheit in **28** stereochemisch weit weniger differenziert sind als im Falle isocyclischer Biaryle. Dies sollte die Selektivität im stereochemisch entscheidenden Reaktionsschritt – dem Enantiomer-differenzierenden Angriff des chiralen Nucleophils an der Carbonylgruppe des Lactons – generell mindern. Für eine weitere Optimierung der hier ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen besteht allerdings noch großer Spielraum. Eine weitere Verbesserung der *de*-Werte verspricht z.B. eine gezielte Variation des Lösungsmittels und insbesondere des Gegenions der eingesetzten chiralen Amide oder Alkoholate.<sup>[400,402]</sup> Darüber hinaus ist v.a. durch den Einsatz des sterisch anspruchsvolleren 8-Phenylmenthols anstelle des bislang verwendeten chiralen Nucleophils Menthol eine bessere asymmetrische Induktion zu erwarten.<sup>[402]</sup> Bei zukünftigen Versuchen zur Lactonöffnung sollte zudem eine Steigerung der Effizienz der Synthese durch Minimierung der eingesetzten Menge des chiralen Nucleophils sowie durch die Ausarbeitung einer effizienten Methode zur Trennung der Diastereomeregemische ohne HPLC (z.B. durch fraktionierende Kristallisation) sein. Die erzielten Ergebnisse legen die Grundlage für eine erste stereoselektive Syn-

these axial-chiraler Monoporphyrine entsprechend der hier vorgestellten Synthesevariante B (vgl. Schema 4, Kapitel 3.2) beispielsweise durch chemoselektive Reduktion der Estereinheit eines diastereomerenreinen  $\beta$ -Aryl-Pyrrols wie *P,S*-**81** zum Hydroxymethylpyrrol und anschließende Cyclotetramerisierung (Schema 15).



**Schema 15.** Mögliche finale Schritte für die erste atrop-selektive Synthese eines Monoporphyrins **4** mit chiralen Achsen in  $\beta$ -Position.

## 4 Synthese intrinsisch axial-chiraler $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine

### 4.1 Bedeutung von Multiporphyrin-Systemen

Multiporphyrine mit maßgeschneiderten photophysikalischen Eigenschaften und definierter dreidimensionaler Geometrie sind attraktive Synthesziele in der Porphyrin-Chemie.<sup>[522]</sup> In den vergangenen Jahren gewannen insbesondere di- und trimere sowie größere kettenförmige Porphyrin-Systeme<sup>[343-361,523-526]</sup> und cyclische Multiporphyrin-Verbände<sup>[362,527-533]</sup> mit direkter Porphyrin-Porphyrin-Verknüpfung zunehmend an Bedeutung. Dies ist hauptsächlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass sich derartige Superstrukturen auf Porphyrin-Basis durch einzigartige photophysikalische Eigenschaften auszeichnen, welche v.a. die 'elektronische Kommunikation' der monomeren Untereinheiten widerspiegeln.<sup>[534-543]</sup> Desweiteren bilden Tetrapyrrol-Tetrapyrrol-Wechselwirkungen die Basis für den fundamentalen Prozess der Photosynthese:<sup>[544]</sup> Das sog. 'special pair', eine funktionelle Einheit zweier Chlorophyll-Derivate im photosynthetischen Reaktionszentrum, ist das wohl bekannteste und biochemisch bedeutendste Beispiel für die genau definierte asymmetrische Anordnung zweier natürlich vorkommender tetrapyrrolischer Makrocyclen.<sup>[185-188]</sup> Inspiriert durch die hohe Effizienz und die strukturelle Vielfalt natürlicher Antennenpigmente kommen Oligoporphyrine daher insbesondere in künstlichen Lichtsammelsystemen<sup>[156-165]</sup> zum Einsatz und werden neuerdings z.B. auch als potenzielle 'Bauteile' für elektronische und photonische Nanomaterialien gehandelt.<sup>[545-553]</sup> Eine besonders vielversprechende künftige Anwendung dimerer Porphyrin-Systeme ist darüber hinaus ihr Einsatz in der hoch orts aufgelösten photodynamischen Therapie (PDT) von Krebserkrankungen unter Ausnutzung von Zweiphotonen-Anregungen.<sup>[180-184]</sup>

Zur Synthese Porphyrin-basierter Oligochromophore wurden bis heute verschiedenste Ansätze verfolgt.<sup>[554-556]</sup> Neben kovalent verknüpften Multiporphyrinen wird dabei insbesondere auch die Selbstorganisation funktionalisierter Monoporphyrine in komplexe Strukturverbände genutzt.<sup>[557-563]</sup> In nahezu allen Fällen gestaltet sich die Synthese solcher Oligotetrapyrrole jedoch sehr aufwendig und erfordert häufig mühsame Mehrstufensynthesen zur Bereitstellung geeigneter funktionalisierter Porphyrin-Bausteine. Osuka und Mitarbeiter haben insbesondere im Bereich *meso,meso'*-verknüpfter Multiporphyrine grundlegende Pionierarbeit geleistet und die Zugänglichkeit dieser Systeme durch Einführung eines AgPF<sub>6</sub>-vermittelten Kupplungsprotokolls erheblich erleichtert.<sup>[344,524]</sup> Das Verfahren ist jedoch auf die Präparation von Oligoporphyrinen beschränkt, welche aus einer Homokupplung zweier (oder mehrerer) konstitutionell identischer Vorläufer resultieren.<sup>[564]</sup> Im Gegensatz zu Systemen mit direkter *meso,meso'*-Verknüpfung sind funktionelle Porphyrin-Verbände mit  $\beta$ -verknüpften Unterein-

heiten in der Literatur stark unterrepräsentiert. Die relativen Energien der Grenzorbitale und somit z.B. auch die Elektronentransfer-Eigenschaften von Multiporphyrinen variieren aber nicht nur mit der Wahl der Substituenten und Zentralmetalle, sondern werden insbesondere auch durch die Kupplungsposition<sup>[565,566]</sup> sowie die relative räumliche Anordnung der Untereinheiten bestimmt.<sup>[567,568]</sup> Daher ist die gezielte Darstellung geeigneter Porphyrin-Verbindungen mit unterschiedlichen Kupplungstypen und abstimmbaren elektronischen Eigenschaften nicht nur eine synthetische Herausforderung, sondern auch lohnend, um ein tieferes Verständnis der Interaktion der monomeren Untereinheiten in Abhängigkeit von der Position der Porphyrin-Porphyrin-Verknüpfung zu erlangen.

Obwohl sich literaturbekannte dimere Porphyrine mit zumeist flexiblen chiralen Linkereinheiten auch durch bemerkenswerte *chiroptische* Eigenschaften auszeichnen,<sup>[569]</sup> wurden chirale Multiporphyrine mit direkter stereogener Porphyrin-Porphyrin-Achse bislang kaum synthetisiert und stereochemisch charakterisiert (vgl. Kapitel 2). Der Stereostruktur sowie den chiroptischen Eigenschaften der im Folgenden sowie in Kapitel 6 beschriebenen, neuartigen 'Super-Biaryle' galt daher besonderes Augenmerk.

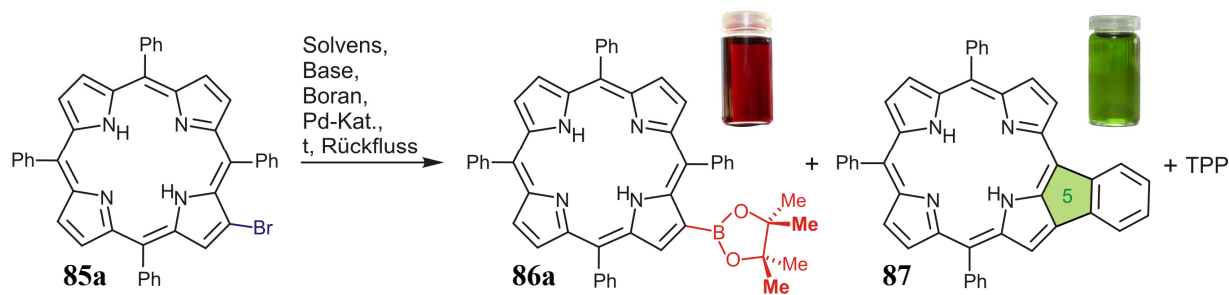
## 4.2 $\beta$ -Borylierte Tetraarylporphyrine (TAPs) als variable Synthesebausteine

In Fortführung erster erfolgreicher Vorarbeiten unserer Gruppe<sup>[172-174]</sup> sollte der Aufbau von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen vorab in racemischer Form und mittels einer klassischen Suzuki-Kreuzkupplung<sup>[570,571]</sup> erfolgen. Dies erforderte zunächst die Ausarbeitung eines effizienten und bezüglich der Wahl der Zentralmetalle und *meso*-Substituenten möglichst variablen Zugangs zu 5,10,15,20-Tetraarylporphyrinen (TAPs) **86** mit einer Boronsäureester-Funktion in  $\beta$ -Stellung.<sup>[572]</sup>

Vor unseren Arbeiten war nur die Darstellung *meso*-borylierter 5,10,15-Triarylporphyrine ausführlich in der Literatur beschrieben worden.<sup>[573]</sup> Allerdings lieferten analoge Umsetzungen von 2-Brom-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**85a**) das gewünschte Produkt **86a** nur in unzureichenden Ausbeuten (Tabelle 12, Versuch 1). Desweiteren existierte zwar ein Syntheseprotokoll von Zhang *et al.*<sup>[574]</sup> zur Darstellung eines  $\beta$ -Boronsäureesters von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (TPP) in Form des entsprechenden Zink(II)-Komplexes, aber die beschriebenen Reaktionsbedingungen erwiesen sich als nicht reproduzierbar und auch die metallfreie Zielverbindung **86a** konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden (Tabelle 12,

Versuch 2). Auch eine von Hata *et al.* ausgearbeitete Iridium-katalysierte Borylierung durch direkte CH-Aktivierung ausgehend von unbromierten Porphyrin-Vorstufen schien für die gewünschten Umsetzungen ungeeignet, da die erforderliche Transmetallierung der intermediär gebildeten Iridium-Spezies aus sterischen Gründen bekanntermaßen nur in Nachbarschaft einer freien, unsubstituierten *meso*-Position verläuft.<sup>[575,576]</sup>

**Tabelle 12.** Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung  $\beta$ -borylierter 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine (DCE = 1,2-Dichlorethan, Sp. = Spuren).<sup>a</sup>

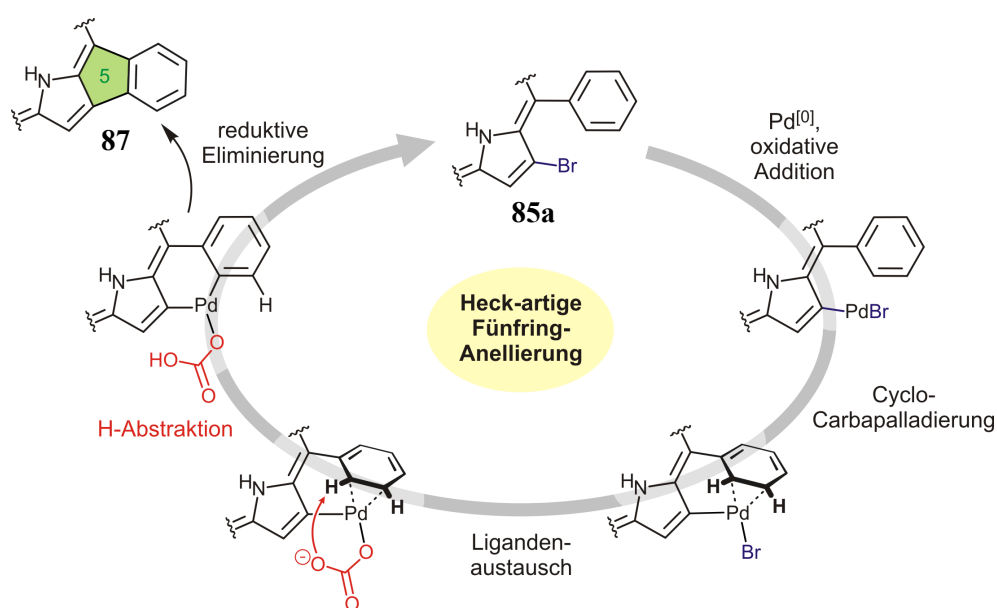


Nr.	Solvens	Base	Boran	Pd-Katalysator [mol-%]	t [h]	TPP <sup>b</sup>	<b>87</b> [%]	<b>86a</b> [%] <sup>c</sup>
1 <sup>e</sup>	1,2-DCE	NEt <sub>3</sub>	PinBH	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (20)	1	+	+ <sup>b</sup>	20-30
2 <sup>f</sup>	1,4-Dioxan	KOAc	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(P <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (10)	14	Sp.	- <sup>b</sup>	0
3	DMF	KOAc	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (20)	3	+	72 <sup>c</sup>	0
4	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (20)	3	-	97 <sup>c</sup>	0
5	Toluol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (20)	24	+	+ <sup>b</sup>	45-55
6	Toluol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (20)	1 <sup>d</sup>	+	+ <sup>b</sup>	45-55
7	Toluol	KOAc	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (20)	12	-	- <sup>b</sup>	60-65
8	Toluol/H <sub>2</sub> O	KOAc	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (20)	3	Sp.	- <sup>b</sup>	70
9	Toluol/H <sub>2</sub> O	KOAc PTK <sup>g</sup>	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (20)	1	Sp.	- <sup>b</sup>	67
10	Toluol/H <sub>2</sub> O	KOAc	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (20)	1 <sup>d</sup>	Sp.	- <sup>b</sup>	70
11	Toluol/H <sub>2</sub> O	KOAc	(BPin) <sub>2</sub>	Pd(dppf)Cl <sub>2</sub> (5)	46	Sp.	- <sup>b</sup>	69

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Ar in der Regel mit 2.5 Äquiv. Boran und 10 Äquiv. Base durchgeführt. <sup>b</sup>Nachgewiesen mittels DC. <sup>c</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>d</sup>Im Mikrowellenreaktor. <sup>e</sup>8.5 Äquiv. Boran, 13 Äquiv. Base nach Referenz.<sup>[573]</sup> <sup>f</sup>5 Äquiv. Boran, 5 Äquiv. Base gemäß Referenz.<sup>[574]</sup> <sup>g</sup>PTK: 18-Krone-6 (10 mol-%).

Die Reaktion von bromiertem TPP (**85**) unter den von Deng *et al.*<sup>[356]</sup> beschriebenen Reaktionsbedingungen in DMF resultierte hingegen in der Bildung eines unerwünschten – und unerwarteten! – Produktes **87**, welches aus einer intramolekularen Heck-artigen C,C-Kupplungsreaktion hervorgegangen war (Tabelle 12, Versuch 3).<sup>[577]</sup> Insbesondere unter Verwendung von  $K_2CO_3$  als Base wurde dieses ringanellierte Produkt **87** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (Tabelle 12, Versuch 4).

Zeitgleich mit unseren Vorarbeiten<sup>[174]</sup> veröffentlichten auch Shen *et al.* die schon von uns beschriebenen Reaktionsbedingungen zur Darstellung solcher ' $\pi$ -expandierter' Monoporphyrine im Rahmen einer breiter angelegten methodischen Studie.<sup>[578]</sup> Die Arbeiten machen deutlich, dass dieses Syntheseprotokoll auf eine Vielzahl ähnlicher Porphyrin-Systeme übertragbar ist und dementsprechend z.B. auch zweifach anellierte Porphyrine zugänglich sind. Bedingt durch die Deformation des Makrocyclus, in der Regel die Folge einer Anellierung, zeigen Porphyrin-Systeme wie **87** typischerweise eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung aller UV-Banden.<sup>[579]</sup> Die Soret-Bande von **87** war im Vergleich zu TPP (Soret-Bande: 418 nm) stark verbreitert und wies mehrere Maxima zwischen 415 und 470 nm sowie bathochrom verschobene Q-Banden im Bereich von 610-650 nm auf. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften gewinnen anellierte und  $\pi$ -expandierte Porphyrine zunehmend z.B. als Photosensibilisatoren in der PDT an Bedeutung.<sup>[429]</sup> Mittels der hier vorgestellten Reaktionsbedingungen sind Systeme des Typs **87** deutlich einfacher und effizienter zugänglich, als im Jahre 2004 erstmals von Boyle für ähnliche Fünfring-anellierte Porphyrine beschrieben.<sup>[580]</sup>



**Schema 16.** Postulierter Mechanismus für die Pd-katalysierte intramolekulare Arylierung.<sup>[578,581]</sup>

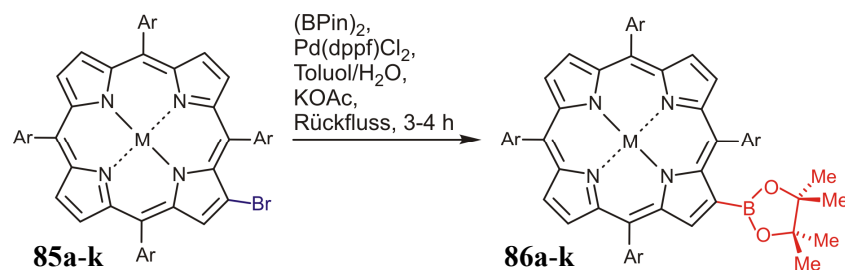
Gestützt auf experimentelle Beobachtungen und theoretische Arbeiten von Maseras und Echavarren<sup>[581]</sup> wurde von Shen *et al.* für den Verlauf der C,C-Kupplung ein ungewöhnlicher Mechanismus vorgeschlagen, welcher die Abstraktion eines H-Atoms durch ein vorkoordiniertes Carbonat-Anion beinhaltet (Schema 16).<sup>[578]</sup>

Nach den beschriebenen Ergebnissen stand außer Frage, dass für eine variable Synthese der gewünschten Porphyrinyl-Boronsäureester **86** grundlegend neue Reaktionsbedingungen erarbeitet werden mussten. Eine erste signifikante Steigerung der Ausbeuten an **86a** auf 55% lieferte die Wahl von Toluol als unpolarem Lösungsmittel für die Miyaura-Borylierung<sup>[582-584]</sup> (Tabelle 12, Versuche 5 und 6). Dennoch limitierten sowohl die Bildung von TPP durch konkurrierende Hydrodebromierung sowie insbesondere auch die Entstehung des ringanellierten Nebenprodukts **87** noch immer die erzielten Ausbeuten. Durch Verwendung von KOAc anstelle von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konnte die Bildung beider Nebenprodukte schließlich nahezu vollständig unterdrückt und die erzielte Ausbeute an **86a** weiter gesteigert werden (Tabelle 12, Versuch 7). Dies ist einerseits auf die erhöhte Nucleophilie des Acetat-Anions im Vergleich zum Carbonat-Anion zurückzuführen, welches die Bor-Spezies für die Transmetallierung effizienter in Form des entsprechenden quartären Boronats aktivieren kann, zum anderen ist die Pd-katalysierte Arylierung, welche zum anellierten Nebenprodukt **87** führt, nur in Anwesenheit des Carbonat-Anions, nicht aber mit KOAc, nach dem postulierten Mechanismus (vgl. Schema 16) möglich.<sup>[578,581]</sup> Eine weitere Verbesserung der Reaktionsbedingungen konnte durch erneuten Wechsel des Lösungsmittels hin zum Zweiphasen-System Toluol/H<sub>2</sub>O erreicht werden, wobei die borylierte Zielverbindung **86a** nun in einer guten Ausbeute von 70% bei weiterer Verkürzung der Reaktionszeit erhalten wurde (Tabelle 12, Versuch 8). Die wässrige Phase trägt hierbei entscheidend zur Verbesserung der Löslichkeit der verwendeten Base KOAc im Reaktionsgemisch und damit zu einer deutlichen Steigerung ihrer Aktivität bei. Dies wird auch durch die Tatsache dokumentiert, dass durch Verwendung des Phasentransfer-Katalysators 18-Krone-6 als Additiv die Reaktion noch einmal um den Faktor drei beschleunigt wurde (Tabelle 12, Versuch 9). Nicht zuletzt konnte die Transformation alternativ auch im Mikrowellenreaktor<sup>[585]</sup> bei deutlich verkürzten Reaktionszeiten durchgeführt werden (Tabelle 12, Versuch 10). Bei Verwendung einer geringeren Katalysatormenge war die Reaktionsgeschwindigkeit zwar deutlich herabgesetzt, aber das borylierte Porphyrin **86a** wurde dennoch in guter Ausbeute erhalten (Tabelle 12, Versuch 11).

Mittels der so optimierten Transmetallierungs-Bedingungen gelang im Folgenden erstmals die Synthese einer Reihe bislang nicht beschriebener  $\beta$ -borylierter Tetraarylporphyrine **86a-k**

ausgehend von den entsprechenden bromierten Vorläufern **85a-k**.<sup>[586]</sup> Alle Porphyrinboronsäureester wurden im präparativen Maßstab (300-500 mg) in guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 13). Erwartungsgemäß begünstigten elektronenziehende Substituenten am Porphyrin-Rückgrat hierbei die konkurrierende Hydrodebromierung.<sup>[587]</sup> Dies liefert eine Erklärung für die geringfügig verringerte Ausbeute des Chlorphenyl-substituierten Porphyrins **86c** im Vergleich zu den übrigen Substraten, welche ausnahmslos elektronenreiche *meso*-Arylreste aufweisen (Tabelle 13, Versuch 3).

**Tabelle 13.** Synthese verschiedener neuartiger  $\beta$ -Boronsäureester metallierter und nicht metallierter Tetraarylporphyrine **86a-k**.<sup>a</sup>



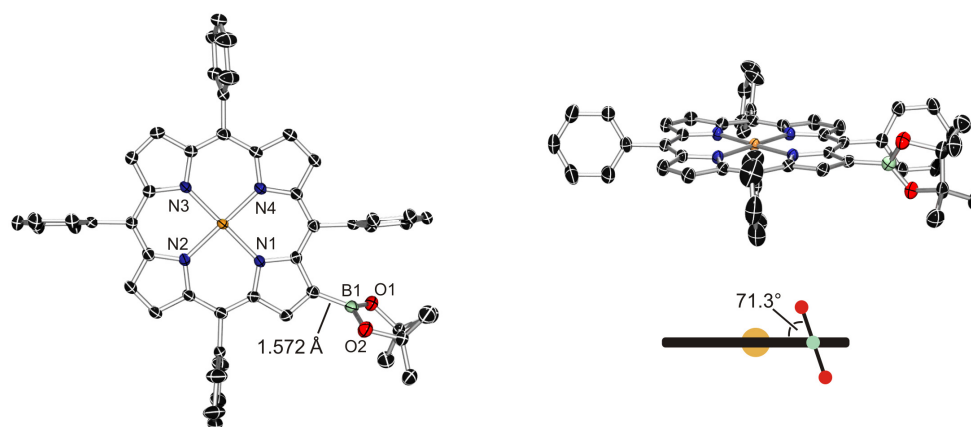
Nr.	Reaktand	Ar	M	t [h]	Produkt [%] <sup>b</sup>
1	<b>85a</b>	Phenyl	2H	3	<b>86a</b> (70)
2	<b>85b</b>	4-Tolyl	2H	3	<b>86b</b> (65)
3	<b>85c</b>	4-Cl-Phenyl	2H	2	<b>86c</b> (56)
4	<b>85d</b>	4-MeO-Phenyl	2H	3	<b>86d</b> (64)
5	<b>85e</b>	Phenyl	Zn	3	<b>86e</b> (62)
6	<b>85f</b>	4-Tolyl	Zn	3	<b>86f</b> (67)
7	<b>85g</b>	Phenyl	Ni	3	<b>86g</b> (57) <sup>c</sup>
8	<b>85h</b>	4-Tolyl	Ni	3	<b>86h</b> (60)
9	<b>85i</b>	Phenyl	Cu	4	<b>86i</b> (55)
10	<b>85j</b>	4-Tolyl	Cu	4	<b>86j</b> (50)
11	<b>85k</b>	Phenyl	Pd	4	<b>86k</b> (61)

<sup>a</sup>Reaktionen durchgeführt unter Argon mit Bromporphyrin **85** (1.0 Äquiv.),  $(\text{BPin})_2$  (2.5 Äquiv.),  $\text{KOAc}$  (10 Äquiv.), Pd-Kat. (20 mol-%). <sup>b</sup>Isolierte Ausbeuten. <sup>c</sup>Erstmals synthetisiert von T. Gehrke.<sup>[588]</sup>



Der Einfluss des Zentralmetalls auf die Transmetallierungs-Reaktion erwies sich v.a. im Falle der Zink(II)-, Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe als äußerst gering (Tabelle 13, Versuche 5-8 und 11), wohingegen die Borylierung der Kupfer(II)-Spezies **85i** und **85j** schlechtere Ausbeuten lieferte (Tabelle 13, Versuche 9 und 10). Alle synthetisierten Boronsäureester zeichneten sich durch ihre hohe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff sowie ihre Inertheit in wässrigen Lösungsmitteln aus.

Weiteren Aufschluss über die Struktur der vormals präzedenzlosen  $\beta$ -borylierten Porphyrine **86** lieferte eine Kristallstrukturanalyse: Durch langsames Verdunsten einer gesättigten Lösung von **86i** in Benzol erhielt man Einkristalle dieses Kupfer(II)-Komplexes, dessen Festkörperstruktur von Dr. Thomas Kupfer (AG Braunschweig) mittels Röntgendiffraktometrie aufgeklärt wurde (Abbildung 23).<sup>[474]</sup> Bemerkenswert ist hier, dass die Boronsäureester-Einheit keinerlei Verzerrung des somit nahezu vollständig planaren (' $\Delta_{24}$ -Wert' = 0.056 Å)<sup>[589]</sup> Porphyrin-Rückgrats bewirkt. Anders als bei  $\beta$ -borylierten 5,15-Diarylporphyrinen, für welche eine 'coplanare' Anordnung (Torsionswinkel 4°-35°) des  $\pi$ -Systems mit der cyclischen Boronsäureester-Gruppe beschrieben wurde,<sup>[575]</sup> ist der Dioxaborolan-Ring (Ebene definiert durch B1, O1, O2) mit einem Torsionswinkel von 71.3° signifikant gegen die Ebene des Makrocyclus (idealisierte Ebene durch N1, N2, N3, N4) verdrillt.



**Abbildung 23.** Festkörperstruktur des  $\beta$ -borylierten TAPs **86i**. H-Atome und Lösungsmittelmoleküle (Benzol) sind nicht gezeigt (C = schwarz, N = blau, O = rot, B = türkis, Cu = braun; Schwingungsellipsoide: 50%).

Insofern weist **86i** größere strukturelle Ähnlichkeit mit *meso*-Borylporphyrinen (Torsionswinkel 52.0°-69.3°) auf, die vormals von Hyslop *et al.*<sup>[573]</sup> kristallographisch charakterisiert wurden. Der sterische Anspruch der Aryl-Reste verhindert also erwartungsgemäß eine elektronisch bevorzugte coplanare Orientierung von Makrocyclus und Dioxaborolan-Ring. Die ermittelte Länge der B-C-Bindung von 1.572 Å ist in Einklang mit literaturbekannten Bindungslängen *meso*- (1.565-1.575 Å)<sup>[573]</sup> und  $\beta$ -borylierter (1.544-1.555 Å)<sup>[575]</sup> Porphyrine.

Die im Vergleich zu typischen Bor-Kohlenstoff-Einfachbindungen (1.61 Å)<sup>[590]</sup> verkürzten Bindungslängen sind insbesondere im Falle der von Osuka beschriebenen  $\beta$ -Boronsäureester mit coplanarer Anordnung von Makrocyclus und Oxaborolan-System<sup>[575]</sup> wohl auf eine elektronische Stabilisierung des Bor-Zentrums durch dative  $\pi$ -Bindungsanteile zurückzuführen.

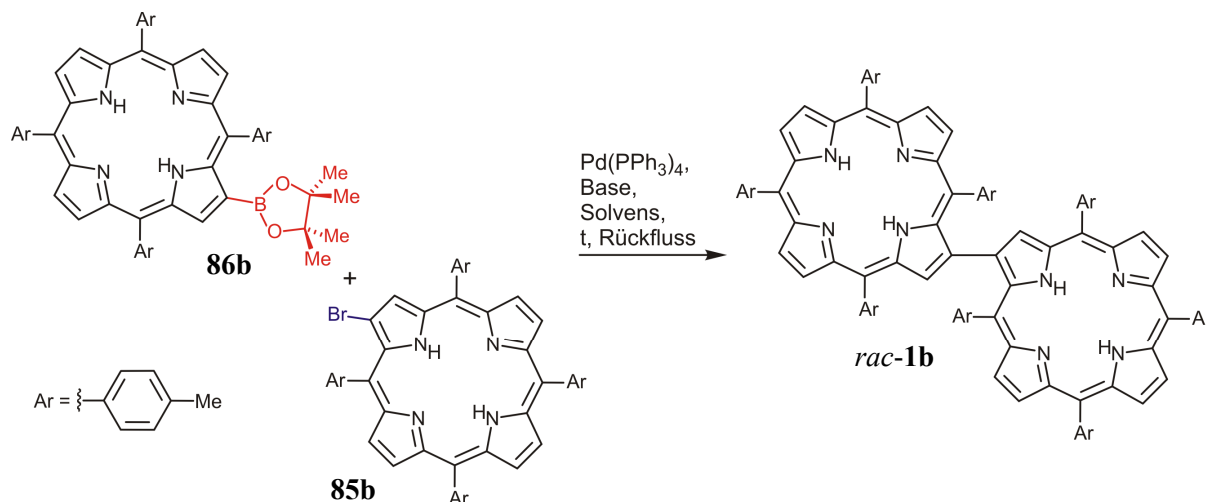
Da die etablierten oxidativen Kupplungsverfahren mit  $\text{AgPF}_6$  von Osuka *et al.*<sup>[344,524]</sup> auf die Synthese konstitutionell symmetrischer Systeme beschränkt ist,<sup>[564]</sup> wurden insbesondere für die Darstellung komplexerer Oligoporphyrine mit verschiedenen tetrapyrrolichen Untereinheiten in jüngster Zeit immer häufiger auch klassische C,C-Kupplungsverfahren wie die Suzuki-Kupplung eingesetzt.<sup>[591]</sup> Tetraarylporphyrine mit Boronsäureester-Funktionen in  $\beta$ -Stellung waren jedoch bislang nicht zugänglich. Vor diesem Hintergrund eröffnet das hier ausgearbeitete Protokoll einen effizienten Zugang zu neuartigen Porphyrin-Derivaten, welche nicht nur als Schlüsselbausteine für die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen direkt kovalent verknüpfter Oligoporphyrine von immenser Bedeutung sind, sondern darüber hinaus in Zukunft auch als wertvolle Vorstufen für eine Vielzahl  $\beta$ -funktionalisierter 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine<sup>[592]</sup> und zum Design neuer supramolekularer Porphyrin-Verbände mit  $\beta$ -verknüpften Strukturmotiven eingesetzt werden können.

### 4.3 Synthese $\beta,\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere in racemischer Form

Bereits in Vorarbeiten unserer Gruppe war die Darstellung erster Vertreter intrinsisch axial-chiraler  $\beta,\beta'$ -verknüpfter Bisporphyrine wie **1** – einer neuen Substanzklasse sogenannter 'Super-Biaryle' – mittels einer Suzuki-Kupplung gelungen.<sup>[172-174]</sup> Für die Vielfalt seiner möglichen Anwendungen bietet das Porphyrin-Gerüst im wesentlichen zwei Ansatzpunkte für eine maßgeschneiderte Feinabstimmung elektronischer, chiroptischer und konformativer Eigenschaften: die Substituenten in der Peripherie des Makrocyclus sowie das Metallzentrum. Daher konzentrierten sich alle Anstrengungen nun auf die Etablierung eines effizienten Syntheseprotokolls, welches im Folgenden eine Vielzahl Porphyrin-abgeleiteter Heterobiaryle **1** mit unterschiedlichen Substitutionsmustern bei gleichzeitig möglichst variabler Wahl der Zentralmetalle der Untereinheiten zugänglich machen sollte. Insbesondere aufgrund der oben beschriebenen konkurrierenden Kupplungsreaktion zu  $\pi$ -expandierten Porphyrin-Systemen des Typs **87** (Tabelle 12) sowie aufgrund der Tatsache, dass die sterische Hinderung an den Kupplungspositionen in der Chemie direkt verknüpfter Oligoporphyrine vormals präzedenz-

los war, erforderte dies eine eingehende Optimierung der Reaktionsbedingungen für den C,C-Kupplungsschritt (Tabelle 14).

**Tabelle 14.** Optimierung der Kupplungsbedingungen zum Aufbau  $\beta,\beta'$ -verknüpfter Bisporphyrine (Sp. = Spuren).<sup>a</sup>



Nr.	Solvens	Base	t [h]	Äquiv. <b>85b</b>	Hydrode- bromierung <sup>b</sup>	Heck-Rkt. <sup>b</sup>	<i>rac-1b</i> [%] <sup>c</sup>
1	DMF	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	18	4	+	+	Sp.
2	Toluol	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15	4	+	+	–
3	Toluol	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1 <sup>d</sup>	4	+	+	–
4	Toluol	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KF	15	4	+	+	Sp.
5	Toluol/H <sub>2</sub> O	CsF	15	4	+	+	Sp.
6	Toluol	Ba(OH) <sub>2</sub>	24	4	Sp.	Sp.	51
7	Toluol	Ba(OH) <sub>2</sub>	24	2	Sp.	Sp.	50
8	Toluol/H <sub>2</sub> O	Ba(OH) <sub>2</sub>	14	1.2	Sp.	Sp.	71

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon mit 10 Äquiv. Base durchgeführt. <sup>b</sup>Nachgewiesen mittels DC. <sup>c</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>d</sup>Durchgeführt im Mikrowellenreaktor.

Während durch S. Rüdener in unserer Gruppe die Darstellung der Stammverbindung  $\beta,\beta'$ -Bis-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) **1a** bei Verwendung von K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Base in DMF bereits in einer mäßigen Ausbeute von 26% gelungen war, schlug eine Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf das nahe verwandte Tolylderivat **1b** wiederholt fehl (Tabelle 14, Versuch 1). Aufgrund der Erfahrungen bei der Synthese der  $\beta$ -borylierten Vorstufen, wurde im weiteren Verlauf der Optimierung auf die Verwendung polarer Lösungsmittel (wie DMF

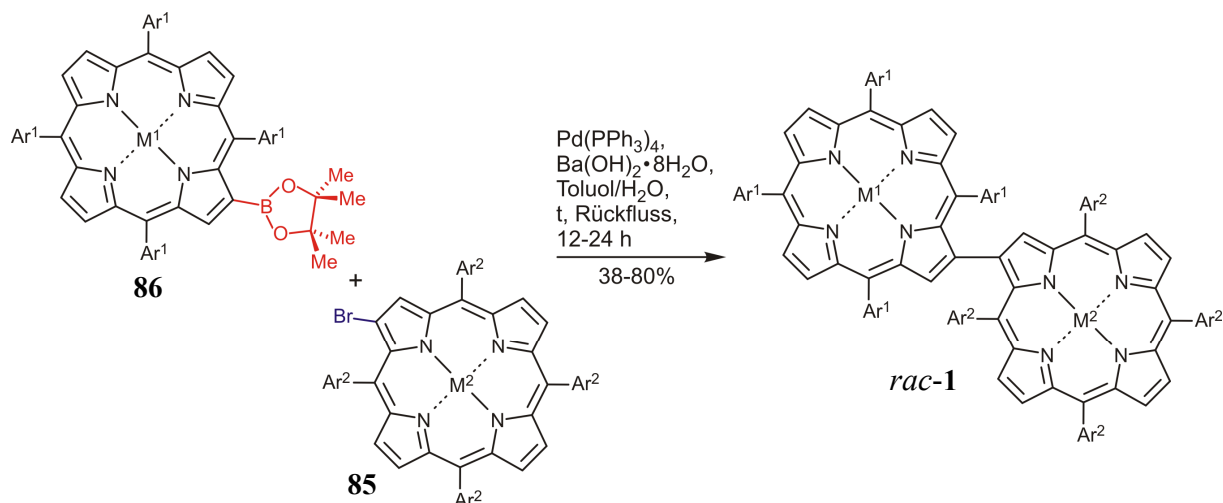
oder DMA) verzichtet, um Ausbeuteverlusten durch eine intramolekulare 'Heck-Reaktion' und Hydrodebromierung vorzubeugen. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol lieferte jedoch nicht das gewünschte Produkt (Tabelle 14, Versuch 2). Versuche, eine Aktivierung der Reaktanden durch Mikrowellen-Bestrahlung<sup>[585]</sup> zu erreichen, verliefen ebenfalls erfolglos (Tabelle 14, Versuch 3).

Der Zusatz katalytischer oder stöchiometrischer Mengen (Tabelle 14, Versuche 4 bzw. 5) einer Fluorid-Quelle sollte daher im Folgenden die Reaktivität des harten Bororganyls durch Koordination mittels der Lewis-Base  $F^-$  erhöhen, um die erwünschte Transmetallierung auf die aktive Pd(0)-Spezies gegenüber den beobachteten Nebenreaktionen unter vergleichsweise milden, neutralen Reaktionsbedingungen zu begünstigen.<sup>[593]</sup> Das Bisporphyrin *rac*-**1b** war im Reaktionsgemisch jedoch noch immer nur in Spuren nachzuweisen (Tabelle 14, Versuche 4 und 5). Eine effektive Aktivierung des Bororganyls **86b** konnte schließlich durch Verwendung der starken Brønsted-Base  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ <sup>[594]</sup> erreicht und das dimere Porphyrin *rac*-**1b** erstmals in einer mäßigen Ausbeute von 51% isoliert werden (Tabelle 14, Versuche 6 und 7). Wie schon bei der Darstellung der  $\beta$ -borylierten Vorstufen **86a-k** versprach eine Durchführung der Synthese im wässrigen Milieu eine erhöhte Reaktivität der verwendeten Base. In der Tat ließ sich somit die Ausbeute bei Durchführung der Reaktion im Zweiphasen-System Toluol/ $H_2O$  erheblich steigern und gleichzeitig die Reaktionszeit drastisch verkürzen (Tabelle 14, Versuche 8). Darüber hinaus erlaubte die optimierte Reaktionsführung eine Verringerung der eingesetzten Menge des bromierten Kupplungspartners **85b** von 4.0 auf 1.2 Äquivalente (Tabelle 14, Versuche 7 und 8). In Anbetracht der aufwendigen chromatographischen Aufreinigung monobromierter Porphyrin-Derivate wie **85** steigerte auch dies die Effizienz der Synthese erheblich.<sup>[595]</sup>

Abschließend wurden auch Versuche unternommen, die gesamte Reaktionssequenz ausgehend vom bromiertem Porphyrin **85b** ohne Isolierung des Boronsäureesters **86b** in einer Eintopfsynthese durchzuführen (nicht gezeigt): Nach vollständiger Umsetzung (nachgewiesen durch DC-Kontrolle) von **85b** mit Bis(pinacolato)diboran, KOAc und  $Pd(dppf)Cl_2$  wurde das *in situ* gebildete borylierte TAP **86b** mit zwei Äquivalenten Monobromporphyrin **85b**,  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  (10 Äquiv.) und  $Pd(PPh_3)_4$  (20 mol-%) versetzt. Zwar erhielt man das gewünschte Produkt *rac*-**1b** somit tatsächlich in nur einem Reaktionsschritt ausgehend von **85b**, allerdings in verminderten und schwer reproduzierbaren Ausbeuten von nur 20-30% (im Vergleich zu 46% bei zweistufiger Reaktionsführung). Die sequentielle Syntheseprozedur über zwei Stufen blieb somit die Methode der Wahl für die weiteren Umsetzungen.

Mittels der optimierten Reaktionsbedingungen gelang im Folgenden die Darstellung einer Reihe weiterer Vertreter der neu erschlossenen Verbindungsklasse direkt  $\beta,\beta'$ -verknüpfter *meso*-Tetraarylporphyrine (Tabelle 15).

**Tabelle 15.** Synthese  $\beta,\beta'$ -verknüpfter Bis(tetraarylporphyrine) *rac-1*.<sup>a</sup>



Nr.	<b>86</b>	Ar <sup>1</sup>	M <sup>1</sup>	<b>85</b>	Ar <sup>2</sup>	M <sup>2</sup>	t [h]	Produkt [%] <sup>b</sup>
1	<b>86a</b>	Phenyl	2H	<b>85a</b>	Phenyl	2H	14	<i>rac-1a</i> (73)
2	<b>86b</b>	4-Tolyl	2H	<b>85b</b>	4-Tolyl	2H	14	<i>rac-1b</i> (71)
3	<b>86c</b>	4-Cl-Phenyl	2H	<b>85c</b>	4-Cl-Phenyl	2H	40	<i>rac-1c</i> (70)
4	<b>86d</b>	4-MeO-Phenyl	2H	<b>85d</b>	4-MeO-Phenyl	2H	18	<i>rac-1d</i> (65)
5	<b>86a</b>	Phenyl	2H	<b>85b</b>	4-Tolyl	2H	17	<i>rac-1e</i> (80)
6	<b>86f</b>	4-Tolyl	Zn	<b>85b</b>	4-Tolyl	2H	18	<i>rac-1f</i> (73)
7	<b>86g</b>	Phenyl	Ni	<b>85e</b>	Phenyl	Zn	15	<i>rac-1g</i> (56) <sup>c</sup>
8	<b>86h</b>	4-Tolyl	Ni	<b>85f</b>	4-Tolyl	Zn	16	<i>rac-1h</i> (50)
9	<b>86i</b>	Phenyl	Cu	<b>85k</b>	Phenyl	Pd	2	<i>rac-1i</i> (38) <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Reaktionen in der Regel durchgeführt unter Argon mit **85** (1.2 Äquiv.), **86** (1.0 Äquiv.), Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (10 Äquiv.), Pd-Kat. (20 mol-%). <sup>b</sup>Isolierte Ausbeuten. <sup>c</sup>Erstmals synthetisiert von T. Gehrke in unserer Gruppe.<sup>[588]</sup>

Der Einsatz metallierter Edukte lieferte dabei auch Erkenntnisse über den Einfluss der Zentralmetalle auf den Verlauf der Suzuki-Reaktion: Während im Falle der Synthesen des Zink(II)-Derivats *rac-1f* und seines metallfreien Analogons *rac-1b* die Kupplungsausbeuten

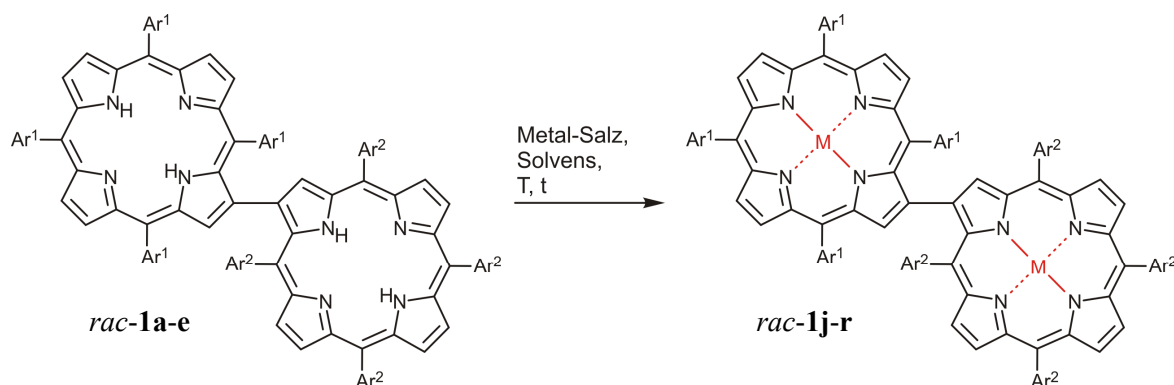
identisch waren (Tabelle 15, Versuche 6 und 2), führte der Einsatz von Nickel(II)-Abkömmlingen der Boronsäureester wie **86g** und **86h** zu verminderten Ausbeuten im Kupplungsschritt (Tabelle 15, Versuche 7 und 8). Die Umsetzung des borylierten Kupfer(II)-Porphyrins **86i** mit dem Palladium(II)-Derivat **86k** bewirkte schließlich einen noch deutlicheren Einbruch der Kupplungsausbeuten (Tabelle 15, Versuch 9). Dies ist – wie im Falle der Boronsäureester – auf den elektronischen Einfluss des Zentralmetalls zurückzuführen: Insbesondere elektronegative Metalle wie Pd(II), Cu(II) und Ni(II) setzen die Elektronendichte im  $\pi$ -System des Makrocyclus im Vergleich zu elektropositiveren Metallen wie Zn(II) (Elektronegativitäten nach Pauling: Pd(II) = 2.20, Ni(II) = 1.91, Cu(II) = 1.90, Zn(II) = 1.65) deutlich herab<sup>[596]</sup> und erleichtern so konkurrierende Prozesse wie die Hydrodehalogenierung<sup>[587]</sup> und Hydrodeborylierung.<sup>[594]</sup> Einen analogen Trend für Ausbeuteverluste Pd-katalysierter *C,C*-Kupplungsreaktionen unterschiedlich metallierter Porphyrin-Derivate beschrieben z.B. Shen *et al.*<sup>[578]</sup> Ähnliche Einflüsse des Metallzentrums auf die Reaktivität von Porphyrinen auch gegenüber Elektrophilen oder Nucleophilen sind ebenso hinlänglich bekannt.<sup>[596-599]</sup>

Alle neuen 'Super-Biaryle' *rac*-**1a-i** erhielt man in guten bis exzellenten, einwandfrei reproduzierbaren Ausbeuten. Verunreinigungen durch angefallene Nebenprodukte (v.a. aus 'Heck-Cyclisierung', Hydrodebromierung und Hydrodeborylierung) konnten säulenchromatographisch problemlos abgetrennt und die Zielverbindungen schließlich sogar im 500-mg-Maßstab bereitgestellt werden. Die eingeführte Synthesestrategie erlaubte dabei nicht nur die Synthese  $C_2$ -symmetrischer Bisporphyrine wie *rac*-**1a-d**, sondern ermöglichte erstmals auch die Darstellung konstitutionell unsymmetrischer Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse (*rac*-**1e-i**). Während für *rac*-**1e** die herabgesetzte Symmetrie aus den unterschiedlichen Substitutionsmustern der beiden monomeren Untereinheiten resultiert, führt im Falle von *rac*-**1f-i** die Kombination zweier verschiedener Zentralmetalle im dimeren Rückgrat zu  $C_1$ -symmetrischen 'Super-Biarylen' (Tabelle 15).

Vollständige Metallierungen<sup>[600-603]</sup> der erhaltenen metallfreien Dimere *rac*-**1a-e** verliefen erwartungsgemäß in vielen Fällen nahezu quantitativ (Tabelle 16). Versuche zur nachträglichen Insertion von Nickel(II) in das monometallierte Zink(II)-Bisporphyrin *rac*-**1f** resultierten jedoch schon unter milden Reaktionsbedingungen in einem Gemisch aus homo- und heterogen metallierten Produkten aufgrund eines sog. 'scrambling'-Prozesses der Metallzentren: So erhielt man beispielsweise bei Umsetzung von *rac*-**1f** mit Ni(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in CHCl<sub>3</sub>/MeOH bereits bei Raumtemperatur neben dem gewünschten Nickel(II)/Zink(II)-

Dimer auch die beiden möglichen homometallierten Bisporphyrine mit zwei Zink(II)- bzw. zwei Nickel(II)-Metallzentren. Dennoch ist die Synthese gemischt metallierter Bisporphyrine leicht durch die Kombination zweier verschieden metallierter Vorläufer im Kupplungsschritt möglich (vgl. z.B. *rac-1g-i*, Tabelle 15).

**Tabelle 16.** Vollständige Metallierung der metallfreien  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine *rac-1a-e*.<sup>a</sup>



Nr.	Edukt	Metall-Salz	Solvens	T [°C]	t [h]	M	Produkt [%] <sup>b</sup>
1	<i>rac-1a</i>	ZnCl <sub>2</sub>	DMF	130	2	Zn	<i>rac-1j</i> (96)
2	<i>rac-1b</i>	ZnCl <sub>2</sub>	DMF	130	2	Zn	<i>rac-1k</i> (98)
3	<i>rac-1c</i>	ZnCl <sub>2</sub>	DMF	130	2	Zn	<i>rac-1l</i> (90)
4	<i>rac-1d</i>	ZnCl <sub>2</sub>	DMF	130	2	Zn	<i>rac-1m</i> (89)
5	<i>rac-1e</i>	ZnCl <sub>2</sub>	DMF	130	2	Zn	<i>rac-1n</i> (94)
7	<i>rac-1a</i>	Cu(OAc) <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	40	4	Cu	<i>rac-1o</i> (92) <sup>c</sup>
8	<i>rac-1a</i>	Ni(acac) <sub>2</sub>	Toluol	111	18	Ni	<i>rac-1p</i> (90) <sup>c</sup>
9	<i>rac-1b</i>	Ni(acac) <sub>2</sub>	Toluol	111	18	Ni	<i>rac-1q</i> (93)
10	<i>rac-1a</i>	PdCl <sub>2</sub>	Benzonitril	191	2	Pd	<i>rac-1r</i> (86) <sup>c</sup>

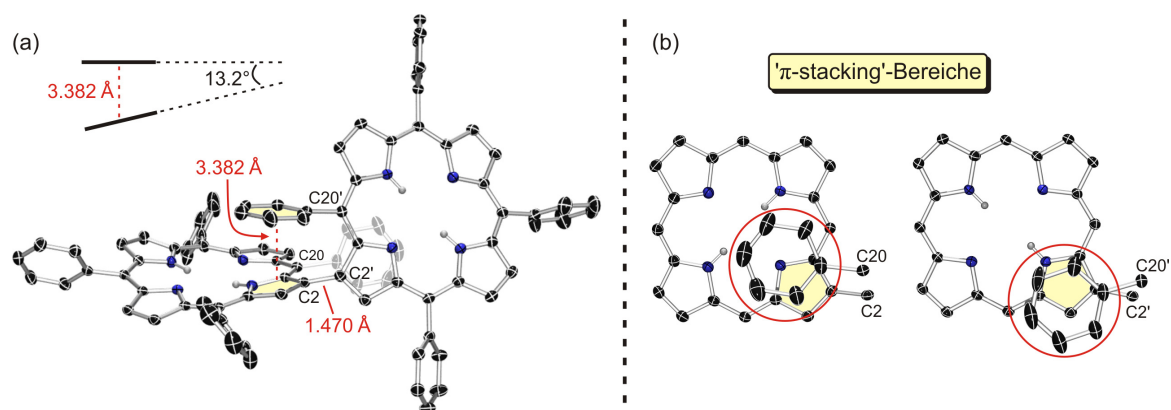
<sup>a</sup>Reaktionen durchgeführt mit *rac-1* (1.0 Äquiv.) und Metall-Salz (2-20 Äquiv.). <sup>b</sup>Isolierte Ausbeuten. <sup>c</sup>Erstmals synthetisiert von T. Gehrke in unserer Gruppe.<sup>[588]</sup>

Zusammenfassend eröffnet die etablierte Syntheseprozedur einen schnellen und effizienten Zugang zu einer Vielzahl bislang nicht beschriebener, intrinsisch axial-chiraler (vgl. hierzu Kapitel 4.7) Porphyrin-Dimere mit direkter  $\beta,\beta'$ -Verknüpfung im 500-mg-Maßstab. Dabei ist neben der freien Wahl beider Metallzentren erstmals auch eine unabhängige Variation der *meso*-Substituenten beider monomerer Untereinheiten einfach möglich.<sup>[586]</sup>

#### 4.4 Festkörperstruktur der 'Super-Biaryle'

Einkristalle für eine erstmalige röntgendiffraktometrische Untersuchung<sup>[604]</sup> von  $\beta,\beta'$ -Bis(tetraarylporphyrinen) konnten nach intensiver Optimierung der Kristallisationsbedingungen durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von *rac*-**1a** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Bisporphyrin *rac*-**1a** kristallisierte dabei als Racemat in Form blau-violetter Plättchen in der triklinen, achiralen Raumgruppe  $P\bar{1}$ .

Im Gegensatz zur Stammverbindung 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (TPP), welche ein nahezu ideal planares Porphyrin-Gerüst aufweist,<sup>[605-607]</sup> liegen die beiden tetrapyrrolischen Untereinheiten im Bisporphyrin *rac*-**1a** deutlich verzerrt in einer sog. Sattel-Geometrie (*sad*-Geometrie; von engl. 'saddled' = 'sattelförmig')<sup>[608-611]</sup> vor (Abbildung 24a): Die mittleren quadratischen Abweichungen der beiden makrocyclischen Hälften des Dimers bezogen auf die idealisierten C<sub>20</sub>N<sub>4</sub>-Ebenen ( $\Delta_{24}$ -Werte)<sup>[589]</sup> betragen dabei 0.25 bzw. 0.28 Å. Dies ist zum einen auf eine Minimierung sterischer Wechselwirkungen der sperrigen *meso*-Substituenten des Systems zurückzuführen; zum anderen begünstigt die stark verzerrte Anordnung stabilisierende intramolekulare  $\pi,\pi$ -Interaktion der beiden Phenylreste an C-20 bzw. C-20' mit den zentralen Pyrrol-Untereinheiten, welche durch die Porphyrin-Porphyrin-Bindung verknüpft sind. Hierbei beträgt der gemittelte Interzentrond-Abstand 3.382 Å und der Kippwinkel der Phenylringe relativ zu den idealisierten Pyrrol-Ringebenen an der zentralen Achse 13.2° (Abbildung 24). Für ein ' $\pi$ -stacking' zweier aromatischer Systeme sind Abstände von 3.4-3.6 Å charakteristisch.<sup>[612]</sup>

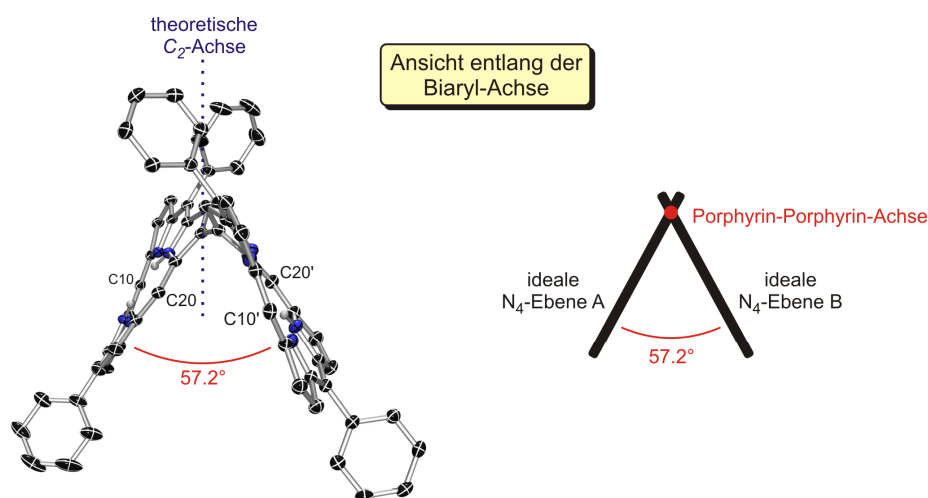


**Abbildung 24.** (a) Festkörperstruktur des  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac*-**1a** (H-Atome sowie je ein Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und *n*-Hexan sind nicht abgebildet) und (b) Detailansicht der ' $\pi$ -stacking'-Bereiche (H-Atome, *meso*-Phenyl-Reste und zweite Porphyrin-Hälfte nicht gezeigt; C = schwarz, N = blau, H = weiß, Schwingungsellipsoide: 50%).<sup>[604]</sup>

Während der *meso*-Substituent an C-20 eine Anordnung nahe des Zentrums der benachbarten Porphyrin-Untereinheit aufweist, nimmt der Phenyl-Rest an C-20' eine eher periphere



Position oberhalb des dazu 'coplanar' angeordneten Porphyrin-Makrocyclus ein (Abbildung 24b). Folglich weicht die Struktur des Porphyrin-Dimers *rac-1a* im Kristall leicht von einer idealen  $C_2$ -Symmetrie ab. Dies ist wohl auf Packungseffekte und die bekanntermaßen enorm hohe strukturelle Flexibilität des metallfreien Porphyrin-Gerüsts in Festkörperstrukturen zurückzuführen.<sup>[605,606]</sup> Die räumliche Nähe der zentralen Aryl-Reste an C-20 und C-20' zur benachbarten Bisporphyrin-Hälfte spiegelt sich auch in Lösung z.B. in einer signifikanten Hochfeldverschiebung sowie einer stark ausgeprägten diastereotopen Differenzierung der entsprechenden aromatischen Protonen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller synthetisierten Porphyrin-Dimere *rac-1a-r* wider (vgl. Kapitel 4.8).<sup>[174,586]</sup>



**Abbildung 25.** Ansicht der Festkörperstruktur von *rac-1a* entlang der Biarylachse (links; H-Atome und Phenyl-Reste an C10, C20, C10' und C20' sind nicht abgebildet; C = schwarz, N = blau, H = weiß, Schwingungsellipsoide: 50%) und schematische Darstellung (rechts).

Die gemittelten Ebenen der beiden Porphyrin-Makrocyclen – aufgespannt durch die vier Stickstoff-Atome der entsprechenden monomeren Teilstrukturen – stehen nicht, wie man zunächst annehmen könnte, orthogonal aufeinander, sondern schließen einen Winkel von nur 57.2° ein (Abbildung 25). Dieser reiht sich zwischen publizierte Werte für  $\beta,\beta'$ -verknüpfte Dimere ohne *meso*-Substituenten (51.7°)<sup>[356]</sup> und *meso,meso'*-Bisporphyrine (64.3–83.9°)<sup>[345]</sup> ein. Im Falle eines dimeren Porphyrins mit direkter *meso,\beta'*-Verknüpfung wurde ein Verdrehungswinkel von 74.0° ermittelt.<sup>[360]</sup>

Beschreibt man die wechselseitige Anordnung der beiden Molekülhälften nicht durch den Kippwinkel der idealisierten N<sub>4</sub>-Ebenen, sondern durch den Diederwinkel zwischen den Pyrrolringen, welche den zentralen Teil des Heterobiaryl-Systems bilden, so ergibt sich ein deutlich höherer Wert von 75.9°. Letztere Betrachtung scheint für eine Abschätzung z.B. der elektronischen Wechselwirkungen der monomeren Untereinheiten geeigneter, da dieser

Winkel die Verdrillung direkt an der 'Kontaktstelle' der beiden  $\pi$ -Systeme besser beschreibt. Für literaturbekannte Porphyrin-Dimere wurde dies jedoch bislang nicht in Betracht gezogen, so dass ein Vergleich an dieser Stelle leider nicht möglich ist. Der deutliche Unterschied zwischen dem Torsionswinkel der  $N_4$ -Ebenen ( $57.2^\circ$ ) und dem der zentralen Bipyrrol-Einheit ( $75.9^\circ$ ) spiegelt auch eindrucksvoll die ausgeprägte Verzerrung der monomeren Porphyrin-Hälften wider.

Die ermittelte Bindungslänge der Porphyrin-Porphyrin-Verknüpfung (C2–C2', Abbildung 24) von 1.470 Å korreliert mit entsprechenden Werten eines  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins ohne Arylsubstituenten (1.460 Å)<sup>[356]</sup> sowie eines verwandten *N*-invertierten Porphyrin-Dimers (1.468 Å)<sup>[390]</sup> Wie oben dargelegt, sind die beiden direkt verknüpften Pyrrol-Einheiten beträchtlich gegeneinander verdrillt ( $75.9^\circ$ ), was sich als ungünstig für die 'elektronische Kommunikation' der beiden Makrocyclen erweisen sollte. Dennoch sind die zentralen C,C-Achsen aller beschriebenen 'normalen' und *N*-invertierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine im Vergleich mit typischen C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Aryl</sub>-Bindungslängen deutlich verkürzt.<sup>[613]</sup> Im Vergleich mit *meso*, $\beta'$ - und insbesondere *meso*,*meso'*-verknüpften Dimeren, welche typischerweise Bindungslängen von 1.484 Å<sup>[360]</sup> bzw. 1.510 Å<sup>[345]</sup> aufweisen, legt dies zunächst eine *verstärkte* elektronische Wechselwirkung der beiden Porphyrin-Untereinheiten nahe.

Allerdings kommen UV-Untersuchungen von Porphyrin-Dimeren verschiedener Kuppungstypen in Lösung zu dem eindeutigen Ergebnis, dass die elektronische Interaktion für  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine verglichen mit ihren *meso*,*meso'*-verknüpften Analoga wohl etwas *schwächer* ausgeprägt ist. Die Diskrepanz zwischen den röntgenkristallographischen und UV-spektroskopischen Befunden könnte auf den in  $\beta$ -Position bekanntermaßen sehr kleinen Orbitalkoeffizienten der relevanten Porphyrin-Grenzorbitale beruhen (vgl. Kapitel 4.6).

#### 4.5 *Synthese von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen mit erhöhter sterischer Hinderung*

In nicht verbrückten Biarylen erhöhen *ortho*-Substituenten die Atropisomerisierungsbarriere durch ihre gegenseitige sterische Abstoßung, die weitgehend mit den Van-der-Waals-Radien dieser Substituenten korreliert (I > Br > Me > Cl > NO<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub>H > OMe > F > H).<sup>[481]</sup> Während einfach *ortho*-substituierte Biaryle bei Raumtemperatur in der Regel keine stabilen Atropisomere bilden, tritt im Falle zweier Substituenten neben der Achse bei Raumtemperatur Atropisomerie auf, sofern beide Gruppen sehr sperrig sind.<sup>[614-617]</sup> Biaryle mit drei *ortho*-

Substituenten bilden in der Regel stabile Atropisomere,<sup>[618,619]</sup> wobei in Ausnahmefällen Reste mit geringem sterischen Anspruch noch immer eine langsame Rotation um die Achse zulassen können.<sup>[620]</sup> Bei vierfach *ortho*-substituierten Biarylen liegt praktisch generell konformative Stabilität vor,<sup>[96]</sup> selbst dann, wenn die Van-der-Waals-Radien der Substituenten sehr klein sind.<sup>[621]</sup> Auch von der Achse weiter entfernte Gruppen können einen maßgeblichen Einfluss auf ihre Rotationsstabilität ausüben: So erhöhen sperrige Substituenten in den *meta*-Positionen die konfigurative Stabilität von Biarylen vor allem durch einen stützenden Effekt auf die *ortho*-Substituenten (sog. 'buttressing effect'),<sup>[622,623]</sup> während *para*-Substituenten die Rotationsbarriere vor allem durch elektronische Effekte wie z.B. eine Erleichterung von 'out-of-plane'-Schwingungen an C-1 oder durch eine Konjugation (und damit einhergehende Planarisierung) über die Biarylachse beeinflussen.<sup>[622,624]</sup>

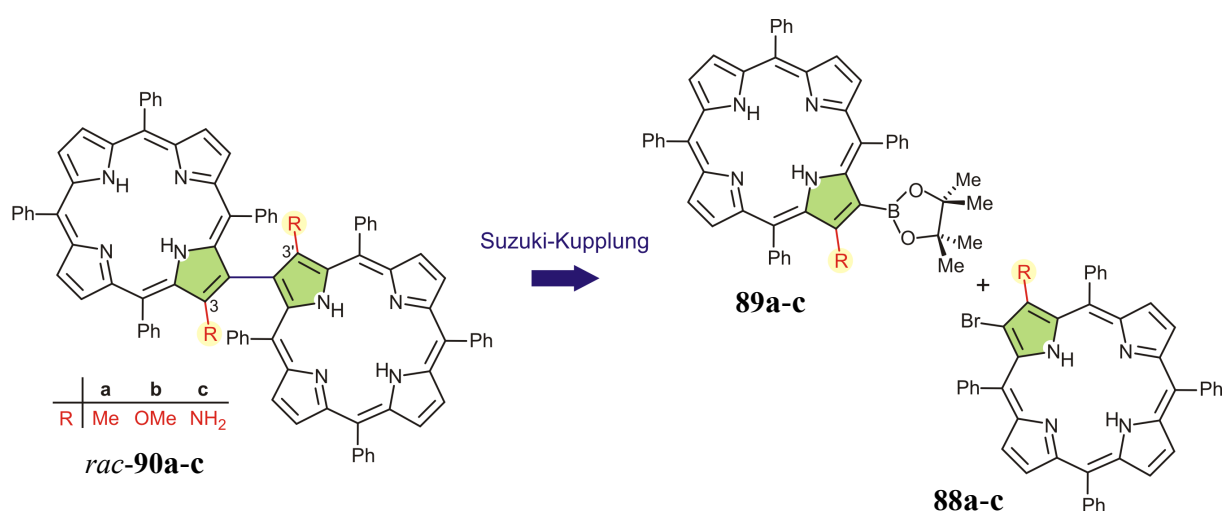
Alle neu synthetisierten  $\beta,\beta'$ -verknüpften Dimere *rac-1a-r* weisen lediglich zwei 'Substituenten' in Nachbarschaft zur Porphyrin-Porphyrin-Achse auf. Vernachlässigt man den Einfluss der peripherer angeordneten Aryl-Reste an C-20 und C-20' sowie deren möglichen stabilisierenden Beitrag durch  $\pi,\pi$ -Wechselwirkungen mit den coplanar angeordneten Porphyrin-Hälften (vgl. Abbildung 24, links) so wären v.a. aufgrund des verringerten Bindungswinkels in den 5-Ring-Systemen im Vergleich zu 6-Ring-6-Ring-Biarylen verhältnismäßig niedrige Atropisomerisierungs-Barrieren zu erwarten.

Um eine Erhöhung der Rigidität des Bisporphyrin-Rückgrats, sowie insbesondere eine ausgeprägtere sterische Hinderung an der Porphyrin-Porphyrin-Achse und damit verbunden eine Erhöhung der Rotationsbarriere der Porphyrin-Dimere zu bewirken, sollten daher im weiteren Verlauf 'Super-Biaryle' mit zusätzlichen '*ortho*'-Substituenten in direkter Nachbarschaft zur Kupplungsposition synthetisch erschlossen werden. Hierbei war die Einbringung von Methyl-, Methoxy-, aber auch Amino-Gruppen in den Positionen 3 und 3' vorgesehen (*rac-90a-c*, Schema 17). Somit sollte neben der Feinabstimmung der elektronischen Charakteristika durch Wahl von Zentralmetall und *meso*-Substituenten auch eine variable Justierung der stereodynamischen Eigenschaften (vgl. auch Kapitel 4.9) der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine gewährleistet werden.

Insbesondere das Porphyrin-Dimer *rac-90c* mit zwei zusätzlichen, *exocyclischen* Aminofunktionen sollte darüber hinaus – ähnlich wie die von Chmielewski beschriebenen *N*-invertierten Bisporphyrine (vgl. Kapitel 2, Abbildung 12) – ganz neue Möglichkeiten zur multimodalen Koordination von Metallzentren auch in der Peripherie des Bisporphyrins *rac-90c* bieten. Gewissermaßen als Porphyrin-Analogon des weit verbreiteten axial-chiralen Li-

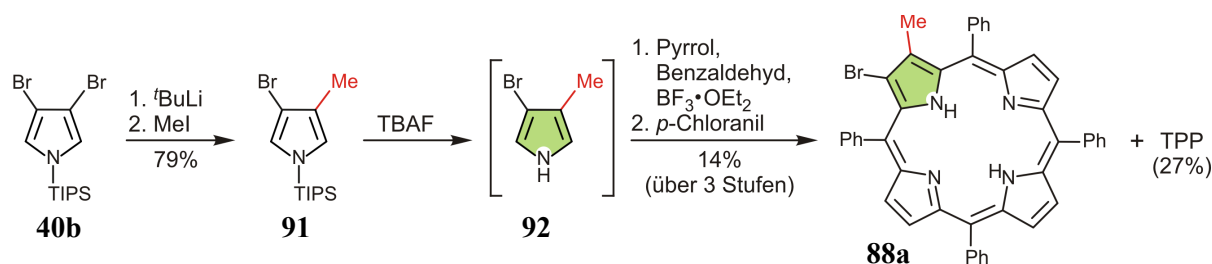
ganden 1,1'-Binaphthyl-2,2'-diamin (BINAM) könnte dies die Erschließung eines ganz neuen Strukturraums ermöglichen.

Analog zur Synthese der  $\beta,\beta'$ -verknüpften Dimere *rac*-**1a-r** sollte auch die Darstellung der sterisch stärker gehinderten Vertreter *rac*-**90a-c** mittels der nun etablierten Suzuki-Kupplung erfolgen (Schema 17). Dies erforderte zunächst die Bereitstellung der Bromporphyrine **88a**, **88b** und **88c**, welche dann wiederum als direkte Vorstufen für die Darstellung der komplementären Kupplungs-Bausteine **89a-c** dienen sollten. Der Aufbau der substituierten Tetrapyrrole **88a** und **88b** sollte durch Cokondensation<sup>[504]</sup> entsprechend 3,4-funktionalisierter Pyrrol-Derivate (Schema 17, Teilstruktur grün hinterlegt) mit Pyrrol und Benzaldehyd erfolgen.



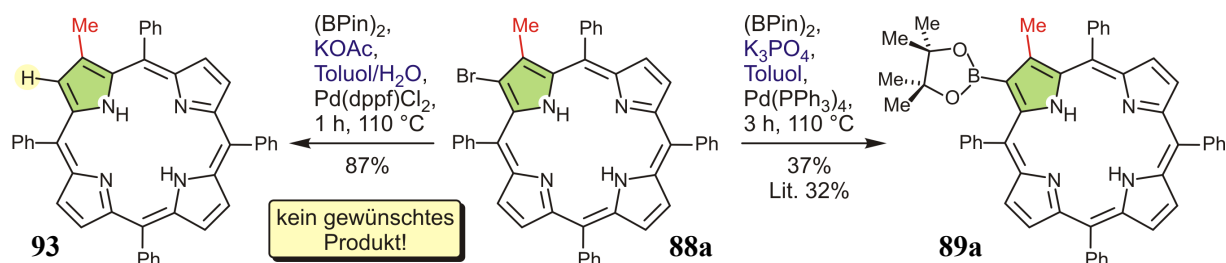
**Schema 17.** Retrosynthese von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen *rac*-**90a-c** mit zusätzlichen Substituenten (R = Me, OMe, NH<sub>2</sub>) neben der Biarylachse.

Für die Synthese des Methyl-substituierten Tetraphenylporphyrins **88a** wurde zunächst eine vormals von S. Rüdener<sup>[173]</sup> in unserer Gruppe eingeführte Strategie verfolgt: Durch selektiven Halogen-Lithium-Austausch eines Brom-Atoms des TIPS-geschützten 3,4-Dibrompyrrols **40b** (siehe auch Kapitel 3.3, Schema 6) und Abfang des *in situ* generierten Lithiumorganyls mit MeI erhielt man zunächst das literaturbekannte monomethylierte Pyrrol-Derivat **91** (Schema 18).<sup>[455]</sup> Entschützung von **91** mit Tetra(*n*-butyl)ammoniumfluorid (TBAF) und sofortige Cokondensation des so freigesetzten **92** mit Pyrrol und Benzaldehyd unter Lindsey-Bedingungen<sup>[148,149]</sup> lieferten dann – neben dem Hauptprodukt TPP – auch das gewünschte Porphyrin **88a** in einer akzeptablen Ausbeute von 14% (Schema 18).



**Schema 18.** Synthese von 2-Brom-3-methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**88a**).

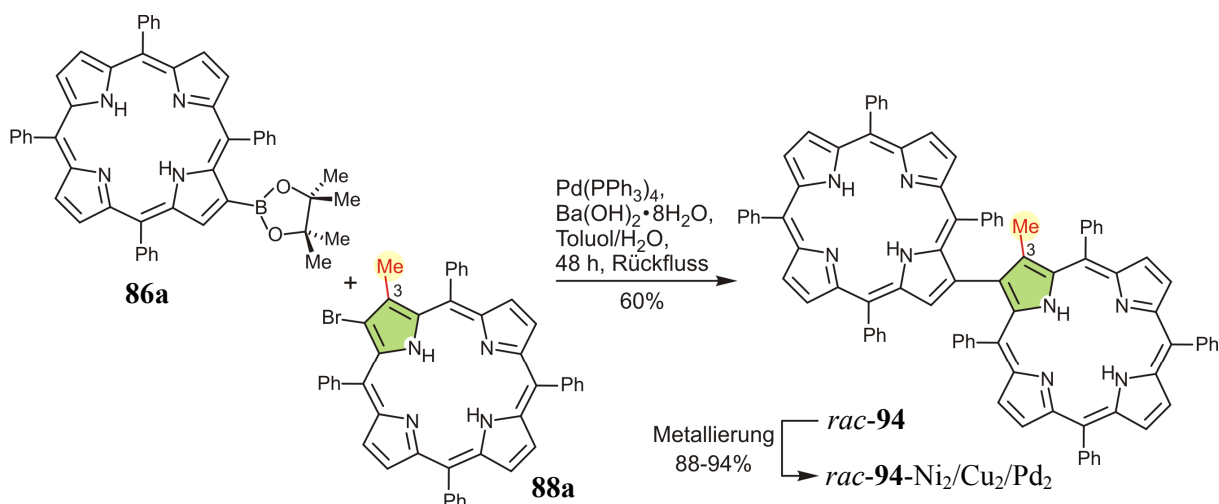
Eine Übertragung der für die Darstellung der  $\beta$ -borylierten Porphyrine **86a-k** optimierten Reaktionsbedingungen (Kapitel 4.3, Tabelle 12) auf die Synthese des  $\beta$ -Boronsäureesters **89a** schlug jedoch fehl (Schema 19, links): Bei Umsetzung des Bromporphyrins **88a** mit KOAc,  $(\text{BPin})_2$  und  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  im Zweiphasen-System Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  erhielt man ausschließlich das hydrodebromierte Porphyrin **93** zusammen mit Spuren des intramolekular gekuppelten 'Heck-Produktes' (nicht gezeigt). Um die dominierende Dehalogenierung zu unterdrücken, war man gezwungen, auf die vormals in unserer Gruppe genutzten<sup>[173]</sup> wasserfreien Bedingungen auszuweichen. Diese lieferten das benötigte Porphyrin-Derivat **89a** zumindest in mäßigen Ausbeuten von 37%. In Fortsetzung der hier und von S. Rüdener beschriebenen Arbeiten konnte A. Gehrold eingehend optimierte Reaktionsbedingungen erarbeiten, so dass der sterisch gehinderte Porphyrin-Boronsäureester **89a** inzwischen in guten Ausbeuten von 60% im 300-mg-Maßstab zugänglich ist.<sup>[625]</sup>



**Schema 19.** Versuche zur Darstellung des  $\beta$ -borylierten TAPs **89a** im Zweiphasen-System Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (links) und unter wasserfreien Reaktionsbedingungen (rechts).

Eine anschließende Suzuki-Kupplung der Bausteine **88a** und **89a** zu dem gewünschten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin *rac*-**90a** mit zwei Methylgruppen in Nachbarschaft zur Biarylachse unter den zuvor optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 14) gelang nicht (Reaktion nicht gezeigt): Auch nach einer Reaktionszeit von 72 Stunden konnte keine Bildung des Dimers *rac*-**90a** nachgewiesen werden. Während das bromierte Porphyrin **88a** nach dieser Zeit vollständig hydrodehalogeniert vorlag (**93**, nachgewiesen mittels DC), schien der Boronsäureester unter den gewählten Bedingungen inert zu sein.

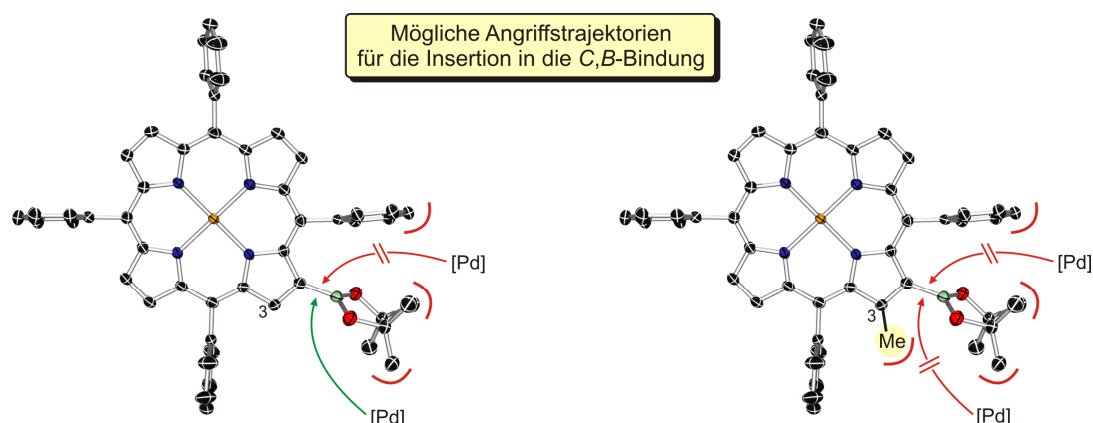
Daher wurde nun eine  $C,C$ -Kupplung des 3-substituierten Bromporphyrins **88a** mit dem borylierten Standardbaustein **86a** ohne zusätzlichen  $\beta$ -Substituenten erprobt (Schema 20). Die Reaktion lieferte das  $\beta,\beta'$ -verknüpfte Porphyrin-Dimer *rac*-**94** mit einer Methylgruppe neben der zentralen Porphyrin-Porphyrin-Achse in einer guten Ausbeute von 60%. Im Vergleich zur Synthese des entsprechenden Bisporphyrins ohne 3-Substituenten (*rac*-**1a**, Tabelle 15, Ausbeute 70%) sank dabei die Kupplungsausbeute also nur geringfügig. Eine Überführung in die entsprechenden Metallkomplexe *rac*-**94**-Ni<sub>2</sub>, *rac*-**94**-Cu<sub>2</sub> und *rac*-**94**-Pd<sub>2</sub> gelang problemlos.



**Schema 20.** Synthese des  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac*-**94** mit einer Methylgruppe neben der Biarylachse.

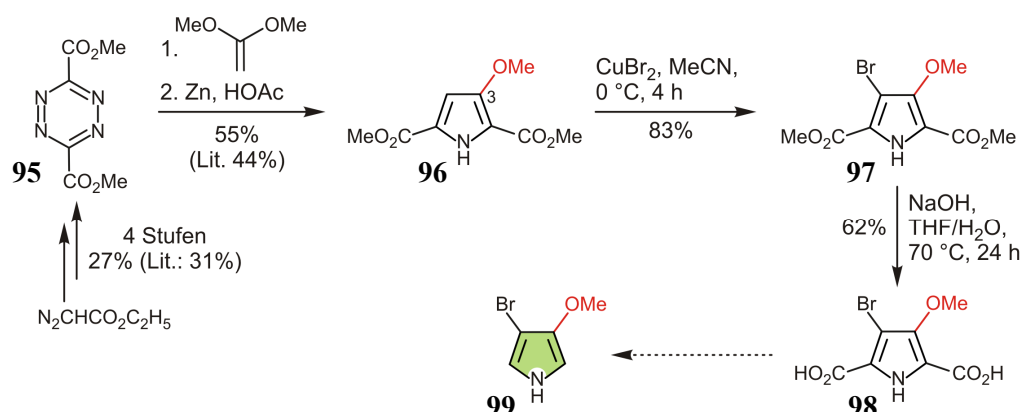
Zudem konnten zumindest Spuren des ursprünglich anvisierten Dimers *rac*-**90a** mit zwei flankierenden Substituenten in Nachbarschaft zur  $C,C$ -Achse massenspektrometrisch nachgewiesen werden (MALDI-MS,  $m/z = 1254.552$ ,  $\text{C}_{90}\text{H}_{62}\text{N}_8$ ). Mechanistisch betrachtet musste *rac*-**90a** hier durch Homokupplung zweier bromierter Porphyrin-Vorläufer **88a** gebildet worden sein. Der Nachweis von *rac*-**90a** im Reaktionsgemisch legt nahe, dass für das Scheitern der Reaktion von **88a** mit **89a** wohl nicht die sterische Hinderung im Endprodukt verantwortlich war, sondern eher eine mangelnde Reaktivität des Boronsäureesters **89a**. Diese Vermutung ist im Einklang mit aktuellen Ergebnissen von A. Gehrold in unserer Gruppe, die ebenfalls darauf hindeuten, dass die Methylgruppe des borylierten Porphyrins **89a** eine Insertion des Palladium-Katalysators in die  $C,B$ -Bindung generell erheblich erschwert. Ein Blick auf die Kristallstruktur des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86i** macht verständlich, dass ein zusätzlicher Substituent an C-3 zusammen mit den sperrigen Methylgruppen der Pinacoleinheit die vermutlich bevorzugte Angriffstrajektorie der Palladium-Insertion wohl maßgeblich behindert (Abbildung 26). Daher verfolgt A. Gehrold in Fortführung der hier beschriebenen Arbeiten

nun eine Strategie, bei welcher sterisch weniger gehinderte freie Boronsäuren anstelle der bislang verwendeten Pinacolboronsäureester als Kupplungspartner eingesetzt werden sollen.



**Abbildung 26.** Sterische Hinderung der Insertion in die C–B-Bindung ohne (links) und mit zusätzlicher Methylgruppe (rechts) in 3-Position verdeutlicht anhand der Kristallstruktur von **86i**.

Zur Synthese des Porphyrin-Dimers *rac*-**90b** musste zunächst das Pyrrol **99** dargestellt werden, welches später wiederum in einer Cokondensation zum bromierten Porphyrin-Derivat **88b** umgesetzt werden sollte (Schema 21). Ausgehend von dem in vier Stufen nach einer Literaturvorschrift von Boger *et al.* zugänglichen Tetrazin **95**<sup>[626]</sup> führte eine inverse Diels-Alder-Reaktion gefolgt von einer Reduktion des erhaltenen Diazins zum bekannten Pyrrol **96** mit einem Methoxysubstituenten in Position 3. Die anschließende Umsetzung mit CuBr<sub>2</sub> lieferte das halogenierte Pyrrol **97** in guter Ausbeute von 83%. **97** wurde dann zur Pyrrol-dicarbonsäure **98** verseift. Eine Bromierung von **96** mit NBS war alternativ ebenfalls möglich, lieferte jedoch geringere Ausbeuten.

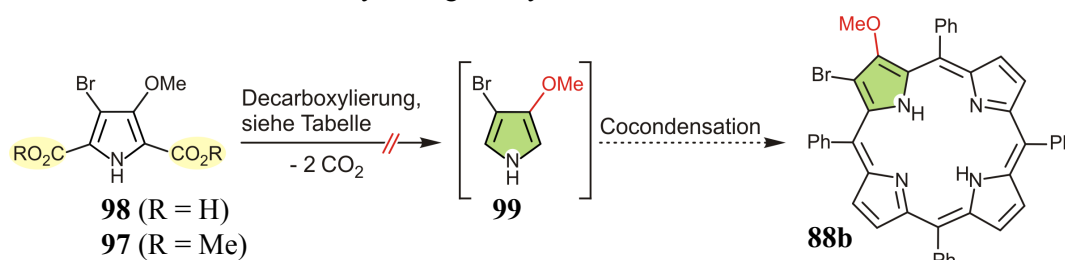


**Schema 21.** Synthese der Pyrroldicarbonsäure **98** als Vorstufe des  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierten Pyrrols **99**.

Im Anschluss wurden verschiedene Versuche unternommen, das erhaltene Pyrrol-Derivat **98** durch zweifache Decarboxylierung in den  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierten Schlüsselbaustein **99** zu

überführen (Tabelle 17). Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen konnte das für die Cokondensation zu **88b** benötigte Pyrrol **99** jedoch nicht erhalten werden. In allen Fällen lieferte eine Zersetzung der Pyrrol-Komponente nicht näher charakterisierbare Produktgemische. Desweiteren erfolgte in vielen der durchgeführten Reaktionen eine Abspaltung des Brom-Atoms (Tabelle 17, Versuche 1-4), so dass 3-Methoxy-Pyrrol (nicht gezeigt) als einziges pyrrolisches Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte. Bei Versuchen die Decarboxylierung mittels Cu(0) durchzuführen (Tabelle 17, Versuch 4), lieferten massenspektrometrische Untersuchungen Hinweise auf die Bildung eines Bipyrrrols, vermutlich durch Ullmann-Kupplung der bromierten Pyrrol-Vorstufen. Auch Versuche zur  $S_N2$ -artigen Umsetzung des Ester-Derivats **97** mit LiCl bei gleichzeitiger Abspaltung von  $CO_2$  verliefen erfolglos (Tabelle 17, Versuch 5).

**Tabelle 17.** Versuche zur Decarboxylierung der Pyrrole **97** und **98**.



Nr.	R	Reaktionsbedingungen	<b>99</b> -Br	Zersetzung	<b>99</b>
1	H	Kugelrohr, 250 °C	+	+	–
2	H	Kugelrohr, 200 °C	+	+	Sp.
3	H	Kugelrohr, 150 °C	+	+	Sp.
4	H	Cu, Chinolin, 200 °C	+	+	–
5	Me	LiCl, DMSO, 180 °C	–	+	–

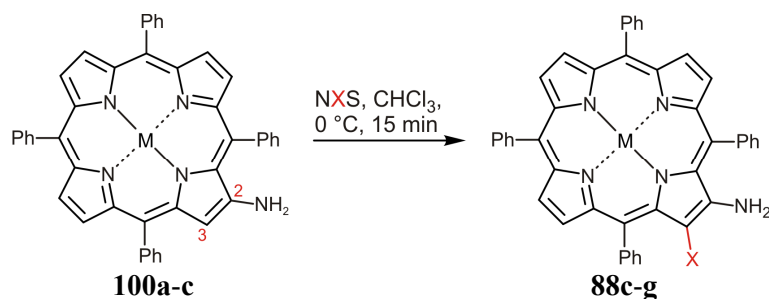
Für zukünftige Arbeiten könnte unter Umständen auf eine iodierende Decarboxylierung<sup>[478-480]</sup> zurückgegriffen werden, die in der Regel unter sehr milden Bedingungen verläuft und somit eine Isolierung des empfindlichen Pyrrol-Bausteins **99** ohne Zersetzung ermöglichen könnte. Allerdings würde bei dieser Variante ein polyhalogeniertes Pyrrol durchlaufen, aus welchem selektiv zwei Iodatome bei gleichzeitigem Erhalt des benötigten Bromsubstituenten abhydriert werden müssten. Ob dies in akzeptablen Ausbeuten gelingen kann, bleibt fraglich. Insgesamt ist die Synthese des 2-Brom-3-methoxyporphyrins **88b** aufgrund der aufwendigen achttufigen Bereitstellung des Pyrrol-Vorläufers **98** als mäßig effizient zu beurteilen und



auch bei zukünftig erfolgreicher Decarboxylierung zu **99** für die Bereitstellung größerer Mengen von **88b** wohl nur bedingt geeignet.

Da sich die Darstellung der monomeren Porphyrin-Bausteine **88a** und insbesondere **88b** durch Cokondensation nur schwer zugänglicher Pyrrol-Vorläufer als sehr aufwendig und zum Teil wenig effizient erwiesen hatte, wurde bei der Synthese des bromierten Aminoporphyrins **88c** eine andere Strategie verfolgt: Dabei sollte die Einführung des Brom-Substituenten im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution am fertigen Porphyrin-Grundkörper des einfach verfügbaren 2-Amino-5,10,15,20-tetraphenylporphyrins (**100a**)<sup>[627,628]</sup> oder den entsprechenden literaturbekannten Nickel(II)- oder Kupfer(II)-Derivaten **100b**<sup>[629-631]</sup> bzw. **100c**<sup>[628]</sup> erfolgen (Tabelle 18). Dies war insofern eine synthetische Herausforderung, als die regioselektive  $\beta$ -Funktionalisierung unsymmetrischer Tetraarylporphyrine meist nur schwer zu bewerkstelligen ist und aufgrund der verschiedenen – chemisch nicht äquivalenten, aber elektronisch und sterisch oft kaum differenzierten –  $\beta$ -Positionen in der Regel komplexe Regioisomerenmischungen liefert.<sup>[632-636]</sup> Darüber hinaus sind insbesondere  $\beta$ -Aminoporphyrine ohne Zentralmetall chemisch nur leidlich stabil und neigen zur Zersetzung.<sup>[627,628]</sup>

**Tabelle 18.** Hoch regioselektive Bromierung von 2-Aminoporphyrinen in 3-Position.<sup>a</sup>

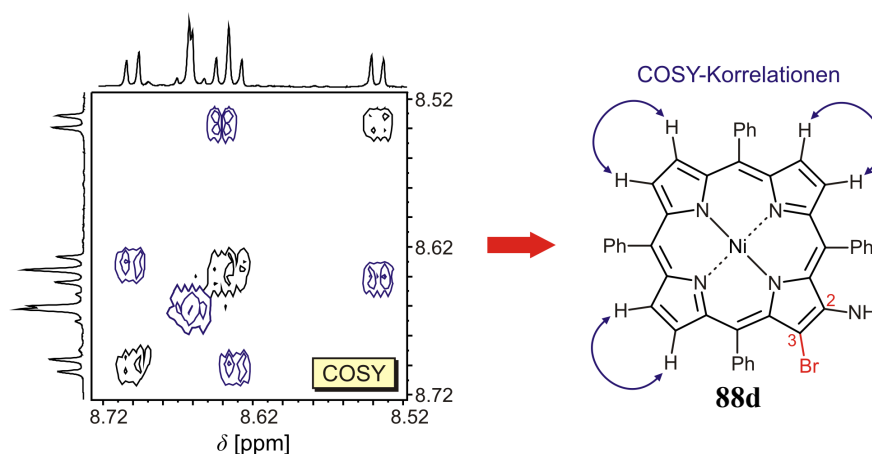


Nr.	Edukt	M	NXS	X	Produkt [%] <sup>b</sup>
1	<b>100a</b>	2H	NBS	Br	<b>88c</b> (0 <sup>c</sup> )
2	<b>100b</b>	Ni	NBS	Br	<b>88d</b> (97)
3	<b>100b</b>	Ni	NCS	Cl	<b>88e</b> (76)
4	<b>100b</b>	Ni	NIS	I	<b>88f</b> (0 <sup>b</sup> )
5	<b>100c</b>	Cu	NBS	Br	<b>88g</b> (94)

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden mit 1.05 Äquiv. des Halogenierungsreagenzes (NXS) durchgeführt. <sup>b</sup>Isolierte Ausbeute.

<sup>c</sup>Komplexes Produktgemisch, nachgewiesen mittels DC.

Trotz der erwarteten Schwierigkeiten bestand die Hoffnung, dass der starke  $^+M$ -Effekt der Aminogruppe die regioselektive Einführung eines Halogens in 3-Position ermöglichen würde. Die Umsetzung des metallfreien Aminoporphyrins **100a** mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) verlief wenig erfolgreich (Tabelle 18, Versuch 1): Zwar konnte das gewünschte bromierte Porphyrin **88c** massenspektrometrisch nachgewiesen werden, allerdings lediglich im Gemisch mit mehrfach halogenierten Derivaten und nicht weiter charakterisierten Zersetzungsprodukten. Folglich wurden als Edukte für die weiteren Halogenierungsversuche ausschließlich die weniger luft- und lichtempfindlichen<sup>[627,628]</sup> Metallkomplexe **100b** (M = Ni) und **100c** (M = Cu) eingesetzt. In der Tat zeigte eine dünnschichtchromatographische Kontrolle der Reaktion von **100b** mit NBS bei 0 °C (Tabelle 18, Versuch 2) eine saubere Umsetzung ohne Anzeichen von Zersetzungsprodukten. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des Produktes bestätigte die Bildung eines diskreten monohalogenierten Regioisomers, welches mittels eines COSY-Spektrums eindeutig als das gewünschte 2-Amino-3-bromporphyrin **88d** identifiziert wurde (Abbildung 27). Diese wurde in exzellenter Ausbeute von 97% erhalten.



**Abbildung 27.** Ausschnitt des COSY-Spektrums von **88d**: Die sechs  $\beta$ -pyrrolischen Protonen zeigten drei separate Spinsysteme mit paarweiser Korrelation und bestätigten somit zweifelsfrei die Bildung des gewünschten Regioisomers.

Die Einführung eines Chlorsubstituenten in **100b** gelang mit dem entsprechenden Halogenierungsreagenz *N*-Chlorsuccinimid (NCS) ebenfalls problemlos, wenn auch in geringerer Ausbeute von 76% (Tabelle 18, Versuch 3). Erneut belegte ein COSY-Spektrum (nicht gezeigt) die hohe Regioselektivität der Reaktion. Die Verwendung von *N*-Iodsuccinimid zur Halogenierung von **100b** resultierte hingegen in einer komplexen Produktmischung, die nicht weiter aufgereinigt werden konnte (Tabelle 18, Versuch 4). Die Unterschiede in den Ausbeuten und im Reaktionsverlauf waren hauptsächlich auf die abgestufte Reaktivität der verschiedenen Succinimide sowie, im Falle der versuchten Umsetzung zu **88f**, insbesondere auf eine hohe Lichtempfindlichkeit der iodierten Porphyrine zurückzuführen. Analog zur Darstellung

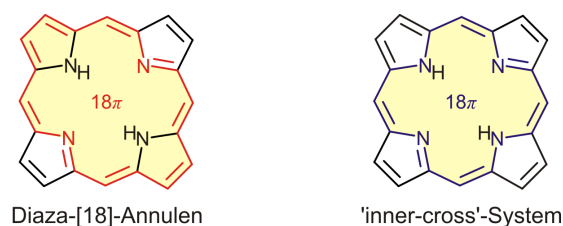
des Nickel(II)-Porphyrins **88d** konnte auch das entsprechende Kupfer(II)-Derivat **88g** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden (Tabelle 18, Versuch 5). Da es sich bei **88g** um eine paramagnetische Verbindung handelt, konnte die Regioselektivität hier nicht unmittelbar NMR-spektroskopisch untersucht werden. HPLC-Läufe des Produktes belegten aber, dass es sich dabei nicht um ein Regiosiomeregemisch sondern nur eine diskrete Verbindung handelte. Da sich – im Gegensatz zu Zink(II)-Derivaten! – die Reaktivität und Regioselektivität bei Umsetzungen von Nickel(II)- oder entsprechenden Kupfer(II)-Porphyrinen in aller Regel wenig unterscheidet,<sup>[596,597,637]</sup> war davon auszugehen, dass ebenso wie im Falle von **88d** auch bei der Synthese von **88g** der Bromsubstituent in 3-Position eingeführt worden war.

Versuche, die bromierten Aminoporphyrine **88d** und **88g** analog der Darstellung des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **89a** (Schema 19) durch eine Miyaura-Transmetallierung<sup>[582-584]</sup> in die korrespondierenden Bausteine mit einer Boronsäureester-Funktion in 3-Position zu überführen, schlugen bislang fehl. Allerdings erwiesen sich die *bis dato* nicht verfügbaren, hoch regioselektiv 2,3-funktionalisierten Porphyrin-Derivate **88d** und **88g** im weiteren Verlauf der Arbeit als wertvolle Ausgangsmaterialien für einen atrop-diastereoselektiven Ansatz zur Darstellung von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen (Kapitel 5.3).

## 4.6 UV-spektroskopische Untersuchungen

### 4.6.1 Das 'Gouterman-Vierorbital-Modell' und die 'exciton-coupling-Theorie'

Porphyrine besitzen in der Regel ein planares, konjugiertes  $\pi$ -System und werden elektronisch meist als Analoga von Diaza-[18]-Annulenen betrachtet.<sup>[638-640]</sup> Somit sind lediglich neun der elf Doppelbindungen und keines der freien Elektronenpaare der endocyclischen Stickstoffatome in das aromatische System eingebunden. Basierend auf neueren quantenchemischen Berechnungen wird außerdem eine sogenannte 'inner-cross'-Theorie diskutiert, bei welcher die beiden NH-Gruppen als integraler Bestandteil des  $\pi$ -Systems betrachtet werden (Abbildung 28).<sup>[641,642]</sup> Beiden theoretischen Modellen ist gemein, dass Porphyrine als Hückel-Aromaten mit 18 konjugierten  $\pi$ -Elektronen aufgefasst werden.<sup>[153-155]</sup> Die Aromatizität der Porphyrine begründet neben einer Vielzahl anderer charakteristischer Eigenschaften (wie z.B. ihrer Reaktivitäten oder NMR-Verschiebungen) insbesondere auch ihre im Folgenden betrachteten UV-spektroskopischen Besonderheiten.

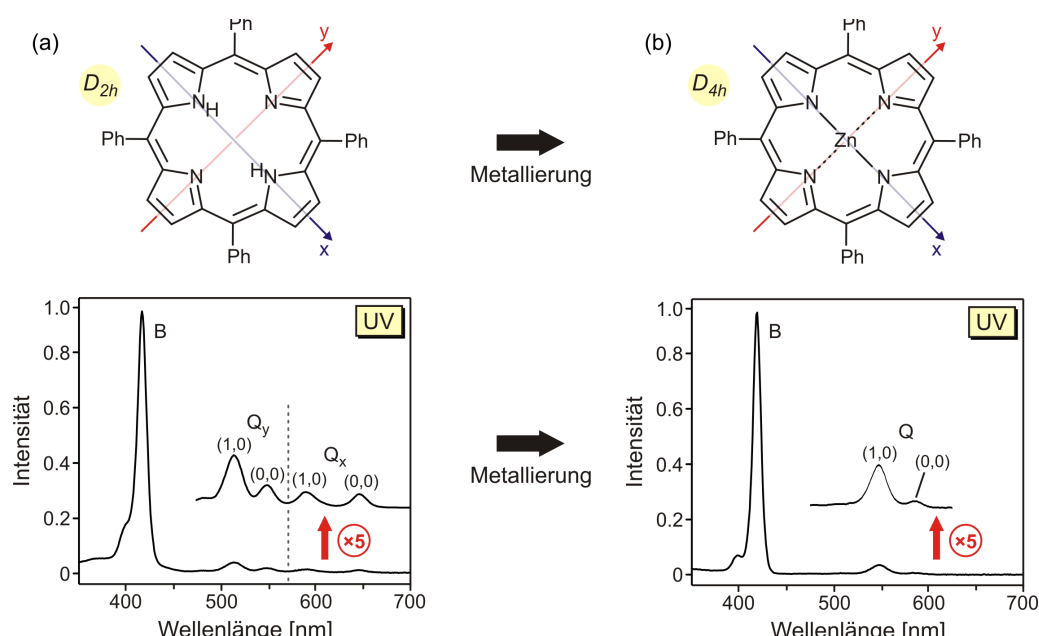


**Abbildung 28.** Verschiedene Betrachtungsweisen des aromatischen Charakters von Porphyrinen: Analogie zu Diaza-[18]-Annulenen (links) und 'inner-cross'-Theorie (rechts).

Die Absorptionsspektren regulärer Porphyrine lassen sich in zwei Hauptbereiche unterteilen:<sup>[643]</sup> Bei Wellenlängen um 420 nm weisen Porphyrin-Derivate eine intensive Bande, die sog. 'Soret-Bande' oder auch B-Bande auf, mit molaren Extinktionskoeffizienten im Bereich von  $4 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 29). In UV-Vis-Spektren mit hoher Auflösung lässt sich zudem ein vibronischer Oberton B(1,0) beobachten.<sup>[643]</sup> Die B-Bande resultiert aus einem erlaubten  $\pi-\pi^*$ -Übergang, für gewöhnlich in den zweiten angeregten Zustand des Porphyrins ( $S_0 \rightarrow S_2$ , vgl. Abbildung 30c). Im sichtbaren Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm beobachtet man die weit weniger intensiven 'Q-Banden', welche ebenfalls  $\pi-\pi^*$ -Übergängen, hier in den ersten angeregten Zustand ( $S_0 \rightarrow S_1$ , vgl. Abbildung 30c), entsprechen.<sup>[644]</sup> Nicht metallierte Tetraarylporphyrine weisen in der Regel  $D_{2h}$ -Symmetrie und folglich zwei nicht entartete Q(0,0)-Übergänge –  $Q_x(0,0)$  und  $Q_y(0,0)$  – auf, welche entlang der entsprechenden nicht äquivalenten Achsen des Porphyrin-Grundkörpers polarisiert sind. Für die Zuordnung der einzelnen Übergänge verläuft die x-Achse dabei konventionsgemäß in Richtung der beiden Stickstoff-gebundenen H-Atome des Porphyrins. Beide Banden besitzen vibronische

Obertöne,  $Q_x(1,0)$  und  $Q_y(1,0)$ .<sup>[645,646]</sup> Insgesamt zeigt ein metallfreies Porphyrin daher typischerweise vier Q-Banden im sichtbaren Wellenlängenbereich (Abbildung 29a).

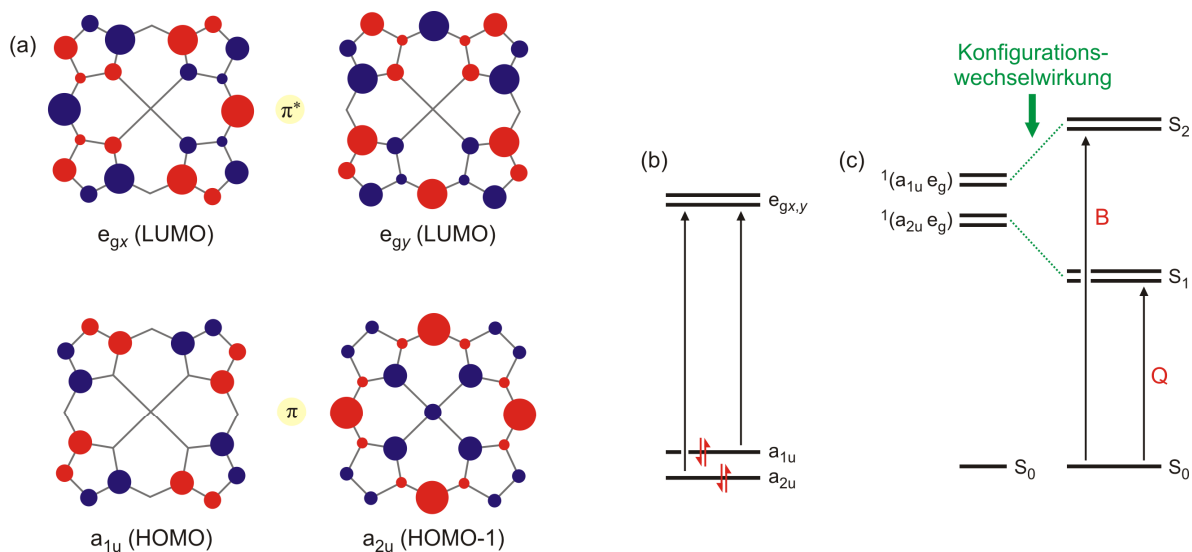
Eine Metallinsertion ins Porphyrin-Gerüst geht mit einer Symmetriehöherung nach  $D_{4h}$  einher. Dies bewirkt eine Entartung der Übergänge  $Q_x$  und  $Q_y$  und resultiert somit phänomenologisch in einer Reduktion von vier zu zwei Q-Banden beim Übergang von metallfreien zu metallierten Porphyrin-Derivaten (Abbildung 29b). Desweiteren beeinflussen auch die Art des Zentralmetalls<sup>[647,648]</sup> sowie etwaige Substituenten in *meso*- oder  $\beta$ -Position<sup>[649]</sup> die elektronischen Eigenschaften eines Porphyrins und damit insbesondere Bandenlage und Intensität der UV-Maxima.<sup>[645,646]</sup>



**Abbildung 29.** Typische UV-Vis-Spektren (a) metallfreier und (b) metallierter Tetraarylporphyrine. Die Spektren wurden anhand der B-Bande auf eine Intensität von 1.0 normiert.

Eine vergleichsweise einfache Theorie zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Porphyrin-Systemen und für die Interpretation ihrer UV-Vis-Spektren wurde um 1960 von Gouterman eingeführt und ist heute als 'Vier-Orbital-Modell' bekannt.<sup>[643-648,650,651]</sup> Demnach erfolgt die Beschreibung der elektronischen Absorptionsspektren von Porphyrinen unter Berücksichtigung der vier in Abbildung 30a gezeigten Grenzorbitale des Porphyrin-Makrocyclus. Die beiden höchsten besetzten Orbitale (HOMO und HOMO-1, Abbildung 30a) sind energetisch nahezu identisch, einfach entartet und transformieren nach den irreduziblen Darstellungen  $a_{1u}$  bzw.  $a_{2u}$ .<sup>[645,646]</sup> Das  $a_{1u}$ -Orbital besitzt Knoten in allen vier *meso*-Positionen, während das  $a_{2u}$ -HOMO dort große Koeffizienten aufweist.<sup>[644,646]</sup> Die beiden im Rahmen der Gouterman-Theorie relevanten niedrigsten unbesetzten Grenzorbitale (LUMOs) bildet ein zweifach entartetes Paar von  $e_g$ -Orbitalen ( $e_{gx}$  und  $e_{gy}$ ). Die für Porphyrine

beobachteten UV-Vis-Banden entsprechen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen von Elektronen der  $a_{1u}$ - oder  $a_{2u}$ -Orbitale in diese antibindenden LUMOs (Abbildung 30b).

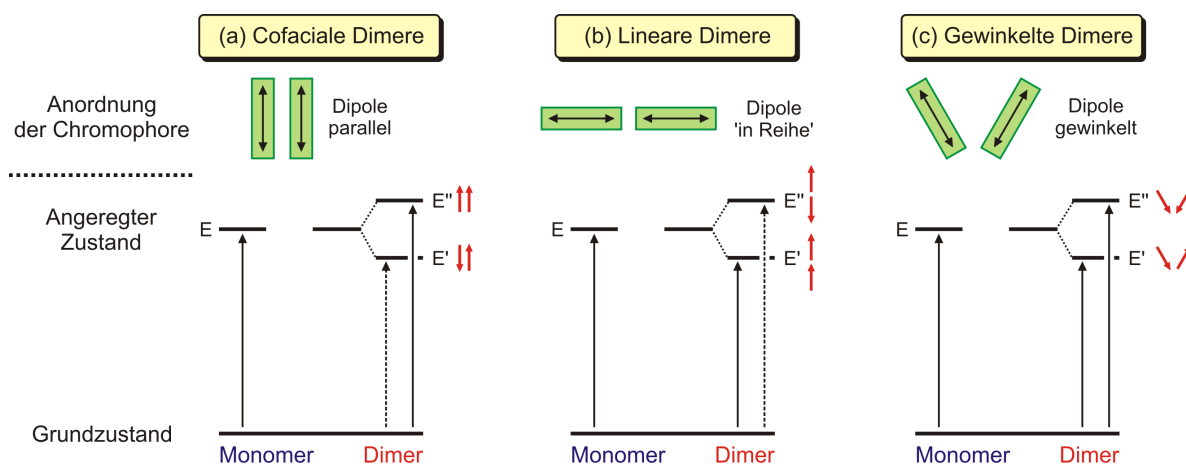


**Abbildung 30.** (a) Porphyrin-Grenzorbitale nach Gouterman.<sup>[644-646,650]</sup> (b) Relevante elektronische Anregungen für UV-Vis-Übergänge in Porphyrin-Derivaten und Ursprung der B- und Q-Banden (c).<sup>[652,653]</sup>

Die Energien der beiden HOMOs sind nahezu identisch und aufgrund der  $D_{4h}$ -Symmetrie eines metallierten Porphyrins ist auch die Symmetrie der niedrigsten angeregten Singulettzustände  $1(a_{2u}e_g)$  und  $1(a_{1u}e_g)$  identisch ( $E_u$ -Konfiguration für beide angeregten Zustände). Folglich kommt es zu einer sog. Konfigurationswechselwirkung ('configuration interaction', CI)<sup>[654-657]</sup> dieser beiden möglichen resonanten Übergänge  $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  und  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ , was in zwei Banden-Typen mit sehr unterschiedlichen Intensitäten resultiert: konstruktive Interferenz führt zum Auftreten der intensiven kurzwelligen Soret-Banden,<sup>[658]</sup> während die schwachen Q-Absorptionen im sichtbaren Bereich aus der gegenphasigen Kopplung hervorgehen (Abbildung 30c). Der resultierende Übergang von  $S_0$  nach  $S_1$  ist nur schwach erlaubt und daher weit weniger intensiv.<sup>[644-646,648,650,651]</sup>

Der signifikante Einfluss der beiden NH-Protonen auf die elektronische Struktur des Porphyrin-Gerüsts und die daraus resultierenden drastischen Unterschiede der UV-Vis-Spektren nicht metallierter Monoporphyrine ( $D_{2h}$ -Symmetrie) im Vergleich zu ihren metallierten Analoga mit  $D_{4h}$ -Symmetrie wurde von Gouterman quantenmechanisch durch Einelektronen-Störungen des elektronischen Systems beschrieben.<sup>[643,645]</sup> Diese Störung resultiert in der experimentell beobachteten Aufspaltung der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des UV-Vis-Spektrums in die  $Q_x(0,0)$ - und  $Q_y(0,0)$ -Komponenten.

Neben dem Vier-Orbital-Modell wird als Grundlage für die Interpretation der spektralen Eigenschaften kovalent verknüpfter *dimerer*, *trimerer* und *oligomerer* Porphyrine in der Regel die 'exciton-coupling-Theorie' von Kasha herangezogen.<sup>[659,660]</sup> Die Theorie beschreibt die Resonanzwechselwirkung angeregter Zustände schwach gekoppelter Multichromophore.<sup>[661-663]</sup> Als 'Exziton' im ursprünglichen Sinne wird dabei ein neutrales gebundenes Elektronen-Loch-Paar bezeichnet, welches Eigenschaften aufweist, die sich von denen des angeregten Zustands im isolierten Chromophor unterscheiden.<sup>[660]</sup> Diese Unterschiede resultieren aus einer Kombination von elektrostatischen Wechselwirkungen und resonantem Elektronen-Austausch mit weiteren identischen Chromophoren in der Nachbarschaft. Dabei hängt die Energie der exzitonischen Zustände davon ab, ob die induzierten elektrischen Dipole attraktiv oder repulsiv interagieren. Dabei sind lediglich Übergänge in angeregte Zustände mit gleichphasigen Dipolmomenten der monomeren Untereinheiten erlaubt (Vektorsumme  $\neq 0$ ). Die Orientierung der Übergangsdipolmomente und die Art und Weise, in welcher diese wechselwirken, wird dabei durch die relative Anordnung der einzelnen Chromophore zueinander bestimmt (Abbildung 31).<sup>[661-663]</sup> Während man für cofaciale oder lineare Dimere eine hypsochrome bzw. bathochrome Verschiebung der UV-Vis-Bande im Vergleich zum Monomer beobachtet, resultiert die exzitonische Wechselwirkung im Falle gewinkelter Bichromophore in einer Aufspaltung der korrespondierenden Bande im UV-Vis-Spektrum, die zudem CD-aktiv ist.

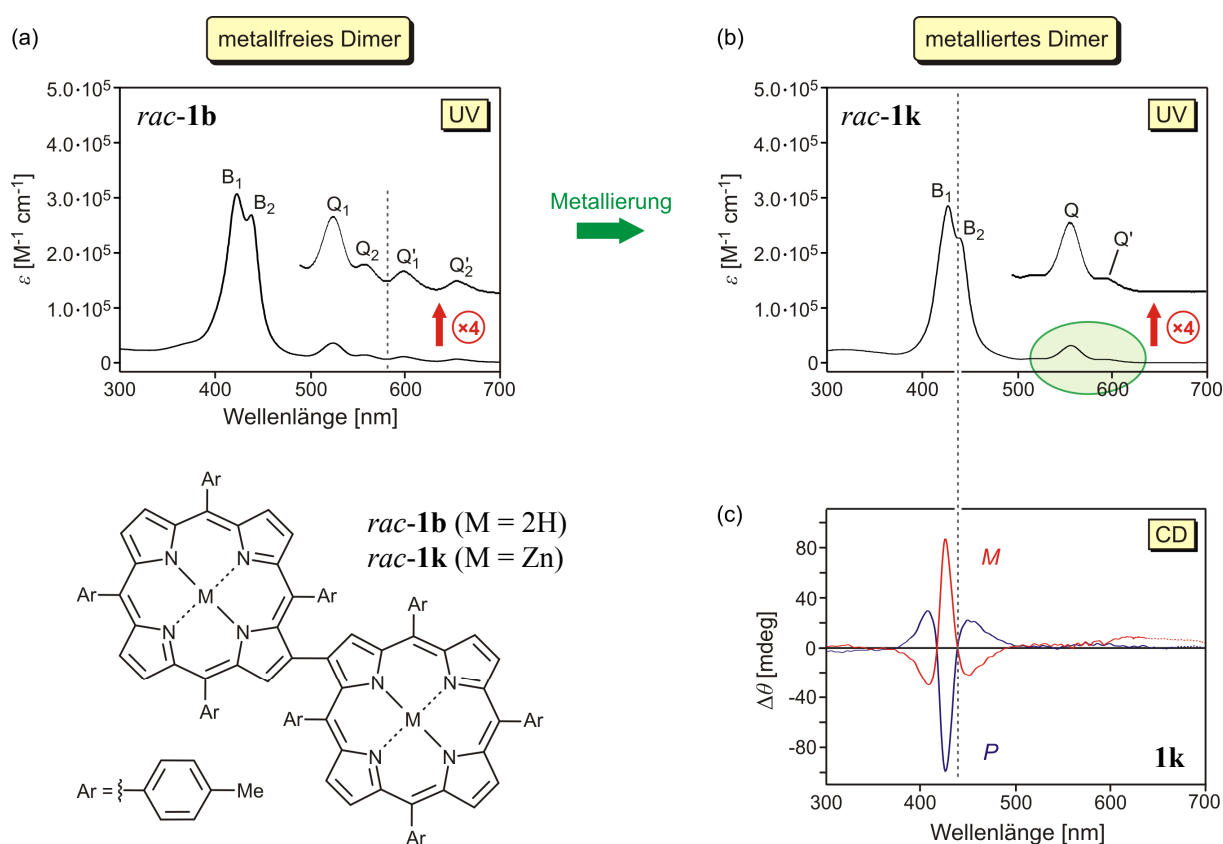


**Abbildung 31.** Exzitonische Wechselwirkung in Bichromophoren mit unterschiedlicher räumlicher Anordnung. Ein Übergang in einen exzitonischen Zustand ist nur bei gleichphasigen Dipolmomenten erlaubt. Verbotene Übergänge sind gestrichelt dargestellt.<sup>[664]</sup>

Im Bereich synthetischer Tetrapyrrole wurde die 'exciton-coupling-Theorie' z.B. bereits erfolgreich zur Interpretation der spektroskopischen Eigenschaften von kovalent verknüpften Bisporphyrinen<sup>[361,659,665,666]</sup> und Oligochromophoren auf Porphyrin-Basis<sup>[660]</sup> sowie von Porphyrin-Aggregaten<sup>[667]</sup> angewendet.

4.6.2 UV-Vis-Eigenschaften der synthetisierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine

Ähnlich wie ihre monomeren Analoga<sup>[646]</sup> wiesen die synthetisierten metallfreien Bisporphyrine *rac-1a-e* sowie *rac-94* im UV-Vis-Spektrum die charakteristische Soret-Bande (B-Bande) im Bereich von 425 nm sowie die vier typischen Q-Banden zwischen 500 und 680 nm auf. Wie im Falle von *meso,meso'*-<sup>[343-354,361]</sup> und *meso,\beta'*-verknüpften<sup>[358-360]</sup> Porphyrin-Dimeren oder Alkyl-substituierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen ohne *meso*-Substituenten,<sup>[355-357]</sup> aber auch bei größeren Porphyrin-basierten Oligochomophoren<sup>[362,534-543]</sup> resultiert die Wechselwirkung der elektronischen Übergangsdipolmomente der beiden Untereinheiten in einer exzitonischen Kopplung.<sup>[659,660]</sup> In Folge dessen kommt es zu einer energetischen Aufspaltung des angeregten Zustandes (sog. 'Davydov-splitting', vgl. Abbildung 31),<sup>[663]</sup> was wiederum in vielen Fällen eine Aufspaltung der Soret-Bande bewirkte (Abbildung 32a). Die ermittelten Energiedifferenzen  $\Delta E$  der beiden Maxima,  $B_1$  und  $B_2$ , von ca. 500–800  $\text{cm}^{-1}$  sind dabei typisch für Porphyrin-Dimere mit  $\beta,\beta'$ -Verknüpfung,<sup>[356]</sup> während *meso,\beta'*- und *meso,meso'*-Bisporphyrine Aufspaltungsenergien im Bereich von 1250  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 2100  $\text{cm}^{-1}$  zeigen.<sup>[358]</sup> Die elektronische Interaktion der Untereinheiten ist demnach bei  $\beta,\beta'$ -Dimeren wohl deutlich schwächer ausgeprägt als bei ihren *meso,\beta'*- und *meso,meso'*-verknüpften Analoga.



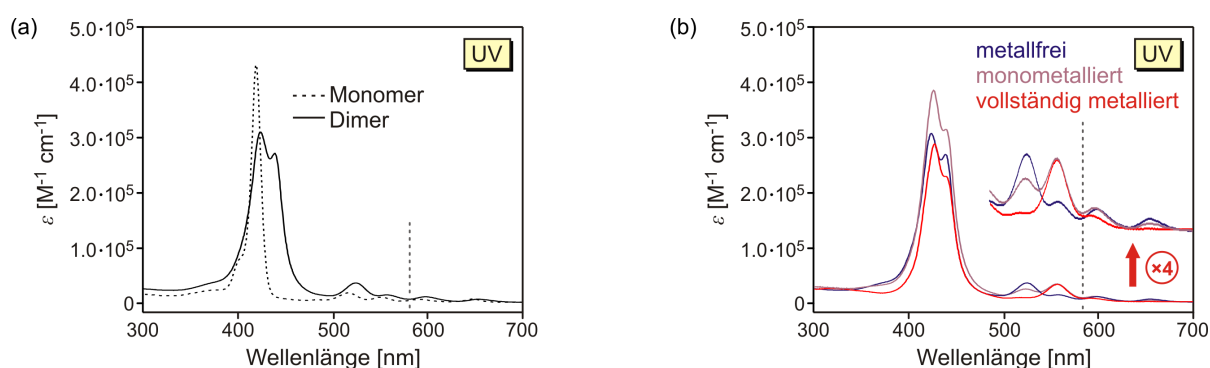
**Abbildung 32.** Typische UV-Vis-Spektren (a) metallfreier und (b) vollständig metallierter  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine am Beispiel von *rac-1b* (M = 2H) bzw. *rac-1k* (M = Zn) und (c) Vergleich mit den CD-Kurven der beiden Atrop-Enantiomere von **1k**.



Innerhalb der Reihe der hier untersuchten 'Superbiaryle' zeigten die metallfreien und die mit Zn(II) metallierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine die größte energetische Separation der beiden B-Übergänge (*rac-1a-f*, *rac-1j-n*;  $\Delta E \sim 650\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ), während die Aufspaltungsenergien in Dimeren mit Cu(II)-Zentren (*rac-1i*, *rac-1o*;  $\Delta E \sim 500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ) tendenziell kleiner waren. In den UV-Vis-Spektren der Ni(II)-Porphyrine (*rac-1g*, *rac-1h*, *rac-1p*, *rac-1q*) sowie des Pd(II)-Analogons *rac-1r* waren die beiden B-Banden schließlich nicht mehr aufgelöst.<sup>[586]</sup>

Auch ein Vergleich der UV-Vis-Spektren mit den CD-Kurven der entsprechenden Enantiomere (vgl. Kapitel 4.7) deutete darauf hin, dass die Doppelmaxima der B-Banden der  $\beta,\beta'$ -verknüpften Dimere tatsächlich einer exzitonischen Kopplung entsprechen: So korrelierten beispielsweise für **1k** die UV-Maxima  $B_1$  und  $B_2$  mit den Extremwerten des ersten Couplets der CD-Spektren von *M-1k* und *P-1k*, während das relative Minimum zwischen  $B_1$  und  $B_2$  mit den jeweiligen Wendepunkten der CD-Kurven zusammenfiel (Abbildung 32c).

Im Vergleich mit ihren monomeren Analoga war die Soret-Bande der dimeren Porphyrine im Allgemeinen deutlich verbreitert und folglich in ihrer Intensität leicht herabgesetzt (Abbildung 33a), wohingegen die Q-Banden etwas höhere Extinktionskoeffizienten als in den korrespondierenden Monomeren aufwiesen. Desweiteren beobachtete man eine bathochrome Verschiebung aller Banden der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine im Vergleich zu den monomeren Bausteinen, was auf Effekte wie elektronische Kopplungen<sup>[356]</sup> oder Charge-Transfer-Übergänge<sup>[361]</sup> hindeutet.



**Abbildung 33.** (a) Vergleich der UV-Vis-Spektren des monomeren 5,10,15,20-Tetra(4-tolyl)porphyrins mit dem entsprechenden Dimer *rac-1b*. (b) Überlagerung der UV-Vis-Spektren des metallfreien  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac-1b* ( $M^1 = M^2 = 2H$ ; blau), des monometallierten Derivats *rac-1f* ( $M^1 = Zn$ ,  $M^2 = 2H$ ; violett) und des vollständig metallierten Analogons *rac-1k* ( $M^1 = M^2 = Zn$ ; rot).

Durch eine vollständige Metallierung erhöht sich die Symmetrie der beiden Untereinheiten (sowie des gesamten Moleküls) und bewirkt damit eine Entartung der elektronischen Übergänge  $Q_1/Q_1'$  und  $Q_2/Q_2'$ . Somit wiesen die UV-Spektren der metallierten Dimere *rac-1g-r*

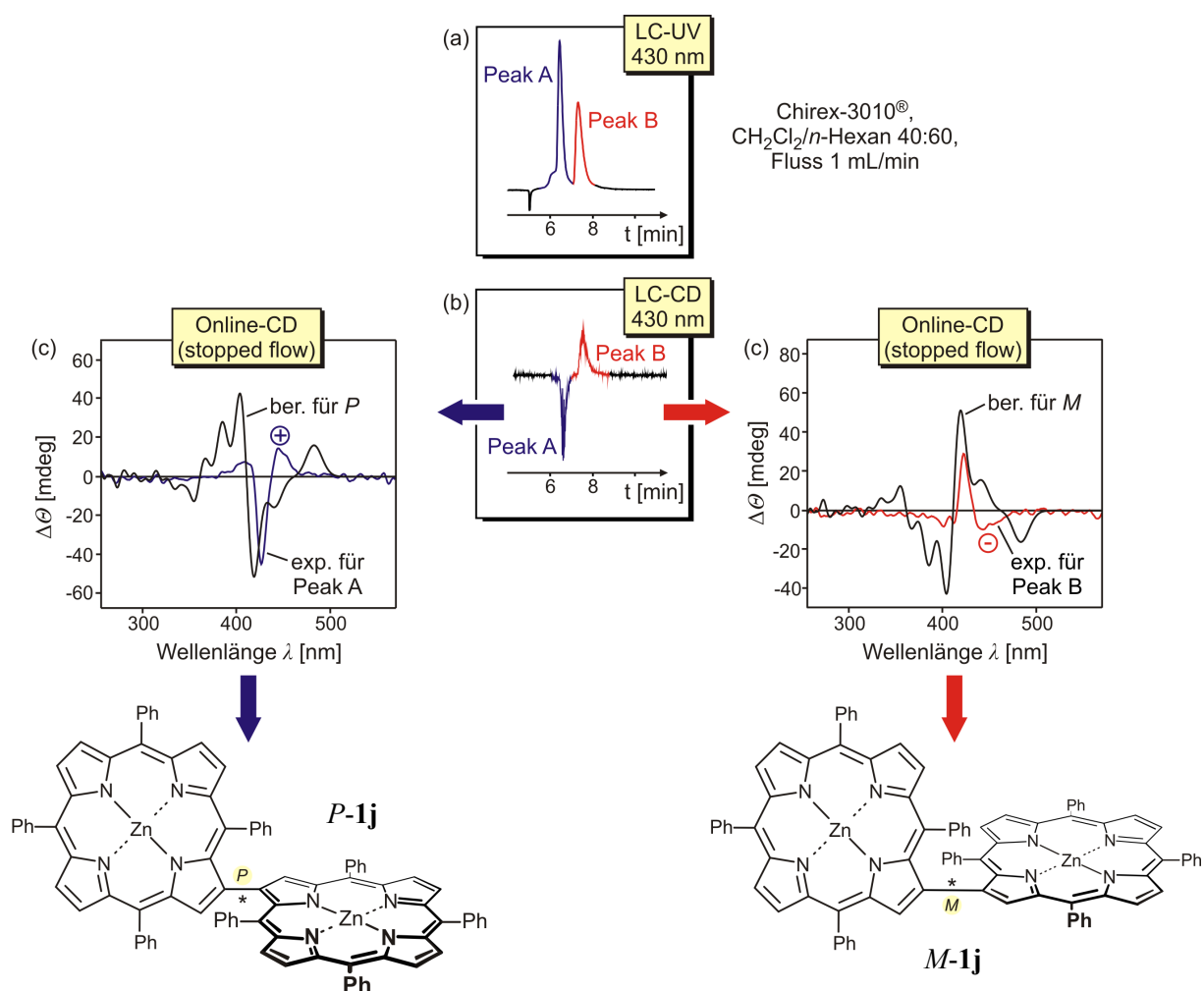
nur zwei Q-Banden (Q und Q') anstelle der vier Q-Banden im nicht metallierten Fall auf (Abbildung 32b). Die Auswirkung der Metall-Insertion auf die intensitätsstarke Soret-Bande war gering. Das UV-Profil des monometallierten Bisporphyrins *rac-1f* resultiert aus einer Überlagerung der UV-Vis-Banden der metallfreien (*rac-1b*) wie auch der zweifach metallierten (*rac-1k*) Stammverbindung und ergibt somit in Summe ein UV-Vis-Spektrum des sog. *rhodo*-Typs mit der Q<sub>2</sub>-Bande als intensivster Absorption.<sup>[646,668]</sup>

Eine detailliertere Zuordnung der UV-Vis-Banden der  $\beta,\beta'$ -Bis(tetraarylporphyrine), etwa – wie für Monoporphyrine üblich<sup>[646]</sup> – entsprechend ihrer Polarisationsrichtung, war aufgrund der ausgeprägten Überlagerung verschiedener Soret-Übergänge, welche auf die niedrige Symmetrie selbst im Falle der vollständig metallierten Vertreter zurückzuführen ist, zumindest auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht möglich. Auch eine genauere Analyse der exzitonischen Effekte gestaltet sich aufgrund der Winkelabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden Untereinheiten für gewinkelte Bischromophore wie die  $\beta,\beta'$ -verknüpften Porphyrin-Dimere generell besonders schwierig<sup>[356]</sup> und ist z.B. nicht ohne Weiteres nach einem von Osuka *et al.*<sup>[534,541]</sup> etablierten, verhältnismäßig anschaulichen Modell für die Beschreibung exzitonischer Wechselwirkungen in strukturell einfacheren *meso,meso'*-Dimeren mit linearer Orientierung der Dipole durchführbar. Weiterführende Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften (z.B. transiente Absorptionmessungen) der hier synthetisierten Dimere sind derzeit den Arbeitsgruppen von Prof. T. Brixner und Dr. P. Nürnberg in Würzburg in Arbeit.

#### 4.7 Stereochemische Analyse der axial-chiralen Dimere mit $\beta,\beta'$ -Verknüpfung

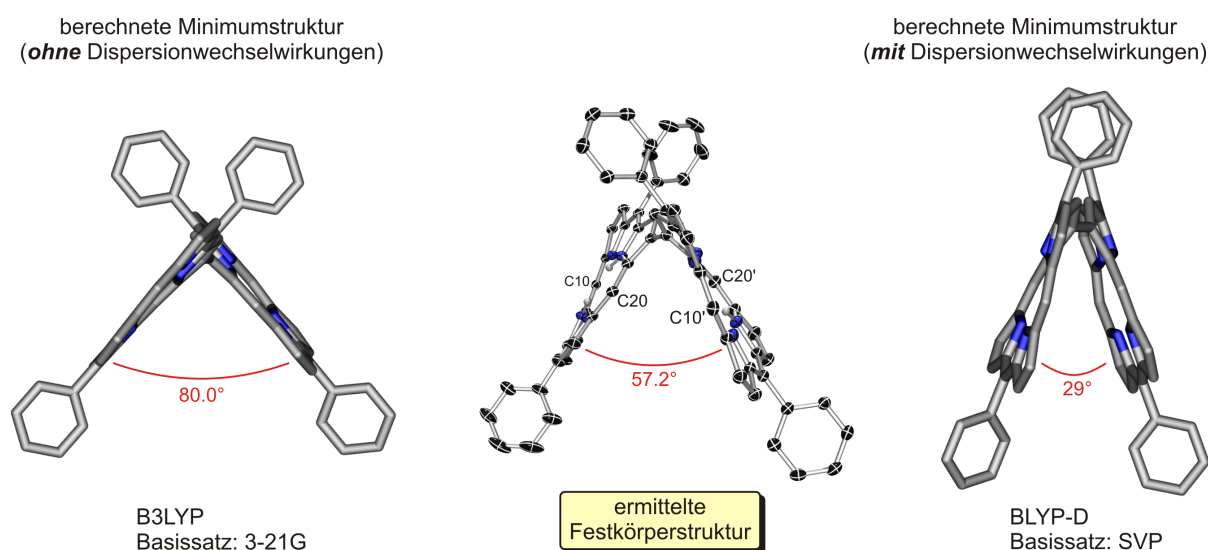
Für eine eingehende stereochemische Analyse sollten die hier erstmals beschriebenen (racemischen) Bisporphyrine *rac-1c-r* zunächst mittels HPLC an chiraler Phase in die jeweiligen Atrop-Enantiomere aufgetrennt werden. Entsprechende Trennbedingungen waren am Beispiel der beiden metallierten Prototypen der  $\beta,\beta'$ -Dimere *rac-1j* und *rac-1k* bereits in Vorarbeiten zusammen mit T. Gulder in unserer Gruppe etabliert worden,<sup>[172,174,669]</sup> wobei sich nach intensiven Bemühungen die Verwendung einer Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule (Fa. *Phenomenex*) mit isokratischen Laufmittelgemischen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und *n*-Hexan (~50:50, Flussrate: 1 mL/min) bei Raumtemperatur als Methode der Wahl erwiesen hatte (vgl. Abbildung 34a). Durch Aufnahme von Online-CD-Spektren im 'stopped-flow'-Modus in Kombination mit

quantenchemischen CD-Rechnungen, die von M. Reichert mittels semiempirischen Verfahren (OM2-Hamiltonian<sup>[670]</sup>) und TD-DFT-Methoden (time-dependent density functional theory; BLYP<sup>[671]</sup>/TZVP<sup>[484,485]</sup>) für das metallfreie Dimer *rac-1a* als vereinfachtes Modellsystem durchgeführt worden waren,<sup>[672]</sup> war auch die Zuordnung der Absolutkonfigurationen der jeweiligen Atrop-Enantiomere beider Stammverbindungen, **1j** und **1k**, gelungen. Demnach wiesen die schneller eluierenden Enantiomere *P*-Konfiguration auf (*P-1j* und *P-1k*), während die chromatographisch langsameren Stereoisomere *M*-konfiguriert waren (*M-1j* und *M-1k*).<sup>[174]</sup> Die vormals getroffenen Zuordnungen wurden jüngst durch neuere quantenchemische Berechnungen der CD-Spektren mit expliziter Berücksichtigung der Zentralmetalle auf Grundlage eines ZINDO/S-CI-Ansatzes<sup>[673]</sup> durch T. Bruhn in unserer Gruppe bestätigt (Abbildung 34c).



**Abbildung 34.** Stereochemische Analyse der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine durch HPLC-CD und quantenchemische CD-Rechnungen (berechnet von T. Bruhn; ZINDO/S-CI<sup>[673]</sup> einer mit BLYP-D<sup>[671,674]</sup> optimierten Struktur; Basissätze: SVP<sup>[484]</sup> für C, H, N und TZVP<sup>[484,485]</sup> für Zn) am Beispiel des metallierten Dimers *rac-1j*.

Im Gegensatz zu den vorherigen Rechnungen auf niedrigerem Niveau wurden dabei schon zur Optimierung der Minimumstrukturen der Dimere deutlich größere Basissätze verwendet und durch Verwendung der BLYP-D-Methode<sup>[671,674]</sup> insbesondere auch Dispersionswechselwirkungen einbezogen. Ein Vergleich der so erhaltenen berechneten Minimumstruktur des metallfreien Dimers *rac-1a* belegte, dass dieser neue Ansatz zumindest die Struktur der Bisporphyrine im Festkörper, welche stark durch  $\pi,\pi$ -Wechselwirkungen bestimmt wird (vgl. Kapitel 4.4), generell besser wiedergab, als dies in den alten Berechnungen der Fall war (Abbildung 35). Somit war davon auszugehen, dass eine Berücksichtigung der Dispersionskräfte auch für die metallierten Vertreter aussagekräftigere Rechenergebnisse liefern sollte.



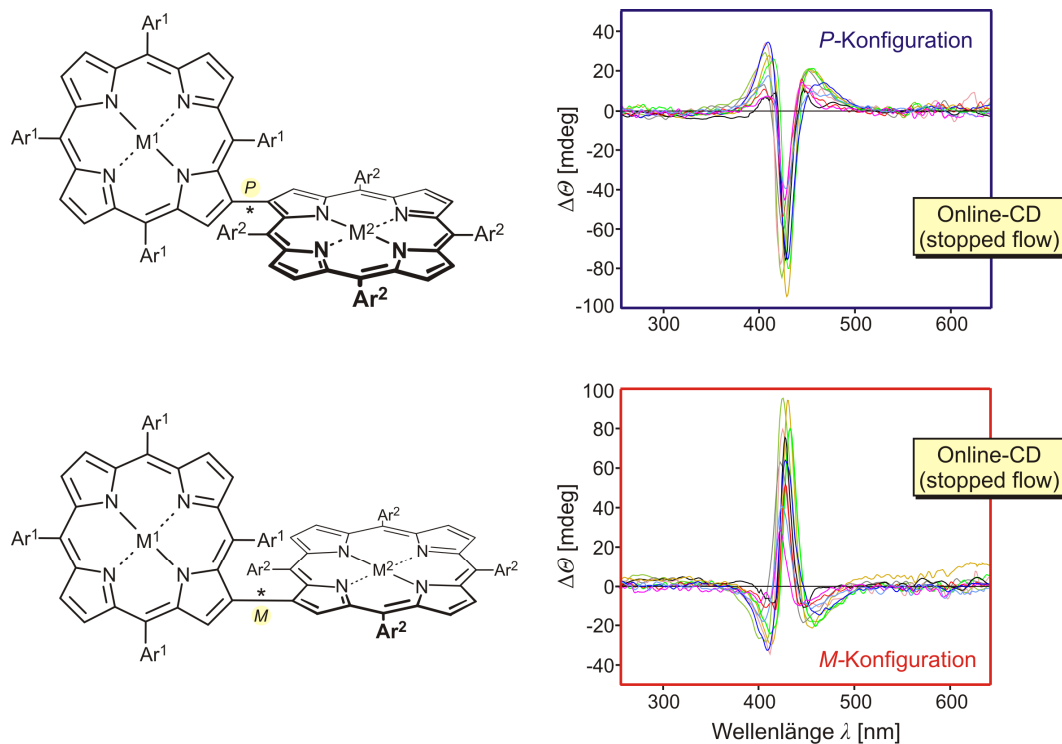
**Abbildung 35.** Vergleich der Festkörperstruktur von *rac-1a* mit berechneten Minimumstrukturen.

Obwohl die 'exciton-coupling'-Theorie für optisch aktive Oligoporphyrine nicht immer bedenkenlos anwendbar ist,<sup>[675]</sup> waren alle mit Hilfe der CD-Berechnungen getroffenen Zuordnungen der Absolutkonfiguration (Tabelle 19) in Übereinstimmung mit entsprechenden Zuordnungen der absoluten Stereostrukturen gemäß der 'exciton-chirality'-Methode,<sup>[517-521]</sup> wonach sich für die Dimere mit positivem ersten Couplet (um 450 nm) ebenfalls eine *P*-Konfiguration der Biarylachse und folglich für Bisporphyrine mit negativem Couplet eine *M*-Konfiguration ermitteln ließ (vgl. Abbildung 34).

Durch individuelle Optimierung der HPLC-Bedingungen<sup>[676]</sup> gelang im Folgenden auch für die Dimere *rac-1g*, *rac-1h* und *rac-1i-n* eine vollständige Basislinientrennung in die entsprechenden Atrop-Enantiomere, mit bemerkenswert kurzen Retentionszeiten und jeweils vollkommen spiegelbildlichen Online-CD-Spektren mit negativem Cotton-Effekt des Peaks bei kürzerer Retentionszeit (Peak A) und positivem Cotton-Effekt des langsamer eluierenden

Peaks (Peak B) bei einer Detektionswellenlänge von 430 nm (vgl. Abbildung 34b). Erwartungsgemäß wiesen sämtliche im 'stopped-flow'-Modus aufgezeichneten CD-Kurven große Ähnlichkeit mit den für das strukturell nahe verwandte  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin **1j** erhaltenen Spektren auf (Tabelle 19).

**Tabelle 19.** Online-CD-Spektren vollständig metallierter  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine.



Nr.	Dimer	Ar <sup>1</sup>	M <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	M <sup>2</sup>	Elutionsreihenfolge
1	<b>1g</b>	Phenyl	Ni	Phenyl	Zn	<i>P</i> , dann <i>M</i>
2	<b>1h</b>	4-Tolyl	Ni	4-Tolyl	Zn	<i>P</i> , dann <i>M</i>
3	<b>1i</b>	Phenyl	Cu	Phenyl	Pd	<i>M</i> , dann <i>P</i>
4	<b>1j</b>	Phenyl	Zn	Phenyl	Zn	<i>P</i> , dann <i>M</i>
5	<b>1k</b>	4-Tolyl	Zn	4-Tolyl	Zn	<i>P</i> , dann <i>M</i>
6	<b>1l</b>	4-Cl-Phenyl	Zn	4-Cl-Phenyl	Zn	<i>P</i> , dann <i>M</i>
7	<b>1m</b>	4-MeO-Phenyl	Zn	4-MeO-Phenyl	Zn	<i>P</i> , dann <i>M</i>
8	<b>1n</b>	Phenyl	Zn	4-Tolyl	Zn	<i>P</i> , dann <i>M</i>
9	<b>1o</b>	Phenyl	Cu	Phenyl	Cu	<i>M</i> , dann <i>P</i>
10	<b>1r</b>	Phenyl	Pd	Phenyl	Pd	<i>M</i> , dann <i>P</i>

Somit war eine Zuordnung der Absolutkonfiguration aller getrennten Dimere durch Vergleich der gemessenen Online-CD-Spektren mit den berechneten CD-Kurven von *P-1j* und *M-1j* möglich. Demnach waren die schneller eluierenden Atrop-Enantiomere von *rac-1g*, *rac-1h* und *rac-1k-n* *P*-konfiguriert, wohingegen bei den korrespondierenden 'langsameren' Enantiomeren eine *M*-Konfiguration an der Porphyrin-Porphyrin-Achse vorlag. Die Vielzahl und strukturelle Diversität der getrennten Porphyrin-Systeme belegte die breite Anwendbarkeit der entwickelten Trennmethode.

Im Vergleich mit den heterometallierten Zn(II)/Ni(II)- und homometallierten Zn(II)-Dimeren *rac-1g,h* bzw. *rac-1l-n* beobachtete man allerdings für die Pd(II)- und Cu(II)-Bisporphyrine *rac-1i*, *rac-1o* und *rac-1r* eine Umkehr der CD-Spur bei identischer Detektionswellenlänge (430 nm). Zur Erklärung dieses Sachverhalts war prinzipiell entweder eine vollständige Inversion der CD-Spektren der *M*- und *P*-Enantiomere durch Metall-induzierte Konformationsänderungen oder aber eine Umkehr der Elutionsreihenfolge denkbar. Schon aufgrund der – unabhängig von den Zentralmetallen – sehr hohen Ähnlichkeit der Minimumstrukturen aller berechneten Dimere schien erstere Erklärung jedoch unwahrscheinlich. Das in der Tat inverse chromatographische Verhalten, wurde schließlich durch Online-CD-Messungen kombiniert mit quantenchemischen Berechnungen belegt: So zeigten die im 'stopped-flow'-Modus aufgezeichneten CD-Spektren der Pd(II)- und Cu(II)-Dimere *rac-1i*, *rac-1o* und *rac-1r* erneut gute Übereinstimmung mit den entsprechenden für die Atrop-Enantiomere dieser Metallkomplexe berechneten CD-Kurven (nicht gezeigt).<sup>[586]</sup> Folglich war eine vollständige Inversion der CD-Spektren dieser Dimere bei gleichbleibender Elutionsreihenfolge auszuschließen.

Im Gegensatz zur geglückten Trennung der Porphyrin-Dimere *rac-1g-o* und *rac-1r* verliefen sämtliche Trennversuche der metallfreien Dimere *rac-1a-e*, des monometallierten Derivats *rac-1f* sowie der vollständig metallierten Ni(II)-Komplexe *rac-1p* und *rac-1q* in die entsprechenden Atrop-Enantiomere unter Verwendung verschiedenster chiraler stationärer Phasen und Laufmittelgemische erfolglos. Auch Trennversuche des von S. Rüdener<sup>[173]</sup> erstmals synthetisierten Prototypen *rac-1a* waren in Vorarbeiten bereits mehrfach fehlgeschlagen.<sup>[172-174,669]</sup> In Einklang mit diesen Ergebnissen war weiterhin die Tatsache, dass auch vormals von Osuka *et al.* durchgeführte Trennungen zweier axial-chiraler Bisporphyrine mit *meso,meso'*-Verknüpfung ausschließlich für die entsprechenden zweifach metallierten Zn(II)-Komplexe beschrieben worden waren.<sup>[361,362]</sup>

Zur Deutung dieses Sachverhaltes erschienen zwei Denkansätze plausibel: Zum einen könnten die Enantiomer-spezifischen Wechselwirkungen der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine mit dem chiralen Säulenmaterial in Anwesenheit bestimmter Zentralmetalle stärker differenziert sein. Folglich wären z.B. die Atrop-Enantiomere der metallfreien Dimere zwar unter Umständen rotationsstabil, mit den erprobten HPLC-Bedingungen jedoch schlichtweg nicht trennbar. Zum anderen bestand die Möglichkeit, dass die Metallinsertion ins Porphyrin-Rückgrat eine Konformationsänderung des Makrocyclus induziert und folglich auch die *konfigurative* Stabilität der Biarylachse beeinflusst. Tatsächlich gilt als gesichert, dass das Zentralmetall enormen Einfluss auf die Geometrie und Rigidität von Porphyrin-Derivaten ausüben kann,<sup>[677,678]</sup> und zumindest eine Metallabhängigkeit der Rotationsbarrieren  $\beta$ -<sup>[679]</sup> oder *meso*-ständiger<sup>[278,282,680,681]</sup> Arylsubstituenten in Monoporphyrinen ist literaturbekannt. Somit wäre denkbar, dass die Insertion des Zentralmetalls bei den hier untersuchten  $\beta,\beta'$ -verknüpften Dimeren bereits durch eine geringfügige Modifikation der Bisporphyrin-Geometrie eine letztlich entscheidende Erhöhung der Rotationsbarriere um die Porphyrin-Porphyrin-Achse bewirkt. In diesem Fall wären die neuartigen 'Super-Biaryle' überhaupt nur in Anwesenheit der Zentralmetalle rotationsstabil und Trennversuche der metallfreien Spezies zumindest bei Raumtemperatur *a priori* aussichtslos.

Die letztere Hypothese wurde durch die Beobachtung gestützt, dass nach Demetallierung einer enantiomerenreinen Probe des zweifach metallierten Dimers **1j** unter den denkbar mildesten Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, wässrige 1 N HCl) gefolgt von einer sofortigen Remetallierung mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur in  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  eine vollständige Racemisierung (nachgewiesen mittels HPLC an chiraler Phase) eintrat. Dieser Befund deutete darauf hin, dass die Atropisomerisierungs-Barriere des gebildeten metallfreien Intermediats **1a** signifikant herabgesetzt war. Auf Grundlage dieser Versuchsführung war jedoch ein säurekatalysierter Racemisierungsprozess (z.B. über konformativ bekanntermaßen extrem flexible, zweifach protonierte Porphyrin-Untereinheiten<sup>[605,606,682]</sup>) nicht mit letzter Sicherheit auszuschließen. Desweiteren konnten auch erste semiempirische Berechnungen (AM1<sup>[683]</sup>) zur Rotationsstabilität der  $\beta,\beta'$ -Dimere, die von M. Reichert in unserer Gruppe durchgeführt worden waren, eine Metall-induzierte Erhöhung der Rotationsbarriere nicht belegen.<sup>[174,672]</sup>

Wider Erwarten gelang auch eine Trennung des metallfreien  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac-94* mit einer zusätzlichen Methyl-Gruppe in Nachbarschaft zur Biarylachse nicht. Dies lieferte einen weiteren Hinweis auf die wohl enorme Flexibilität des metallfreien Porphyrin-Makrocyclus.

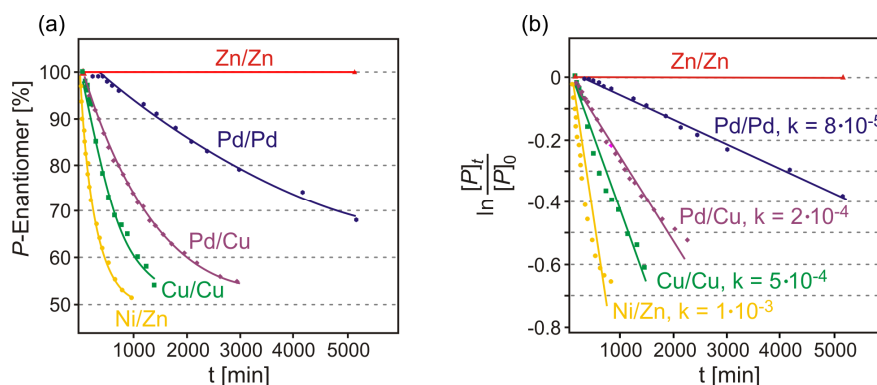
Selbst der entsprechende Ni(II)-Komplex *rac-94*-Ni<sub>2</sub> mit dreifach 'ortho'-substituierter Porphyrin-Porphyrin-Achse war nicht in die beiden Atrop-Enantiomere trennbar. Eine Erhöhung der Rotationsbarriere in Dimeren mit zusätzlichem Substituenten neben der Biarylachse konnte dementsprechend bislang nicht nachgewiesen oder gar quantifiziert werden.

Nach diesen zum Teil unerwarteten Ergebnissen und in Anbetracht der noch immer ungeklärten Ursache für die fehlgeschlagenen Trennversuche war eine noch detailliertere Aufklärung des Isomerisierungsprozesses der neuartigen  $\beta,\beta'$ -verknüpften Bis(tetraarylporphyrine) ein forderndes und zugleich lohnendes Ziel. Daher sollten kinetische Untersuchungen der konfigurativen Stabilität in Kombination mit fortgeschrittenen quantenchemischen Verfahren Aufschluss über das bislang nie systematisch untersuchte Phänomen der Metallabhängigkeit der Rotationsbarriere einer chiralen Porphyrin-Porphyrin-Achse geben.

#### 4.8 Kinetische Studien zur Atropisomerisierungs-Barriere

Für eine vergleichende Betrachtung der Atropisomerisierungs-Barrieren verschieden metallierter  $\beta,\beta'$ -Dimere wurde zunächst in Zusammenarbeit mit T. Gulder die Rotationsstabilität der stereogenen Achse der homometallierten Bisporphyrine *rac-1j* ( $M^1/M^2 = \text{Zn/Zn}$ ), *rac-1o* ( $M^1/M^2 = \text{Cu/Cu}$ ) und *rac-1r* ( $M^1/M^2 = \text{Pd/Pd}$ ) bei Raumtemperatur untersucht. Zu diesem Zweck isolierte man die entsprechenden *P*-Enantiomere durch wiederholte HPLC-Läufe unter Anwendung der für die stereochemische Analyse erarbeiteten Trennmethode im semipräparativen Maßstab (Chirex-3010<sup>®</sup> 250 x 10 mm, Fa. *Phenomenex*, Flussrate: 5 mL/min). Die so erhaltenen enantiomerenreinen Proben wurden bei Raumtemperatur und Tageslicht gelagert und in regelmäßigen Abständen mittels HPLC an chiraler Phase analysiert (Abbildung 36a). Eine Auswertung der so erhaltenen Messdaten unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung erlaubte schließlich die Bestimmung der Ratenkonstanten der Racemisierung bei Raumtemperatur (Abbildung 36b). Nach 24 h konnten keine Anzeichen für eine Umwandlung des homometallierten Zn(II)-Dimers *P-1j* in das Enantiomer *M-1j* festgestellt werden. Somit war die chirale Porphyrin-Porphyrin-Achse in **1j** bei Raumtemperatur als vollständig rotationsstabil einzustufen.

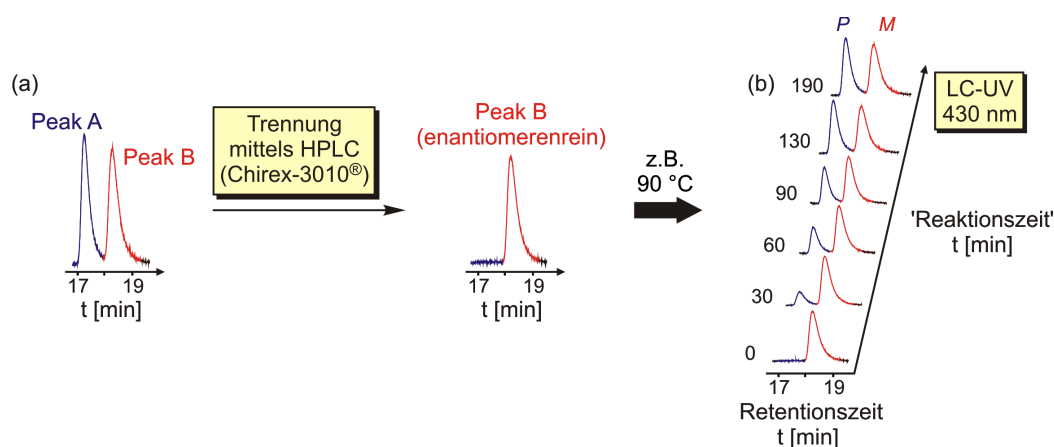




**Abbildung 36.** (a) Metallabhängigkeit der Racemisierung verschieden metallierter Derivate von  $\beta,\beta'$ -Bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) (*rac-1a*) bei Raumtemperatur. (b) Bestimmung der Ratenkonstanten bei Raumtemperatur unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung.

Im Gegensatz dazu sank die optische Reinheit des Pd(II)-Bisporphyrins *P-1r* innerhalb derselben Zeitspanne auf einen Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 82% und das Cu(II)-Derivat *P-1j* wurde nach 24 h sogar in annähernd racemischer Form erhalten (4% *ee*). Die Untersuchungen belegten somit eindeutig, dass die Atropisomerisierungs-Barriere in der Tat stark von der Art der Zentralmetalle abhängt. Demnach nimmt die Rotationsbarriere – und damit die konfigurative Stabilität – der untersuchten  $\beta,\beta'$ -verknüpften 'Super-Biaryle' in der Reihe Ni(II)/Ni(II) < Cu(II)/Cu(II) < Pd(II)/Pd(II) < Zn(II)/Zn(II) drastisch zu.

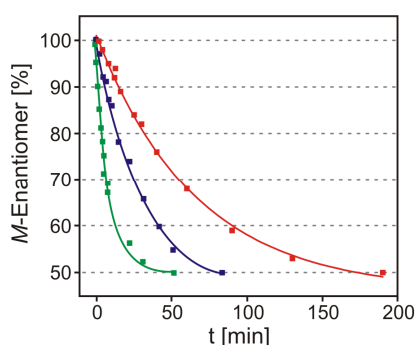
Für eine Quantifizierung des beobachteten Effekts wurden detailliertere kinetische Studien durchgeführt. Hierzu wurde zunächst die Rotationsstabilität des konfigurativ stabilsten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins **1j** und des semistabilen, aber noch trennbaren, dimetallierten Cu(II)-Dimers **1o** genauer untersucht. Zur exakten Ermittlung der Isomerisierungs-Barriere von **1j** wurde erneut eine enantiomerenreine Probe, diesmal des *M*-Enantiomers *M-1j*, verwendet (Abbildung 37a).



**Abbildung 37.** Experimentelle Bestimmung der Atropisomerisierungsrate durch (a) Trennung der Enantiomere an chiraler Phase (Chirex-3010®, Fa. Phenomenex) und Verfolgung der thermischen Äquilibration des *M*-Enantiomers (b) mittels HPLC-UV-Analytik (hier exemplarisch gezeigt für *M-1j* bei 90 °C in Toluol).

Man verfolgte die Atropenantiomerisierung von *M*-**1j** bei drei verschiedenen Temperaturen (90 °C, 100 °C, 110 °C) mittels HPLC-UV-Analytik (Abbildung 37b) und bestimmte aus den gewonnenen Daten unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung die entsprechenden Ratenkonstanten des Racemisierungs-Prozesses (Tabelle 20).

**Tabelle 20.** Graphische Darstellung der experimentellen Daten zur Racemisierung von *M*-**1j** bei drei verschiedenen Temperaturen (363 K, 373 K und 383 K) und entsprechende ermittelte Ratenkonstanten *k* für die Atropenantiomerisierung unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung.



T [°C]	T [K]	k [s <sup>-1</sup> ]
90	363	1.312·10 <sup>-4</sup>
100	373	2.279·10 <sup>-4</sup>
110	383	9.091·10 <sup>-4</sup>

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung erhielt man die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G_{\text{Rot}}^{\ddagger}$  für eine Rotation um die Porphyrin-Porphyrin-Achse von *M*-**1j** bei Raumtemperatur (25 °C):

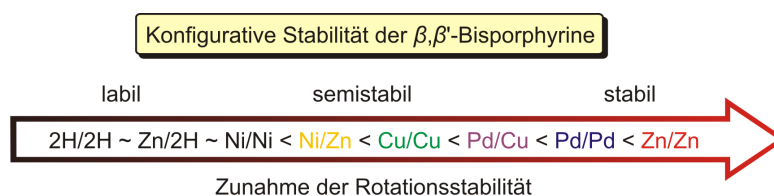
$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} + \ln\left(\frac{k_{\text{b}}}{h}\right)$$

- k: Ratenkonstante
- T: absolute Temperatur
- $\Delta H^{\ddagger}$ : Aktivierungsenthalpie
- $\Delta S^{\ddagger}$ : Aktivierungsentropie
- R: allgemeine Gaskonstante
- $k_{\text{b}}$ : Boltzmann-Konstante
- h: Planck-Konstante

Der so erhaltene Wert  $\Delta G_{\text{Rot}}^{\ddagger}(\mathbf{1j})_{\text{exp}} = 114.9$  kJ/mol bestätigte, dass es sich bei dem vollständig metallierten Zn(II)-Dimer *M*-**1j** um ein konfigurativ stabiles Heterobiaryl handelt.<sup>[684]</sup> Im Folgenden wurde die Atropisomerisierung des konfigurativ semistabilen homometallierten Cu(II)-Bisporphyrins **1o** auf analoge Weise bei 25 °C, 40 °C und 62°C untersucht und eine Rotationsbarriere von 101.1 kJ/mol ermittelt. Dieser Wert war in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass für *M*-**1o** bereits bei Raumtemperatur eine langsame Umwandlung in das *P*-konfigurierte Atrop-Enantiomer *P*-**1o** auftrat (vgl. Abbildung 36a). Die Aktivierungs-

barrieren für eine Drehung um die stereogene Porphyrin-Porphyrin-Achse der neu erschlossenen und trennbaren Dimere **1g-o** und **1r** bewegen sich demnach in einem Bereich von ca. 100 kJ/mol für den konfiguratив semistabilen Vertreter **1o** ( $M^1/M^2 = \text{Cu/Cu}$ ) bis hin zu 115 kJ/mol für das vollständig rotationsstabile  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin **1j** ( $M^1/M^2 = \text{Zn/Zn}$ ).<sup>[685]</sup>

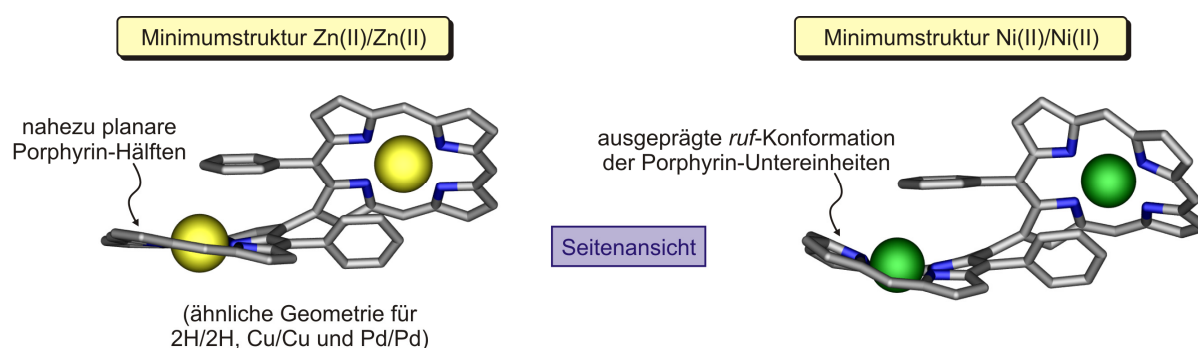
Zusammen mit den ebenfalls experimentell bestimmten Ratenkonstanten der Atropisomerisierung von **1r** ( $M^1/M^2 = \text{Pd/Pd}$ ) sowie der heterogen metallierten Porphyrin-Dimere **1i** ( $M^1/M^2 = \text{Cu/Pd}$ ) und **1g** ( $M^1/M^2 = \text{Ni/Zn}$ ) bei Raumtemperatur (Abbildung 36b) erlaubten diese ermittelten Grenzwerte eine Klassifizierung der synthetisierten 'Super-Biaryle' entsprechend ihrer konfigurativen Stabilität (Abbildung 38):  $2\text{H}/2\text{H} \sim \text{Zn}/2\text{H} \sim \text{Ni}/\text{Ni}$  (auch bei 0 °C nicht trennbar) <  $\text{Ni}/\text{Zn}$  <  $\text{Cu}/\text{Cu}$  (101.1 kJ/mol) <  $\text{Cu}/\text{Pd}$  <  $\text{Pd}/\text{Pd}$  <  $\text{Zn}/\text{Zn}$  (114.9 kJ/mol). Die Aktivierungsenergie des gemischt dimetallierten Dimers **1i** ( $M^1/M^2 = \text{Cu/Pd}$ ) lag zwischen den Werten der beiden homometallierten Stammverbindungen **1o** ( $M^1/M^2 = \text{Cu/Cu}$ ) und **1r** ( $M^1/M^2 = \text{Pd/Pd}$ ) und bestätigte damit klar die erwarteten Tendenzen. Die Ratenkonstante für das Ni/Zn-Dimer **1g** legte hingegen nahe, dass der konformativ labilere Teil der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine ausschlaggebend für die Atropisomerisierungs-Barriere war, da die Barriere für eine Umwandlung in das entsprechende Enantiomer sogar noch niedriger war als die des semistabilen Cu/Cu-Dimers **1o**, obwohl **1g** zumindest eine konformativ fixierte Hälfte mit Zn(II)-Metallzentrum aufwies.



**Abbildung 38.** Klassifizierung der untersuchten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine entsprechend ihrer konfigurativen Stabilität in Abhängigkeit von den Zentralmetallen.

Nach den kinetischen Experimenten galt als gesichert, dass die konfigurative Stabilität der axial-chiralen Dimere tatsächlich entscheidend durch konformative Änderungen der beiden Porphyrin-Untereinheiten bestimmt wird. Diese Variation der konformativen Flexibilität war wohl hauptsächlich auf die unterschiedlichen Ionenradien und/oder auf elektronische Einflüsse der Zentralmetalle zurückzuführen. Um die Ursache für die außerordentlich stark ausgeprägte Abhängigkeit der Atropisomerisierung von den Metallzentren noch genauer zu erfassen, wurden von T. Bruhn begleitend zu den experimentellen Arbeiten auch computerchemische Studien des Racemisierungsprozesses verschieden metallierter Bisporphyrin-Derivate durchgeführt.

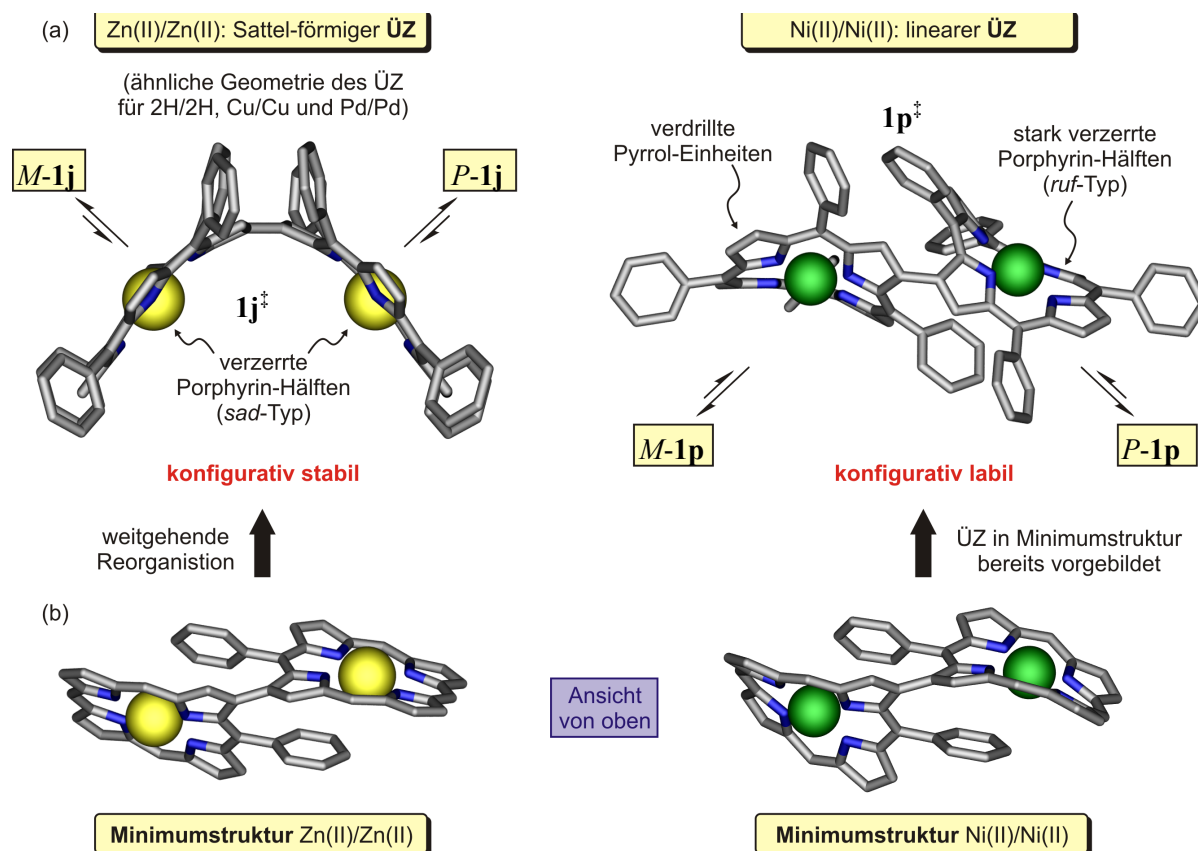
Bei einer genaueren Betrachtung des metallfreien Dimers **1a** sowie der homometallierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine **1o** ( $M^1/M^2 = \text{Cu/Cu}$ ), **1r** ( $M^1/M^2 = \text{Pd/Pd}$ ) und **1j** ( $M^1/M^2 = \text{Zn/Zn}$ ) zeigte sich zunächst, dass sich alle berechneten Minimumstrukturen (Optimierung: BLYP-D<sup>[671,674]</sup>, Basissätze: SVP<sup>[484]</sup> für C, H, N und TZVP<sup>[484,485]</sup> für Metalle) strukturell kaum unterscheiden: Dabei wiesen die monomeren Untereinheiten nur eine geringfügige Abweichung von einer ideal planaren Geometrie des makrocyclischen Porphyrin-Ringsystems auf (Abbildung 39, links). Im Gegensatz dazu ergab die Strukturoptimierung für das metallierte Dimer **1p** ( $M^1/M^2 = \text{Ni/Ni}$ ) eine starke Verzerrung der beiden Porphyrin-Hälften in einer (für monomere Ni(II)-Porphyrine typischen<sup>[686,687]</sup>) *ruf*-Konformation (von engl. 'ruffled' = 'gekräuselt')<sup>[608-611]</sup> (Abbildung 39, rechts).



**Abbildung 39.** Seitenansicht der Minimumstrukturen (BLYP-D/SVP, TZVP) von **1j** ( $M^1/M^2 = \text{Zn/Zn}$ , links) und **1p** ( $M^1/M^2 = \text{Ni/Ni}$ ). Die planare Geometrie der beiden Untereinheiten wie in **1j** wird mit geringfügiger Abweichung auch für **1a** ( $M^1/M^2 = \text{2H/2H}$ ), **1o** ( $M^1/M^2 = \text{Cu/Cu}$ ) und **1r** ( $M^1/M^2 = \text{Pd/Pd}$ ) beobachtet. Die nicht Achsen-nahen Phenyl-Reste sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Wie schon die Minimumstrukturen wurden auch die entsprechenden Übergangszustände (ÜZ) für eine Rotation um die stereogene Biarylachse mit der BLYP-D-Methode,<sup>[671,674]</sup> d.h. unter Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen, und unter Anwendung größtmöglicher Basissätze (SVP<sup>[484]</sup> für C, H, N und TZVP<sup>[484,485]</sup> für Metalle) ermittelt. Wie schon die optimierten Minimumstrukturen wiesen auch die berechneten ÜZ mit Ausnahme des genickelten Dimers **1p** für alle untersuchten Vertreter (**1a**, **1o**, **1r** und **1j**) eine sehr hohe strukturelle Ähnlichkeit auf: Die beiden monomeren Porphyrin-Untereinheiten zeigten nun verzerrte, nicht planare Ringsysteme des *sad*-Typs<sup>[608-611]</sup> (von engl. 'saddled' = 'sattelförmig') und lediglich der Winkel zwischen den Porphyrin-Makrocyclen (jeweils definiert durch die vier Stickstoffatome der beiden monomeren Untereinheiten) variierte leicht mit der Wahl der Zentralatome (d.h. der Metalle oder im Falle von **1a** der Wasserstoffatome). Insgesamt entsprach die räumliche Struktur der ÜZ dieser Porphyrin-Dimere einer nahezu ideal  $C_2$ -symmetrischen Sattel-Geometrie wie in Abbildung 40a (links) beispielhaft für das Zink(II)-

Derivat gezeigt. Der für die Atropisomerisierung des vollständig mit Ni(II) metallierten Bisporphyrins **1p** berechnete ÜZ unterschied sich strukturell hingegen signifikant von denen der übrigen Dimere und zeigte eine lineare Anordnung der Porphyrin-Untereinheiten mit noch stärker ausgeprägter Verzerrung der beiden makrocyclischen Hälften (Abbildung 40a, rechts).



**Abbildung 40.** (a) Optimierte ÜZ von **1j** (repräsentativ für alle untersuchten konfigurativ stabilen Dimere; links) und **1p** (konfigurativ labil; rechts). Die stark verzernten Untereinheiten von **1p<sup>‡</sup>** bedingen eine von **1j<sup>‡</sup>** signifikant abweichende Geometrie. (b) Draufsicht der Minimumstrukturen von **1j** (links) und **1p** (rechts). Die räumliche Anordnung des ÜZ ist im Falle von **1p** bereits im Grundzustand vorgebildet.

Bezüglich der Rotationsbarrieren ergaben die Dispersions-korrigierten Rechnungen erfreulicherweise eine klare Abstufung der untersuchten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine (Tabelle 21). Allerdings zeigte sich, dass die berechneten Aktivierungsenergien im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten mit einem systematischen Fehler von ca. 50 kJ/mol überschätzt wurden. Auch die Einbeziehung von Solventeffekten mit Hilfe eines COSMO-Lösungsmittelfeldes ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) oder Rechnungen mit dem Doppelhybridfunktional B2PLYP-D<sup>[688]</sup> lieferten weiterhin deutlich zu hohe Werte. Dennoch bestätigten die quantenchemischen Untersuchungen eindeutig die zuvor experimentell ermittelte Stabilitätsreihenfolge der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine im Hinblick auf eine Rotation um die Porphyrin-Porphyrin-Achse (vgl. Abbildung 38). Unter der

Annahme eines systematischen Fehlers von 50 kJ·mol<sup>-1</sup> waren das metallfreie 'Super-Biaryl' **1a** ( $\Delta G_{\text{Rot}}^{\ddagger}(\mathbf{1a})_{\text{ber}} = 99$  kJ/mol) und das genickelte Dimer **1p** ( $\Delta G_{\text{Rot}}^{\ddagger}(\mathbf{1p})_{\text{ber}} = 128$  kJ/mol) auch entsprechend der Rechenergebnisse als konfiguratив labil einzustufen (Tabelle 21, Nr. 1 und Nr. 2).

**Tabelle 21.** Vergleich von berechneten (BLYP-D<sup>[671,674]</sup>; Basissätze: SVP<sup>[484]</sup> für C, H, N und TZVP<sup>[484,485]</sup> für Metalle) mit experimentell bestimmten Rotationsbarrieren (und exp. ermittelten Halbwertszeiten bei Raumtemperatur) ausgewählter  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine.

Nr.	<b>1</b>	Zentralatome	$\Delta E$ (Gasphase) [kJ/mol]	$\Delta E$ (COSMO) [kJ/mol]	$\Delta G_{\text{Rot}}^{\ddagger}$ (exp.) [kJ/mol]	$t_{1/2}$ (exp., RT) [min]
1	<b>1a</b>	2H/2H	99	94	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>
2	<b>1p</b>	Ni/Ni	128	129	-- <sup>a</sup>	-- <sup>a</sup>
3	<b>1g</b>	Zn/Ni	153	149	-- <sup>b</sup>	~570
4	<b>1o</b>	Cu/Cu	156	153	101	~1500
5	<b>1r</b>	Pd/Pd	156	153	-- <sup>b</sup>	~8900
6	<b>1j</b>	Zn/Zn	163	160	115	' $\infty$ '

<sup>a</sup>Verbindung nicht rotationsstabil und daher nicht trennbar. <sup>b</sup>Wert nicht experimentell bestimmt.

Zusammen mit den experimentell erhaltenen Resultaten lieferten die quantenchemischen Untersuchungen eine noch detailliertere Erklärung für die stark ausgeprägte Abhängigkeit der Racemisierungsbarriere von den Zentralmetallen und die daraus resultierende Abstufung der konfigurativen Stabilität der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine: Die metallfreie und daher konformativ flexible Stammverbindung **1a** ermöglicht leicht eine Überführung der beiden Porphyrin-Makrocyclen in eine nicht planare Geometrie, wie sie im ÜZ eingenommen werden muss. Die Aktivierungsenergie für eine Rotation um die Biarylachse ist daher niedrig und **1a** bei Raumtemperatur konfiguratив nicht stabil. Das vollständig genickelte Porphyrin-Dimer **1p** zeigt bereits im Grundzustand eine für Ni(II)-Porphyrine typische<sup>[686,687]</sup> *ruf*-Konformation<sup>[608-611]</sup> der beiden Porphyrin-Hälften (Abbildung 39, rechts), so dass die verzerrte Anordnung der Untereinheiten des Übergangszustands bereits vorgeformt ist und folglich leichter eingenommen werden kann (Abbildung 40a und b, rechts). Insgesamt ist die Grundstruktur von **1p** der linearen Ausrichtung des ÜZ **1p**<sup>‡</sup> strukturell sehr ähnlich. Zusammen mit der aufgrund der Verzerrung der Untereinheiten stark herabgesetzten sterischen Hinderung im Nahbereich der Biarylachse begründet dies die niedrige Racemisierungsbarriere von **1p**. Im Gegensatz dazu

versteifen die Zentralmetalle im Falle der homometallierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine **1j** ( $M^1/M^2 = \text{Zn/Zn}$ ), **1o** ( $M^1/M^2 = \text{Cu/Cu}$ ) und **1r** ( $M^1/M^2 = \text{Pd/Pd}$ ) das Ringgerüst<sup>[300,301]</sup> der jeweiligen Minimumstrukturen und die makrocyclischen Untereinheiten liegen weitgehend planar vor (Abbildung 39, links). Desweiteren unterscheidet sich auch die im Falle von **1j**, **1o** und **1r** Sattel-förmige und nicht lineare Gesamtgeometrie des ÜZ deutlich von den optimierten Minimumstrukturen, so dass diese Biaryle für eine Atropisomerisierung eine deutlich umfassendere Reorganisation eingehen müssen (Abbildung 40a und b, links). Dementsprechend sind die entsprechenden Aktivierungsenergien deutlich höher als im Falle der metallfreien oder genickelten Porphyrin-Dyaden. Die Dimere **1j**, **1o** und **1r** sind folglich stereochemisch stabil und bei Raumtemperatur mittels HPLC an chiraler Phase trennbar.

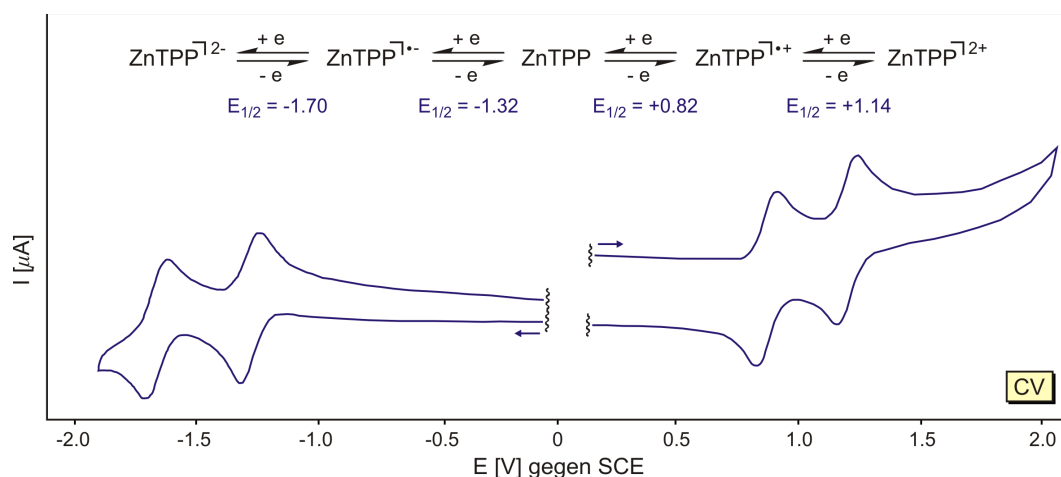
Zusammenfassend belegen die quantenchemischen Berechnungen, dass die Starrheit der monomeren Porphyrin-Untereinheiten der ausschlaggebende Faktor für die beobachteten Unterschiede hinsichtlich der Rotationsstabilität der axial-chiralen  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine ist: Je starrer und planarer die beiden makrocyclischen Hälften bedingt durch den Einfluss der Zentralmetalle im Grundzustand vorliegen, desto höher ist die benötigte Energie, um die 'Ringspannung' im Übergangszustand zu überwinden, und umso stabiler demnach die Konfiguration der Heterobiarylachse. Somit liefern die durchgeführten Untersuchungen auch einen experimentellen Beleg für die häufig postulierte, in Lösung jedoch nur schwer nachzuweisende,<sup>[606,682]</sup> konformative Flexibilität des metallfreien Porphyrin-Grundkörpers. Nach den gewonnenen Erkenntnissen eröffnet die etablierte Synthese einen effizienten Zugang zu 'Super-Biarylen', die durch das Einbringen verschiedenster Substituenten und Zentralmetalle nicht nur hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften, sondern insbesondere auch im Hinblick auf die konfigurative Stabilität der Porphyrin-Porphyrin-Achse über einen weiten Bereich gezielt eingestellt werden können. Eine weitere Feinabstimmung der Rotationsbarriere wäre darüber hinaus zukünftig auch durch einen – hier bislang nicht untersuchten – elektronischen Einfluss verschieden substituierter Aryl-Reste denkbar.

Im Gegensatz zur Metallabhängigkeit der Rotationsbarriere ließ sich die geplante Erhöhung der Rotationstabilität der 'Super-Biaryle' durch zusätzliche '*ortho*'-Substituenten bislang nicht belegen. Trotz intensiver Bemühungen unter Verwendung verschiedener chiraler Phasen und Laufmittelgemische konnte weder für das Dimer *rac*-**94** mit einer Methylgruppe in Nachbarschaft zur Biarylachse noch für dessen homometalliertes Analogon *rac*-**94**-Ni<sub>2</sub> eine Auftrennung in die entsprechenden Atrop-Enantiomere erreicht werden. Auch erste von T. Bruhn durchgeführte Modellrechnungen an einem  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin mit sogar zwei Methyl-

Gruppen neben der Porphyrin-Porphyrin-Achse stützten eine Erhöhung der Rotationsbarriere im Vergleich zum Dimer ohne 'ortho'-Methylgruppen nicht. Dies könnte ein weiterer Hinweis auf die enorme Flexibilität des metallfreien Bisporphyrin-Rückgrats sein. Genauere Erkenntnisse über diesen Sachverhalt sind jedoch erst zukünftig nach eingehenderen kinetischen Untersuchungen analog der oben durchgeführten Messungen anhand der ebenfalls bereits synthetisierten metallierten Dimere *rac*-**94**-Cu<sub>2</sub> und *rac*-**94**-Pd<sub>2</sub> möglich.

#### 4.9 Elektrochemische Untersuchungen der $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine

Neben ihren charakteristischen UV-Vis-spektroskopischen Eigenschaften zeichnen sich Porphyrine auch durch ihr elektrochemisches Verhalten aus.<sup>[689,690]</sup> Die Elektrochemie der meisten monomeren Porphyrine wird hierbei durch je zwei Einelektronen-Oxidationsschritte und Einelektronen-Reduktionsschritte bestimmt (Abbildung 41). In vielen Fällen, insbesondere in metallfreien Porphyrinen oder Porphyrin-Derivaten mit nicht elektroaktiven Metallzentren wie Zn(II) oder Cu(II), erfolgen die Redoxprozesse dabei direkt am konjugierten  $\pi$ -System des Makrocyclus. Durch eine Reduktion oder Oxidation von Substituenten des Porphyrin-Rückgrats, an das Zentralmetall gebundenen Liganden oder den Metallionen selbst können desweiteren zusätzliche Redoxprozesse auftreten.<sup>[689,690]</sup>



**Abbildung 41.** Typisches Cyclovoltammogramm eines Monoporphyrins am Beispiel von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato-Zink(II) (ZnTPP) mit je zwei reversiblen anodischen und kathodischen Elektronentransferschritten (referenziert gegen eine gesättigte Kalomel-elektrode SCE, Leitsalz/Lösungsmittel: Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat (TBAP) in Benzonitril).<sup>[691,692]</sup>

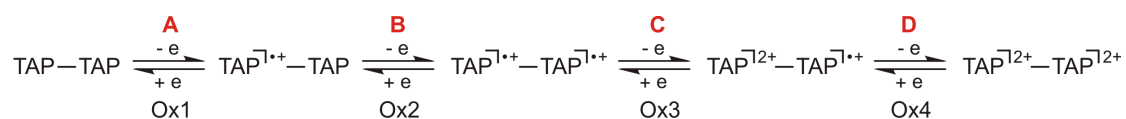
Das Redoxpotenzial des Porphyrin-Makrocyclus wird v.a. durch das Zentralmetall, durch Substituenten in den  $\beta$ - oder *meso*-Positionen, sowie durch axiale Liganden am Metallzentrum beeinflusst.<sup>[689,690]</sup> Sowohl die Oxidation wie auch die Reduktion von Porphyrin-Derivaten



sind in der Regel reversibel. In Elektronentransfer-Prozessen (ET-Prozessen) können Porphyrine folglich als Donoren aber auch als Akzeptoren fungieren. Aufgrund ihrer vielseitigen Redox-Eigenschaften kommt verschiedenen Tetrapyrrolen, insbesondere Metalloporphyrinen, eine essentielle Bedeutung in biologischen Elektronentransport-Systemen in der Photosynthese, aber auch in der Atmungskette zu.<sup>[139-141]</sup> In Folge dessen wurden die ET-Eigenschaften von Porphyrin-Derivaten seit den 1970er Jahren intensiv erforscht.<sup>[689,690]</sup>

Für die Untersuchung von Elektronentransfer-Prozessen hat heute die Cyclovoltammetrie (CV), die auch als 'Spektroskopie des Elektrochemikers' bezeichnet wird, einen besonders hohen Stellenwert unter den zahlreichen verfügbaren Messmethoden der elektroanalytischen Chemie.<sup>[693]</sup> Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in der Organischen und Anorganischen Chemie<sup>[694]</sup> bis hin zur Charakterisierung von Multielektronentransfer-Prozessen in den Material-<sup>[695]</sup> und Biowissenschaften.<sup>[696,697]</sup> Die CV erlaubt dabei die Bestimmung thermodynamischer, aber auch kinetischer Parameter von Redox-Systemen.<sup>[693]</sup> Im Bereich der angewandten Porphyrin-Chemie werden so z.B. Informationen darüber abgeleitet, ob ein Tetrapyrrol als Elektronendonator oder -akzeptor in einer Elektronentransfer-Kaskade oder als Photosensibilisator in der PDT geeignet ist.

Um erste Einblicke in die ET-Eigenschaften der hier neu erschlossenen  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine zu erhalten, wurden von A. Heckmann in der Arbeitsgruppe Lambert voltammetrische Untersuchungen durchgeführt.<sup>[698]</sup> Zu diesem Zweck wurden zunächst Cyclovoltammogramme der Dimere in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAH) als Leitsalz aufgenommen. Alle untersuchten  $\beta,\beta'$ -Dimere zeigten dabei mindestens zwei quasi-reversible Oxidationswellen, die den vier in Schema 22 gezeigten ET-Prozessen zuzuordnen waren:



**Schema 22.** Schematische Darstellung der einzelnen Oxidationsschritte der hier untersuchten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine (TAP = 5,10,15,20-Tetraarylporphyrin).

In vielen Fällen waren die Prozesse **A** und **B** sowie **C** und **D** nicht aufgelöst und in den Cyclovoltammogrammen als ein einziges Signal zu beobachten (vgl. z.B. Abbildung 42). Für eine genauere Ermittlung des Abstandes zwischen den Redoxpotenzialen des ersten und zweiten Oxidationsschrittes (Prozesse **A** und **B**, Schema 22) bediente man sich der Differential-Pulsvoltammetrie (DPV). Tabelle 22 zeigt die so erhaltenen Redoxpotenziale und die zugehörigen  $\Delta E$ -Werte.

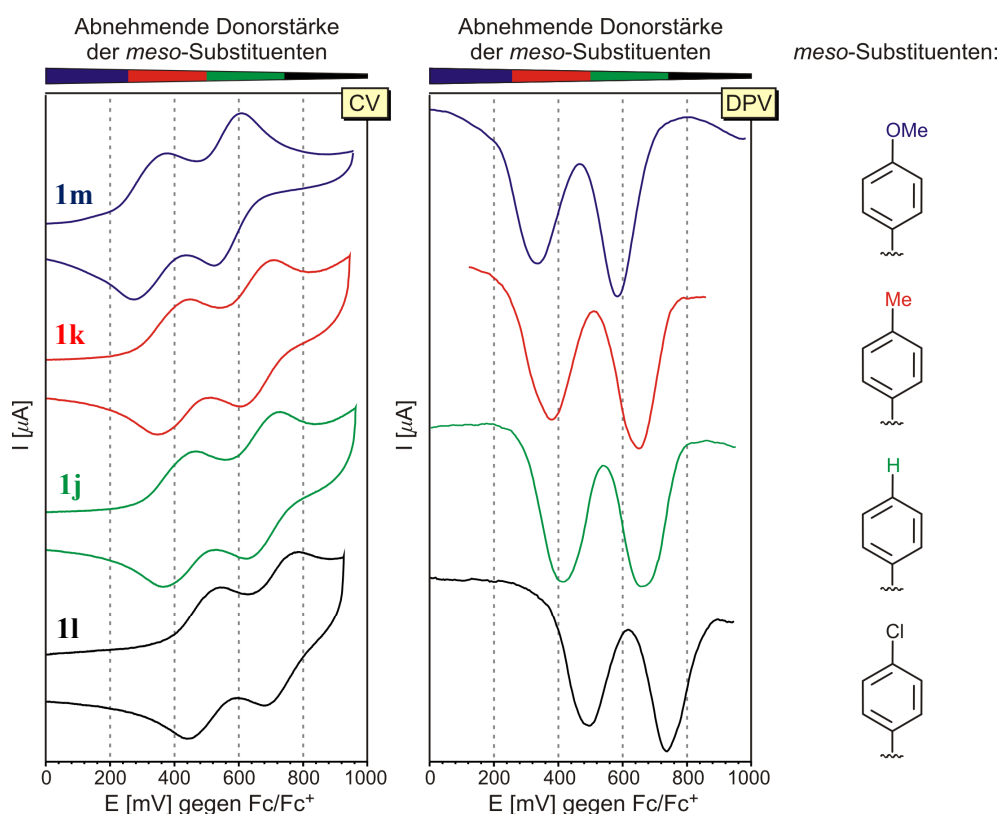
**Tabelle 22.** Redoxpotenziale der Bisporphyrine *rac-1a-r* ermittelt durch DPV (Scanrate: 20 mV·s<sup>-1</sup>), referenziert gegen Fc/Fc<sup>+</sup> als internen Standard (0.1 M TBAH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

	M <sup>1</sup> /M <sup>2</sup>	E <sub>1/2</sub> (Ox1) [mV]	E <sub>1/2</sub> (Ox2) [mV]	E <sub>1/2</sub> (Ox3) [mV]	E <sub>1/2</sub> (Ox4) [mV]	ΔE(Ox1-Ox2) [mV]
<i>rac-1a</i>	2H/2H	480	565		825 <sup>a</sup>	85
<i>rac-1b</i>	2H/2H	470	550		820 <sup>a</sup>	80
<i>rac-1c</i>	2H/2H		640 <sup>a</sup>		895 <sup>a</sup>	–
<i>rac-1d</i>	2H/2H		445 <sup>a</sup>		675 <sup>a</sup>	–
<i>rac-1e</i>	2H/2H	450	570		830 <sup>a</sup>	(120) <sup>b</sup>
<i>rac-1f</i>	Zn/2H	340	490	650	890	(150) <sup>b</sup>
<i>rac-1g</i>	Ni/Zn	390	570	690	950	(180) <sup>b</sup>
<i>rac-1h</i>	Ni/Zn	370	550	660	925	(180) <sup>b</sup>
<i>rac-1i</i>	Cu/Pd	485	720	965	1140	(235) <sup>b</sup>
<i>rac-1j</i>	Zn/Zn		410 <sup>a</sup>		655 <sup>a</sup>	–
<i>rac-1k</i>	Zn/Zn		380 <sup>a</sup>		650 <sup>a</sup>	–
<i>rac-1l</i>	Zn/Zn		490 <sup>a</sup>		735 <sup>a</sup>	–
<i>rac-1m</i>	Zn/Zn		335 <sup>a</sup>		585 <sup>a</sup>	–
<i>rac-1n</i>	Zn/Zn	350	415		650 <sup>a</sup>	(65) <sup>b</sup>
<i>rac-1o</i>	Cu/Cu	430	535		940 <sup>a</sup>	105
<i>rac-1p</i>	Ni/Ni	510	650		960 <sup>a</sup>	140
<i>rac-1q</i>	Ni/Ni	455	590		925 <sup>a</sup>	135
<i>rac-1r</i>	Pd/Pd	595	710		1100 <sup>a</sup>	115

<sup>a</sup>Zweielektronen-Prozess, auch mittels DPV nicht auflösbar. <sup>b</sup>Der ΔE-Wert resultiert hier lediglich aus der Redoxpotenzial-Differenz zweier unterschiedlich substituierter oder metallierter Untereinheiten des unsymmetrischen Dimers.

Die Redoxpotenziale von Porphyrin-Derivaten werden bekanntermaßen v.a. durch zwei Faktoren beeinflusst: Durch die Donorstärke der *meso*- und  $\beta$ -Substituenten und durch den elektronischen Charakter des komplexierten Metallions.<sup>[689,690]</sup> Erwartungsgemäß nahmen die

Oxidationspotenziale der metallierten wie auch der metallfreien Dimere mit zunehmender Donorstärke der *meso*-Arylsubstituenten zu, d.h.  $1d < 1b < 1a < 1c$  und  $1m < 1k < 1j < 1l$  (Tabelle 22). Abbildung 42 verdeutlicht dies beispielhaft an der Reihe der  $C_2$ -symmetrischen  $\beta,\beta'$ -Dimere *rac*-**1j-m** mit Zn(II)-Zentralmetallen und verschiedenen *meso*-Substituenten (zum Substitutionsmuster, vgl. Tabelle 15 und Tabelle 16).

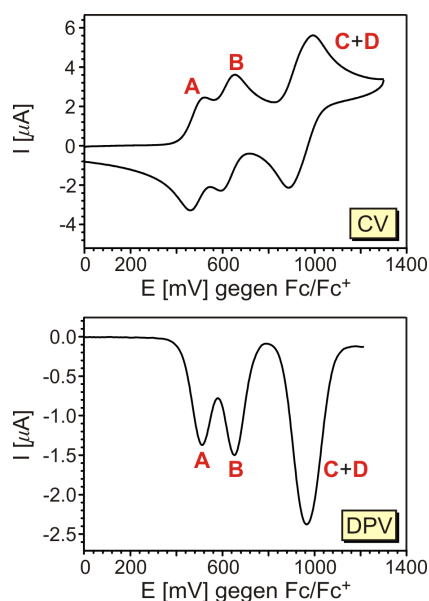


**Abbildung 42.** Cyclovoltammogramme (links; Scanrate:  $250 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) und Differential-Pulsvoltammogramme (Mitte) der Zn(II)-Dimere **1m**, **1k**, **1j** und **1l**. Die Donorstärke der *meso*-Substituenten (rechts) nimmt in dieser Reihenfolge ab.

Auch der erwartete Einfluss der Zentralmetalle wurde mittels der durchgeführten CV- und DPV-Messungen eindeutig belegt: So nahmen die Oxidationspotenziale der Porphyrin-Dimere in der Reihe Zn(II)/Zn(II) < Cu(II)/Cu(II) < 2H/2H < Ni(II)/Ni(II) < Pd(II)/Pd(II) für die entsprechenden homometallierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine *rac*-**1j**, *rac*-**1o**, *rac*-**1a**, *rac*-**1p** und *rac*-**1r** mit identischen *meso*-Substituenten (Ar = Phenyl) zu (Tabelle 22). Die Zunahme der Oxidationspotenziale korrelierte dabei mit der steigenden Elektronegativität der koordinierten zweiwertigen Metallionen<sup>[596]</sup> nach Pauling (Zn(II) = 1.65, Cu(II) = 1.90, Ni(II) = 1.91, Pd(II) = 2.20).

Desweiteren variierte auch die Größe der Potenzialaufspaltung zwischen erstem und zweitem Oxidationsschritt  $\Delta E$  bei Austausch der Zentralmetalle: Sämtliche  $C_2$ -symmetrischen Zn(II)-Dimere (**1j-m**, Tabelle 22) zeigten im anodischen Hinlauf nur eine Stromwelle für die

beiden ersten Oxidationsprozesse (Prozesse **A** und **B**, Schema 22), welche auch mittels DPV-Messungen nicht aufgelöst werden konnten (Abbildung 42). Im Gegensatz dazu wiesen die korrespondierenden Cu(II)-, Ni(II)- und Pd(II)-Bisporphyrine (**1o-r**, Tabelle 22) sowie die metallfreien Dimere **1a** und **1b** (Tabelle 22) zumindest in den DPV-Messungen klar separierte Oxidationswellen für die ersten beiden Redoxprozesse **A** und **B** auf (vgl. Abbildung 43). Ein Grund für die beobachteten Unterschiede hinsichtlich einer Aufspaltung der beiden ersten Elektronentransfer-Prozesse könnten abweichende Elektronendichteverteilungen der Molekülorbitale verschieden metallierter Porphyrin-Dimere sein.<sup>[358]</sup>



**Abbildung 43.** Cyclovoltammogramm (oben) und Differential-Pulsvoltammogramm (unten) von *rac*-**1p** ( $M^1/M^2 = Ni/Ni$ ), referenziert gegen  $Fc/Fc^+$  als internen Standard (0.1 M TBAH in  $CH_2Cl_2$ ). Die beiden ersten Oxidationsprozesse (**A** und **B**) sind klar aufgespalten.

Es erscheint naheliegend, diese Potenzialaufspaltung auf eine 'elektronische Kommunikation' zwischen den beiden Porphyrin-Untereinheiten zurückzuführen. Allerdings können weitere Faktoren wie z.B. Ionenpaarungseffekte die Redox-Aufspaltung signifikant beeinflussen.<sup>[699]</sup> Zwar wurde eine ähnliche Separation der beiden ersten Oxidationsstufen direkt verknüpfter Porphyrin-Dimere in der Vergangenheit bereits mehrfach durch induktive oder resonante Wechselwirkungen der beiden Porphyrin-Hälften begründet.<sup>[358,700]</sup> Allerdings hatten Arnold *et al.*<sup>[701]</sup> ein ähnliches Verhalten für metallierte Bis(octaethylporphyrine) mit Butadien-Brücken beobachtet und die Aufspaltung der Oxidationswellen auf eine Aggregation kationischer Porphyrin-Spezies in Lösung zurückgeführt. Trotz der offensichtlichen sterischen Abschirmung der beiden Untereinheiten bedingt durch die sperrigen *meso*-Substituenten konnte eine mögliche Aggregation der hier untersuchten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine anhand der durchgeführten Messungen nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden.

Abhilfe könnte hier zukünftig eine Untersuchung der Reduktionprozesses der Dimere schaffen, da die Tendenz zur Aggregation in Lösung für anionische Spezies in der Regel deutlich geringer ist.

Die in der Arbeitsgruppe Lambert durchgeführten CV- und DPV-Untersuchungen geben einen ersten Einblick in die ET-Eigenschaften der neu erschlossenen Substanzklasse axial-chiraler  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine. Demnach sollte in Zukunft eine Feinabstimmung der Donor- oder Akzeptoreigenschaften der beiden monomeren Hälften durch die Synthese geeignet substituierter Porphyrin-Dimere und eine gezielte Wahl der beiden Metallzentren möglich sein. Die so zugänglichen rotationsgehinderten ET-Dyaden auf Porphyrin-Basis könnten dabei zukünftig z.B. für die Erforschung von Elektronentransfer-Prozessen in einer chiralen Umgebung geeignet sein. So stellt sich beispielsweise die fundamentale Frage, ob sich eine Elektronenübertragung in einem chiralen Donor-Akzeptor-System gezielt in nur einem von zwei Enantiomeren durch Einsatz von circular polarisiertem Licht induzieren lässt. Eine Untersuchung dieser Fragestellung in Kooperation mit den Arbeitsgruppen Lambert, Brixner und Nürnberger im Rahmen des 'Wilhelm-Conrad-Röntgen-Zentrums für komplexe Materialsysteme' (RCCM) ist derzeit in Planung. Die hier synthetisierten Multiporphyrine versprechen großes Potenzial für ein derartiges Projekt, da die tetrapyrrolischen Untereinheiten aufgrund der peripheren Position der Porphyrin-Porphyrin-Achse eine große und stereochemisch stark differenzierte chirale Cavität aufspannen, so dass eine Detektion selbst kleiner Unterschiede hinsichtlich der Elektronentransfer-Eigenschaften der beiden Enantiomere möglich sein könnte.

## 5 Konzepte zur Gewinnung von 'Super-Biarylen' in optisch reiner Form

Aufgrund ihrer intrinsischen, d.h. vom Substitutionsmuster der Untereinheiten unabhängigen, Axial-Chiralität und der Möglichkeit, zwei verschiedene Metallzentren im dimeren Rückgrat zu kombinieren, versprechen die hier synthetisierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine in Zukunft großes Potenzial für verschiedene Anwendungen. Dabei erscheint neben den geplanten Untersuchungen zum ET in chiraler Umgebung insbesondere ein Einsatz der Dimere als chirale Bimetallkatalysatoren oder als Wirtmoleküle in der chiralen Erkennung<sup>[179]</sup> aussichtsreich.

Für eine Vielzahl derartiger Nutzenanwendungen ist jedoch eine effiziente Bereitstellung präparativer Mengen der Dimere in enantiomerenreiner Form unbedingt erforderlich. Nach der erfolgreichen Synthese der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine als Racemate sollten daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch verschiedene Konzepte zur Gewinnung dieser Porphyrin-Dimere in optisch reiner Form vergleichend untersucht und ihre Anwendbarkeit im präparativen Maßstab bewertet werden. Dabei waren neben der Erprobung klassischer physikalischer Trennverfahren auch erste Versuche zur atrop-enantio- und atrop-diastereoselektiven Synthese der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine geplant. Diese Arbeiten werden im Folgenden beschrieben.

### 5.1 Chromatographische Trennverfahren

#### 5.1.1 Versuche zur (semi)präparativen Trennung mittels HPLC an chiraler Phase

Zur Gewinnung chiraler Verbindungen in enantiomerenreiner Form existieren verschiedenste Ansätze. Neben eleganten modernen Verfahren der gezielten enantioselektiven Synthese ausgehend von prochiralen Vorläufern sind auch heute klassische Methoden zur Trennung racemischer Gemische nicht aus der Mode gekommen. Gerade im industriellen Maßstab ist die chromatographische Auftrennung von Stereoisomeren-Gemischen häufig noch immer die weniger aufwendige und v.a. oftmals kostengünstigere Alternative zu einer vielfach anspruchsvollen stereoselektiven Darstellung mit Hilfe teurer chiraler Hilfsreagenzien oder Katalysatoren.<sup>[702-704]</sup> Das Trennprinzip beruht dabei auf der diastereomeren Wechselwirkung des chiralen, enantiomerenreinen Säulenmaterials mit den beiden Antipoden einer optisch aktiven Substanz: Die daraus resultierenden Unterschiede in den Adsorptionsraten führen schließlich zu unterschiedlichen Retentionszeiten und somit im Idealfall zu einer Elution der

beiden Enantiomere mit Basislinientrennung.<sup>[705]</sup> Bis heute wurde eine Vielzahl chiraler HPLC-Säulensysteme entwickelt und mehr als 100 davon sind kommerziell erhältlich.<sup>[705]</sup>

Da für die konfigurativen Vertreter der axial-chiralen  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine eine Trennung der jeweiligen Enantiomere mittels HPLC an chiraler Phase bereits gelungen war (vgl. Kapitel 4.7), lag es zunächst nahe, die optimierten Trennbedingungen auch auf den präparativen oder semipräparativen Maßstab zu übertragen.

Bei sämtlichen *analytischen* HPLC-Trennungen der hier dargestellten Porphyrin-Dimere an chiraler Phase wurden die besten Trennergebnisse an einer Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule der Firma *Phenomenex* mit isokratischen Laufmittelgemischen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und *n*-Hexan (50:50 bis 20:80, Flussrate: 1 mL/min) erzielt. Verschiedene weitere im Arbeitskreis verfügbare chirale stationäre Phasen (Fa. *Phenomenex*: Lux-Cellulose-1<sup>®</sup>, Lux-Cellulose-2<sup>®</sup>, Lux-Amylose-2<sup>®</sup>, Fa. *Daicel*: Chiralcel-OD-H<sup>®</sup>) erwiesen sich hingegen in der Regel<sup>[706]</sup> als vollkommen ungeeignet für eine Enantiomertrennung der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine. Eine große Einschränkung bei der Methodenentwicklung war dabei die Tatsache, dass diese Säulen – wie eine Vielzahl weiterer auf dem Markt befindlicher chiraler Phasen – nicht für eine Verwendung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als mobiler Phase geeignet sind. Die gängigsten Eluentensysteme wie Isopropanol/*n*-Hexan im Bereich der Normalphasen-Chromatographie ('normal phase') oder Acetonitril/H<sub>2</sub>O im Falle der Chromatographie an Umkehrphasen ('reversed phase') sind jedoch für eine Trennung von Porphyrin-Gemischen aufgrund der zumeist extrem schlechten Löslichkeit der Verbindungen in diesen Solventien insbesondere im präparativen Bereich wenig geeignet.

Ein Maß für die Trennleistung des optimierten chromatographischen Systems (Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan ~50:50, Flussrate 1 mL/min, Raumtemperatur) bezogen auf die Separation eines racemischen Gemisches zweier Atrop-Enantiomere lieferte der sog. Auflösungsfaktor ('resolution factor') R, der leicht aus den Retentionszeiten und den Peakbreiten der beiden Analyten ermittelt werden konnte.<sup>[707,708]</sup>

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{w_1 + w_2} = \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left( \frac{k_2}{1 + k_2} \right) \frac{\sqrt{N}}{4}$$

- $t_1/t_2$ : Retentionszeiten der zu trennenden Verbindungen  
 $w_1/w_2$ : Peakbreiten an der Peakbasis  
 $\alpha$ : Trennfaktor  
 $k_2$ : Retentionsfaktor des langsamer eluierenden Analyten  
 $N$ : theoretische Bodenzahl

Typischerweise erzielte man so im *analytischen* Maßstab R-Werte um 1.5, was einer nahezu vollständigen Bodentrennung entspricht. Bei einer Erhöhung der Säulenbeladung sank die Trennleistung des chromatographischen Systems jedoch drastisch auf R-Werte von ca. 0.6 bis 1.0. Auch die Verwendung einer neu erworbenen *semipräparativen* Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu\text{m}$ , 250 mm  $\times$  10 mm) schaffte hier nur bedingt Abhilfe: Noch immer war für eine Isolierung von nur wenigen Milligramm enantiomerenreinen Materials ein immenser Zeit- und Arbeitsaufwand erforderlich. Dies war hauptsächlich auf die noch immer sehr begrenzte Löslichkeit der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine in den verwendeten Laufmittelgemischen mit einem *n*-Hexan-Anteil zwischen 50% und 80% zurückzuführen, was die mögliche Maximalbeladung selbst der semipräparativen HPLC-Säule drastisch einschränkte.

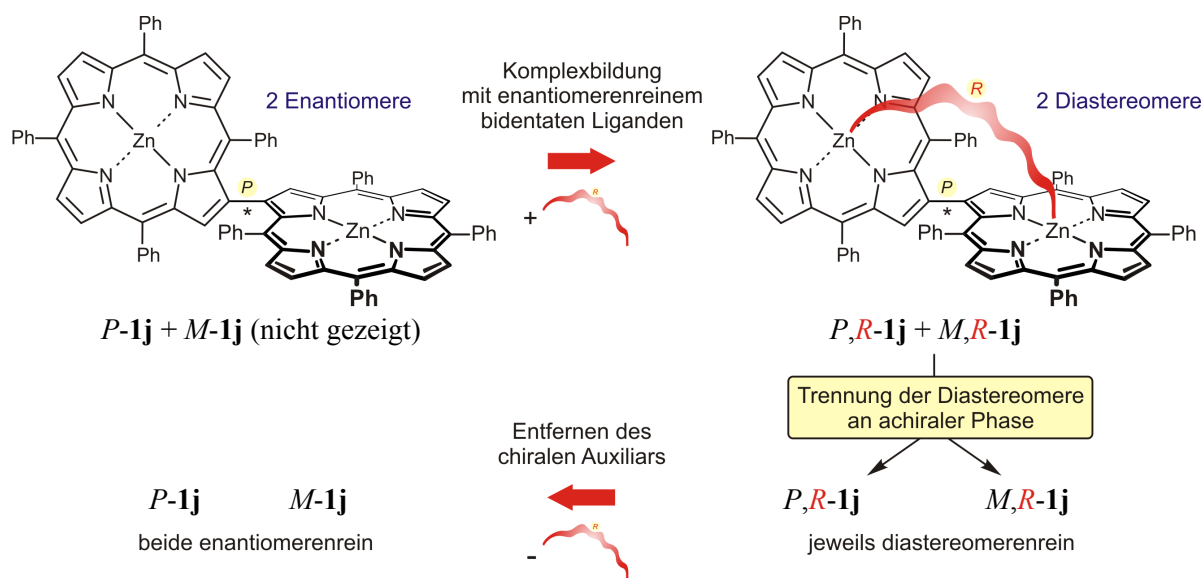
Zusammenfassend scheint für die Bereitstellung ausreichender Mengen enantiomerenreiner Porphyrin-Dimere für Anwendungen im präparativen Maßstab eine Trennung mittels HPLC an chiraler Phase daher wenig geeignet. Eine Verbesserung der Separation auch (semi)präparativer Substanzmengen könnte allerdings in Zukunft mittels Säulen mit immobilisierter chiraler stationärer Phase möglich werden, wie sie seit kurzem auf dem Markt (und neuerdings auch in unserer Arbeitsgruppe) verfügbar sind: Die Säulen Chiralpak-IA<sup>®</sup> und Chiralpak-IB<sup>®</sup> der Firma Daicel bieten den großen Vorteil, dass sie mit *jedem beliebigen* organischen Lösungsmittelgemisch als mobiler Phase betrieben werden können. Eine Verwendung dieser Säulenmaterialien – auch in Kombination mit der erst kürzlich erworbenen Recycling-HPLC-Anlage – bietet daher großes Potenzial für zukünftige Trennversuche.

### 5.1.2 Vorversuche zur chromatographischen Trennung der Dimere mit chiralen Additiven

Neben der Racemat-Trennung mittels HPLC an chiraler Phase besteht die Möglichkeit, auch eine 'normale' Säulenchromatographie mit geeignet funktionalisiertem Trägermaterial zur Trennung von Enantiomeren einzusetzen.<sup>[709]</sup> Dabei erfolgt die Bindung des chiralen Auxiliars beispielweise durch Präadsorption an der stationären Phase. Der chirale Selektor wird dann gemeinsam mit dem Analyten eluiert. Dem Trennprinzip liegen dabei auf Unterschiede in der Stabilität diastereomerer Komplexe aus chiraalem Additiv und Analyt zugrunde sowie ihre unterschiedliche Löslichkeit in der mobilen Phase und/oder eine verschieden starke Bindungsaffinität dieser Komplexe mit dem achiralen Säulenmaterial.<sup>[710]</sup> Diese Variante chiral-sensitiver Chromatographie wird als CMPA-Methode ('chiral mobile phase additive') bezeichnet.<sup>[705]</sup>



Im Bereich der Porphyrin-Chemie wurde ein derartiges Trennverfahren von Crossley *et al.* zur präparativen Trennung der beiden Enantiomere eines chiralen Bisporphyrin-Analogons der Trögerschen Base eingesetzt.<sup>[330]</sup> Dabei machte man sich die unterschiedlichen Bindungskonstanten der Enantiomere bei der Komplexbildung von L-Histidinbenzylester zunutze.<sup>[328]</sup> Das Aminosäure-Derivat wurde an herkömmlichem Kieselgel adsorbiert. Säulenchromatographie unter Verwendung der so 'chiral funktionalisierten' stationären Phase lieferte dann je 25 mg der stereochemisch reinen Enantiomere des dimeren Porphyrins in nur einem einzigen Durchlauf. Aufgrund der von Crossley *et al.* erzielten Ergebnisse erschien eine Übertragung dieses Trennprinzips auf die hier untersuchte Substanzklasse  $\beta,\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere vielversprechend (Schema 23).

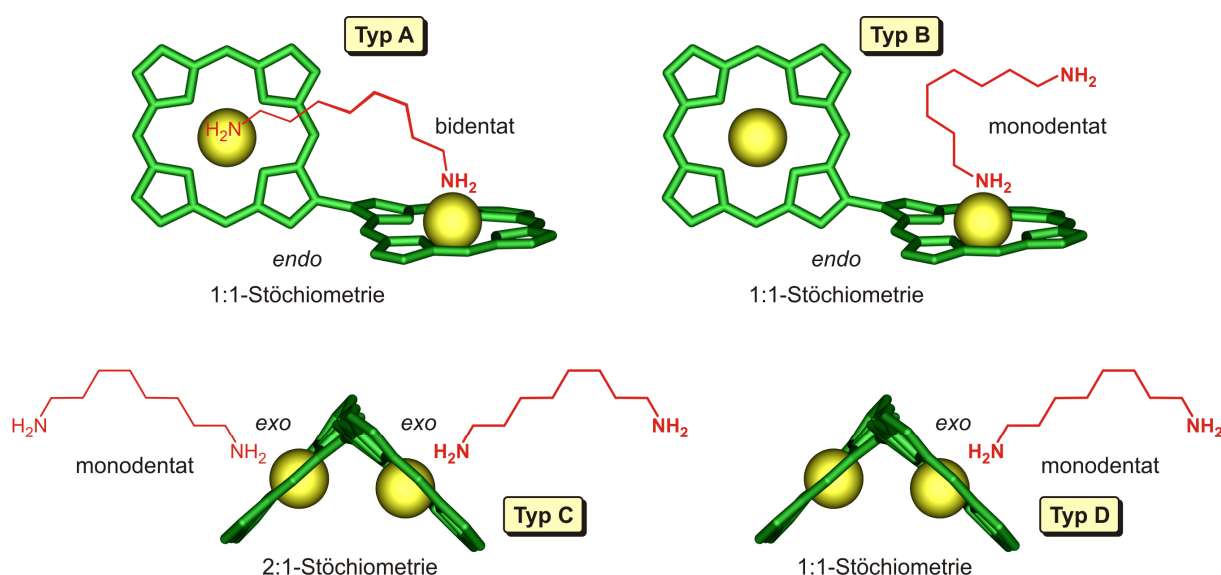


**Schema 23.** Schematische Darstellung der geplanten (semi)präparativen Trennung axial-chiraler  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine (am Beispiel von *rac-1j*) mittels Komplexbildung durch einen chiralen bidentaten Liganden. Der chiralen Linkereinheit wurde willkürlich der Stereodeskriptor *R* zugeordnet. Aus Platzgründen ist nur das *P*-konfigurierte Dimer der zu Beginn racemischen Mischung abgebildet.

Eine derart effiziente Trennung unter Verwendung chiraler Additive ist jedoch nicht einfach zu verwirklichen, sondern hängt stark von den chromatographischen Bedingungen ab.<sup>[330]</sup> Eine erfolgreiche Anwendung der Methodik erfordert daher eine genaue Kenntnis der Bindungsverhältnisse des racemischen Wirt-Substrats (hier eines axial-chiralen  $\beta,\beta'$ -verknüpften Porphyrin-Dimers) mit dem enantiomerenreinen Auxiliar. Daher sollten zunächst Vorversuche Aufschluss über mögliche Wirt-Gast-Wechselwirkungen der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine mit bidentaten Liganden liefern. Aufgrund seiner erwiesenen konfigurativen Stabilität (vgl. Kapitel 4.8) wählte man das homometallierte Zn(II)-Dimer *rac-1j* als Modellsubstanz für diese Experimente. Als Liganden sollten zunächst einfache achirale aliphatische Diamine<sup>[711]</sup>

zum Einsatz kommen, da Amine (ebenso wie stickstoffhaltige Aromaten)<sup>[712]</sup> bekanntermaßen hohe Komplexbildungskonstanten mit Zn(II)-Porphyrinen aufweisen.<sup>[713]</sup> Desweiteren bilden Porphyrine mit Zn(II)-Zentralmetall in der Regel einfache 1:1-Komplexe mit *N*-Donor-Liganden (entsprechend einer Fünffach-Koordination des Metallzentrums), was eine Charakterisierung der Wirt-Gast-Interaktionen erleichtert.<sup>[714]</sup>

Für die Komplexierung eines symmetrischen Diamins durch ein homometalliertes Porphyrin-Dimer wie *rac-1j* waren – abhängig vom stöchiometrischen Verhältnis von Ligand und Bimetall-Komplex und von der Gesamtkonzentration der Bindungspartner – verschiedene Koordinationsmodi denkbar (Abbildung 44): So könnte neben einer bidentaten Bindung innerhalb der Cavität (*endo*) des  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins (Abbildung 44, Typ A) z.B. auch eine Komplexierung nur einer terminalen Funktionalität des Diamins (inner- oder außerhalb des dimeren Porphyrin-Rückgrats) erfolgen (vgl. z.B. Abbildung 44, Typ B). Desweiteren schien insbesondere bei einem Überschuss des *N*-Donor-Liganden eine *exo*-Koordination mit einer Komplex-Stöchiometrie von 2:1 (Ligand:Porphyrin-Dimer) möglich (Abbildung 44, Typen C).<sup>[715-717]</sup> Obwohl die *exo*-Seiten der Porphyrin-Untereinheiten sterisch einfacher zugänglich sind, sind verbrückte *endo*-Komplexe des Typs A bei geeigneter Länge des bidentaten Liganden häufig entropisch begünstigt und über einen weiten Konzentrationsbereich die dominierende Spezies in Lösung.<sup>[718,719]</sup> Bei einer Koordination nicht verbrückender Liganden wird dagegen oft die *exo*-Koordination (vgl. Typen C und D, Abbildung 44) bevorzugt.<sup>[720]</sup>

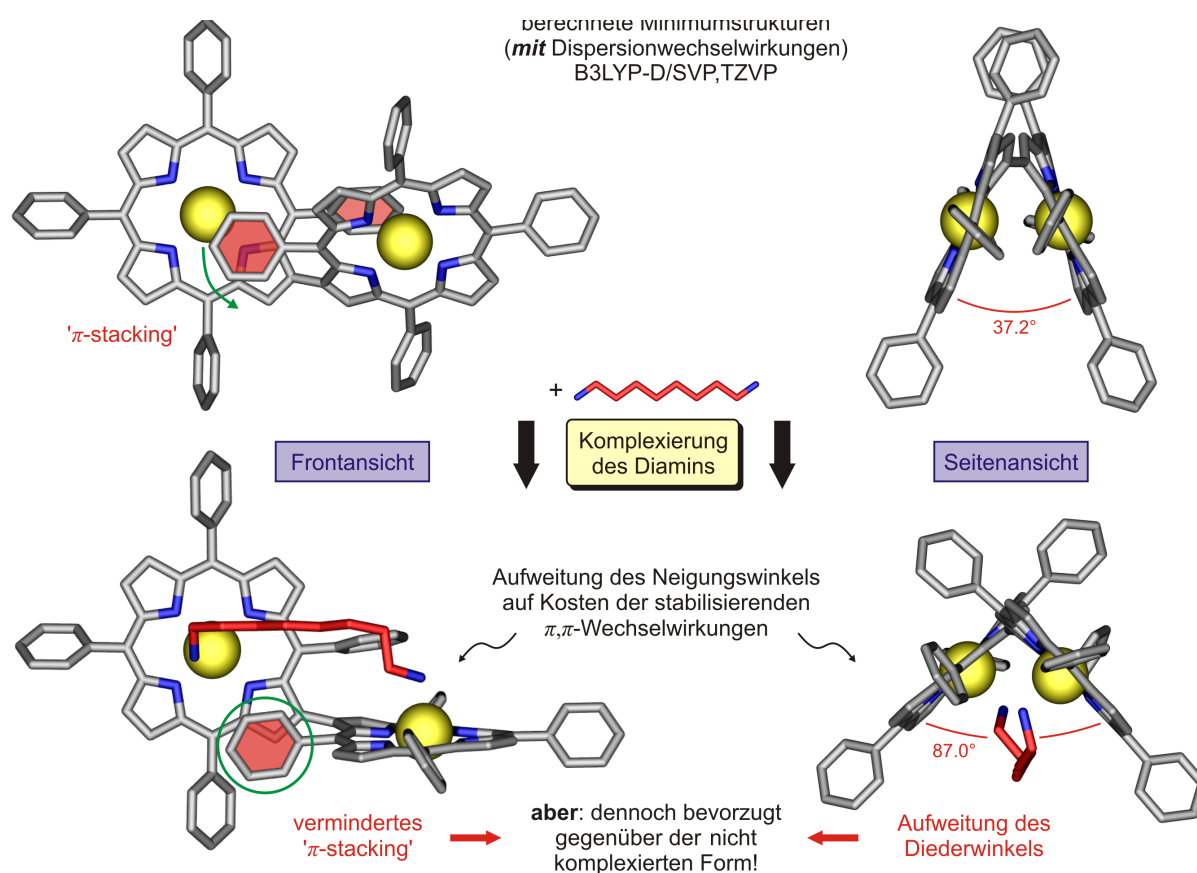


**Abbildung 44.** Auswahl möglicher Koordinationsmodi eines homometallierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins (*meso*-Arylreste nicht gezeigt) mit 1,8-Diaminooctan (schematische Darstellung).

Für die zukünftig geplante Trennung der hier untersuchten Porphyrin-Dimere in Form diastereomerer Diamin-Bisporphyrin-Komplexe sollten zwei Voraussetzungen unbedingt

gegeben sein: Zum einen sollte die Bindungskonstante des Gast-Substrats an das dimere Rückgrat möglichst hoch sein und zum anderen die stereochemische Differenzierung der beiden Diastereomere möglichst groß. Beide Bedingungen wären in idealer Weise bei einer bidentaten, Chelat-artigen Bindung des Diamins *innerhalb* der chiralen Cavität eines  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins erfüllt (Abbildung 44, Typ A). Betrachtungen von Molekülmodellen legten nahe, dass terminale Diamine mit einer Kettenlänge von 8-10 Kohlenstoffatomen geeignete Gast-Substrate für die gewünschte ditopische *endo*-Koordination der beiden Aminofunktionen durch die zwei Zn(II)-Zentralmetalle von *rac*-**1j** sein sollten.

Die Koordination von Diaminen an Zn(II)-Bisporphyrine in Abhängigkeit von der Länge des Liganden wurde auch durch quantenchemische Berechnungen (durchgeführt von T. Bruhn) untersucht. Die optimierten Minimumstrukturen (B3LYP-D/SVP,TZVP)<sup>[482-486,674]</sup> verschiedener *endo*-verbrückter Diamin-Bisporphyrin-Komplexe (Abbildung 44, Typ A; untersuchte Kettenlängen: C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> und C<sub>13</sub>) waren gegenüber den entsprechenden nicht verbrückten einfach *exo*-koordinierten Strukturen (Abbildung 44, Typ D) energetisch deutlich begünstigt, obwohl für die Komplexierung des Amins eine drastische Konformationsänderung des Wirt-Moleküls erforderlich ist (vgl. Abbildung 45).



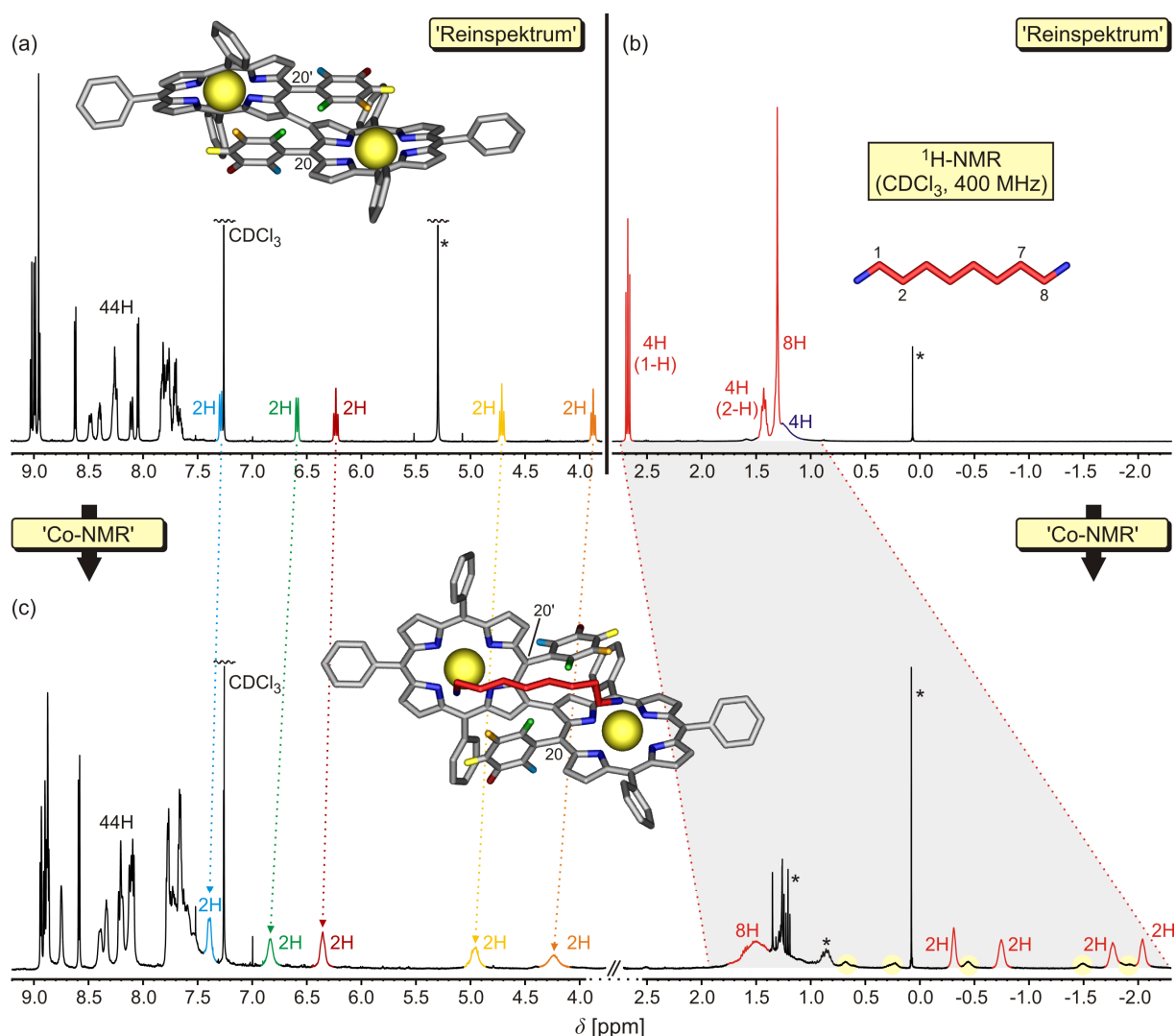
**Abbildung 45.** Konformationsänderung von *rac*-**1j** am Beispiel der Komplexierung von 1,8-Diaminooctan: Die Koordination bedingt eine Aufweitung des Winkels an der Biarylachse auf Kosten stabilisierender  $\pi,\pi$ -Wechselwirkungen.

Während die beiden makrocyclischen Untereinheiten der Minimumstruktur ohne Ligand einen Winkel von  $37.2^\circ$  einschließen (= Neigungswinkel der beiden Ebenen durch die vier N-Atome der jeweiligen monomeren Untereinheit), wird bei Koordination z.B. von 1,8-Diaminooctan eine Aufweitung dieses Winkels an der Biarylachse auf  $87.0^\circ$  notwendig. Obwohl diese Reorganisation auf Kosten stabilisierender  $\pi,\pi$ -Wechselwirkungen (vgl. Kapitel 4.4) erfolgt, ergaben die Berechnungen von T. Bruhn eine energetische Absenkung des Dimer-Diamin-Addukts im *endo*-Koordinationsmodus mit verbrückendem Diamin-Liganden gegenüber der Minimumstruktur des freien Bisporphyrins *rac-1j* ohne Gast-Molekül (Abbildung 45). Bei den quantenchemischen Berechnungen war aufgrund der Größe der untersuchten Wirt-Gast-Komplexe eine Berücksichtigung entropischer Energiebeiträge bislang nicht möglich, so dass insbesondere Strukturen mit unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung nicht vergleichend bewertet werden konnten.

Aufbauend auf diese Informationen wurden zunächst Bindungsstudien von *rac-1j* mit 1,8-Diaminooctan mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt. In Abwesenheit eines koordinierenden Liganden zeigte das Protonenspektrum des  $C_2$ -symmetrischen metallierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac-1j* erwartungsgemäß nur einen Signalsatz (Abbildung 46a): 30 Protonen der Phenylreste und die 14 pyrrolischen  $\beta$ -Wasserstoffe erschienen in dem für cyclische Tetrapyrrole typischen Bereich des Spektrums von 7.50 bis 9.50 ppm. Im Gegensatz dazu wiesen die zehn Protonen der beiden *meso*-Phenylsubstituenten in direkter Nachbarschaft zur Porphyrin-Porphyrin-Achse aufgrund des starken Ringstromeffektes<sup>[642,721,722]</sup> der beiden Porphyrin-Untereinheiten eine ausgeprägte – und für die hier erschlossene Substanzklasse der  $\beta,\beta'$ -Tetraarylporphyrine charakteristische<sup>[172-174]</sup> – Hochfeldverschiebung auf: Beispielsweise war die Resonanz der *para*-Protonen dieser Phenyl-Einheiten im Vergleich zu dem entsprechenden Signal in monomerem TPP ( $\delta = 7.77$  ppm) um ca. 3.00 ppm auf 4.70 ppm verschoben. Aufgrund der in Vorarbeiten nachgewiesenen Hinderung der Rotation um die Porphyrin-Phenyl-Achse beobachtete man desweiteren eine Aufspaltung der Signale der beiden zentralen Phenyl-Einheiten in fünf Einzelresonanzen im Bereich von 3.80 bis 7.00 ppm (Abbildung 46a; entsprechende H-Atome und Protonensignale sind farbig gezeigt).

Das Reinspektrum des Liganden 1,8-Diaminooctan war erwartungsgemäß einfach zu interpretieren und zeigte ein Triplett für die vier Wasserstoffe an C1 und C8 sowie ein Multipllett für die vier Protonen an den Positionen 2 und 7. Die Signale der übrigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen überlagerten mit den vier Protonen der Aminofunktionen und erschienen als breites Multipllett um 1.20 ppm (Abbildung 46b). Im Anschluss an die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden

Reinsubstanzen sollte das Protonenspektrum eines äquimolaren Gemisches von Wirt- (*rac-1j*) und Gast-Verbindung (1,8-Diaminooctan) Einblick in eine mögliche Komplexierung des aliphatischen Diamins durch das racemische Dimer geben (Abbildung 46c).



**Abbildung 46.** (a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac-1j* (hochfeldverschobene Protonensignale und korrespondierende H-Atome sind farblich dargestellt). (b) Reinspektrum des Liganden 1,8-Diaminooctan. (c) Protonenspektrum eines äquimolaren Gemisches (Co-NMR) des Dimers *rac-1j* mit dem bidentaten Liganden 1,8-Diaminooctan.

Das erhaltene Co-NMR-Spektrum belegt zweifelsfrei, dass der bidentate Ligand 1,8-Diaminooctan in der Koordinationssphäre des  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac-1j* gebunden war: Die  $^1\text{H}$ -Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Gastsubstrats zeigten eine sehr starke Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Spektrum des freien Diamins und erschienen nun teilweise im negativen ppm-Bereich (0.00 bis -2.20 ppm). Dies war allein dadurch zu erklären, dass der bifunktionelle Ligand nun – ähnlich wie auch die Phenyl-Protonen der zentralen *meso*-Substituenten – dem diamagnetischen Ringstrom der Porphyrin-Untereinheiten ausgesetzt war. Die vier NH-Protonen des Gastmoleküls, für welche eine noch ausgeprägtere Hochfeld-

verschiebung zu erwarten wäre, konnten wohl aufgrund schneller Austauschprozesse in Lösung nicht detektiert werden. Im Gegensatz zu den hochfeldverschobenen Resonanzen des komplexierten 1,8-Diaminooctans beobachtete man für die charakteristischen  $^1\text{H}$ -Signale der Arylreste an C-20 und C-20' eine Entschirmung im Vergleich zum freien Dimer. Auch dies scheint in Einklang mit einer Bindung des Diamins *innerhalb* der (chiralen) Cavität des 'Super-Biaryls' (z.B. Typ A oder B, Abbildung 44) und mit der durch die Berechnungen vorhergesagten Aufweitung des Diederwinkels an der Biarylachse: Demnach würden die beiden zentralen Phenyleinheiten durch die (verbrückende) *endo*-Koordination des bidentaten Liganden aus dem Zentrum des Ringstroms<sup>[642,721,722]</sup> in Richtung der Peripherie der jeweils näherungsweise coplanar angeordneten Porphyrin-Untereinheit gedrängt (Abbildung 45). Dies spiegelte sich in der weniger ausgeprägten Hochfeldverschiebung der entsprechenden Protonenresonanzen der Koordinationsverbindung wider.

Das Vorliegen *nur eines* intensiven diskreten Signalsatzes und das Aufspaltungsmusters der Phenylreste an C-20 und C-20', die wie im unkomplexierten Dimer *rac-1j* (vgl. Abbildung 46a) noch immer (nur) fünf Protonensignale lieferten, würde bei einer hohen Bindungsaffinität des Diamins an das  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin die Bildung *nur einer* bevorzugten Wirt-Gast-Verbindung mit  $C_2$ -symmetrischem Koordinationsmodus (z.B. Typ A oder C, Abbildung 44) belegen. Demnach wären die Wasserstoffe der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Gastsubstrats diastereotop und folglich die hochfeldverschobenen Resonanzen des Diamins im  $^1\text{H}$ -Mischspektrum jeweils zwei homotopen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen (z.B. ein Signal für 1- $\text{H}_\alpha$  und 8- $\text{H}_\beta$ ) zuzuordnen. Zusammen mit dem gegebenen 1:1-Verhältnis von Wirt-Substrat und Diamin-Ligand wären demnach sowohl die Strukturtypen B ( $C_1$ -Symmetrie) wie auch C (2:1-Stöchiometrie) auszuschließen. Im Falle einer kleinen Komplexbildungskonstante wäre dieser Rückschluss jedoch nicht zulässig und der beobachtete Signalsatz könnte vielmehr das Resultat eines auf der NMR-Zeitskala schnellen Gleichgewichts verschiedener Wirt-Gast-Addukte unterschiedlichster Zusammensetzung und Bindungsmodi sein. Auf derartige Austauschphänomene deutete beispielsweise die klar erkennbare Signalverbreiterung der Protonen der zentralen Phenylringe sowie des Diamin-Substrats im Mischspektrum hin (Abbildung 46c).

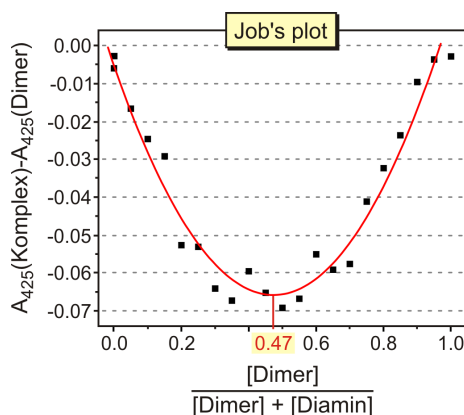
Andererseits lieferte das Auftreten eines – sehr schwachen, aber signifikant vorhandenen – zweiten Signalsatzes im Bereich von 0.70 bis –2.00 ppm (Abbildung 46c, entsprechende Signale sind gelb hinterlegt) einen Hinweis darauf, dass verschiedene Bisporphyrin-Diamin-Komplexe in Lösung vorliegen, die sehr wohl getrennt voneinander, d.h. nicht als gemeinsamer gemittelter Signalsatz, detektiert werden können. Versuche, weiteren Aufschluss über

das mögliche Vorliegen eines diskreten Komplexes mit definierter Zusammensetzung durch 2D-NMR-Spektroskopie (ROESY, COSY, HSQC) bei Raumtemperatur zu erhalten, verliefen wenig erfolgreich: Es konnten keine H,H- oder H,C-Korrelationen detektiert werden. Für zukünftig geplante, detailliertere Untersuchungen der vorliegenden Bindungsverhältnisse scheint daher eine Wiederholung der 1D- und 2D-NMR-Messungen bei tieferen Temperaturen<sup>[715-717]</sup> lohnenswert, um eine durch dynamische Prozesse hervorgerufene Signalverbreiterung zu unterbinden. Desweiteren ist für eine Analyse evtl. konkurrierender Koordinationsmodi auch im Unter- oder Überschuss des aliphatischen bidentaten Liganden insbesondere die Durchführung von Tieftemperatur-NMR-Titrationsen<sup>[715-717]</sup> erforderlich.

Um die Signifikanz der beobachteten Effekte weiter zu untermauern nahm man als Kontrollexperiment auch ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines äquimolaren Gemisches des vollständig genickelten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac-1p* mit 1,8-Diaminooctan (bei derselben Konzentration der beiden potenziellen Bindungspartner wie zuvor bei der Messung des Co-NMRs von *rac-1j*) auf. Ni(II)-Komplexe von Tetrapyrrolen liegen bevorzugt vierfach koordiniert mit einer quadratisch planaren Koordinationsgeometrie des Zentralmetalls vor, und weisen daher im Vergleich mit Zn(II)-Porphyrinen deutlich niedrigere Bindungsaffinitäten zu axialen Liganden auf.<sup>[713]</sup> Erwartungsgemäß erschienen im Protonenspektrum von *rac-1p* im Gemisch mit dem aliphatischen Diamin nahezu alle Signale des Wirt- und Gastmoleküls sowohl hinsichtlich der chemischen Verschiebungen wie auch der Signalaufspaltung vollkommen unverändert im Vergleich zu den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Reinsubstanzen (Spektren nicht gezeigt). Dies lieferte einen zusätzlichen unabhängigen Beweis für die Koordination von 1,8-Diaminooctan an das Zn(II)-Dimer *rac-1j* und zeigte außerdem, dass die Wahl der Metallzentren essentiell für eine hohe Bindungsaffinität von Wirt-Molekül und Gast-Substrat ist. In einem weiteren Experiment wurde – wiederum unter identischen Versuchsbedingungen – das <sup>1</sup>H-Mischspektrum von 1,8-Diaminooctan mit monomerem Tetraphenylporphyrinato-Zink(II) als Referenzsubstanz für das untersuchte  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin *rac-1j* aufgenommen. Die Tatsache, dass hier ähnlich wie beim Co-NMR des dimeren Analogons *rac-1j* mit dem bidentaten Diamin eine signifikante Hochfeldverschiebung der Protonensignale des Gast-Moleküls auftrat ( $\delta = 0.50$  bis  $-1.00$  ppm, Spektrum nicht abgebildet), zeigte zweifelsfrei, dass für die Bildung eines Diaminooctan-Porphyrin-Komplexes prinzipiell eine einzelne Koordinationsstelle ausreichend ist. Auch im Dimer war demnach eine monodentate Komplexierung des Gast-Substrats in keinem Fall kategorisch auszuschließen. Für die zukünftige Weiterführung der Untersuchungen scheint daher ein Kontrollexperiment zur Komplexierung von *rac-1j* durch das *monofunktionelle* 1-Aminooctan sinnvoll.



Neben den NMR-Experimenten wurden zur Aufklärung des vorherrschenden Koordinationsmodus bei der Bindung von 1,8-Diaminooctan an das Porphyrin-Dimer *rac-1j* auch erste UV-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Für eine Job's-plot-Analyse<sup>[723-725]</sup> wurde die Differenz der UV-Absorption des reinen  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac-1j* und entsprechender Wirt-Gast-Gemische in Abhängigkeit vom Molenbruch des Porphyrin-Dimers bei einer Detektionswellenlänge von 425 nm ermittelt (Abbildung 47). Die Auswertung der Messdaten ergab ein Minimum der Job-Kurve bei einem Molenbruch von näherungsweise 0.5, was auf die bevorzugte Bildung eines Bisporphyrin-Diamin-Komplexes mit 1:1-Stöchiometrie schließen ließ. Mittels der Job's-plot-Analyse war jedoch z.B. das Vorliegen eines Addukts mit 2:2-Stöchiometrie nicht auszuschließen. Auch wenn die Bildung eines dimeren Bisporphyrin-Komplexes gegenüber der *intramolekularen* Verbrückung entropisch benachteiligt sein sollte, kann die Bildung eines 2:2-Komplexes erst z.B. durch zukünftige UV-Titrationen bei verschiedenen Konzentrationen des Wirt-Moleküls<sup>[715-717]</sup> mit letzter Sicherheit widerlegt werden. Der flache Kurvenverlauf der UV-Messreihe deutete zudem darauf hin, dass die Bindungskonstante des Dimers *rac-1j* für den bidentaten Liganden 1,8-Diaminooctan verhältnismäßig klein sein sollte.<sup>[723]</sup> Dies bekräftigte die Vermutung, dass das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der äquimolaren Dimer-Diamin-Mischung von *rac-1j* (Abbildung 46c) nur das zeitliche Mittel einer komplexen, im schnellen Gleichgewicht befindlichen Mischung verschiedener Koordinationsmodi widerspiegeln könnte.



**Abbildung 47.** Job's-plot-Analyse (Methode der kontinuierlichen Variation, Detektionswellenlänge: 425 nm) der Komplexstöchiometrie bei der Bindung von 1,8-Diaminooctan an das  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin *rac-1j*. Die Gesamtkonzentration von Wirt-Molekül und Gast-Substrat wurde während der Messreihe konstant bei  $2.86 \cdot 10^{-6}$  mol/L gehalten.

Die hier begonnenen Arbeiten werden derzeit in unserer Gruppe von F. Witterauf fortgeführt. Im Zuge dieser Untersuchungen wurden bereits erste NMR-Studien an 1,10-Diaminodecan durchgeführt. Auch diese weisen auf eine *endo*-Koordination des Diamins in der chiralen Cavitat des Dimers *rac-1j* hin. Eine genaue Bestimmung der jeweiligen Bin-



dungskonstanten und NMR-Titrations bei Tieftemperatur sollen nun weitere Auskunft über die optimale Kettenlänge des Gast-Substrats bzw. die Struktur der gebildeten Dimer-Diamin-Addukte in Abhängigkeit vom Wirt-Gast-Verhältnis geben, so dass dann auch erstmals entsprechende chirale bidentate Liganden<sup>[726]</sup> eingesetzt und für eine präparative Trennung der Atrop-Enantiomere verschiedener  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine in Form diastereomerer Komplexe erprobt werden können. Dabei sollten zukünftig anstelle von Diaminen auch bessere Metallophile wie beispielsweise Phosphan-Derivate zum Einsatz kommen. Die bislang durchgeführten Untersuchungen belegen, dass eine Komplexierung der hier synthetisierten Porphyrin-Dimere mit geeigneten Zentralmetallen durch bifunktionelle Gast-Substrate möglich ist. Dies legt im Umkehrschluss nahe, dass dimere Porphyrine mit stereogener  $\beta,\beta'$ -Achse in Zukunft auch für einen Einsatz als Wirt-Moleküle in der chiralen Erkennung<sup>[179]</sup> geeignet sein sollten.

## 5.2 *Versuche zum stereoselektiven Aufbau der Porphyrin-Porphyrin-Achse durch atrop-enantioselektive Suzuki-Kupplung*

Eleganter und zielführender als die Bereitstellung enantiomerenreiner Verbindungen durch physikalische Trennverfahren ausgehend vom racemischen Gemisch ist die gezielte, stereoselektive Synthese nur des gewünschten Enantiomers. Die atrop-selektive Synthese axial-chiraler Biaryle ist aber bis heute eine große synthetische Herausforderung. Neben einer Vielzahl verschiedener atrop-*diastereoselektiver* Verfahren finden sich dabei in der Literatur vereinzelt auch atrop-*enantioselektive* Methoden, wie z.B. asymmetrische Varianten gängiger *C,C*-Kupplungsreaktionen.<sup>[90,96]</sup>

In nicht stereoselektiven Biarylsynthesen sind insbesondere redoxneutrale *C,C*-Kupplungsverfahren – wie z.B. die im Rahmen dieser Arbeit bereits erfolgreiche eingesetzte Suzuki-Kupplung (vgl. Kapitel 4.3) – weit verbreitet.<sup>[727]</sup> Die Suzuki-Reaktion<sup>[570,571]</sup> ist eine sehr bequeme Synthesemethode für den Aufbau von Biarylen, da sie Boronsäuren oder Boronsäureester als nucleophile Arylspezies nutzt, die einfach zu handhaben (luftstabil und lagerbar) und mit einem breiten Spektrum anderer funktioneller Gruppen kompatibel sind. Darüber hinaus ist diese Kreuzkupplungs-Variante eine der wenigen Methoden, in denen ein chiraler Übergangsmetallkomplex, der katalytisch und damit hochgradig ökonomisch einge-

setzt werden kann, als Träger der Stereoinformation fungiert. Allerdings benötigen Suzuki-Kupplungen normalerweise relativ hohe Reaktionstemperaturen und sind empfindlich gegenüber sterischer Hinderung, was lange Zeit ihre Anwendung in der asymmetrischen Biarylsynthese erschwerte.<sup>[96]</sup>

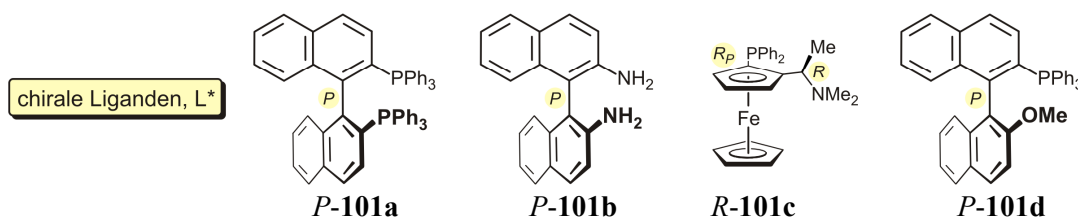
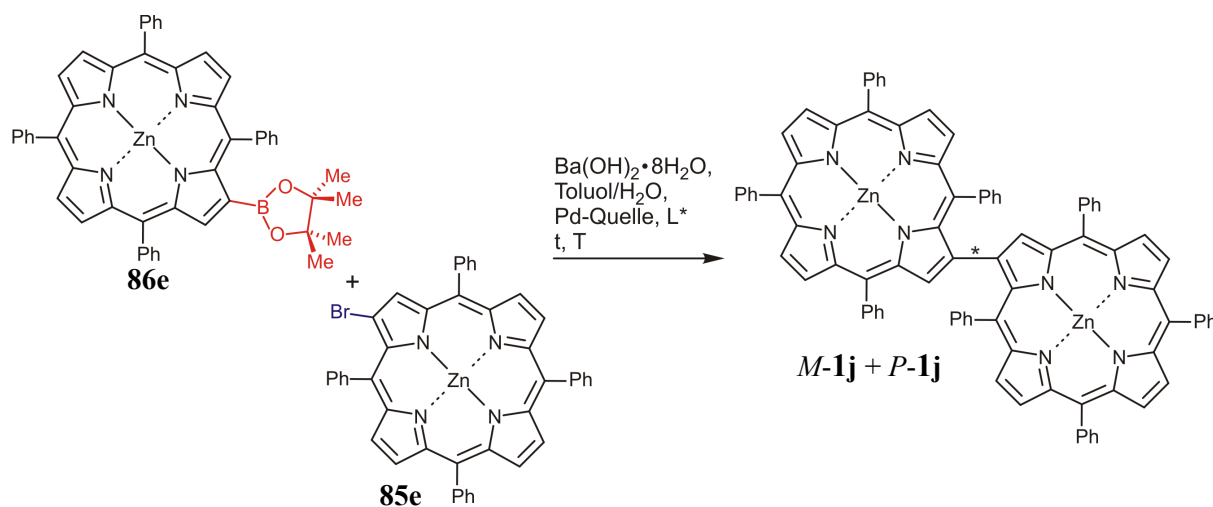
Die Arbeitsgruppe um Cammidge berichtete im Jahr 2000 erstmals über eine atropenantioselektive Suzuki-Kupplung mit Enantiomerenüberschüssen (*ee*'s) von bis zu 85% bei allerdings mäßigen Gesamtausbeuten der axial-chiralen Biaryle von ca. 50-60%.<sup>[728,729]</sup> Nach diesen Pionierarbeiten erschienen weitere vereinzelte Berichte über asymmetrische Suzuki-Kreuzkupplungen.<sup>[730-739]</sup> Die bislang besten optischen (bis zu 92% *ee*) und chemischen Ausbeuten (im besten Fall 98%) in asymmetrischen Suzuki-Reaktionen erzielten Buchwald *et al.*,<sup>[740]</sup> wenn auch für sterisch weniger gehinderte Systeme als im Falle der Synthese von Cammidge. Ein großer Nachteil der asymmetrischen Varianten der Suzuki-Kupplung ist aber noch immer die Tatsache, dass bislang keine 'Standard-Arbeitsvorschriften' entwickelt werden konnten: So erfordert jedes neue Substrat eine zeitaufwendige Optimierung der Reaktionsbedingungen. Da jedoch die benötigten Bausteine für eine Übertragung des Konzeptes auf die atropenantioselektive Synthese der hier erschlossenen 'Super-Biaryle' auf Porphyrin-Basis bereits aus der Darstellung dieser Verbindungen in racemischer Form (vgl. Kapitel 4.3) verfügbar waren, lag es nahe, die oben beschriebene Suzuki-Kupplung auch unter Verwendung chiraler Katalysatorsysteme zu erproben.

Auf Grundlage der bereits erzielten Ergebnisse sollten für die Versuche zur asymmetrischen Suzuki-Kreuzkupplung einige Bedingungen von vornherein erfüllt sein: Zum einen sollte als Lösungsmittelgemisch ausschließlich Toluol/H<sub>2</sub>O zum Einsatz kommen, da in allen anderen erprobten Solventien (z.B. DMF und 1,4-Dioxan) Konkurrenzreaktionen wie Hydrodebromierung, Hydrodeborylierung oder eine intramolekulare Anellierung (vgl. Kapitel 4.3) gegenüber der erwünschten *C,C*-Kupplung stark bevorzugt waren. Zum anderen wurde aufgrund der ansonsten sehr schlechten Kupplungsausbeuten nur Ba(OH<sub>2</sub>)·8H<sub>2</sub>O als Base eingesetzt. Als Modellreaktion diente in allen Fällen die Umsetzung der monomeren Zn(II)-Porphyrine **85e** und **86e**, da nur mit dieser Metallkombination ein vollständig metalliertes, rotationsstabiles  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin (**1j**) erhalten würde und somit die – hier essentielle! – stereochemische Integrität der aufzubauenden Biarylachse zumindest bei entsprechend niedrigen Reaktionstemperaturen weitgehend gewährleistet wäre: Selbst im Falle des stereochemisch als stabil einzustufenden Dimers **1j** erfolgt bei einer Temperatur von 90 °C ausgehend von enantiomerenreinem Material eine vollständige Racemisierung in weniger als 4 h (vgl.

Kapitel 4.8). Mit Hilfe der zuvor ermittelten kinetischen Daten konnte auch die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  für eine Atropisomerisierung von **1j** bei verschiedenen Temperaturen abgeschätzt werden. Dabei ergab sich bei 70 °C für  $t_{1/2}$  ein Wert von gerade einmal 15 h und selbst bei 60 °C war nach zwei Tagen ( $t_{1/2} = 44$  h) ein Abfall des *ee* von 100% auf 50% zu erwarten. Die maximale Reaktionstemperatur sollte daher möglichst niedrig gewählt werden und im Idealfall 70 °C nicht überschreiten. Selbst bei dieser Maximaltemperatur wäre zudem das Unterbrechen der Umsetzung nach einer Reaktionszeit von deutlich weniger als 44 h notwendig.

Zur Einbringung der Stereoinformation in die katalytische Palladium-Spezies wurden verschiedene käufliche chirale Liganden **101a-d** verwendet, die vormals bereits erfolgreich in asymmetrischen Suzuki-Kupplungen eingesetzt worden waren.<sup>[728-740]</sup> Die durchgeführte Versuchsreihe (Tabelle 23) zeigte schnell, dass nahezu alle verwendeten Katalysator/Ligand-Systeme für die geplante atop-enantioselektive Synthese des  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins **1j** völlig ungeeignet waren. Im Bereich der tolerierbaren Reaktionstemperatur bis 70 °C konnte nur für zwei von fünf erprobten chiralen Katalysator/Ligand-Kombinationen die Bildung des gewünschten Dimers nachgewiesen werden (Tabelle 23, Versuche 1 und 2). Auch hier waren die Ausbeuten mit maximal 20% jedoch sehr schlecht und die erzielten *ee*-Werte (< 5%) vernachlässigbar. Der chirale Ferrocenyl-Ligand  $R_p,R$ -**101c**<sup>[728-731]</sup> war für eine Umsetzung unter den erforderlichen milden Kupplungsbedingungen vollkommen inaktiv und selbst nach einer Reaktionszeit von sechs Tagen reisolierte man lediglich die eingesetzten Edukte (Tabelle 23, Versuche 3 und 4). Im Falle des vormals von Willis *et al.* sogar für asymmetrische Suzuki-Kupplungen bei Raumtemperatur genutzten 'MOP-Auxiliars'<sup>[735]</sup> **P-101d** (MOP = monodentate phosphine ligand) dominierte die konkurrierende Hydrodebromierung.

Verschiedene weitere Katalysator/Ligand-Systeme lieferten selbst bei deutlich höheren, für die Induktion (und Aufrechterhaltung) eines *ee* hier ohnehin ungeeigneten Reaktionstemperaturen höchstens Spuren des gewünschten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins **1j** (Tabelle 23, Versuche 6-9). Darunter blieb z.B. auch der Einsatz kationischer Pd(II)-Spezies, mit denen Mikami und Mitarbeiter bei 80 °C zum Teil quantitative Kupplungsausbeuten in Reaktionszeiten von weniger als einer Stunde erzielt hatten,<sup>[734]</sup> ohne Erfolg. Generell waren die enttäuschenden Resultate wohl teilweise auf die hohe sterische Hinderung an den Kupplungspositionen der eingesetzten Edukte **85e** und **86e** zurückzuführen, was eine Verknüpfung der beiden monomeren Hälften durch die sterisch ebenfalls sehr anspruchsvollen chiralen Palladium-Katalysatoren schwierig gestaltet.

**Tabelle 23.** Versuche zur atrop-enantioselektiven Synthese des  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins **1j** durch asymmetrische Suzuki-Kupplung (k. R. = keine Reaktion).<sup>a</sup>

Nr.	Pd-Quelle	chiraler Ligand $\text{L}^*$	T [°C]	t [d]	Hydrode- bromierung <sup>b</sup>	Ausbeute <b>1j</b> [%] <sup>c</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>d</sup>
1	$\text{PdCl}_2$	<b>P-101a</b>	60	2	+	~15	< 5
2	$\text{PdCl}_2$	<b>P-101b</b>	60	2	+	~20	< 5
3	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	<b>R-101c</b>	70	6	-	k. R.	--
4	$\text{PdCl}_2$	<b>R-101c</b>	70	6	-	k. R.	--
5	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	<b>P-101d</b>	70	1	+	Spuren	0
6	$[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$	<b>P-101a</b>	80	9	-	k. R.	--
7	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	<b>R-101c</b>	110	6	+	Spuren	0
8	$\text{PdCl}_2$	<b>R-101c</b>	110	6	+	Spuren	0
9	$[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$	<b>P-101a</b>	110	5	Spuren	0	--

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden mit **85e** (1.0 Äquiv.), **86e** (1.5 Äquiv.), Pd-Kat. (20 mol-%),  $\text{L}^*$  (40 mol-%) und  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (5 Äquiv.) unter Argon durchgeführt. <sup>b</sup>Nachweis mittels DC. <sup>c</sup>Abgeschätzt mittels DC oder HPLC. <sup>d</sup>Bestimmt mittels HPLC (Chirex-3010,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 40:60, Fluss 1mL/min).

Selbst im Falle einer zukünftig erfolgreichen Darstellung von **1j** in Enantiomerenangereicherter Form bliebe das hier erprobte Konzept auf die atrop-enantioselektive Synthese

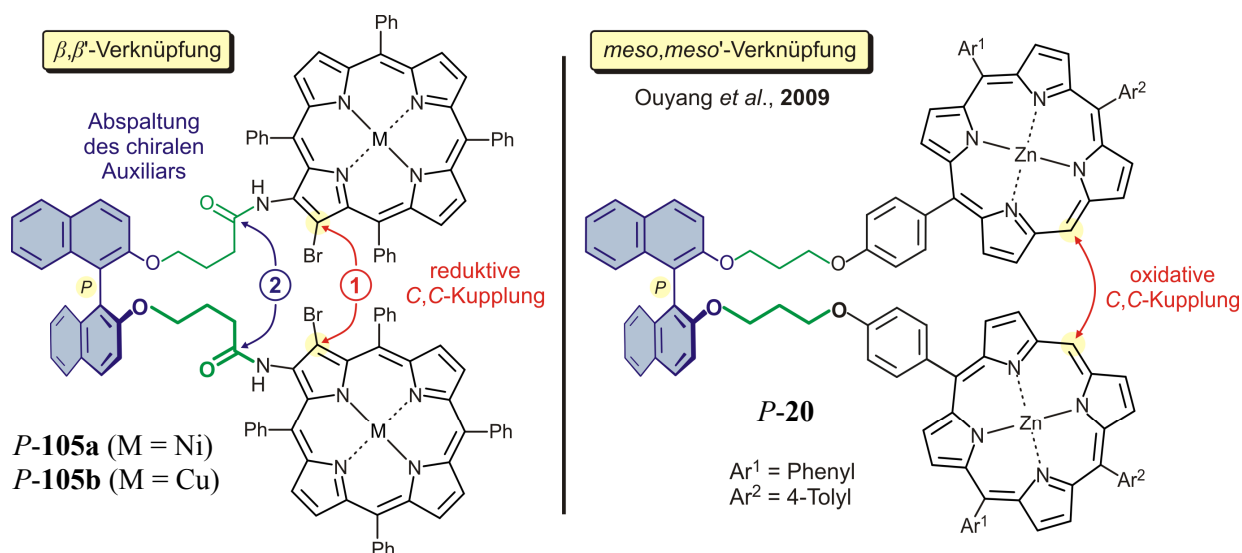
nur hoch rotationsstabiler  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine beschränkt, da die Bedingungen der Suzuki-Kupplung in der Regel zu drastisch sind,<sup>[570,571]</sup> um die stereochemische Integrität konfigurativer semi-stabiler 'Super-Biaryle' auf Porphyrin-Basis im Reaktionsverlauf zu gewährleisten. Die Methode der asymmetrischen Suzuki-Kupplung wurde daher nicht weiter verfolgt. Die Methodik lässt auch in Zukunft keine breite Anwendbarkeit für eine effiziente atropenantioselektive Synthese verschiedener  $\beta,\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere erwarten.

### 5.3 Intramolekulare, atrop-diastereoselektive Biaryl-Kupplung mit Hilfe einer chiralen Brückeneinheit

#### 5.3.1 Retrosynthetische Überlegungen

Das im Rahmen dieser Arbeit erstmals durch eine hoch regioselektive Halogenierung synthetisierte 2-Amino-3-bromporphyrin **88d** (vgl. Kapitel 4.5), konnte zwar bislang nicht erfolgreich in einer direkten C,C-Kupplung zum *racemischen*  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin mit Aminogruppen in Nachbarschaft zur Porphyrin-Porphyrin-Achse eingesetzt werden, eröffnete aber einen weiteren möglichen, *stereoselektiven* Zugang zu entsprechenden Porphyrin-Dimeren: Dabei sollte in Anlehnung an eine von Miyano<sup>[396-398]</sup> etablierte Strategie zur atrop-diastereoselektiven Biaryl-Synthese BINOL (**102**) als chirales Auxiliar zur Vorfixierung zweier monomerer Porphyrin-Bausteine zum Einsatz kommen (vgl. *P-105a,b*; Abbildung 48, links). Eine intramolekulare reduktive C,C-Kupplung sollte schließlich – bei geeigneter Kettenlänge der Spacer-Einheit<sup>[741]</sup> (grün) – bevorzugt eines von zwei möglichen atrop-diastereomeren verbrückten Bisporphyrinen *P,P-106* oder *P,M-106* (Strukturen nicht gezeigt) liefern. Für den C,C-Kupplungsschritt könnte z.B. eine Ullmann-Kupplung unter Verwendung des hoch aktiven Kupferkatalysators Cu(I)-Thiophen-2-carboxylat (CuTC)<sup>[742]</sup> geeignet sein.

Zeitgleich mit den ersten hier durchgeführten Untersuchungen veröffentlichten Ouyang *et al.*<sup>[395]</sup> basierend auf demselben Konzept eine ähnliche atrop-diastereoselektive Synthese *meso,meso'*-verknüpfter Porphyrin-Dimere (Abbildung 48, rechts). Obwohl dabei bislang nur mäßige Diastereomerenüberschüsse (*de*) von 38% erzielt wurden, zeigten diese Ergebnisse, dass der hier verfolgte Ansatz aussichtsreich sein könnte. Aufgrund der Tatsache, dass in den Schlüsselintermediaten *P-105a,b* die chirale Brückeneinheit in direkter Nachbarschaft zur Kupplungsposition angebracht ist, bestand auch Hoffnung, bessere *de*-Werte als in der von Ouyang beschriebenen Synthese zu erzielen.

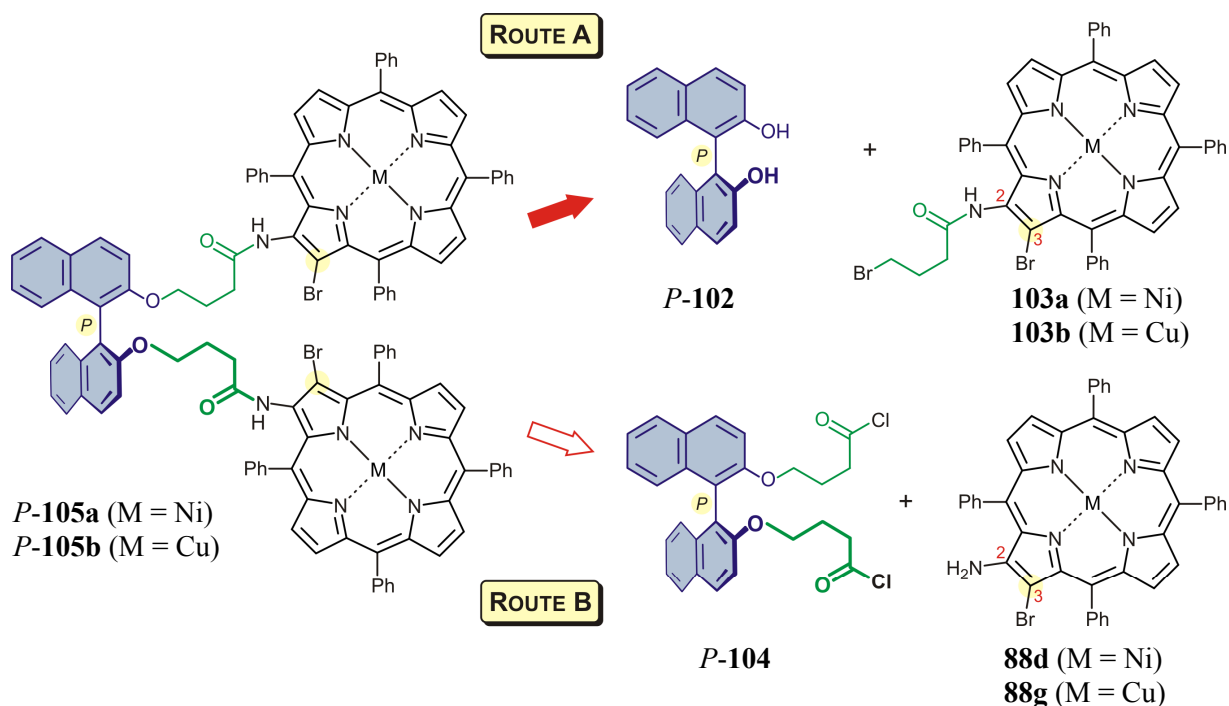


**Abbildung 48.** Schlüsselintermediate *P-105a,b* der geplanten atrop-diastereoselektiven Synthese von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen mit *P*-BINOL als chiralem Auxiliär (links) und ähnliche von Ouyang *et al.*<sup>[395]</sup> verfolgte Strategie bei der Darstellung von *meso,meso'*-Dimeren (rechts).

Während in den letztgenannten Arbeiten das chirale Hilfsreagenz aufgrund der Anbringung über Etherfunktionen nicht abgespalten werden konnte, bestünde bei der hier geplanten amidischen Verknüpfung evtl. auch die Möglichkeit, das Auxiliär nach dem C,C-Kupplungsschritt zu entfernen und die  $\beta,\beta'$ -Dimere ohne Linker-Einheit in enantiomerenreiner Form zu erhalten. Darüber hinaus sollten die letztlich neben der Biarylachse vorhandenen Aminogruppen nicht nur eine deutliche Erhöhung der Rotationsbarriere bewirken, sondern – im Sinne eines Porphyrin-Analogons von BINAM – auch Potenzial für eine Koordination zusätzlicher Metalle in der Peripherie des Bisporphyrins bergen.

Zur Darstellung der Schlüsselintermediate *P-105a* und *P-105b* für die intramolekulare atrop-diastereoselektive Biaryl-Kupplung waren zwei verschiedene Routen vorgesehen (Schema 24). Dabei sollten als direkte Vorläufer von *P-105a* und *P-105b* z.B. *P*-BINOL (*P-102*) und die mit einer Spacer-Einheit (grün) funktionalisierten 2-Amino-3-bromporphyrine **103a** bzw. **103b** (Schema 24, Route A) dienen. Alternativ war auch eine Installation des 'Abstandshalters' (grün) am Binol-Rückgrat wie in *P-104* (Schema 24) und anschließende Umsetzung mit den metallierten  $\beta$ -Aminoporphyrinen **88d** und **88g** denkbar (Schema 24, Route B). Im Falle der vorgestellten Route A war zwar im Gegensatz zur Route B unter basischen Reaktionsbedingungen mit einer intramolekularen Cyclisierung zu  $\gamma$ -Lactam-Derivaten von **103a** und **103b** zu rechnen, allerdings böte die Variante A den Vorteil, dass in einem späten Schritt der Synthese von **105** wahlweise *P*- oder *M*-BINOL als chirales Auxiliär

eingesetzt werden könnte. Beide Routen wurden daher parallel im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit erprobt.



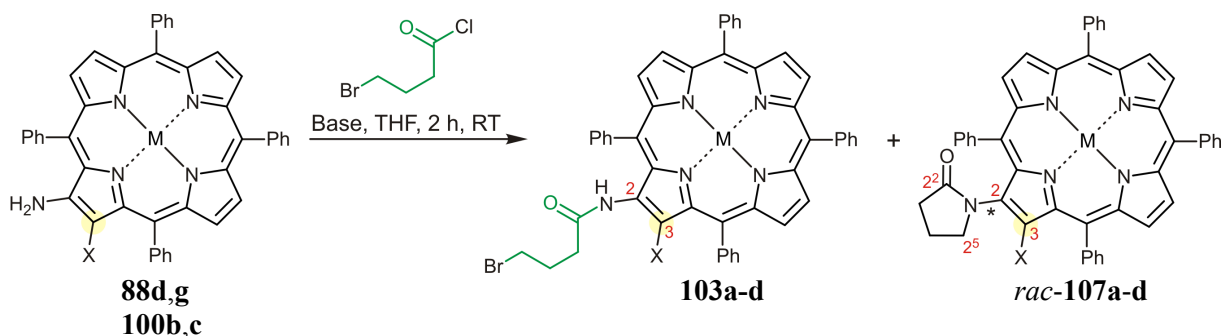
**Schema 24.** Rückführung der Schlüsselbausteine *P-105a,b* auf *P*-BINOL-abgeleitete Auxiliare und geeignet funktionalisierte Monoporphyrine: Die Spacer-Einheit (grün) könnte vorab entweder an der Aminofunktion der Porphyrin-Bausteine (vgl. **103a,b**; Route A) oder am chiralen Hilfsreagenz (blau) angebracht werden (Route B).

### 5.3.2 Bereitstellung von Schlüsselintermediaten für die atrop-diastereoselektive Synthese von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen

Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten wurden in enger Kooperation mit F. Witterauf durchgeführt.<sup>[743]</sup> Im Zuge der Synthesevariante A (Schema 24, Route A) mussten zunächst die bislang nicht bekannten Porphyrin-Bausteine **103** bereitgestellt werden (Tabelle 24). Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung der 2-Amino-3-bromporphyrine **88d** oder **88g** (vgl. Kapitel 4.5) mit kommerziell verfügbarem 4-Brombuttersäurechlorid. Um einen evtl. Einfluss des Halogensubstituenten auf den Reaktionsverlauf zu evaluieren, wurden zudem auch die nicht bromierten Porphyrin-Derivate **100b** und **100c** als Referenzverbindungen umgesetzt (Tabelle 24, Versuche 3-6). Der Einsatz der verhältnismäßig schwach basischen Reagenzien Pyridin oder *N,N*-Diethylanilin (*N,N*-DEA) für die Aktivierung der Reaktionspartner sollte hierbei eine Deprotonierung der Amid-Funktion und damit die unerwünschte intramolekulare Cyclisierung zu  $\gamma$ -Lactamen möglichst unterbinden.

Die dünnschichtchromatographische Kontrolle der durchgeführten Reaktionen zeigte in allen Fällen eine vollständige Umsetzung der Edukte innerhalb einer Reaktionsdauer von 2 h und man erhielt die jeweils gewünschten Produkte mit C<sub>4</sub>-Seitenkette **103a-d** in mäßigen bis akzeptablen Ausbeuten von 28 bis 65% (Tabelle 24, Versuche 1-6). Unterschiede im Reaktionsverlauf bei Verwendung von Pyridin oder *N,N*-Diethylanilin waren nicht auszumachen (vgl. z.B. Tabelle 24, Versuche 3 und 4). Ein Einfluss des Zentralmetalls auf die Reaktivität war hingegen offensichtlich: So erzielte man ausgehend von den Cu(II)-Komplexen **88g** oder **100c** deutlich bessere Ausbeuten als in den Umsetzungen der entsprechenden Ni(II)-Analoge **88d** und **100b** (vgl. z.B. Tabelle 24, Versuche 1 und 2). Desweiteren schien auch die Anwesenheit eines – für die geplante Reaktionssequenz A (Schema 24) notwendigen – Bromsubstituenten nachteilig für die Einführung der Spacer-Einheit (vgl. z.B. Tabelle 24, Versuche 1 und 3). Dennoch konnten die benötigten Bausteine des Typs **103a** und **103b** schließlich im 100-mg-Maßstab bereitgestellt werden.

**Tabelle 24.** Synthese der Monoporphyrine **103a-d** mit C<sub>4</sub>-Spacer-Einheit (grün) und Bildung der unerwünschten  $\gamma$ -Lactame *rac*-**107a-d** durch intramolekulare Cyclisierung.<sup>a</sup>



Nr.	Edukt	X	M	Base	Produkt	Ausbeute [%] <sup>b</sup>	$\gamma$ -Lactam	Lactambildung <sup>c</sup>
1	<b>88d</b>	Br	Ni	Pyridin	<b>103a</b>	28	<i>rac</i> - <b>107a</b>	+
2	<b>88g</b>	Br	Cu	Pyridin	<b>103b</b>	53	<i>rac</i> - <b>107b</b>	+
3	<b>100b</b>	H	Ni	Pyridin	<b>103c</b>	43	<i>rac</i> - <b>107c</b>	+
4	<b>100b</b>	H	Ni	<i>N,N</i> -DEA <sup>d</sup>	<b>103c</b>	42	<i>rac</i> - <b>107c</b>	+
5	<b>100c</b>	H	Cu	Pyridin	<b>103d</b>	63	<i>rac</i> - <b>107d</b>	+
6	<b>100c</b>	H	Cu	<i>N,N</i> -DEA <sup>d</sup>	<b>103d</b>	59	<i>rac</i> - <b>107d</b>	+

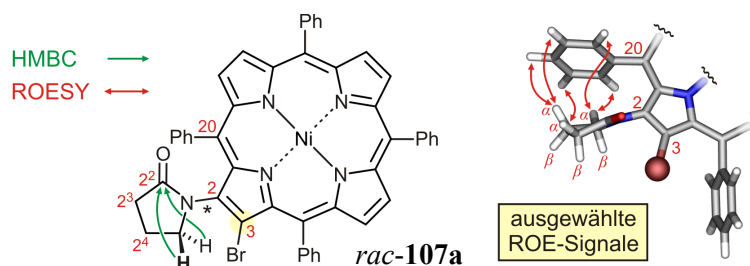
<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon mit 2 Äquiv. Base und 10 Äquiv. Säurechlorid durchgeführt.

<sup>b</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>c</sup>Nachgewiesen mittels DC und Massenspektrometrie. <sup>d</sup>*N,N*-DEA = *N,N*-Diethylanilin.



Neben den gewünschten Monoporphyrinen mit C<sub>4</sub>-Spacer-Einheit konnte in allen Reaktionen zur Anbringung der Amid-Seitenkette massenspektrometrisch entsprechende Nebenprodukte nachgewiesen werden, welche aus einer Abspaltung von HBr aus dem jeweiligen Startmaterial hervorgegangen waren. Dies deutete darauf hin, dass unter den Reaktionsbedingungen tatsächlich wie oben angedeutet eine Cyclisierung der amidischen Porphyrin-Derivate **88d**, **88g**, **100b** und **100b** zu den korrespondierenden  $\gamma$ -Lactamen *rac*-**107a-d** stattgefunden hatte (Tabelle 24). Um diese Vermutung zu erhärten, setzte man in einem Kontrollexperiment **103a** in Aceton mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> um. Das Hauptprodukt der Reaktion wies wie erwartet eine exakte Masse von  $m/z = 831.1140$  (HRMS-ESI, positiv; [M]<sup>+</sup>, korrespondierende Summenformel: C<sub>48</sub>H<sub>32</sub>BrN<sub>5</sub>NiO) auf. 1D- (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) und 2D-NMR-Untersuchungen (COSY, ROESY, HSQC, HMBC) belegten, dass es sich bei dem unbekanntem Nebenprodukt um ein in den Positionen 2 und 3 substituiertes Monoporphyrin handelte. Die Protonensignale der nun offensichtlich stark diastereotop differenzierten CH<sub>2</sub>-Gruppen der Seitenkette (1.36 bis 3.38 ppm) zeigten – im Gegensatz zum Edukt **103a** mit offenkettiger Amid-Einheit – eine klare Aufspaltung in sechs Einzelresonanzen (Tabelle 25).

**Tabelle 25.** Schlüsselkorrelationen bei der Strukturaufklärung des  $\gamma$ -Lactams *rac*-**107a**.<sup>[246]</sup>

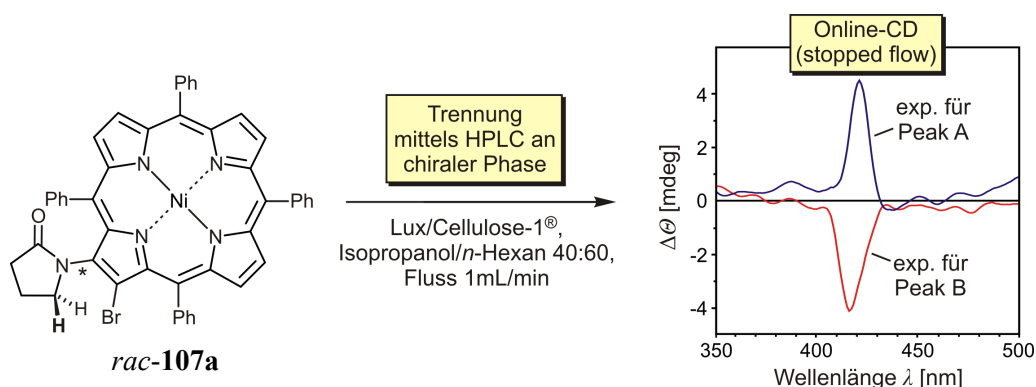


Position <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H [ppm]	<i>J</i> [Hz]	<sup>13</sup> C [ppm]	ROESY	HMBC
2 <sup>2</sup>	--	--	175.3	--	--
2 <sup>3</sup> $\alpha$	1.99–2.05	m	30.7	20 <sup>1</sup> , 20 <sup>2</sup> , 20 <sup>3</sup> , 20 <sup>4</sup>	2 <sup>2</sup> , 2 <sup>4</sup> , 2 <sup>5</sup>
2 <sup>4</sup> $\alpha$	1.36–1.44	m	18.4	20 <sup>1</sup> , 20 <sup>2</sup> , 20 <sup>3</sup> , 20 <sup>4</sup>	2 <sup>2</sup> , 2 <sup>3</sup> , 2 <sup>5</sup>
2 <sup>5</sup> $\alpha$	3.26–3.33	m	49.9	20 <sup>1</sup> , 20 <sup>2</sup> , 20 <sup>3</sup> , 20 <sup>4</sup>	2 <sup>2</sup> , 2 <sup>3</sup> , 2 <sup>4</sup>
2 <sup>3</sup> $\beta$	2.34–2.42	m	30.7	--	2 <sup>2</sup> , 2 <sup>4</sup> , 2 <sup>5</sup>
2 <sup>4</sup> $\beta$	1.91–1.97	m	18.4	--	2 <sup>2</sup> , 2 <sup>3</sup> , 2 <sup>5</sup>
2 <sup>5</sup> $\beta$	3.81–3.88	m	49.9	--	2 <sup>2</sup> , 2 <sup>3</sup> , 2 <sup>4</sup>

<sup>a</sup> $\alpha$ : Relative Lage des Protons auf Seite des Phenylsubstituenten;  $\beta$ : Proton auf der dem Bromatom zugewandten Seite.

Zwei starke, nur in der untersuchten unbekanntem Verbindung, nicht jedoch in **103a** vorhandene HMBC-Korrelationen der Protonen an C-2<sup>5</sup> mit dem Carbonyl-Kohlenstoff (C-2<sup>2</sup>) dienten schließlich als eindeutiger Nachweis für den Ringschluss zu der bereits vermuteten Lactam-Einheit. Auch die ROESY-Spektren waren in Einklang mit dieser cyclischen Unterstruktur: Nur die drei hochfeldverschobenen Signale der jeweils paarweise diastereotopen Protonen-Sätze des Lactams zeigten ROE-Wechselwirkungen mit dem benachbarten Phenylring an C-20. Dies war als Beleg für eine auf der NMR-Zeitskala gehinderte Rotation des Lactams um die N–C-Bindung zu werten.

Zudem gelang auch die Trennung des axial-chiralen Porphyrins *rac-107a* mittels HPLC an chiraler Phase (Säule: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. Phenomenex; Isopropanol/*n*-Hexan 40:60, Fluss: 1 mL/min, Raumtemperatur) in die beiden erwarteten Atrop-Enantiomere: Die für die beiden erhaltenen Peaks (1:1-Verhältnis nach Integration) im 'stopped-flow'-Modus gemessenen CD-Spektren waren zwar sehr intensitätsschwach, aber eindeutig spiegelbildlich mit positivem Cotton-Effekt des schneller eluierenden Enantiomers und negativem Cotton-Effekt für das chromatographisch langsamere Atrop-Enantiomer bei einer Wellenlänge von 418 nm (Schema 25). Aufgrund der sehr schwachen Intensität der CD-Signale scheint allerdings fraglich, ob die erhaltenen Daten zukünftig als Basis für eine verlässliche Aufklärung der Absolutkonfiguration der Enantiomere von **107a** z.B. mittels CD-Berechnungen geeignet sind.

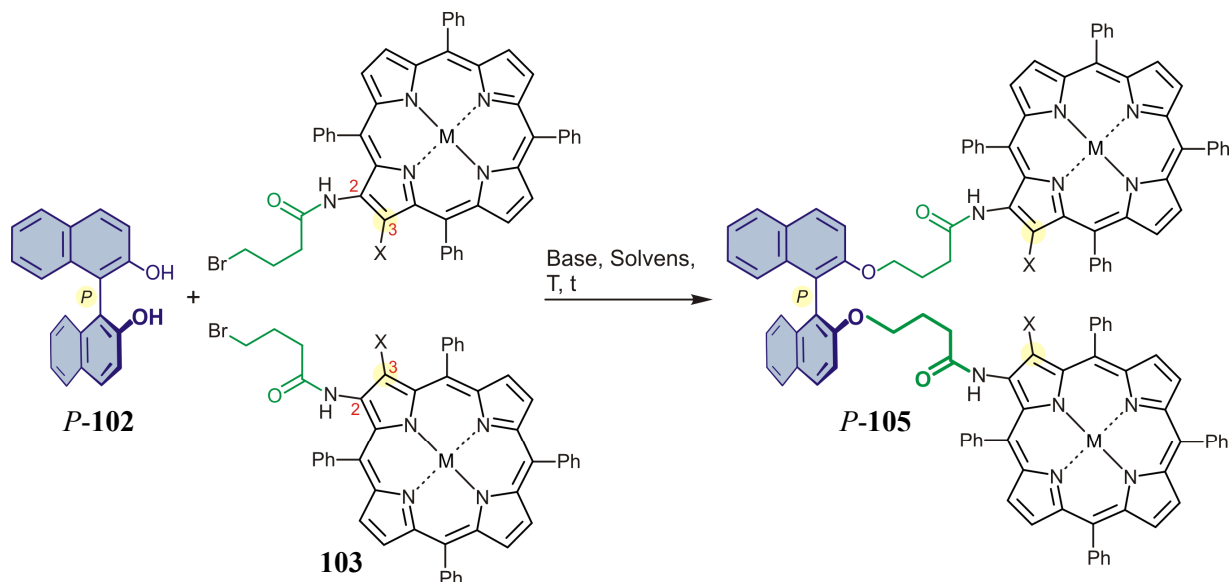


**Schema 25.** Online-CD-Spektren der beiden erwarteten Enantiomere von *rac-107a* aufgezeichnet im 'stopped-flow'-Modus nach Trennung an chiraler Phase.

Im folgenden Reaktionsschritt der Route A (Schema 24), der Verknüpfung der funktionalisierten Monoporphyrine **103** mit dem chiralen Auxiliar *P-102*, erhielt man unter klassischen Bedingungen zur Alkylierung von Naphthol-Derivaten auch in Anwesenheit von *P*-Binol (*P-102*) die unerwünschten  $\gamma$ -Lactame *rac-107* als Hauptprodukte (Tabelle 26). Die Umsetzungen verliefen dabei trotz teils langer Reaktionszeiten (Tabelle 26, Versuche 2 und 3) und hoher Reaktionstemperaturen (Tabelle 26, Versuch 5) unvollständig, so dass neben wie-

teren nicht charakterisierbaren Nebenprodukten stets Edukt reisoliert wurde. Zudem konnten im Reaktionsgemisch insbesondere nach Erhitzen auch  $\beta$ -Aminoporphyrine, wohl resultierend aus einer Spaltung der Amid-Seitenkette, nachgewiesen werden.

**Tabelle 26.** Versuche zur Darstellung der Binol-verbrückten Schlüsselintermediate *P-105*.<sup>a</sup>

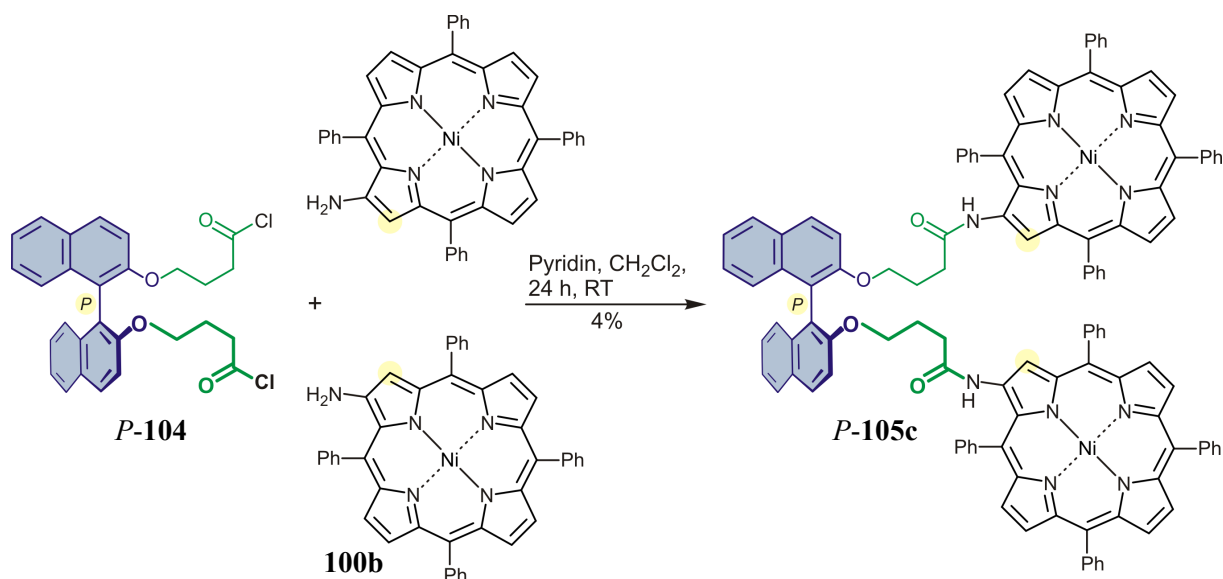


Nr.	Edukt	X	M	Base	Solvens	T [°C]	t [h]	<i>P-105</i> [%]	<i>rac-107</i> <sup>b</sup>	<b>103</b>
1	<b>103a</b>	Br	Ni	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aceton	RT	4	<i>P-105a</i> (0)	+	+
2	<b>103a</b>	Br	Ni	NaH	THF	RT	40	<i>P-105a</i> (0)	+	+
3	<b>103c</b>	H	Ni	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aceton	RT	40	<i>P-105c</i> (0)	+	+
4	<b>103d</b>	H	Cu	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	24	<i>P-105d</i> (0)	–	95
5	<b>103d</b>	H	Cu	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	60	2	<i>P-105d</i> (0)	+	+

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon mit *P-102* (1 Äquiv.), den jeweiligen Porphyrin-Derivaten **103** (2 Äquiv.) und Base (2-8 Äquiv.) durchgeführt. <sup>b</sup>Nachweis der Lactam-Bildung durch DC-Kontrolle. <sup>c</sup>Reisoliertes Startmaterial.

Im Gegensatz zur Synthesvariante A sollte bei der Darstellung chiral verbrückter Bisporphyrine **105** für die atrop-diastereoselektive *C,C*-Kupplung gemäß der alternativen Route B (vgl. Schema 24) die C<sub>4</sub>-Spacer-Einheit von Seiten des chiralen Auxiliars eingebracht werden. Als Träger der stereogenen Information diene dabei das BINOL-Derivat *P-104* (Schema 26), welches von F. Witterauf in unserer Gruppe in drei Stufen ausgehend von käuflichen Startmaterialien dargestellt worden war.<sup>[743]</sup> Ein großer Vorteil der Route B lag insbesondere darin begründet, dass eine intramolekulare Cyclisierung der C<sub>4</sub>-Seitenkette (wie z.B. zum  $\gamma$ -Lactam im Falle der Variante A, vgl. Tabelle 26) ausgeschlossen war. Zum Ende

der hier beschriebenen Arbeiten konnte so erstmals die nicht halogenierte Modellverbindung *P-105c* dargestellt werden, wenn auch in bislang schlechter Gesamtausbeute von nur 4% (Schema 26). Da die Umsetzung zwar unvollständig (neben dem gewünschten Produkt wurden ca. 50% des eingesetzten Aminoporphyrins **100b** reisoliert), aber weitgehend ohne konkurrierende Nebenreaktionen verlief, besteht jedoch große Hoffnung, dass die Synthese des Diamids *P-105c* nach Optimierung der Reaktionsbedingungen zukünftig deutlich effizienter durchgeführt werden kann.



**Schema 26.** Erfolgreiche Darstellung der Modellverbindung *P-105c* nach Synthesvariante B.

Die hier begonnenen Arbeiten zur atrop-diastereoselektiven Synthese  $\beta,\beta'$ -verknüpfter 'Super-Biaryle' durch intramolekulare  $C,C$ -Kupplung Binol-verbrückter Porphyrin-Dimere werden derzeit von F. Witterauf weiter verfolgt. Dabei besteht großer Spielraum für eine Optimierung der hier erprobten Reaktionsbedingungen: Während die bei der Synthesvariante A benötigten funktionalisierten Monoporphyrine **103a-d** bereits erfolgreich dargestellt wurden, könnte zukünftig ein Screening verschiedener Basen und Lösungsmittelsysteme die unerwünschte Lactambildung im anschließenden Reaktionschritt unterbinden und so die Darstellung der Schlüsselintermediate **105** ermöglichen. Noch aussichtsreicher erscheint darüber hinaus die alternative Route B: Nach der bereits geglückten Bereitstellung der halogenfreien Modellsubstanz *P-105c* soll eine Optimierung der Reaktionsbedingungen nun auch die authentischen bromierten Kupplungsvorläufer *P-105a* und *P-105b* liefern, so dass dann mit Versuchen zum atrop-diastereoselektiven reduktiven  $C,C$ -Kupplungsschritt begonnen werden kann. Ausgehend von dem Nebenprodukt **107a** mit chiralem '*ortho*'-Substituenten wäre außerdem eine atrop-diastereoselektive Biaryl-Kupplung nach Meyers<sup>[96]</sup> denkbar.

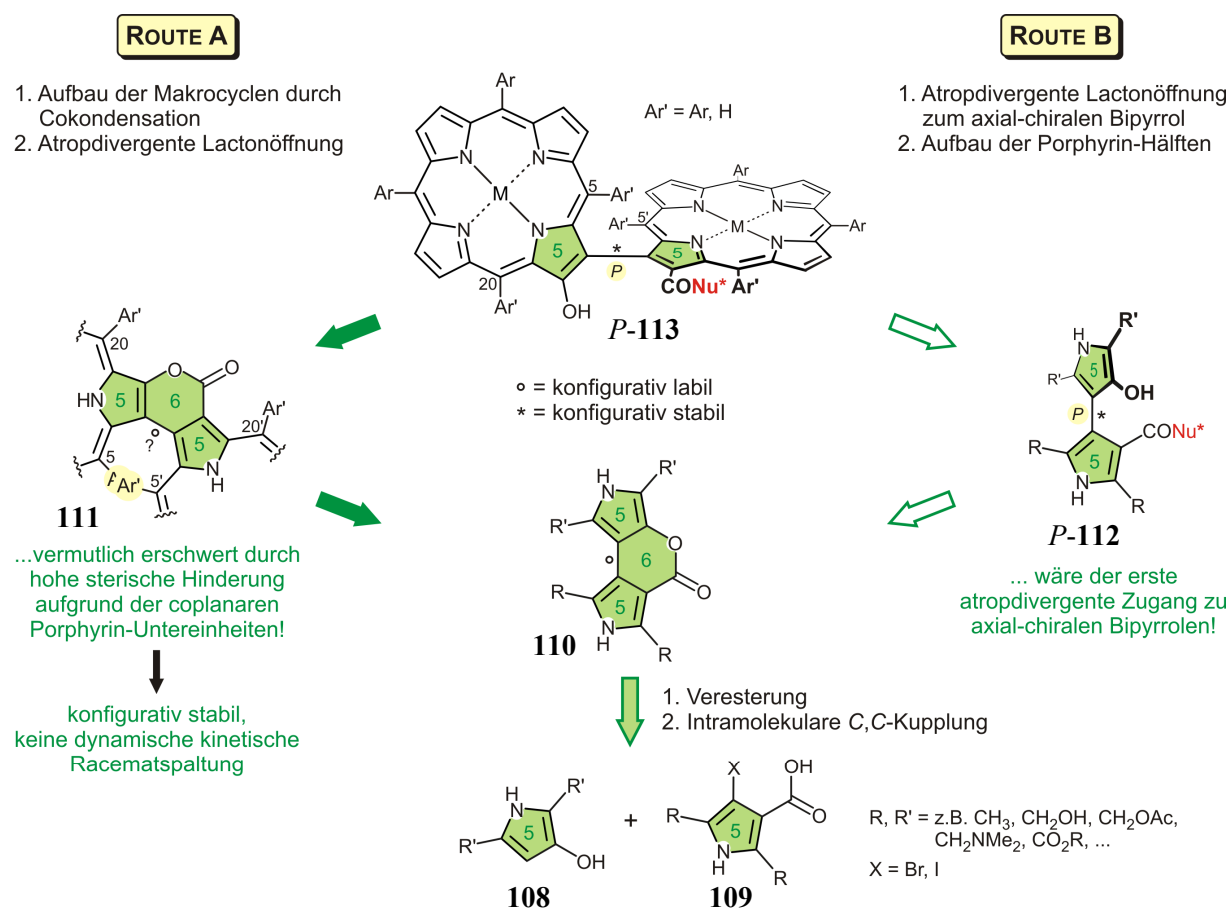
#### 5.4 *Versuche zur atrop-divergenten Synthese von $\beta,\beta'$ -verknüpften Bisporphyrinen unter Anwendung des 'Lacton-Konzepts'*

Effizienter und noch eleganter als das im vorangegangenen Kapitel vorgestellte stereoselektive Syntheseverfahren zum Aufbau der zentralen chiralen Porphyrin-Porphyrin-Achse, wäre die Darstellung  $\beta,\beta'$ -verknüpfter 'Super-Biaryle' mittels eines atrop-diastereo- oder atrop-enantiodivergenten Schlüsselschrittes: Hierbei würde die gezielte Synthese – wahlweise eines der beiden möglichen Atropisomere der Zielverbindungen – ausgehend von einer gemeinsamen axial prostereogenen Vorstufe erfolgen. Diesen Vorzug bietet die in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Lacton-Methodik.<sup>[108-113]</sup> Lacton-verbrückte und konfiguratив damit meist labile Biaryle liefern dabei nach einer Atropenantiomere-differenzierenden Ringöffnung des Lactons mit chiralen Nucleophilen atrop-divergent die gewünschten *M*- oder *P*-konfigurierten Atropisomere im Sinne einer dynamischen kinetischen Racemat-Spaltung (vgl. Kapitel 3.1). Zusammen mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits gewonnenen synthetischen Expertise auf dem Gebiet der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine waren somit ideale Voraussetzungen gegeben, um erste Versuche zur atrop-selektiven Synthese von Vertretern dieser Substanzklasse unter Anwendung des Lacton-Konzepts anzugehen.<sup>[744]</sup> Hierzu wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Einige hier erprobte, konzeptionell ganz unterschiedliche Synthesevarianten werden im Folgenden vorgestellt.

##### 5.4.1 *Stereoselektive Synthese von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen ausgehend vom zentralen Bipyrrrol-Fragment (Routen A und B)*

Die zunächst erprobten stereoselektiven Synthesevarianten A und B sahen vor, Porphyrin-Dimere mit  $\beta,\beta'$ -Verknüpfung ausgehend von der zentralen Bipyrrrol-Einheit (Schema 27, grün hinterlegt) zu erschließen. Beide Routen führten die Zielmoleküle des Typs **113** dabei retrosynthetisch auf Schlüsselbausteine wie **110**, ein Pyrrol-abgeleitetes Heterobiaryl mit Lacton-Brücke, zurück (Schema 27). Ähnlich wie schon im Falle axial-chiraler Monoporphyrine mit  $C_4$ -Symmetrie (vgl. Kapitel 3.2) bot sich auch hier die Möglichkeit, die Makrocyclen des Bisporphyrins ausgehend von geschlossenen Lactonen **110** beispielsweise durch Cokondensation mit Pyrrol und Benzaldehyd unter Lindsey-Bedingungen<sup>[148,149]</sup> aufzubauen (Route A *via* **111**; Schema 27, links). Durch einen Aufbau der beiden makrocyclischen Hälften mittels einer klassischen '3+1'-Synthese<sup>[506]</sup> wäre auch eine Variation der flankierenden Arylreste (Ar' an C-5, C-20, C-5' und C-20', Schema 27) an der Porphyrin-Porphyrin-Achse denkbar. Dennoch könnte sich die hohe sterische Hinderung des starren 6-Ring-Lactons in **111**, welches

eine näherungsweise coplanare Anordnung der Porphyrin-Einheiten erzwingen würde, für die Variante A generell als problematisch erweisen. Auch die erwünschte Möglichkeit, die Synthesesequenz im Sinne einer dynamischen kinetischen Racematspaltung durchzuführen, schien hier nicht unbedingt gegeben, da nach Betrachtungen von Molekülmodellen eine rasche Helimerisierung des Intermediats **111** aufgrund der sterischen Wechselwirkung der Arylreste an C-5 und C-5' als unwahrscheinlich einzustufen war.



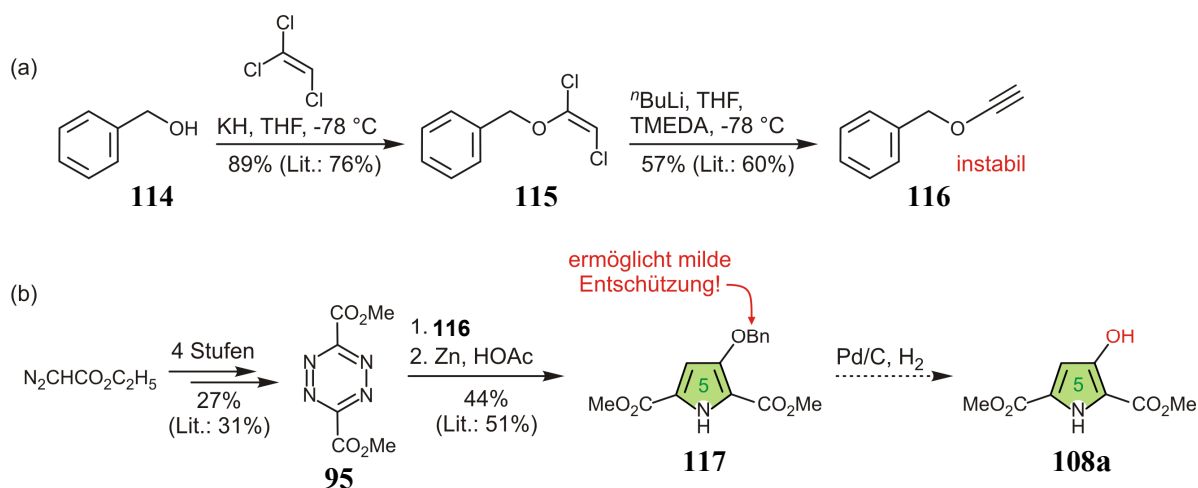
**Schema 27.** Retrosynthetische Rückführung von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen auf das zentrale Bipyrrol-Fragment **110** und dessen heterocyclische Vorläufer **108** und **109**, hier beispielhaft gezeigt für das *P*-Atropisomer *P*-**113**.

Alternative sollte daher die stereodifferenzierende Ringöffnung von **110** mit chiralen Nucleophilen vor dem abschließenden Aufbau der Porphyrin-Systeme erfolgen (Route B via **112**; Schema 27, rechts).<sup>[745]</sup> Dabei würden bislang kaum untersuchte axial-chirale Heterobiaryle auf Pyrrol-Basis<sup>[746-755]</sup> durchlaufen. Die gezielte stereoselektive Darstellung von Verbindungen wie **112** wurde in der Literatur bislang nicht beschrieben. Die Ausweitung des Lacton-Konzepts auf die atrop-divergente Synthese von Vertretern der Substanzklasse axial-chiraler Bipyrrole ist daher nicht nur im Rahmen der hier geplanten Erschließung von

Porphyrin-Dimeren in optisch reiner Form ein hoch lohnendes Ziel. Vielmehr könnte die angestrebte Erweiterung der Lacton-Methodik z.B. erstmals auch die atrop-selektive Total-synthese erst jüngst entdeckter natürlich vorkommender Bipyrrol-Heterobiaryle wie der sog. Marinopyrrole ermöglichen.<sup>[750]</sup> Diese zeichnen sich v.a. durch hohe antibiotische aber auch antitumorale Aktivitäten aus.<sup>[747-749]</sup> Obwohl bekannte Bipyrrol-Derivate mit vier sperrigen Resten (z.B. Cl, Br) neben der Biarylachse als rotationsstabil beschrieben worden waren,<sup>[747,751]</sup> war vor Beginn der Arbeiten zur atrop-selektiven Bisporphyrin-Synthese nicht klar, ob auch Intermediate wie **112** mit weniger anspruchsvollen '*ortho*'-Substituenten (wie z.B. OH, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>OAc, ...) stereochemisch stabil sein würden, zumal angesichts der kleinen Innenwinkel im Pyrrol und damit großen Außenwinkel der beiden heterocyclischen Biarylhälften. Die konfigurative Stabilität wäre eine Voraussetzung für die hier geplante Syntheseroute B. Daher sollten nach erfolgreicher Bereitstellung von **110** die beiden Varianten A und B (Schema 27) parallel erprobt werden.

Schlüsselschritte der Synthese beim Zugang zu Intermediaten des Typs **110** bildeten erneut die Verknüpfung der monomeren Kupplungspartner (hier **108** und **109**, Schema 27) durch Veresterung und intramolekulare Heck-Reaktion. Dabei war die Darstellung von schwer handhabbaren 3-Hydroxypyrrolen wie **108** eine der größten synthetischen Herausforderungen. Hydroxy-substituierte Pyrrole sind häufig sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich und neigen zur Polymerisation.<sup>[439]</sup> In organischen Lösungsmitteln dominiert außerdem häufig die entsprechende Keto-Form,<sup>[756-758]</sup> was die erforderliche Funktionalisierung der OH-Gruppe weiter erschweren kann. Als Vorläufer eines Hydroxypyrrol-Bausteins für die Darstellung Lacton-verbrückter Bipyrrole fiel die Wahl daher zunächst auf die literaturbekannte Verbindung **117**.

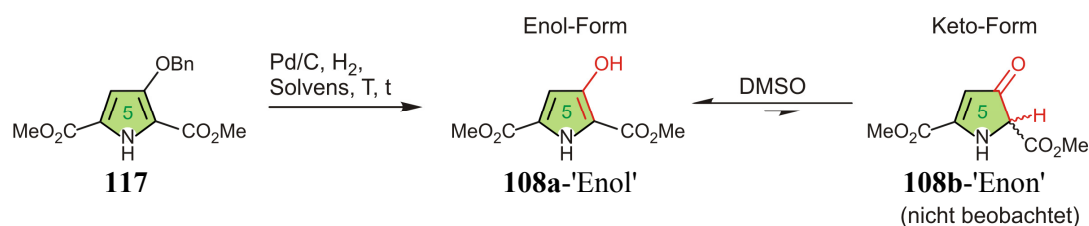
Die Benzylschutzgruppe sollte eine Freisetzung der OH-Gruppe durch Hydrierung unter möglichst milden, pH-neutralen Reaktionsbedingungen ermöglichen und die beiden elektronenziehenden Esterfunktionen in  $\alpha$ -Position dabei einer Stabilisierung des labilen, weil sehr elektronenreichen Pyrrols **108a** dienen. Nach der Darstellung des instabilen terminalen Alkins **116**<sup>[759]</sup> (Schema 28a) setzte man dieses mit dem in vier Stufen verfügbaren Tetrazin **95**<sup>[626]</sup> (vgl. Kapitel 4.5) um und erhielt schließlich nach Reduktion des intermediär gebildeten Diazins das benötigte Pyrrol-Derivat **117** (Schema 28b), wenn auch in einer langen und aufwendigen Reaktionssequenz (Gesamtausbeute: 12% über sechs Stufen).



**Schema 28.** (a) Synthese des terminalen Alkins **116**<sup>[759]</sup> und (b) Umsetzung zum Benzyl-geschützten Hydroxypyrrol **117**.<sup>[626]</sup>

Die Freisetzung des 3-Hydroxypyrrols **108a** aus dem Benzyl-geschützten Vorläufer **117** mit Pd/C und H<sub>2</sub> verlief in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zunächst erfolglos: Auch nach einer Reaktionsdauer von 24 h konnte keine Umsetzung von **117** festgestellt werden und man reisolierte ausschließlich Startmaterial (Tabelle 27, Versuche 1 und 2). Nach einem Wechsel des verwendeten Lösungsmittels hin zu dem polareren MeOH erhielt man jedoch bereits nach kurzer Reaktionszeit von nur 2 h das gewünschte Produkt **108a** in einer sauberen Reaktion und exzellenten Ausbeute von 99% (Tabelle 27, Versuch 3). Das in Form eines beige-farbenen Feststoffs erhaltene und in CDCl<sub>3</sub> schlecht lösliche Hydroxypyrrol **108a** zeigte in DMSO-d<sub>6</sub> einen einfachen <sup>1</sup>H-NMR-Signalsatz. Dies bestätigte das Vorliegen nur einer tautomeren Form, zumindest im gewählten NMR-Lösungsmittel. Mittels 1D- und 2D-NMR-Experimenten (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY, NOESY, HSQC, HMBC) in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen der Protonen- und Kohlenstoff-Verschiebungen (durchgeführt von T. Bruhn in unserer Gruppe) gelang die eindeutige Zuordnung aller Signale und die in DMSO vorliegende Verbindung konnte eindeutig als das für die geplanten Folgereaktionen benötigte 'phenolische Tautomer' **108a**-'Enol' (Tabelle 27) identifiziert werden. Nach einer Lagerung der NMR-Probe bei Raumtemperatur ließen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nach wenigen Tagen Anzeichen für eine Zersetzung der Substanz feststellen. Die Tatsache, dass von **108a** nur unter sehr milden Messbedingungen EI- und ESI-Massenspektren erhalten werden konnten, wies ebenfalls auf die erwartete Instabilität dieses Hydroxypyrrols hin. Im Vergleich mit literaturbekannten Analoga ohne elektronenziehende Substituenten in  $\alpha$ -Position<sup>[439,756-758]</sup> war **108a** jedoch deutlich weniger empfindlich und zumindest als Feststoff oder in verdünnter Lösung bei -4 °C problemlos zu lagern.



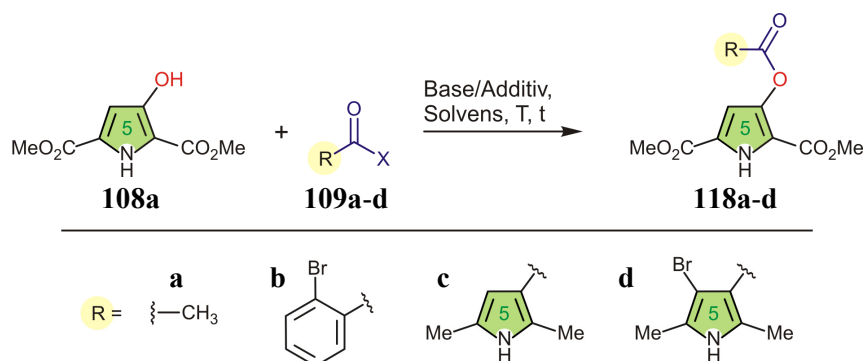
**Tabelle 27.** Erfolgreiche Freisetzung des bislang nicht literaturbekannten 3-Hydroxypyrrols **108a** durch mildes Abhydrieren der Benzylschutzgruppe von **117**.<sup>a</sup>

Solvens	T [°C]	t [h]	H <sub>2</sub> -Druck [bar]	<b>108a</b> -'Enol' [%] <sup>b</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	24	1	0
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	24	2	0
MeOH	RT	2	1-2	99

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon mit **117** (1 Äquiv.) und 10-proz. Pd/C (20 mol-%) durchgeführt. <sup>b</sup>Isolierte Ausbeuten.

Nach erfolgreicher Darstellung des gewünschten Hydroxypyrrols **108a** unternahm man erste Versuche zur Veresterung von **108a** mit verschiedenen Säurederivaten **109a-d** (Tabelle 28): Dabei wurden neben einfachen Testreaktionen mit Essigsäurechlorid (**109a**, Tabelle 28, Versuche 1 und 2) und 2-Brombenzoesäure (**109b**, Tabelle 28, Versuch 3) auch Umsetzungen mit authentischen Pyrrolbausteinen wie **109c** und **109d** durchgeführt (Tabelle 28, Versuche 4 und 5). Hierzu setzte man das Hydroxy-substituierte Edukt **108a** jeweils unmittelbar vor den zu erprobenden Veresterungen frisch aus dem Benzyl-geschützten Vorläufer **117** frei. Die gewünschten Ester-Derivate **118a-d** konnten jedoch bislang in keiner der durchgeführten Reaktionen erhalten werden. In allen Fällen deuteten sowohl die NMR-Analytik der Reaktionsprodukte wie auch massenspektrometrische Untersuchungen auf eine Zersetzung des Hydroxypyrrols **108a** hin. Konkrete Zersetzungsprodukte ließen sich in den erhaltenen Produktgemischen nicht charakterisieren. Aufgrund der aufwendigen und langwierigen Synthese von **108a** wurden die hier beschriebenen Testreaktionen ausschließlich im 5-mg-Maßstab durchgeführt.

Für eine zukünftige Weiterführung der hier begonnenen Experimente könnte eine Wiederholung der Veresterungen mit größeren Substanzmengen des empfindlichen Edukts **108a** – auch unter Verwendung bislang nicht erprobter Basen und Lösungsmittel – vielversprechend sein, um z.B. eine Charakterisierung der anfallenden Reaktionsgemische zu erleichtern.

**Tabelle 28.** En route zu Schlüsselintermediaten des Typs **110**: Versuche zur Veresterung des Hydroxypyrrols **108a** mit ausgewählten Säurederivaten **a-d**.<sup>a</sup>

Nr.	<b>109</b>	X	Base/Additiv	Solvens	T [°C]	t [h]	<b>118</b> [%]	Zersetzung
1	<b>109a</b>	Cl	Pyridin	THF	-20 → RT	2	<b>118a</b> (0)	+
2	<b>109a</b>	Cl	Hünig-Base	THF	-20 → RT	2	<b>118a</b> (0)	+
3	<b>109b</b>	OH	DCC, DMAP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	14	<b>118b</b> (0)	+
4	<b>109c</b>	OH	DCC, DMAP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	4	<b>118c</b> (0)	+
5	<b>109d</b>	OH	DCC, DMAP	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	RT	6	<b>118d</b> (0)	+

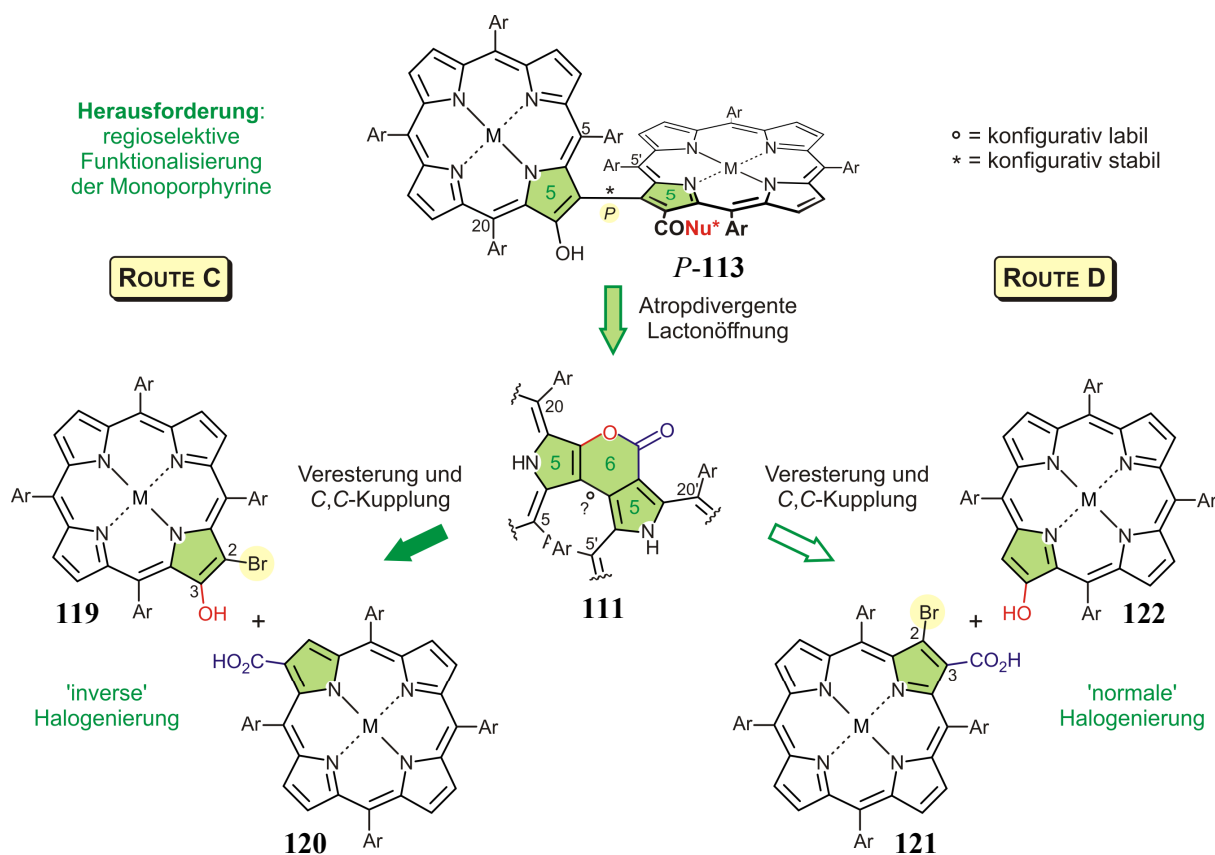
<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon im 5-mg-Maßstab mit **108a** (1 Äquiv.), **109a-d** (1.5-40 Äquiv.) und Base/Additiv durchgeführt.

Aufgrund der mühsamen Bereitstellung des literaturbekannten Vorläufers **117** bleibt jedoch selbst bei erfolgreicher Umsetzung von **108** zu Folgeprodukten des Typs **118** fraglich, inwieweit die angestrebte atrop-selektive Darstellung größerer Mengen von  $\beta,\beta'$ -verknüpften Porphyrin-Dimeren gemäß den Synthesevarianten A und B effizient durchgeführt werden kann. Aus diesem Grund wurden im Verlauf dieser Arbeit zwei weitere Alternativrouten zur stereoselektiven Synthese von Porphyrin-Dimeren mit  $\beta,\beta'$ -Verknüpfung erarbeitet, die im folgenden Unterkapitel vorgestellt werden.

#### 5.4.2 Atrop-selektive Synthese von $\beta,\beta'$ -verknüpften Porphyrin-Dimeren ausgehend von regio-selektiv difunktionalisierten Monoporphyrinen (Routen C und D)

Betrachtet man die Porphyrin-Hälften von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen des Typs **113** als 'expandierte Benzol-Analoga' und setzt die strategischen Bindungsbrüche der Retrosynthese entsprechend der klassischen Lacton-Methode für die Darstellung isocyclischer Biaryle, so lassen sich verbrückte Schlüsselintermediate wie **111** auf funktionalisierte Monoporphyrine **119-122**

zurückführen (Schema 29). Dabei unterscheiden sich die monomeren Bausteine der alternativen Synthesewege C und D zur Darstellung von **111** ausschließlich in der Position des für die intramolekulare C,C-Kupplung benötigten Bromsubstituenten: Während bei einer 'inversen' Halogenierungsstrategie<sup>[431-435]</sup> ein bromiertes Porphyrin wie **119** als Edukt dient (Schema 29, Route C), findet sich der Bromsubstituent bei der gebräuchlicheren Variante der Lacton-Synthese im elektronenärmeren Kupplungspartner, hier dem Carboxyporphyrin **121** (Schema 29, Route D).



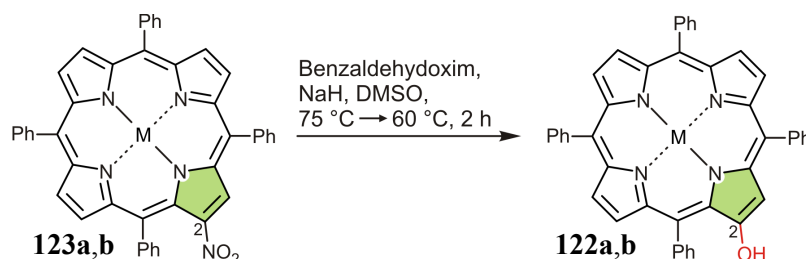
**Schema 29.** Retrosynthetische Rückführung von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen des Typs **113** auf regioselektiv 2,3-funktionalisierte Monoporphyrine **119-122** (beispielhaft gezeigt nur für das *P*-Enantiomer *P-113*).

Alle monomeren Porphyrin-Bausteine sollten im Rahmen der Routen C und D ausgehend von leicht im Gramm-Maßstab verfügbaren 5,10,15,20-Tetraarylporphyrinen erschlossen werden. Im Gegensatz zu den Syntheseverarianten A und B wäre damit eine aufwendige Bereitstellung komplex funktionalisierter Pyrrol-Derivate nicht notwendig. Die besondere Herausforderung lag allerdings in der regioselektiven Einführung des Halogens in die monofunktionalisierten Vorläufer **120** oder **122**.<sup>[632-634,636]</sup> Ob für die erforderliche regioselektive Funktionalisierung das 2-Hydroxyporphyrin **122** oder die Porphyrincarbon-

säure **120** besser geeignet sind, war zu Beginn der Arbeiten schwer abzuschätzen. Daher wurde die Routen C und D erneut parallel erprobt.

Die bekanntermaßen oxidations- und lichtempfindlichen<sup>[760]</sup> 2-Hydroxyporphyrine wurden zunächst in Form der entsprechenden Cu(II)- und Ni(II)-Komplexe (**122a** bzw. **122b**) nach einer Synthesevorschrift von Crossley *et al.*<sup>[637]</sup> ausgehend von Nitro-substituierten Vorläufern<sup>[628]</sup> (Tabelle 29) dargestellt: Der Schlüsselschritt der Umsetzung ist dabei eine formale Netto-Substitution der Nitrogruppe durch das Benzaldehydoxim-Anion. Ob die Reaktion im Sinne einer *ipso*- oder aber einer *cine*-Substitution verläuft, ist bislang ungeklärt. Bei der Darstellung von **122a** und **122b** konnten die in der Literatur beschriebenen Ausbeuten nicht reproduziert werden. Insbesondere das Ni(II)-Derivat zersetzte sich bei der Aufarbeitung auch unter Lichtausschluss sehr rasch (Tabelle 29, Versuch 2). Folglich blieben die maximal erhältlichen Substanzmengen an **122a** und **122b** wie auch in der Originalvorschrift<sup>[637]</sup> auf 10-100 mg beschränkt. Für die geplante atrop-selektive Bisporphyrin-Synthese war daher die Ausarbeitung eines effizienteren Syntheseprotokolls notwendig.

**Tabelle 29.** Synthese der 2-Hydroxyporphyrine **122a** und **122b** nach Crossley *et al.*<sup>[637]</sup> ausgehend von Nitro-substituierten Vorstufen **123a** bzw. **123b**.<sup>a</sup>

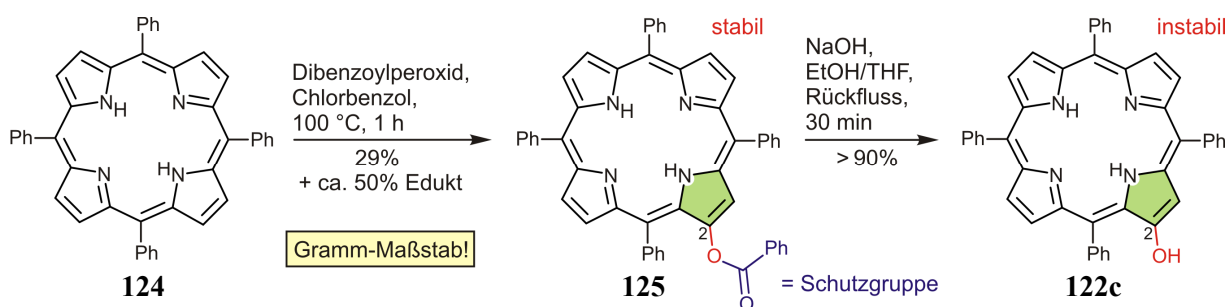


Nr.	Edukt	M	Produkt [%] <sup>b</sup>	Lit.-Ausbeute [%] <sup>b</sup>
1	<b>123a</b>	Cu	<b>122a</b> (55)	93
2	<b>123b</b>	Ni	<b>122b</b> (9)	60

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon mit **123** (1 Äquiv.), Benzaldehydoxim (10-40 Äquiv.) und NaH (14-56 Äquiv.) durchgeführt. <sup>b</sup>Isolierte Ausbeuten.

Nach eingehender Literaturrecherche versprach eine im Jahre 1974 von Callot beschriebene,<sup>[760]</sup> bislang jedoch kaum beachtete Reaktion von metallierten TPP-Derivaten mit Dibenzoylperoxid Potenzial für die geplante Synthese von 2-Hydroxyporphyrinen im Gramm-Maßstab. In Anlehnung an dieses Syntheseprotokoll gelang in nur einer Stufe ausgehend von TPP (**124**) die direkte selektive Einführung einer – noch Benzyl-geschützten –  $\beta$ -ständigen

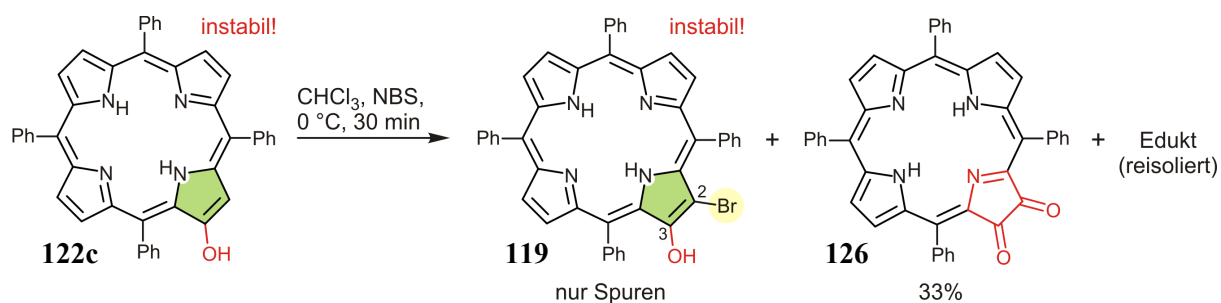
OH-Funktion und man erhielt das 2-Benzoyloxyporphyrin **125** (Schema 30). Trotz der mäßigen Gesamtausbeute von 29% war die Umsetzung als effizient einzustufen, da ca. 50% des eingesetzten Startmaterials **124** zurückgewonnen werden konnten. Die Freisetzung der Hydroxygruppe wurde durch eine Verseifung der Esterfunktion erreicht und man erhielt das metallfreie Hydroxyporphyrin **122c** in exzellenten Ausbeuten von über 90%. Aufgrund der im Vergleich zu seinen metallierten Analoga **122a** und **122b** noch höheren Empfindlichkeit wurde **122c** in der Regel frisch präpariert und ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen eingesetzt. Im Vergleich mit der zuvor erprobten Synthese von Hydroxyporphyrinen nach Crossley<sup>[637]</sup> (Tabelle 29) wies die nun etablierte, von Callot<sup>[760]</sup> inspirierte Umsetzung (Schema 30) entscheidende Vorteile auf: Die Synthesesequenz mit Dibenzoylperoxid und NaOH erforderte nicht die Bereitstellung funktionalisierter Startmaterialien, konnte leicht im Gramm-Maßstab durchgeführt werden und sollte auf Stufe der stabilen und lagerbaren 'Depotverbindung' **125** die Insertion verschiedenster Metallzentren erlauben. Darüber hinaus ist das metallfreie Derivat **122c** mit der Benzaldehydoxim-Methode nicht zugänglich.<sup>[637]</sup>



**Schema 30.** Effiziente Darstellung von 2-Hydroxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**122c**) im Gramm-Maßstab in zwei Stufen ausgehend von TPP (**124**).

Eine Übertragung der für die regioselektive Halogenierung der Aminoporphyrine **100** ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen (vgl. Tabelle 18, Kapitel 4.5) auf die Synthese des im Rahmen der Route C (Schema 29) benötigten 2,3-difunktionalisierten Monoporphyrins **119** gelang nicht. Neben reisoliertem Startmaterial konnten nur Spuren des gewünschten Produktes **119** massenspektrometrisch nachgewiesen werden (Schema 31). Trotz Durchführung der Reaktion unter Argonatmosphäre wurde neben weiteren nicht charakterisierbaren Verbindungen das Dioxochlorin **126** (identifiziert mittels NMR-Spektroskopie), welches schon vormals als Oxidationsprodukt von OH-substituierten Porphyrin-Derivaten beschrieben worden war,<sup>[761,762]</sup> in Ausbeuten um 30% isoliert. Versuche zur regioselektiven Bromierung des unempfindlichen Vorläufers **125** oder des metallierten Cu(II)-Hydroxyporphyrins **122a** verliefen ebenfalls erfolglos (nicht gezeigt) und man erhielt – im Falle von **122a** selbst bei Reaktionstemperaturen von –50 °C – komplexe, nicht trennbare Gemische aus mono-, di- und tri-

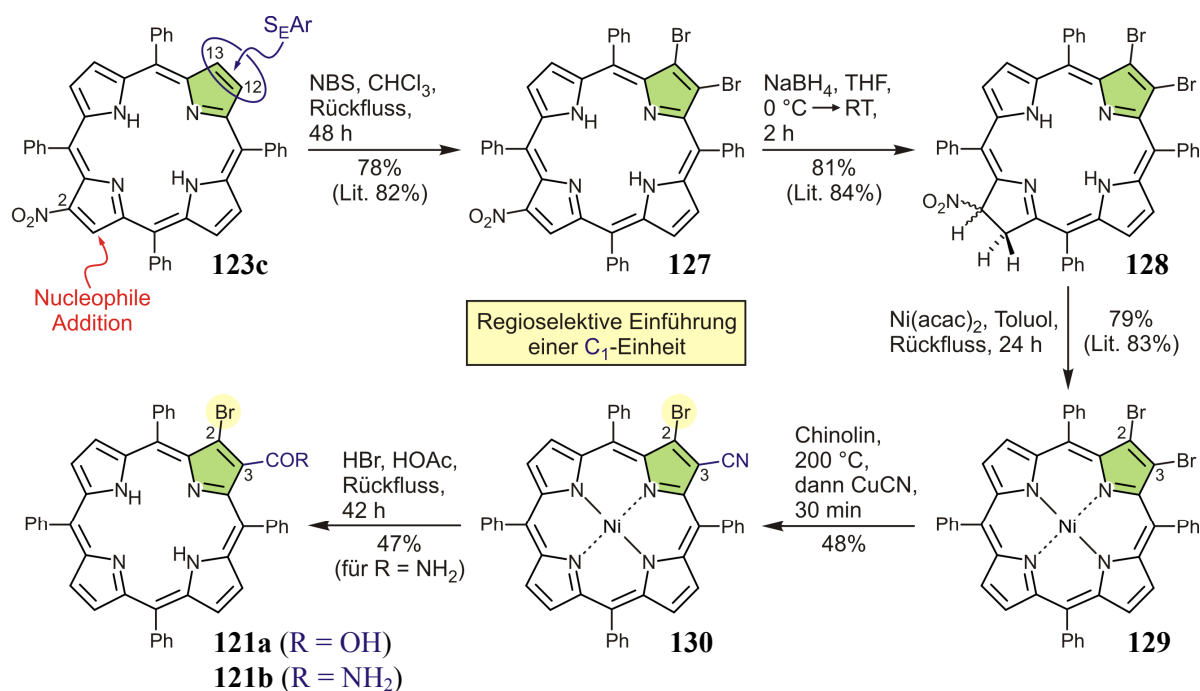
bromierten Produkten sowie einer Vielzahl weiterer nicht näher charakterisierbarer Substanzen. Aufgrund der offensichtlich geringen Stabilität und folglich schlechten Verfügbarkeit von **119** wurde die 'inverse' Halogenierungsstrategie (Route C, Schema 29) nicht weiter verfolgt und im Folgenden alle Anstrengung auf die Ausarbeitung der Synthesevariante D konzentriert.



**Schema 31.** Versuch zur regioselektiven Bromierung von **122c** (direkt vor der Reaktion freigesetzt aus **125**) mit NBS.

Für die Darstellung des erforderlichen Schlüsselbausteins **121a** der Route D bediente man sich einer literaturbekannten Vorstufe, des 2,3-dibromierten Ni(II)-Porphyrins **129** (Schema 32).<sup>[636]</sup> Für die regioselektive Einführung zweier benachbarter Bromsubstituenten machte man sich dabei den dirigierenden Einfluss der Nitrogruppe von **123c** zunutze: Während Nitroporphyrine von Nucleophilen im Sinne einer Michael-Addition an C-3 angegriffen werden, erfolgt die Reaktion mit Elektrophilen transannular zum Nitrosubstituenten an den Positionen 12 und 13 (vgl. Schema 32).<sup>[634-636]</sup> Der dirigierende Effekt wird dabei einer Fixierung des Delokalisierungspfades des aromatischen  $18\pi$ -Systems durch den Nitrorest und dem folglich stark ausgeprägten Alkencharakter der  $\Delta^{12}$ -Doppelbindung zugeschrieben. Eine regioselektive Reduktion von **127** zum Chlorin-Derivat **128** und anschließende Ni(II)-Insertion unter Rearomatisierung (Abspaltung von  $\text{HNO}_2$ ) lieferten das Porphyrin **129** mit zwei benachbarten Bromsubstituenten (Schema 32). Mit geringfügiger Abwandlung der Literaturvorschriften konnten hierbei alle von Jaquinod *et al.*<sup>[636]</sup> publizierten Ausbeuten gut reproduziert werden. Durch Umsetzung von **129** mit  $\text{CuCN}$ <sup>[760]</sup> wurde die benötigte  $\text{C}_1$ -Einheit in 3-Position eingeführt und man erhielt das *bis dato* nicht beschriebene 2-Brom-3-cyanoporphyrin **130** im 150-mg-Maßstab, welches säulenchromatographisch leicht von Startmaterial und dem ebenfalls gebildeten 2,3-Dicyanoporphyrin (nicht gezeigt) abgetrennt werden konnte, in guter Ausbeute von 48%. Das beste Produktverhältnis zugunsten von **130** ergab sich dabei durch Zugabe eines Überschusses  $\text{CuCN}$  zu einer heißen Lösung des Edukts **129** in Chinolin und Abbrechen der Reaktion nach einer relativ kurzen Reaktionszeit von ca. 30 min (DC-Kontrolle). Der abschließende Reaktionsschritt der Synthesesequenz, eine saure Hydrolyse

des Nitrils zur gewünschten Carbonsäurefunktion,<sup>[579]</sup> sollte schließlich das Schlüsselintermediat der Route D, **121a**, liefern (Schema 32). In einer ersten Testreaktion wurde hier allerdings nach einer Reaktionszeit von 48 h nur das entsprechende Carbonsäureamid-Analogon **121b**, resultierend aus einer unvollständigen Hydrolyse der Cyanogruppe von **130** bei gleichzeitiger Demetallierung, erhalten. Eine Wiederholung der Umsetzung unter Verlängerung der Reaktionszeit sollte zukünftig die gewünschte  $\beta$ -bromierte Porphyrincarbonsäure liefern.



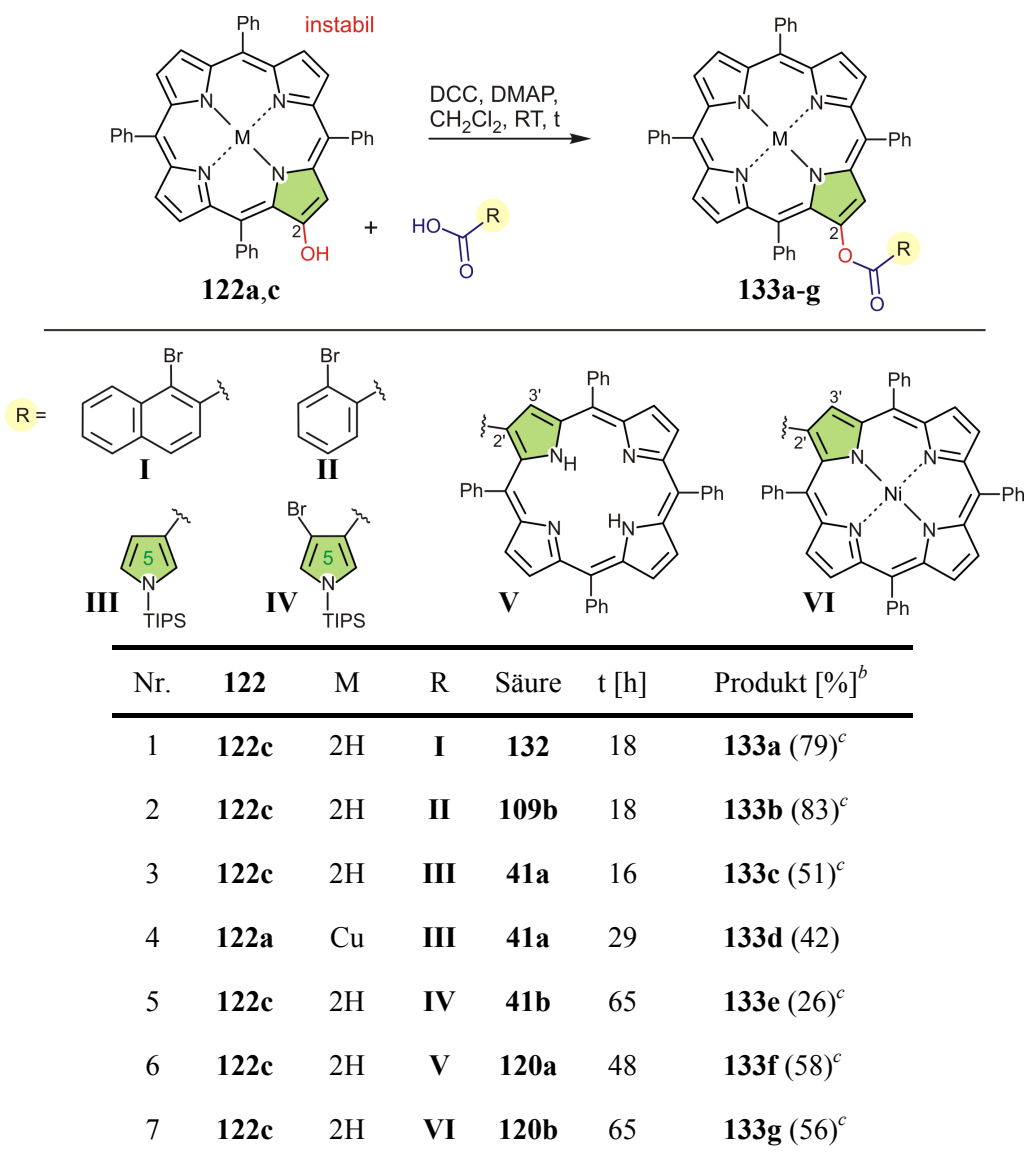
**Schema 32.** *En route* zum Schlüsselintermediat **121a**: Regioselektive Synthese von [2-Brom-3-cyano-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (**130**).

Parallel zur Ausarbeitung der Synthese der bromierten Porphyrincarbonsäure **121a** unternahm man Modellversuche zur Veresterung von 2-Hydroxyporphyrinen mit verschiedenen Säurekomponenten, um so bereits die Reaktionsbedingungen für den geplanten Aufbau Lacton-verbrückter  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine des Typs **111** gemäß der Route D (Schema 29) auszuarbeiten. Als Startmaterialien kamen dabei sowohl das metallfreie Porphyrin mit  $\beta$ -ständiger OH-Gruppe **122c** (frisch freigesetzt aus dem stabilen Vorläufer **125**, vgl. Schema 30) sowie der entsprechende Cu(II)-Komplex **122a** (dargestellt mittels der Benzaldehydoxim-Methode, Tabelle 29) zum Einsatz. Steglich-Veresterungen<sup>[459,460]</sup> von **122a** oder **122c** mit unterschiedlichsten Säurekomponenten unter Verwendung von *N,N'*-Di(cyclohexyl)carbodiimid (DCC) und 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) lieferten die Porphyrin-Derivate **133a-g** mit Ester-verknüpften Aryleinheiten in 2-Position (Tabelle 30). Während dabei insbesondere die Umsetzung von **122c** mit Naphthoe- oder Benzoesäurederivaten (**132** bzw. **109b**) sehr gute Ausbeuten um 80% lieferte (Tabelle 30, Versuche 1 und 2), verliefen die



Reaktionen mit den Pyrrolcarbonsäuren **41a** und **41b** zwar noch immer zufriedenstellend, aber weniger effektiv (Tabelle 30, Versuche 3-5). Dabei waren die verminderten Ausbeuten überraschenderweise wohl zum Teil auf eine Übertragung der TIPS-Schutzgruppe der Pyrrolkomponenten auf die OH-Gruppe der Hydroxyporphyrine zurückzuführen, denn man isolierte das nicht literaturbekannte *O*-TIPS-geschützte Analogon von **122c** (**131**, hier nicht gezeigt, Struktur vollständig aufgeklärt mittels 2D-NMR-Spektroskopie, vgl. Experimentaltteil) als Nebenprodukt (Ausbeute: 22%).

**Tabelle 30.** Veresterung der 2-Hydroxyporphyrine **122a** und **122c** mit verschiedenen Säurekomponenten.<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Argon meist mit **122** (1 Äquiv.), den Säurederivaten (1.2-1.5 Äquiv.), DCC (1.2-1.5 Äquiv.) und DMAP (20 mol-%) durchgeführt. <sup>b</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>c</sup>Ausbeute über zwei Stufen (1. Freisetzung von **122c** aus **125**, 2. Veresterung).

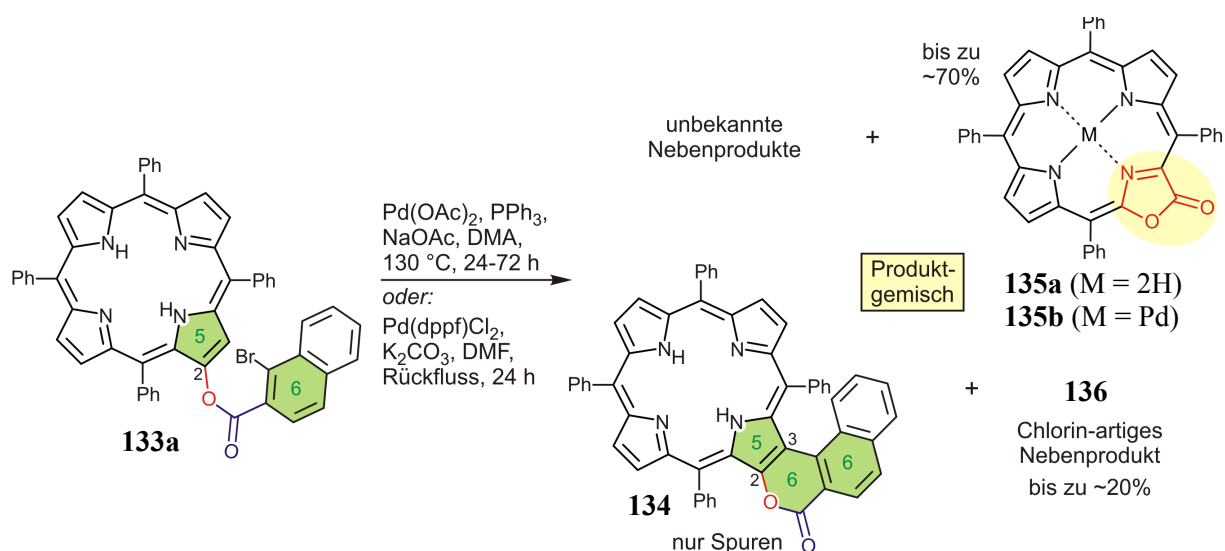


Ermutigt von den ersten erfolgreichen Testreaktionen setzte man nun auch die literaturbekannten Porphyrincarbonsäuren **120a,b** unter Steglich-Bedingungen mit dem Hydroxyporphyrin **122c** um und erhielt in guten Ausbeuten von 50-60% erstmals die bislang unbekanntenen Porphyrin-Dimere **133f** und **133g** mit einer  $\beta,\beta'$ -Esterbrücke (Tabelle 30, Versuche 6 und 7).

Bei den durchgeführten Veresterungen war der Einfluss eines Zentralmetalls der Hydroxy- oder Carboxyporphyrine auf den Verlauf der Reaktion gering (vgl. z.B. Tabelle 30, Versuche 3 und 4 oder 6 und 7). Zwar fehlt in den Modellsystemen **133f** und **133g** der für eine intramolekulare Heck-Kupplung benötigte Bromsubstituent an C-3', die hier ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen sollten sich künftig jedoch problemlos auf die Veresterung des authentischen  $\beta$ -halogenierten Kupplungsbausteins **121a** (Schema 32) mit dem 2-Hydroxyporphyrin **122c** übertragen lassen. Darüber hinaus wäre selbst für die nicht halogenierten Bisporphyrinester **133f** und **133g** eine direkte Überführung in Lacton-verbrückte Schlüsselintermediate des Typs **111** (vgl. Schema 29), hier z.B. durch oxidative *C,C*-Kupplungsreaktionen,<sup>[351,763-765]</sup> denkbar.

Anhand des erfolgreich synthetisierten und nun einfach im 500-mg-Maßstab verfügbaren Testsystems **133a** wurden auch erste Modellversuche zur intramolekularen *C,C*-Kupplung durchgeführt (Schema 33): Unter den klassischerweise im Rahmen der 'Lacton-Methodik'<sup>[108-113]</sup> angewandten Kupplungsbedingungen<sup>[399]</sup> konnte das entsprechende 6-Ring-Lacton **134** bislang nicht isoliert und lediglich in Spuren eine Verbindung mit der für **134** erwarteten Masse ( $m/z = 762.268$ ) im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden (MALDI-MS,  $m/z = 762.263$ ). Als Hauptprodukte der Reaktionen identifizierte man hingegen in kombinierten Ausbeuten von bis zu 70% die bekannten Porpholactone **135a**<sup>[766,767]</sup> und **135b**<sup>[768]</sup> – wohl das Produkt einer anteiligen Metallierung von **135a** durch den Pd(II)-Komplex (maximal 8% Ausbeute).

Die offensichtlich hoch effiziente Bildung dieser beiden Porphyrinoide überraschte zunächst, allerdings wurden Porpholactone in einer Reihe von Reaktionen bereits vormals als 'thermodynamische Senke' beim Abbau von Porphyrinen mit aktivierten  $\beta$ -Positionen beschrieben.<sup>[769]</sup> Der Mechanismus der Bildung von **135a** und **135b** ist dabei bislang nicht widerspruchsfrei geklärt.<sup>[768]</sup> Neben einer Reihe weiterer nicht charakterisierbarer Reaktionsprodukte beobachtete man in allen durchgeführten Kupplungsversuchen zudem die Bildung eines Porphyrinoids **136**, das in Ausbeuten von bis zu 20% in Reinform isoliert werden konnte.

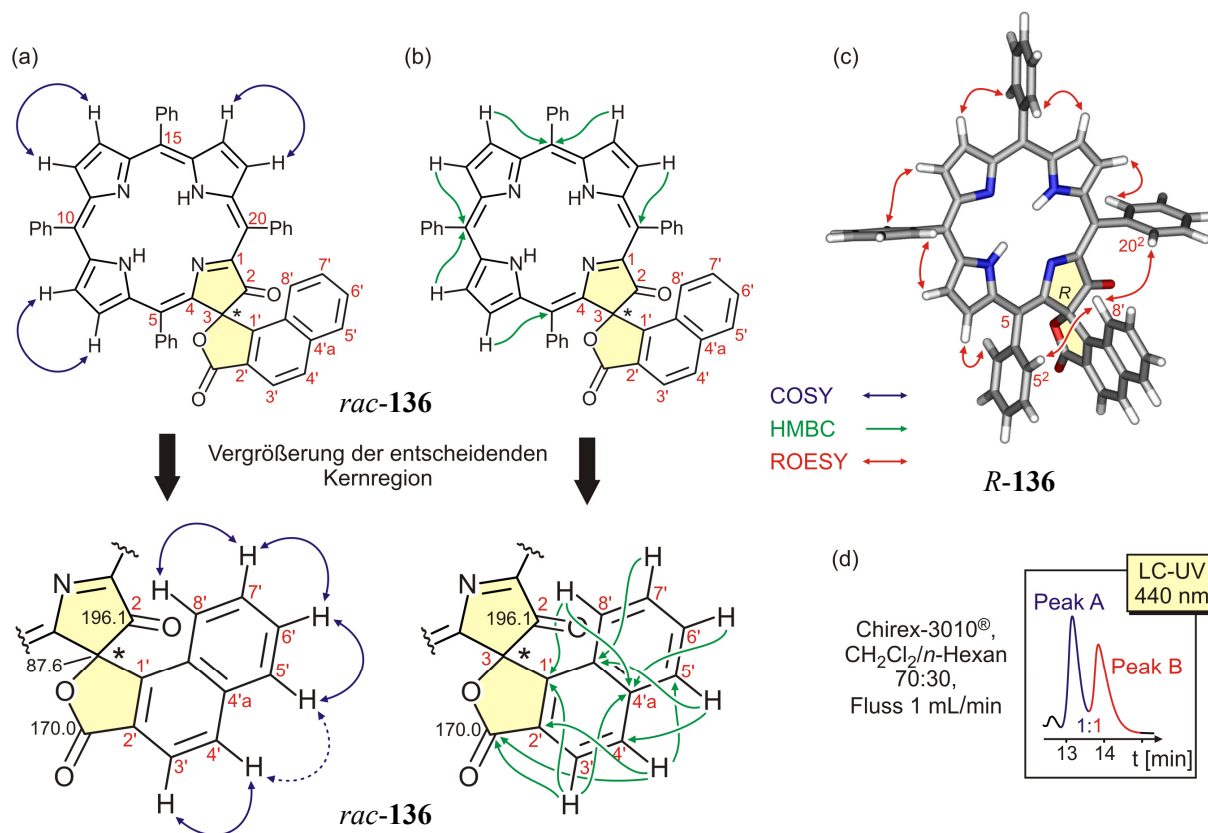


**Schema 33.** Testreaktionen zur intramolekularen C,C-Kupplung des Modellsubstrats **133a** zum Lacton-verbrückten 3-Naphthylporphyrin **134**.

Das UV-Spektrum dieser unbekanntenen Verbindung war weniger Porphyrin- als Chlorintypisch<sup>[646]</sup> mit einer stark verbreiterten Soret-Bande bei 435 nm und einer verhältnismäßig intensiven Absorption bei 612 nm. Die massenspektrometrische Analyse von **136** ergab eine exakte Masse von  $m/z = 799.2689$  (HRMS-ESI, positiv;  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), korrespondierend mit der Summenformel  $\text{C}_{55}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}^+$ . Formal war das Reaktionsprodukt **136** somit durch Abspaltung von HBr und Einführung eines zusätzlichen Sauerstoff-Atoms aus dem Startmaterial **133a** (Summenformel:  $\text{C}_{55}\text{H}_{35}\text{BrN}_4\text{O}_2$ ) hervorgegangen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Signale von fünf pyrrolischen Protonen im Bereich von 8.30 bis 8.60 ppm, ein weiteres  $\beta$ -H-Signal bei 7.65 ppm sowie 26 Protonenresonanzen zwischen 6.00 und 8.20 ppm.

Das COSY-Spektrum der Verbindung belegte eindeutig die paarweise Korrelation je zweier  $\beta$ -Protonen (Abbildung 49a), die im  $^1\text{H-NMR}$  darüber hinaus ausnahmslos als Dupletts erschienen. Zusammen mit weiteren 2D-NMR-Untersuchungen (HSQC, HMBC, ROESY; vgl. Abbildung 49b,c) konnte somit eindeutig belegt werden, dass es sich bei dem Nebenprodukt **136** um ein 2,3-disubstituiertes Porphyrinoid mit vier *meso*-Phenylresten handelte. Die Auswertung der HMBC-, HSQC-, COSY- und ROESY-Spektren ermöglichte die lückenlose und eindeutige Zuordnung aller Protonen- und Kohlenstoffsignale des makrocyclischen Ringsystems von C-5 bis C-20 (vgl. hierzu den Experimentaltel). Die verbleibenden vier Protonenresonanzen wurden – wiederum mit Hilfe der 2D-Spektren – zweifelsfrei einem intakten Naphthylrest mit Substituenten in den Positionen 1' und 2' zugeordnet. Aufgrund starker HMBC-Korrelationen von H-3' und H-4' zu einem Carbonyl-Kohlenstoff mit einer

Verschiebung von 170.0 ppm konnte desweiteren an C-2' eine Esterfunktion – wie auch bereits im Edukt **133a** vorhanden – lokalisiert werden (Abbildung 49b).



**Abbildung 49.** Ausgewählte Schlüsselkorrelationen bei der Strukturaufklärung des unbekannten Porphyrinoids **rac-136**: (a) COSY-, (b) HMBC- und (c) ROESY-Wechselwirkungen. Gestrichelte Linien deuten *schwache* Kreuzsignale an. Das 3D-Modell ist willkürlich nur für das *R*-Enantiomer gezeigt. (d) LC-UV-Chromatogramm der Trennung von **rac-136** an chiraler Phase (Detektionswellenlänge 440 nm).

Die Strukturaufklärung der Kernregion des unbekannten Porphyrinoids **136** von C-1 bis C-4 gestaltete sich schwierig, da keine HMBC-Wechselwirkungen mit diesen Kohlenstoffen detektiert werden konnten. Dies legte im Umkehrschluss die Abwesenheit von Protonen in geeigneter 'Reichweite' (vor allem  $^3J$ ) nahe. Allerdings zeigten zwei der vier verbleibenden und bislang nicht zugeordneten  $^{13}\text{C}$ -Signale sehr charakteristische und letztlich diagnostisch entscheidende Verschiebungen: eine Resonanz erschien in dem für Ketone typischen Bereich bei 196.1 ppm<sup>[770]</sup> und das Signal eines quartären C-Atoms bei 87.6 ppm war ein starkes Indiz für eine  $\text{C}_3\text{C-OR}$ -Struktureinheit. Auf Grundlage dieser Kohlenstoff-Signale wurde für das Porphyrinoid **136** die in Abbildung 49 gezeigte, strukturell außergewöhnliche Konstitution vorgeschlagen: Der Makrocyclus weist dabei eine Ketofunktion in 2-Position auf und der Naphthylrest ist über die 2'-Estereinheit und eine direkte Bindung von C-1' nach C-3 im Sinne eines Spirolactons mit dem Porphyrin-Gerüst verknüpft. Der Spiro-Kohlenstoff C-3 ist

folglich stereogen und das Porphyrin-Derivat **136** zentro-chiral. Mittels HPLC an chiraler Phase (Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 70:30, Flussrate 1 mL/min, Raumtemperatur) konnte in der Tat eine Auftrennung von *rac*-**136** in zwei Peaks im Verhältnis 1:1 erzielt werden (Retentionszeiten Peak A = 13.2 min, Peak B = 14.0 min; Abbildung 49d). Aufgrund der bislang geringen verfügbaren Substanzmenge von *rac*-**136** und insbesondere aufgrund der bislang nicht ausreichenden Trennleistung des chromatographischen Systems bei Aufgabe einer für CD-Messungen ausreichenden Probenmenge, war eine Aufnahme von Online-CD-Spektren jedoch nicht möglich. Die getrennten Verbindungen konnten folglich nicht mit letzter Sicherheit den erwarteten Enantiomeren, *R*-**136** und *S*-**136**, zugeordnet werden. Dennoch war schon allein die erfolgreiche Trennung ein weiteres wichtiges Indiz für das Vorliegen einer chiralen Untereinheit, wie z.B. des vorgeschlagenen Spiro-anellierten Ring-systems.

Die Spirolacton-Struktur von **136** war in Einklang mit der zuvor ermittelten Summenformel (C<sub>55</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>), mit dem oben beschriebenen UV-Spektrum des Chlorin-Typs und mit der Abwesenheit jeglicher HMBC-Kreuzsignale nach C-1, C-2, C-3 und C-4. Einen zusätzlichen, unabhängigen Beleg für die vorgeschlagene Konstitution von **136** lieferten ROESY-NMR-Spektren (Abbildung 49b): Starke Kreuzsignale von H-8' mit Protonen *beider* benachbarter Phenylreste (H-5<sup>1</sup> und H-20<sup>1</sup>) waren ein weiterer aussagekräftiger Hinweis auf eine starre Anordnung des Naphthylrestes senkrecht zur Porphyrinebene, wie sie durch die Spiro-Verknüpfung vorgegeben wird. Auch die signifikante Hochfeldverschiebung der Protonenresonanzen von H-8' ( $\delta = 6.30$ ), H-7' ( $\delta = 6.65$ ), H-5<sup>2</sup> ( $\delta = 6.02$ ) und H-5<sup>3</sup> ( $\delta = 6.47$ ) war auf Grundlage der ermittelten Konstitution von **136** interpretierbar: Während das H-Atom in Position 8' in seiner Lage oberhalb des Porphyrin-Gerüsts dem Ringstrom des makrocyclischen Systems<sup>[642,721,722]</sup> ausgesetzt war, war die Verschiebung der Protonen in den Positionen 7', 5<sup>1</sup> und 5<sup>2</sup> wohl vorwiegend auf eine gegenseitige elektronische Abschirmung des Phenylrestes an C-5 und der Spiro-verknüpften Naphthyleinheit durch ihre näherungsweise coplanare Orientierung zurückzuführen.

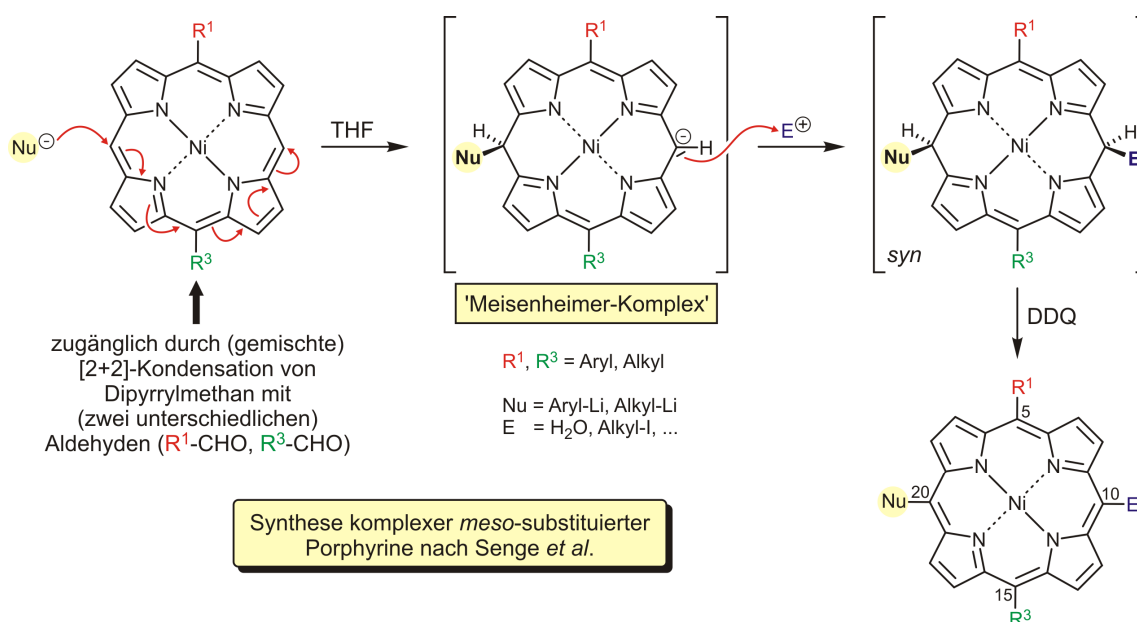
Die ermittelten spektroskopischen Daten belegen die in Abbildung 49 gezeigte Struktur von **136** widerspruchsfrei. Einzig die Resonanzen der beiden NH-Protonen konnten bislang überraschenderweise nicht detektiert werden. Die ermittelte Summenformel sowie insbesondere auch das Isotopenmuster des ESI-Massenspektrums gaben jedoch keinerlei Hinweise auf die Anwesenheit eines Zentralmetalls. Auch aufgrund des metallfrei eingesetzten Edukts **133a** (vgl. Schema 33) ist davon auszugehen, dass **136** in nicht metallierter Form vorliegt. Proble-

me bei der Detektion der NH-Signale von Chlorin-ähnlichen Porphyrinoiden – evtl. bedingt durch den schnellen Austausch dieser Protonen – sind in Einzelfällen literaturbekannt.<sup>[771]</sup> Zukünftige Versuche zur gezielten Synthese des strukturell ungewöhnlichen und präzedenzlosen, auch stereochemisch reizvollen Spiroporphyrinoids könnten zukünftig eine ausreichende Substanzmenge an **136** liefern, um eine Detektion der NH-Resonanzen sowie die Aufnahme von Online-CD-Spektren zu ermöglichen und so den hier dargelegten Strukturvorschlag zu untermauern. Desweiteren wären auch Untersuchungen zum bislang nicht bekannten Bildungsmechanismus von **136** lohnend.

Zusammenfassend wurden vier Synthesestrategien (Routen A-D, vgl. Schema 27 und Schema 29) für die atrop-selektive Darstellung von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen unter Anwendung des 'Lacton-Konzepts' erprobt. Die Routen A und B scheinen nach den durchgeführten Versuchen für eine zukünftige Bereitstellung größerer Mengen enantiomerenreiner Porphyrin-Dimere des Typs **113** aufgrund der aufwendigen Synthese von zudem nur leidlich stabilen Hydroxypyrrolen wie **108a** (vgl. Schema 28) wenig geeignet. Eine Lacton-Synthese gemäß der Synthesevariante C mittels einer 'inversen' Halogenierungsstrategie<sup>[431-435]</sup> ist wohl aufgrund der Probleme bei der regioselektiven Bromierung des hoch oxidationsempfindlichen Hydroxyporphyrins **122c** (Schema 31) schwer realisierbar. Nach den Ergebnissen der durchgeführten Voruntersuchungen ist demnach wohl die Route D (Schema 29) für die geplante atrop-selektive Synthese von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen am aussichtsreichsten. Hierfür wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits verschiedene authentische Kupplungsbausteine (**121a**, Schema 32 und **122a-c**, Tabelle 29 und Schema 30) erfolgreich dargestellt. Desweiteren wurden erste Testreaktionen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Verknüpfung der beiden monomeren Porphyrin-Hälften durchgeführt (vgl. Tabelle 30 und Schema 33), so dass in unserer Gruppe nun in Kürze mit Arbeiten zum Aufbau von Lacton-verbrückten Schlüsselintermediaten wie **111** nach der Synthesevariante D (Schema 29) begonnen werden kann.

## 6 Synthese strukturell komplexer di- und trimerer Multiporphyrine mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung

In den vergangenen Jahren wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Mathias Senge (Trinity College Dublin) eine hochgradig effiziente und breit anwendbare Methodik für die Synthese strukturell komplexer *meso*-substituierter Porphyrin-Derivate entwickelt (Schema 34).<sup>[772-776]</sup> Dabei addieren Organolithiumverbindungen hoch regioselektiv an die freien *meso*-Positionen porphyrinischer Vorläufer und man erhält – nach Abfang des anionischen Porphodimethens ('Meisenheimer-Intermediat') mit Elektrophilen gefolgt von einer Oxidation unter Rearomatisierung – Porphyrine mit bis zu vier unterschiedlichen Substituenten in den Positionen 5, 10, 15 und 20 (sog. 'ABCD-Porphyrine').



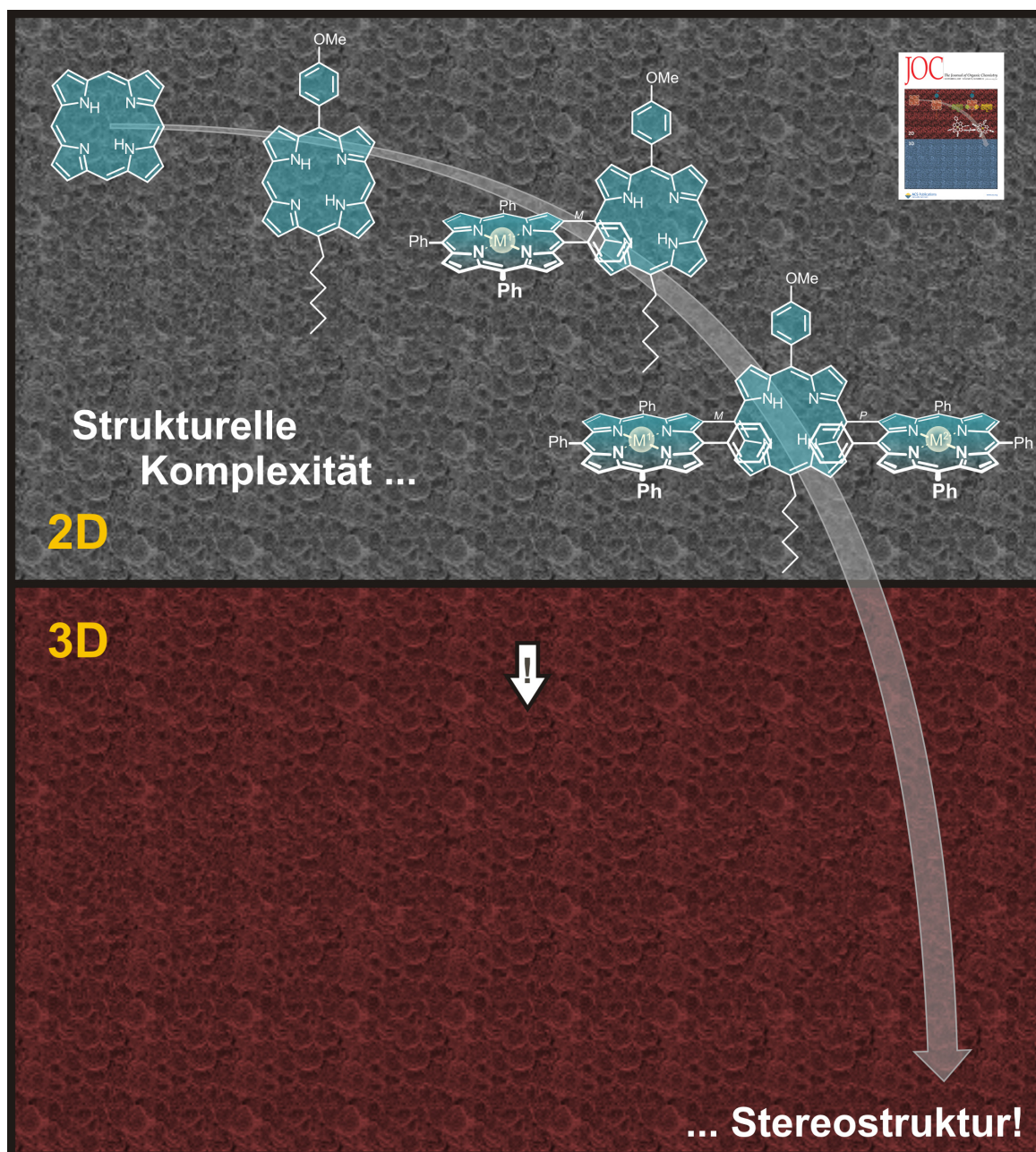
**Schema 34.** Synthese unsymmetrisch *meso*-substituierter Porphyrine nach Senge *et al.*<sup>[772-776]</sup> (hier beispielhaft gezeigt für die Darstellung eines tetrasubstituierten Ni(II)-Porphyrins).

Zusammen mit der im Verlauf dieser Arbeit etablierten Synthese  $\beta$ -borylierter Tetraarylporphyrine (TAPs) und der ebenfalls vorhandenen Expertise bei der Darstellung  $\beta$ , $\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere waren somit ideale Voraussetzungen gegeben, um in Zusammenarbeit mit der Gruppe von M. Senge<sup>[777]</sup> auch die bislang wenig beachtete Substanzklasse von Multiporphyrinen mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung zu erschließen. Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten wurden zu großen Teilen während eines Forschungsaufenthaltes am Trinity College Dublin durchgeführt.

Obwohl in der Literatur vereinzelt di- und trimere *meso*, $\beta'$ -verknüpfte Porphyrine beschrieben worden waren,<sup>[358-360]</sup> existierte – hauptsächlich aufgrund eines Mangels an geeigneten  $\beta$ -



funktionalisierten Vorstufen – zu Beginn unserer Arbeiten keine systematische Studie bezüglich einer gezielten Synthese einfacher aber auch hoch unsymmetrischer Multiporphyrine mit direkter *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung.

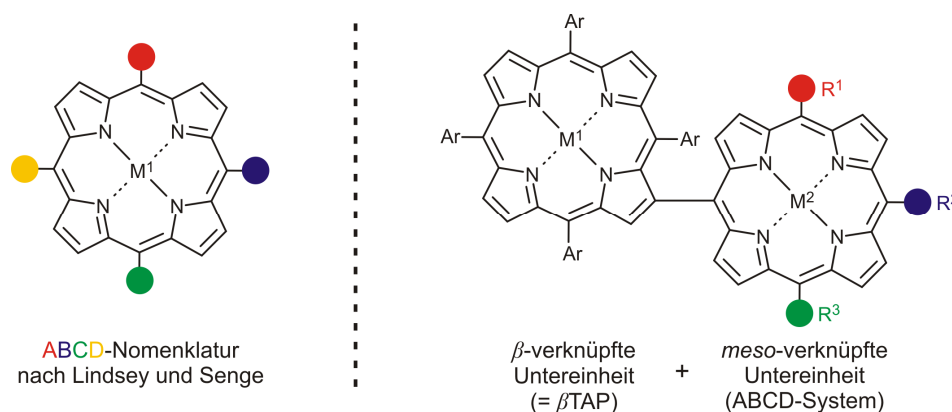


**Abbildung 50.** Illustration zum hier geplanten Aufbau strukturell komplexer Multiporphyrine mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung. Der untere, rote Teil der Cover-Grafik enthält das 3D-Stereogramm eines Triporphyrins. Oben rechts: Titelbild des *Journal of Organic Chemistry* zur hier beschriebenen Synthese hoch unsymmetrischer, dimerer und trimerer Porphyrine mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung ('thumbnail image' mit Erlaubnis des *J. Org. Chem.*, 6. November, **2009**, 74 (21). Copyright 2009 American Chemical Society).<sup>[778]</sup>

## 6.1 Klassifizierung von unsymmetrischen *meso*, $\beta'$ -verknüpften Multiporphyrinen

Neben der IUPAC-Nomenklatur<sup>[130,131]</sup> wurde von J. Lindsey eine weitere, zweckmäßigere Klassifizierung eingeführt, um monomere Porphyrine entsprechend ihrer unterschiedlichen *meso*-Substitutionsmuster einzuordnen.<sup>[151]</sup> Diese Nomenklatur wurde insbesondere von Senge *et al.* weiter verfeinert und ist heute als 'ABCD-System' bekannt.<sup>[773-776]</sup> Um auch die kategorische Einteilung der hier synthetisierten, teilweise hoch unsymmetrischen *meso*, $\beta'$ -Multiporphyrine zu erleichtern, wurde die ABCD-Nomenklatur auf *dimere* (Tabelle 31) Porphyrine mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung erweitert.<sup>[779]</sup>

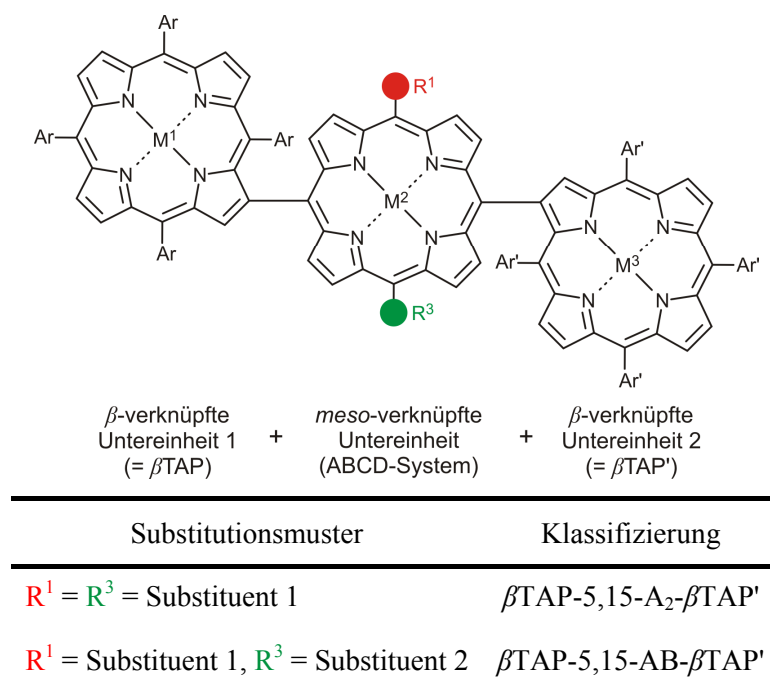
**Tabelle 31.** ABCD-Nomenklatur nach Lindseys und Senge und ihre Erweiterung zur Klassifizierung dimerer *meso*, $\beta'$ -Bisporphyrine (TAP = 5,10,15,20-Tetraarylporphyrin).



Substitutionsmuster	Klassifizierung Monomer	Klassifizierung Dimer
$R^1 = R^2 = R^3 =$ Substituent 1	$A_3$	$A_3$ - $\beta$ TAP
$R^1 = R^3 =$ Substituent 1, $R^2 = H$	5,15- $A_2$	5,15- $A_2$ - $\beta$ TAP
$R^1 = R^3 =$ Substituent 1, $R^2 =$ Substituent 2	5,15- $A_2B$	5,15- $A_2B$ - $\beta$ TAP
$R^1 =$ Substituent 1, $R^3 =$ Substituent 2, $R^2 = H$	5,15-AB	5,15-AB- $\beta$ TAP
$R^1 =$ Substituent 1, $R^2 =$ Substituent 2, $R^3 =$ Substituent 3	ABC	ABC- $\beta$ TAP

Auch *meso*, $\beta'$ -Triporphyrine können hochgradig komplexe Substitutionsmuster aufweisen: Die zentrale Porphyrin-Untereinheit trägt dabei bis zu zwei unterschiedliche *meso*-Aryl- und/oder Alkylreste und ist zudem über die beiden verbleibenden *meso*-Positionen mit zwei weiteren, unabhängig voneinander variierbaren Monoporphyrinen verknüpft. Dementsprechend werden auch *trimere meso*, $\beta'$ -verknüpfte Multiporphyrin-Systeme in den weiteren Ausführungen durch eine erweiterte ABCD-Nomenklatur klassifiziert (Tabelle 32).

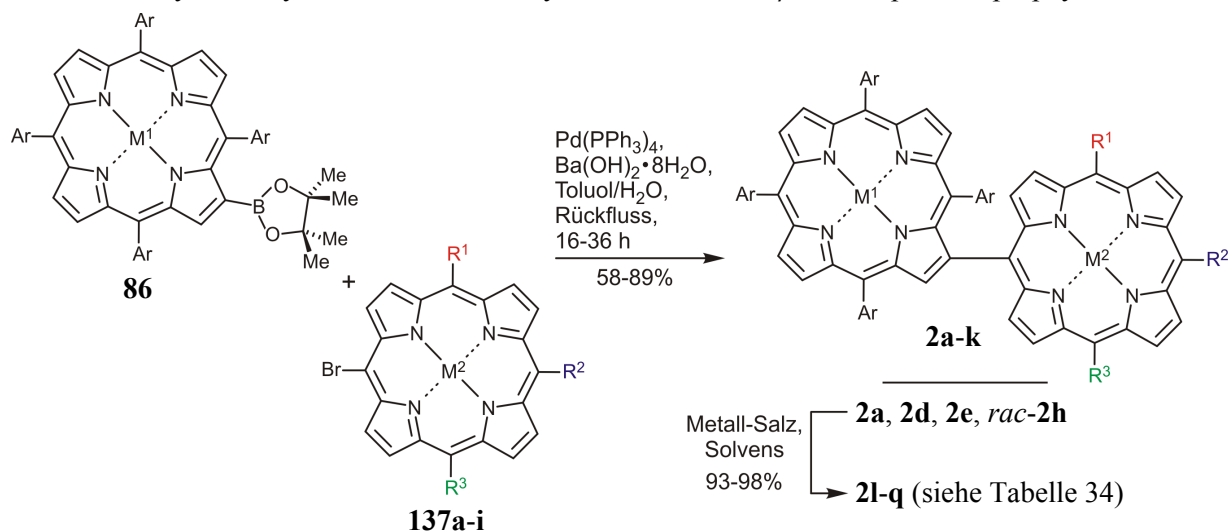


**Tabelle 32.** Klassifizierung von *meso*, $\beta'$ -Triporphyrinen gemäß der erweiterten ABCD-Nomenklatur (TAP = 5,10,15,20-Tetraarylporphyrin).

## 6.2 Synthese *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere

Die Synthese *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Bisporphyrine erfolgte in Analogie zur Darstellung der  $\beta$ , $\beta'$ -Dimere (vgl. Kapitel 4.3) durch Suzuki-Kupplung<sup>[570,571]</sup> entsprechender *meso*-bromierter 5,15- oder 5,10,15-substituierter Monoporphyrine mit den im Rahmen dieser Arbeit erschlossenen Porphyrinylboronsäureestern des Typs **86** (vgl. Kapitel 4.2). Die hierfür benötigten Bromporphyrine **137** waren durch einfache '2+2'-Cokondensationsreaktionen von Dipyrrylmethan mit entsprechenden Aldehyden,<sup>[151,780,781]</sup> Funktionalisierung der so erhaltenen 5,15-disubstituierten Porphyrin-Derivate mit Organolithiumverbindungen<sup>[772-776]</sup> (vgl. Schema 34) und *meso*-Bromierung mit NBS<sup>[782]</sup> zugänglich.<sup>[783]</sup> Die bereits für die Synthese der  $\beta$ , $\beta'$ -Bisporphyrine optimierten Kupplungsbedingungen (siehe Kapitel 4.3) lieferten schließlich eine Reihe bislang nicht bekannter Porphyrin-Dimere mit direkter *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung in guten Ausbeuten von bis zu 89%.<sup>[778]</sup>

Ausgehend von 5,10,15-homosubstituierten bromierten Vorläufern erhielt man einfache C<sub>s</sub>-symmetrische Bisporphyrine des Strukturtyps A<sub>3</sub>- $\beta$ TAP mit drei identischen Aryl- (im Fall von **2a-c**) oder auch Alkylsubstituenten (bei **2d**) in der *meso*-verknüpften Untereinheit (Tabelle 33, Versuche 1-4).

**Tabelle 33.** Synthese symmetrischer und unsymmetrischer *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Bisporphyrine **2a-k**.

Nr.	Ar	M <sup>1</sup>	<b>86</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	M <sup>2</sup>	<b>137</b>	<b>2</b> [%] <sup>b</sup> , Typ
1	Ph	2H	<b>86a</b>	Ph	Ph	Ph	2H	<b>137a</b>	<b>2a</b> (65) A <sub>3</sub> - $\beta$ TAP
2	Ph	2H	<b>86a</b>	Ph	Ph	Ph	Zn	<b>137b</b>	<b>2b</b> (58) A <sub>3</sub> - $\beta$ TAP
3	Ph	2H	<b>86a</b>	Ph	Ph	Ph	Ni	<b>137c</b>	<b>2c</b> (66) A <sub>3</sub> - $\beta$ TAP
4	Ph	2H	<b>86a</b>	<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hex	2H	<b>137d</b>	<b>2d</b> (50) A <sub>3</sub> - $\beta$ TAP
5	Ph	2H	<b>86a</b>	Ph	H	Ph	2H	<b>137e</b>	<b>2e</b> (65) 5,15-A <sub>2</sub> - $\beta$ TAP
6	4-ClPh	2H	<b>86c</b>	Ph	H	Ph	2H	<b>137e</b>	<b>2f</b> (48) 5,15-A <sub>2</sub> - $\beta$ TAP
7	Ph	Ni	<b>86g</b>	Ph	H	Ph	Zn	<b>137f</b>	<b>2g</b> (89) 5,15-A <sub>2</sub> - $\beta$ TAP
8	Ph	2H	<b>86a</b>	3,5-d <sup>t</sup> BPh <sup>c</sup>	Ph	3,5-d <sup>t</sup> BPh <sup>c</sup>	2H	<b>137g</b>	<b>2h</b> (81) 5,15-A <sub>2</sub> B- $\beta$ TAP
9	Ph	2H	<b>86a</b>	4-MeOPh	H	<i>n</i> -Hex	2H	<b>137h</b>	<i>rac</i> - <b>2i</b> (84) 5,15-AB- $\beta$ TAP
10	Ph	Zn	<b>86e</b>	4-MeOPh	H	<i>n</i> -Hex	2H	<b>137h</b>	<i>rac</i> - <b>2j</b> (82) 5,15-AB- $\beta$ TAP
11	Ph	2H	<b>86a</b>	4-MeOPh	<i>n</i> -Hex	Ph	2H	<b>137i</b>	<i>rac</i> - <b>2k</b> (74) ABC- $\beta$ TAP

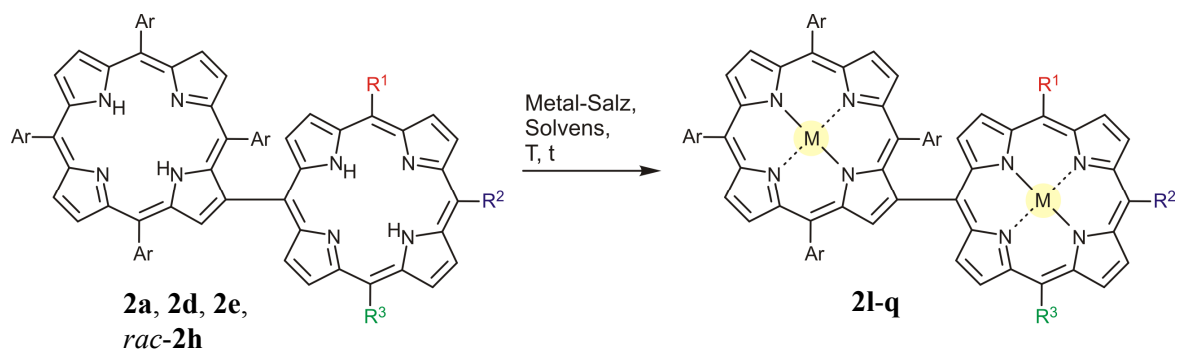
<sup>a</sup>Reaktionen in der Regel durchgeführt unter Argon mit **86** (1.0 Äquiv.), **137** (0.7–1.5 Äquiv.),  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (10 Äquiv.), Pd-Kat. (20 mol-%). <sup>b</sup>Isolierte, nicht optimierte Ausbeuten. <sup>c</sup>3,5-d<sup>t</sup>BuPh = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl.

Auch Porphyrin-Dimere der Strukturtypen 5,15-A<sub>2</sub>- $\beta$ TAP wie **2e-g** mit einer freien *meso*-Position (Tabelle 33, Versuche 5-7) und 5,15-A<sub>2</sub>B- $\beta$ TAP mit zwei unterschiedlichen *meso*-Substituenten in der 'östlichen' Dimer-Hälfte (**2h**, Tabelle 33, Versuch 8) waren durch Umsetzung entsprechender bromierter Di- bzw. Triarylporphyrine mit borylierten TAPs erstmals zugänglich. Desweiteren wurden strukturell noch komplexere *meso*, $\beta$ '-Bisporphyrine in exzellenten Ausbeuten dargestellt: So lieferten die Suzuki-Kupplungen des literaturbekannten Monoporphyrins **137g**,<sup>[784,785]</sup> und der hier erstmals synthetisierten Bromporphyrine **137h** oder **137i** mit den Porphyrinboronsäureestern **86a** oder **86e** dimere Porphyrine der Strukturtypen 5,15-A<sub>2</sub>B- $\beta$ TAP, 5,15-AB- $\beta$ TAP und ABC- $\beta$ TAP (**2h-k**, Tabelle 33, Versuche 8-11) mit bis zu drei unterschiedlichen *meso*-Substituenten in der 'östlichen' Dimer-Hälfte. Aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters der *meso*-verknüpften Untereinheit sind 5,15-AB- $\beta$ TAP- und ABC- $\beta$ TAP-Dimere wie *rac*-**2i-k** C<sub>1</sub>-symmetrisch und axial-chiral.

Die strukturelle Vielfalt der im Rahmen der hier beschriebenen Synthesen zugänglichen *meso*, $\beta$ '-Dimere resultierte nicht allein aus dem teilweise hoch unsymmetrischen Substitutionsmuster der *meso*-verknüpften Untereinheiten, sondern auch aus einer Variation der  $\beta$ -borylierten Vorläufer (vgl. Tabelle 33, Versuche 6, 7 und 10): Beispielsweise erhielt man durch Umsetzung des tetrachlorierten Boronsäureesters **86c** das 5,15-A<sub>2</sub>- $\beta$ TAP-Dimer **2f** mit einer elektronenarmen TAP-Hälfte (Tabelle 33, Versuch 10). Aufgrund der vier elektronenziehenden Arylsubstituenten war die Reaktivität des borylierten Monomers **86c** und folglich auch die Kupplungsausbeute hierbei jedoch leicht herabgesetzt.

Eine nachträgliche Zn(II)-, Ni(II)- oder Cu(II)-Insertion in die Dimere **2a**, **2d**, **2e** und *rac*-**2h** lieferte – erwartungsgemäß in Ausbeuten über 90% – verschiedene Bis(porphyrinato)-Komplexe mit jeweils zwei identischen Zentralmetallen (Tabelle 34). Auch eine Kombination zweier verschiedener Metallzentren im Bisporphyrin-Rückgrat wie in **2g** war durch Kupplung unterschiedlich metallierter Bausteine problemlos möglich (Tabelle 33, Versuch 7). Desweiteren wurde am Beispiel der Synthesen von **2b**, **2c** und *rac*-**2j** gezeigt, dass monometallierte *meso*, $\beta$ '-Dimere ohne ein sog. '*metal scrambling*', d.h. ohne Austausch des Zentralmetalls zwischen den beiden Untereinheiten des Bisporphyrins, in Form eines einzigen Konstitutionsisomers in exzellenten Ausbeuten erhalten werden können (Tabelle 33, Versuche 2, 3 und 10).

Verglichen mit der Synthese der  $\beta$ , $\beta$ '-verknüpften Porphyrin-Dimere (vgl. Kapitel 4.3) war der Einfluss der Zentralmetalle auf den Verlauf der C,C-Kupplungen und die erzielten Ausbeuten zumindest bei den bislang durchgeführten Suzuki-Reaktionen deutlich weniger signifikant (vgl. z.B. Tabelle 33, Versuche 1-3).

**Tabelle 34.** Metallierungen der *meso*, $\beta'$ -verknüpften Bisporphyrine **2a**, **2d**, **2e** und *rac*-**2h**.<sup>a</sup>

Nr.	Edukt	Metall-Salz	Solvens	T [°C]	t [h]	M	Produkt [%] <sup>b</sup>
1	<b>2a</b>	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	RT	15	Zn	<b>2l</b> (96)
2	<b>2a</b>	Ni(acac) <sub>2</sub>	Toluol	110	24	Ni	<b>2m</b> (94)
3	<b>2a</b>	Cu(OAc) <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	RT	12	Cu	<b>2n</b> (98)
4	<b>2d</b>	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	RT	12	Zn	<b>2o</b> (93)
5	<b>2e</b>	Ni(acac) <sub>2</sub>	Toluol	110	24	Ni	<b>2p</b> (98)
7	<i>rac</i> - <b>2i</b>	Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub> /MeOH	RT	12	Zn	<i>rac</i> - <b>2q</b> (94)

<sup>a</sup>Reaktionen durchgeführt mit **2** (1.0 Äquiv.) und Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (10-20 Äquiv.), Ni(acac)<sub>2</sub> (2.5 Äquiv.) oder Cu(OAc)<sub>2</sub> (2.5 Äquiv.). <sup>b</sup>Isolierte Ausbeuten.

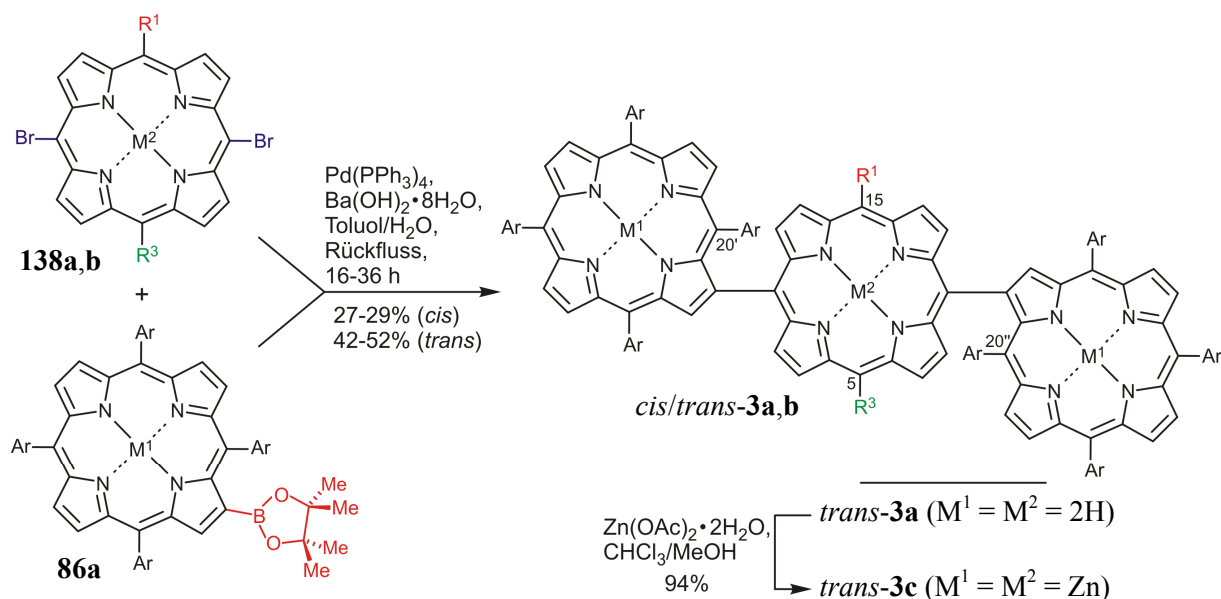
Zusammenfassend war durch Suzuki-Kupplungen geeignet funktionalisierter Monoporphyrine eine Reihe bislang nicht beschriebener Bisporphyrine mit direkter *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung zugänglich. Die hier vorgestellte Synthesestrategie ermöglicht damit den modularen Aufbau verschiedenster – chiraler und achiraler – auch hoch unsymmetrischer Bisporphyrine mit zwei unterschiedlichen Metallzentren und bis zu drei verschiedenen Aryl- oder Alkylsubstituenten in der *meso*-verknüpften Untereinheit.<sup>[778]</sup> Das vorgestellte 'Baukastenprinzip' verspricht zukünftig großes Potenzial für eine noch umfassendere Erschließung der *bis dato* kaum untersuchten Substanzklasse *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere.

### 6.3 Synthese konstitutionell symmetrischer Triporphyrine mit *meso*, $\beta'$ -Achsen

Neben der Synthese *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere eröffnete die erstmalige Verfügbarkeit von  $\beta$ -borylierten Porphyrinbausteinen zusammen mit der hier etablierten Synthe-

sestrategie zur Darstellung von Multiporphyrinen durch einfache *C,C*-Kupplungen auch einen hochgradig effizienten Zugang zu *Triporphyrinen* mit zwei direkten Porphyrin-Porphyrin-Achsen.<sup>[778]</sup> Ausgehend von *meso*-dibromiertem 5,15-Diphenylporphyrin **138a** lieferte eine Suzuki-Reaktion unter den oben ausgearbeiteten Standardbedingungen das konstitutionell symmetrische Trimer **3a** ( $\beta$ TAP-5,15-A<sub>2</sub>- $\beta$ TAP-Typ), bei welchem zwei identische TAP-Untereinheiten in einer linearen Anordnung mit dem zentralen Makrocyclus *meso*, $\beta$ '-verknüpft sind (Tabelle 35, Versuch 1).

**Tabelle 35.** Eintopfsynthese konstitutionell symmetrischer *meso*, $\beta$ '-verknüpfter Porphyrin-Triaden durch doppelte Suzuki-Kupplung 5,15-dibromierter Porphyrine mit  $\beta$ -borylierten TAPs.<sup>a</sup>



Nr.	Ar	M <sup>1</sup>	<b>86</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	M <sup>2</sup>	<b>138</b>	<b>3</b> [%] <sup>b</sup> , Typ
1	Ph	2H	<b>86a</b>	Ph	Ph	2H	<b>138a</b>	<i>cis</i> - <b>3a</b> (27) <i>trans</i> - <b>3a</b> (52) $\beta$ TAP-5,15-A <sub>2</sub> - $\beta$ TAP
2	Ph	2H	<b>86a</b>	4-MeOPh	<i>n</i> -Hex	2H	<b>138b</b>	<i>cis</i> - <b>3b</b> (29) <i>trans</i> - <b>3b</b> (42) $\beta$ TAP-5,15-AB- $\beta$ TAP

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden unter Schutzgas mit  $\beta$ -boryliertem Porphyrin **86** (2.5 Äquiv.), *meso*-Dibromoporphyrin **138** (1.0 Äquiv.), Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (10-20 Äquiv.) und Pd-Kat. (20 mol-%) durchgeführt. <sup>b</sup>Isolierte, nicht optimierte Ausbeuten.

Aufgrund der Hinderung der Rotation um die Porphyrin-Porphyrin-Achse erhielt man **3a** zunächst als Gemisch zweier Diastereomere, *cis*-**3a** und *trans*-**3a**. Diese konnten säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt werden. Das Produktverhältnis von *cis*-**3a** und *trans*-**3a** (*cis:trans* ~ 1:2) spiegelt die hohe sterische Wechselwirkung der 20'- und 20''-Arylreste im

*cis*-Isomer *cis*-**3a** wider (beide Arylsubstituenten befinden sich hier auf derselben Seite relativ zum zentralen Makrocyclus). In der entsprechenden Verbindung mit *trans*-Geometrie (*trans*-**3a**), bei welcher die beiden 'inneren' Phenylringe (an C-20' und C-20'') in unterschiedlichen Halbräumen der *meso*-verknüpften Porphyrin-Untereinheit angeordnet sind, entfällt eine solche ungünstige Wechselwirkung hingegen gänzlich. Eine noch detailliertere Betrachtung der räumlichen Anordnung sowie eine eingehende Analyse stereochemischer Besonderheiten von **3a** (und auch **3b** sowie **3d**) wird in den Kapiteln 6.8 und 6.9 vorgenommen.

Neben dem strukturell einfachsten Vertreter der hier beschriebenen *meso*, $\beta'$ -Triporphyrine, **3a** ( $\beta$ TAP-5,15-A<sub>2</sub>- $\beta$ TAP), wurde exemplarisch auch eine komplexere Porphyrin-Triade des Strukturtyps  $\beta$ TAP-5,15-AB- $\beta$ TAP mit zwei verschiedenen *meso*-Substituenten in den Positionen 5 und 15 synthetisiert: Durch Umsetzung von **138b** (vormals nicht literaturbekannt) mit dem  $\beta$ -borylierten TAP **86a** erhielt man das trimere Porphyrin **3b** in exzellenter Ausbeute von 71% (Tabelle 35, Versuch 2). Auch im Falle von **3b** waren die beiden Diastereomere *cis*-**3b** und *trans*-**3b** (Produktverhältnis *cis:trans*  $\sim$  1:1.5) durch wiederholte Säulenchromatographie trennbar. Eine Zink(II)-Insertion unter Verwendung von Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in das Trimer *trans*-**3a** verlief nahezu quantitativ und lieferte so die metallierte Porphyrin-Triade *trans*-**3c** (M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Zn, vgl. Tabelle 35).

Zwei einfache Analoga der hier beschriebenen Triporphyrine mit  $\beta$ TAP-5,15-A<sub>2</sub>- $\beta$ TAP-Substitutionsmuster waren bereits zuvor von Senge *et al.* durch Cokondensation von  $\beta$ -formyliertem 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin mit Dipyrrylmethan dargestellt worden, allerdings in nur mäßigen kombinierten Ausbeuten um 10% (*cis/trans*-Verhältnis  $\sim$  1:1).<sup>[360]</sup> In ähnlicher Weise hatten auch Susumu *et al.* 1991 durch Cocondensationsreaktionen mit *meso*-Formylporphyrinen erstmals *meso,meso'*-verknüpfte Porphyrin-Triaden in einer Gesamtausbeute von 0.5% erhalten.<sup>[343]</sup> Desweiteren sind ebenso aus Arbeiten der Gruppe von A. Osuka *meso,meso'*-verknüpfte Porphyrin-Trimere bekannt, die entweder durch oxidative C,C-Kupplungsverfahren unter Verwendung von AgPF<sub>6</sub><sup>[530]</sup> oder durch Pd-katalysierte Kreuzkupplungen<sup>[350,531]</sup> synthetisiert wurden. Mit Ausbeuten von oft nicht mehr als 20% waren jedoch auch diese Synthesen wenig effizient und zudem für die Bereitstellung größerer Mengen von *meso,meso'*-Triporphyrinen kaum praktikabel.

Im Gegensatz dazu waren die isolierten Ausbeuten der hier vorgestellten Trimersynthesen mit bis zu 79% ausgezeichnet. Dies belegte erneut die hohe Effizienz und vielseitige Anwendbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit etablierten Synthesestrategie zur Darstellung di- und trimerer Oligochromophore auf Porphyrin-Basis. Die gewünschten *meso*, $\beta'$ -verknüpften Tri-

porphyrine der Strukturtypen  $\beta$ TAP-5,15-A<sub>2</sub>- $\beta$ TAP und  $\beta$ TAP-5,15-AB- $\beta$ TAP wurden dabei in Eintopfsynthesen mit doppeltem Kupplungsschritt im 200-mg-Maßstab erhalten. Aufbauend auf die hier beschriebenen Arbeiten sollten durch Kupplung metallierter Dibromporphyrine mit  $\beta$ -borylierten Metalloporphyrinen in Zukunft auch *meso*, $\beta'$ -Trimere zugänglich sein, die zwei identische Metallzentren in den peripheren TAP-Untereinheiten mit einem weiteren, davon verschiedenen Metall im zentralen Porphyrin-Makrocyclus kombinieren.

Insgesamt steht in unserer Gruppe damit nun eine Methode zur Verfügung, die einen schnellen Zugang zu einer Vielzahl *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Triaden erlaubt, welche sich in ihrem Substitutionsmuster, den Zentralmetallen der Untereinheiten und nicht zuletzt auch in der räumlichen Anordnung (*cis/trans*-Isomere) der Chromophore unterscheiden können. Schließlich sollte z.B. die Umsetzung von 5,10-Dibrom-15,20-diarylporphyrinen die Möglichkeit bieten, als weitere strukturelle Modifikation der hier erschlossenen linearen Geometrie der *meso*, $\beta'$ -Trimere auch Triporphyrine mit gewinkelter Anordnung der drei Porphyrin-Einheiten zu synthetisieren.<sup>[786]</sup> Diesbezügliche Arbeiten werden derzeit von A. Gehrold in unserem Arbeitskreis durchgeführt.

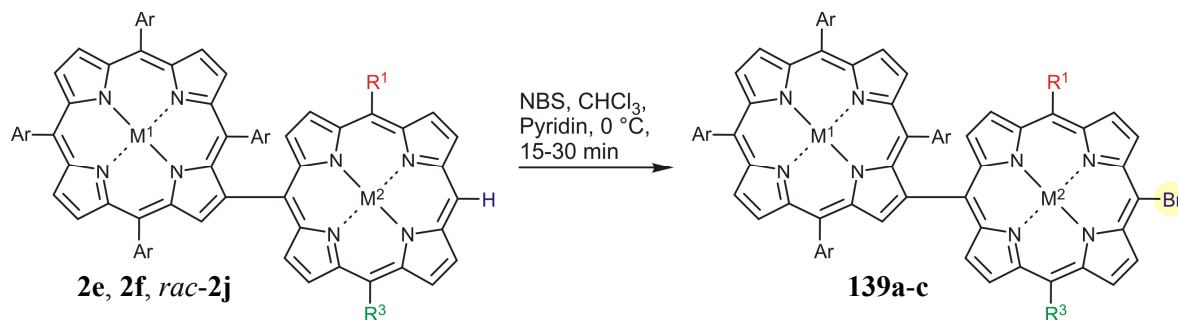
#### 6.4 Funktionalisierung *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dimere

Im Gegensatz zu der gerade beschriebenen einstufigen Synthese konstitutionell symmetrischer Triporphyrine erforderte die geplante Darstellung strukturell noch komplexerer, *konstitutionell unsymmetrischer* Porphyrin-Triaden mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung (Kapitel 6.5) einen *schrittweisen* Aufbau des trimeren Multiporphyrin-Rückgrats. Hierfür schien eine nachträgliche Modifikation von Dimeren mit einer freien *meso*-Position (wie **2e-g**, *rac-2i* oder *rac-2j*, Tabelle 33) z.B. durch regioselektive Halogenierung und anschließende C,C-Kupplung des funktionalisierten Dimers mit einem geeigneten Monoporphyrin aussichtsreich. Daher sollten halogenierte *meso*, $\beta'$ -Bisporphyrine als Vorläufer für Trimere der Strukturtypen  $\beta$ TAP-5,15-A<sub>2</sub>- $\beta$ TAP' und  $\beta$ TAP-5,15-AB- $\beta$ TAP' dargestellt werden.<sup>[778]</sup>

Bromierungen der dimeren Porphyrine **2e**, **2f** und *rac-2j* mit NBS<sup>[782]</sup> lieferten die halogenierten Dyaden **139a**, **139b** bzw. **139c** in guten bis exzellenten Ausbeuten von 82-99% (Tabelle 36, Versuche 1-3). Erwartungsgemäß erfolgte die Einführung des Halogens in allen Fällen hoch regioselektiv in der freien *meso*-Position. Die leicht verminderte Ausbeute bei Umsetzung von **2f** (Tabelle 36, Versuch 2) war wohl auf eine Deaktivierung des Gesamt-

systems durch die elektronenziehenden 4-Chlorphenyl-Substituenten in der  $\beta$ -verknüpften Untereinheit zurückzuführen und auf die dadurch herabgesetzte Reaktivität des Dimers in der  $S_EAr$ -Reaktion.

**Tabelle 36.** Regioselektive *meso*-Bromierung der Porphyrin-Dyaden **2e**, **2f** und *rac*-**2j**.<sup>a</sup>



Nr.	Edukt	Ar	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	M <sup>1</sup>	M <sup>2</sup>	Produkt [%] <sup>b</sup>
1	<b>2e</b>	Ph	Ph	Ph	2H	2H	<b>139a</b> (98)
2	<b>2f</b>	4-ClPh	Ph	Ph	2H	2H	<b>139b</b> (82)
3	<i>rac</i> - <b>2j</b>	Ph	4-MeOPh	n-Hex	Zn	2H	<i>rac</i> - <b>139c</b> (93)

<sup>a</sup>Die Reaktionen wurden mit **2** (1.0 Äquiv.) und NBS (1.1 Äquiv.) durchgeführt.

<sup>b</sup>Isolierte, nicht optimierte Ausbeute.

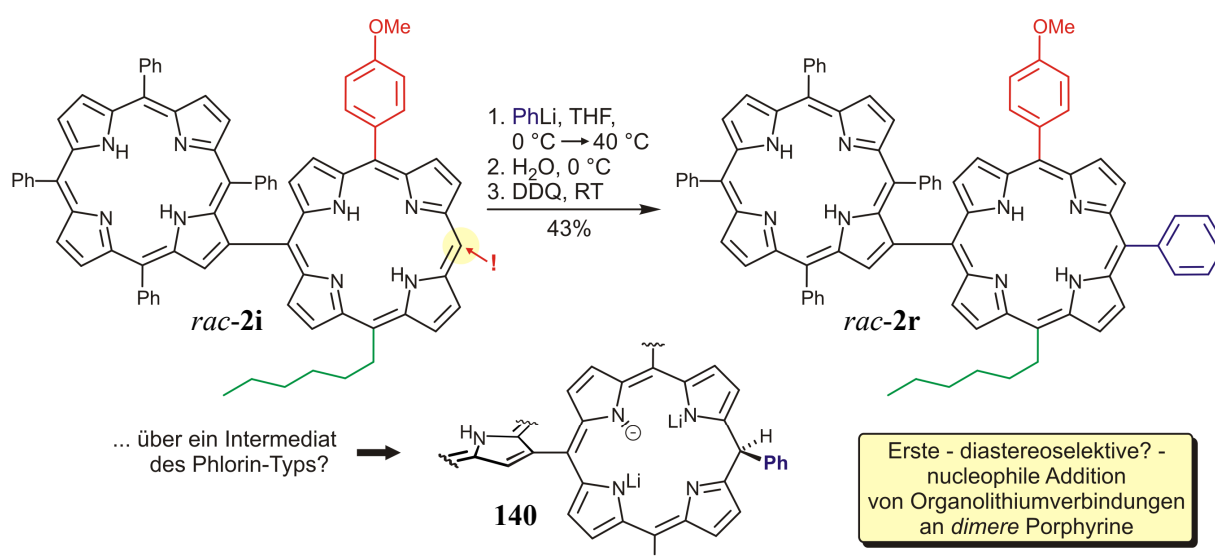
Die so erhaltenen funktionalisierten Dimere dienten nicht nur als Edukte für die Synthese hoch unsymmetrischer Porphyrin-Triaden im Rahmen der vorliegenden Arbeit (Kapitel 6.5), sondern sollten in Zukunft die Einführung verschiedenster *meso*-Substituenten durch C,C-Kreuzkupplungen z.B. mit Arylboronsäuren, -boronsäureestern oder -bromiden ermöglichen und damit eine Vielzahl von Bisporphyrinen des Strukturtyps 5,15-A<sub>2</sub>B- $\beta$ TAP sowie 5,15-ABC- $\beta$ TAP in einem späten divergenten Syntheseschritt zugänglich machen. Desweiteren können *meso*-bromierte Dimere mittels einer Miyaura-Transmetallierung<sup>[573]</sup> in ihre entsprechenden *meso*-borylierten Analoga überführt werden und somit als vielseitige Bausteine für das Design komplexer Porphyrin-abgeleiteter Multichromophore eingesetzt werden.<sup>[787]</sup>

Neben der Einführung eines Halogens in *meso*-Position gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals auch die Übertragung der seit 1998 von Senge *et al.* entwickelten<sup>[788]</sup> und heute intensiv genutzten<sup>[772-776]</sup> Funktionalisierung von Porphyrinen durch Lithiumorganyle auf *dimere* Substrate: Nucleophile Addition von Phenyllithium (PhLi) an das metallfreie Dimer *rac*-**2i**, Abfang des anionischen Meisenheimer-Intermediats mit H<sub>2</sub>O und abschließende Rearomatisierung durch Oxidation mit DDQ lieferte das Dimer *rac*-**2r** (ABC- $\beta$ TAP-Typ)



in einer akzeptablen Ausbeute von 43% (Schema 35). Dabei ist bemerkenswert, dass der Angriff des Nucleophils – analog des Reaktionsverlaufes bei monomeren Porphyrinen (vgl. Schema 34) – auch in Anwesenheit einer zweiten Porphyrin-Untereinheit mit guter Regioselektivität in der freien *meso*-Position erfolgt.<sup>[778]</sup>

Während die Addition von Lithiumorganylen an *metallierte* Monoporphyrine intermediär über Porphodimethene verläuft (vgl. Schema 34), werden bei der Umsetzung *metallfreier* Porphyrine Phlorin-artige Zwischenstufen durchlaufen.<sup>[789]</sup> Für die nucleophile Addition an nicht metallierte Dimere wie *rac-2i* sind analog Intermediate des Typs **140** anzunehmen. Dies wurde bislang jedoch nicht gezielt untersucht.

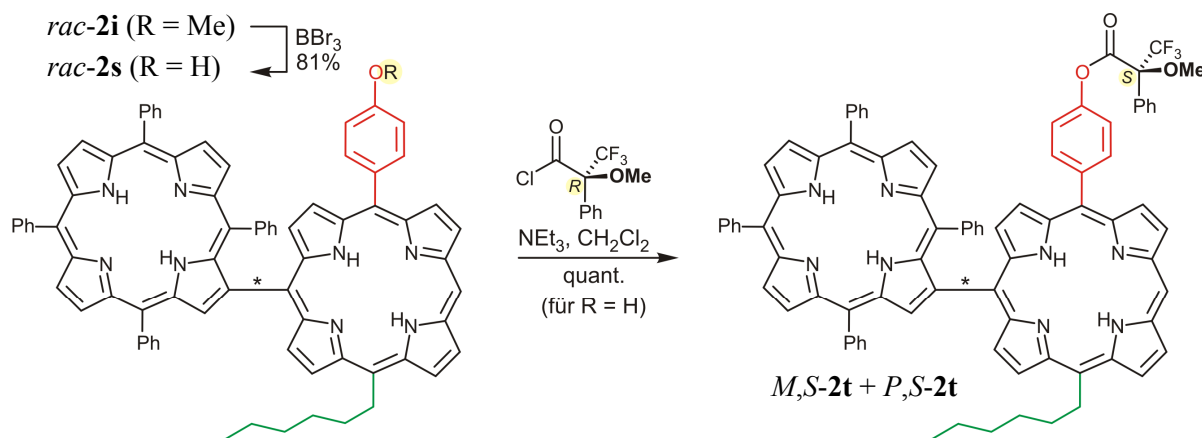


**Schema 35.** Hoch regioselektive Addition von Phenyllithium an das metallfreie *meso*, $\beta'$ -verknüpfte Bisporphyrin *rac-2i* und mögliches Phlorin-Intermediat **140**.

Erste Versuche zur Umsetzung der Bisporphyrine **2e** ( $M^1/M^2 = 2H$ ) und **2p** ( $M^1/M^2 = Ni$ ) mit dem reaktiveren Nucleophil *n*-Hexyllithium verliefen bislang weniger erfolgreich: Auch bei Durchführung der Reaktion bei  $-78$  °C erhielt man hierbei komplexe, nicht trennbare Gemische polyalkylierter Dimer-Derivate und nicht näher charakterisierter Zersetzungsprodukte (nicht gezeigt). Dennoch könnte eine gezielte Studie zur Umsetzung unterschiedlicher, metallierter und nicht metallierter Bisporphyrine mit Organolithiumverbindungen – aufbauend auf die hier beschriebenen Arbeiten – zukünftig ganz neue Einsatzmöglichkeiten der so leistungsfähigen und schon jetzt vielseitig anwendbaren 'Senge-Methodik' eröffnen.

Neben den synthetischen Transformationen an einer freien *meso*-Position boten einige der *meso*, $\beta'$ -Dimere auch die Möglichkeit, Folgereaktionen in der Peripherie des Bisporphyrin-Rückgrats durchzuführen. Im Zuge der stereochemischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 6.8)

wurde beispielsweise *rac*-**2i** durch *O*-Demethylierung mit  $\text{BBr}_3$  in das dimere Porphyrin *rac*-**2s** mit einer freien Hydroxygruppe überführt (Schema 36). Durch eine Folgereaktion mit *R*-Moshersäurechlorid erhielt man das chirale Bisporphyrin **2t** als Gemisch der Diastereomere *M,S*-**2t** und *P,S*-**2t**. Bisporphyrine mit funktionellen Gruppen am dimeren Rückgrat wie *rac*-**2i** könnten in Zukunft z.B. auch für die Anbringung von Biomolekülen<sup>[790]</sup> oder Dendrimeren<sup>[791-793]</sup> genutzt werden.



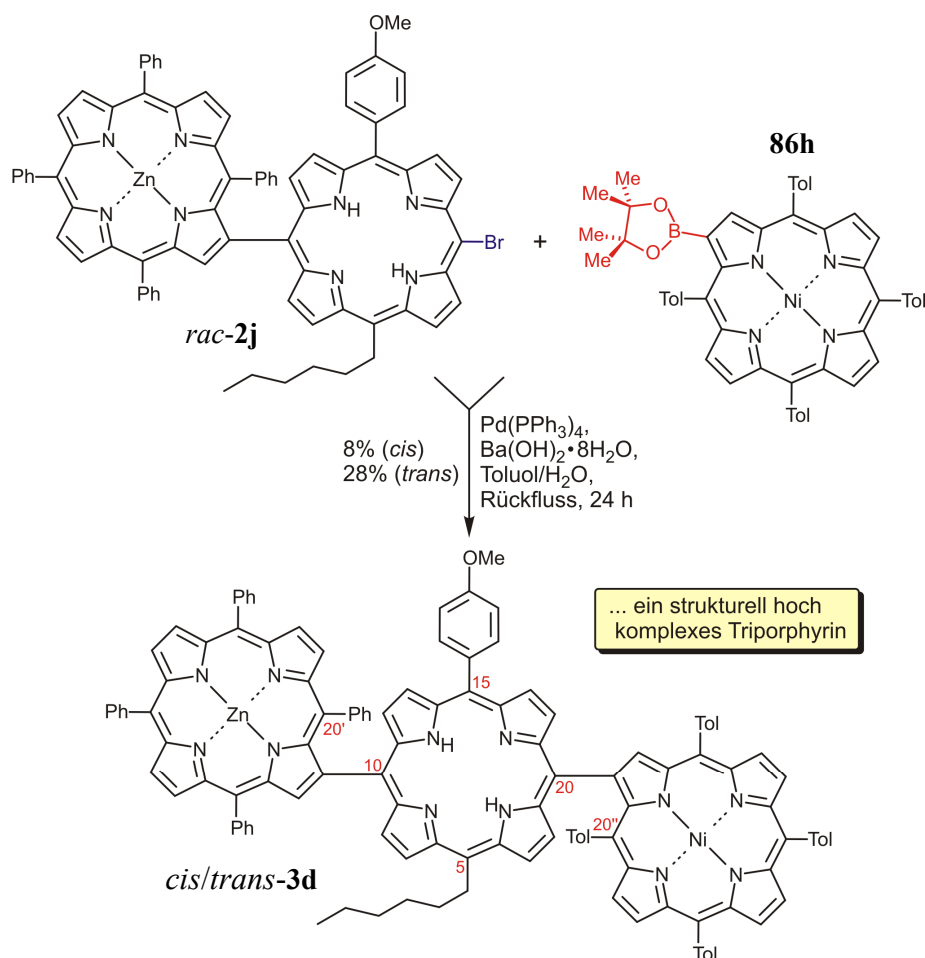
**Schema 36.** *O*-Demethylierung von *rac*-**2i** zum Hydroxy-substituierten Dimer *rac*-**2s** und Folgereaktion mit *R*-Moshersäurechlorid.

Insgesamt eröffnen die durchgeführten Transformationen einen Zugang zu einer Vielzahl von Porphyrin-Dyaden der Strukturtypen 5,15-A<sub>2</sub>B- $\beta$ TAP und 5,15-ABC- $\beta$ TAP mit verschiedensten Substituenten B z.B. durch eine regioselektive Funktionalisierung an einer freien *meso*-Position mit Organolithiumverbindungen. Zusätzlich machen die hier etablierten Synthesestrategien nützliche dimere Bausteine verfügbar, welche neben ihrem Nutzen für eine späte, divergente Einführung von *meso*-Substituenten auch großes Potenzial für den Aufbau größerer, superstrukturierter – chiraler, aber auch achiraler – Multiporphyrine durch einfache C,C-Kupplungsreaktionen erhoffen lassen.

## 6.5 Konstitutionell unsymmetrische Trimere

Ausgehend von den erhaltenen bromierten Bisporphyrinen waren wie geplant erstmals auch strukturell hoch komplexe *meso*, $\beta$ '-Triporphyrine (Strukturtyp  $\beta$ TAP-5,15-AB- $\beta$ TAP') mit bis zu drei verschiedenen Metallzentren, zwei unterschiedlichen Resten in den Positionen 5 und 10 sowie zwei verschieden substituierten  $\beta$ -gekoppelten TAP-Untereinheiten an C-10 und C-20 zugänglich. Dies wurde eindrucksvoll durch die Synthese des Trimers **3d** demon-

triert (Schema 37). Direkt verknüpfte trimere Porphyrin-Systeme vergleichbarer struktureller Komplexität waren vor den hier durchgeführten Arbeiten nicht bekannt.



**Schema 37.** Synthese des komplexen, konstitutionell unsymmetrischen Triporphyrins *cis/trans-3d*.

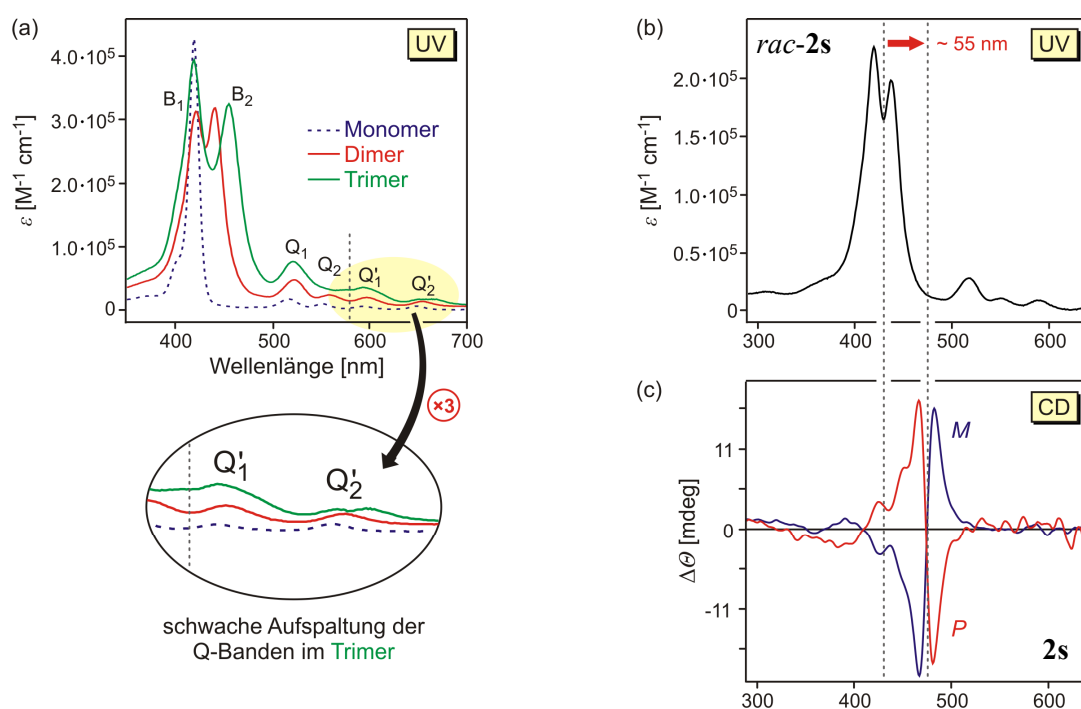
Erwartungsgemäß erhielt man auch **3d** als Diastereomerenmischung, welches durch Säulenchromatographie an Kieselgel in das *cis*- und das *trans*-Isomer aufgetrennt wurde. Im Vergleich zu den Synthesen der konstitutionell symmetrischen Porphyrin-Triaden *cis/trans-3a* und *cis/trans-3b* (*cis:trans*-Verhältnis  $\sim 1:2$  bzw.  $1:1.5$ ) war der Anteil des *trans*-Produkts *trans-3d* (*cis:trans*  $\sim 1:3.5$ ) deutlich höher und die Ausbeute insgesamt vermindert (71-79% Gesamtausbeute für **3a** und **3b** im Vergleich zu 36% für **3d**). Dies spiegelte die erhöhte sterische Wechselwirkung der beiden zentralen Arylreste in direkter Nachbarschaft der Porphyrin-Porphyrin-Achsen von *cis-3d* aufgrund der *para*-ständigen Methylgruppe des 20''-Tolylrestes wider (vgl. z.B. die 3D-Darstellung in Abbildung 54b). Desweiteren konnten im Reaktionsgemisch massenspektrometrisch auch Spuren von Nebenprodukten nachgewiesen, welche aus einem 'metal scrambling' der Metallzentren resultierten. Dies lieferte eine weitere Erklärung für die herabgesetzte Gesamtausbeute bei der Darstellung von **3d**.

Die Synthese des Trimers **3d** zeigt, welche Komplexität – sowohl hinsichtlich des Substitutionsmusters, der Kombination der Zentralmetalle aber auch der räumlichen Anordnung (*cis/trans*-Isomere) – mit den im Rahmen dieser Arbeit etablierten Synthesekonzepten in Multiporphyrine eingebracht werden kann. Dementsprechend bilden die entwickelten Protokolle ein solides synthetisches Repertoire für den gezielten Aufbau z.B. von amphiphilen dimeren und trimeren Porphyrinen für einen Einsatz in der photodynamischen Therapie (PDT) oder die Darstellung von 'push-pull'-Chromophoren für optische Anwendungen. Diesbezügliche Arbeiten werden derzeit in unserer Gruppe von A. Gehrold und F. Witterauf fortgeführt. Auch ausgewählte Vertreter der hier bereits synthetisierten Porphyrin-Di- und Trimere **2a-t** und **3a-d** sollen in Kürze in Kooperation mit M. Senge (Trinity College Dublin) im Hinblick auf ihre Eignung für die PDT<sup>[166,167,180-184]</sup> oder auf eventuelle nicht lineare optische Eigenschaften<sup>[601,794]</sup> untersucht werden.

## 6.6 UV-Vis-Eigenschaften di- und trimerer Porphyrine mit *meso,β'*-Verknüpfung

Wie für metallfreie Porphyrine typisch<sup>[646]</sup> (vgl. Kapitel 4.6.1) und bereits im Falle der  $\beta,\beta'$ -Dimere beobachtet (vgl. Kapitel 4.6.2) zeigten auch die nicht metallierten Multiporphyrine mit *meso,β'*-Verknüpfung die erwartete Soret-Bande (B-Bande) im Bereich von 425 nm und vier Q-Banden zwischen 480 und 680 nm (vgl. Abbildung 51a, rote Kurve). Im Vergleich zum UV-Vis-Spektrum von monomerem TPP waren die B-Banden der dimeren und trimeren Porphyrine stark verbreitert und, wohl hauptsächlich aufgrund einer exzitonischen Wechselwirkung,<sup>[661,662]</sup> der tetrapyrrolischen Untereinheiten in zwei Maxima aufgespalten ('Davydov-splitting'<sup>[663]</sup>). Aufgrund der nicht äquivalenten Kupplungspositionen der beiden Untereinheiten (*meso* vs.  $\beta$ ) und insbesondere aufgrund der Tatsache, dass sich bei einem Großteil der synthetisierten Dimere die Substituenten der beiden Porphyrin-Hälften und damit vermutlich auch ihre elektronischen Eigenschaften deutlich unterscheiden, kann die 'exciton-coupling'-Theorie<sup>[661-663]</sup> – ebenso wie im Falle der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine – hier jedoch nicht allein für eine Interpretation der UV-Vis-Spektren herangezogen werden. Vielmehr dürften wohl auch weitere Effekte wie elektronische Kopplungen<sup>[356]</sup> oder Charge-Transfer-Übergänge<sup>[361]</sup> für die spektroskopischen Eigenschaften v.a. der hoch unsymmetrischen Di- und Trimere von Bedeutung sein. Dies wurde beispielsweise auch bei einem Vergleich der im 'stopped-flow'-Modus aufgezeichneten CD-Spektren der beiden Enantiomere des axial-chiralen *meso,β'*-Dimers **2s** (vgl. auch Abbildung 55, Kapitel 6.8) mit dem entsprechenden UV-Vis-Spektrum deutlich:

Die Wendepunkte der CD-Kurven fielen hierbei nicht – wie für eine 'reine' exzitonische Wechselwirkung theoretisch vorhergesagt<sup>[661-663]</sup> und z.B. auch bei den  $\beta$ , $\beta'$ -Bisporphyrinen (Kapitel 4.7) und literaturbekannten axial-chiralen *meso*,*meso'*-Dimeren<sup>[361]</sup> beobachtet – mit dem relativen Minimum der B-Bande zusammen, sondern waren um ca. 55 nm bathochrom verschoben (Abbildung 51b,c). Eine detailliertere Analyse dieses Phänomens war auf Grundlage der hier gewonnenen analytischen Daten ohne eine eingehendere Untersuchung der elektronischen Übergänge von **2s**, z.B. durch MCD-Messungen (MCD = magnetisch induzierter Circular dichroismus) kombiniert mit quantenchemischen Berechnungen, nicht möglich.



**Abbildung 51.** (a) Typische UV-Vis-Profile dimerer und trimerer *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Porphyrine gezeigt am Beispiel von **2a** (rot) und *trans*-**3a** (grün) im Vergleich mit dem UV-Spektrum von monomerem TPP (blau). (b) Vergleich des UV-Spektrums von **2s** mit den CD-Kurven (c) der Enantiomere dieses axial-chiralen Dimers.

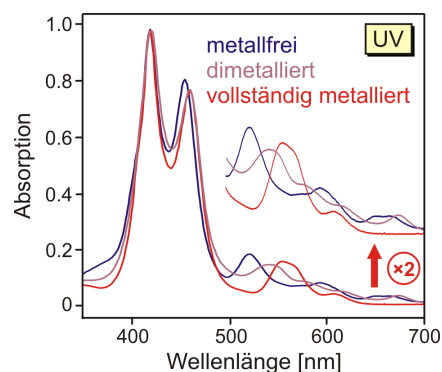
Für die *meso*, $\beta'$ -verknüpften Dimere wurden Bandlücken ( $\Delta E$ ) zwischen den beiden B-Maxima  $B_1$  und  $B_2$  von ca. 930 (für **2e,f**) bis 1150 (für **2h**)  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt, während die entsprechende Aufspaltung der Trimere im Bereich von 1600  $\text{cm}^{-1}$  lag. Im Gegensatz zu den *dimeren* Porphyrinen deutete sich in den UV-Vis-Spektren der *meso*, $\beta'$ -Triporphyrine zudem auch eine Aufspaltung der niederenergetischen Q-Banden  $Q_1'$  und  $Q_2'$  ( $\Delta E \sim 650$   $\text{cm}^{-1}$ ) an. Die ermittelten  $\Delta E$ -Werte der Bisporphyrine **2a-t** korrelierten weitgehend mit typischen Soret-Banden-Aufspaltungen ähnlicher literaturbekannter Porphyrin-Dimere mit direkter *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung<sup>[358]</sup> und rangierten damit zwischen 'Davydov-splittings' von  $\beta$ , $\beta'$ -<sup>[356]</sup> (vgl. auch Kapitel 4.6.2) und *meso*,*meso'*-gekuppelten<sup>[358]</sup> Bisporphyrinen, die charakteristische  $\Delta E$ -Werte von ca. 800  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 2100  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen. Eine Ausnahme bildeten dabei – wie

schon im Falle der hier untersuchten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine (Kapitel 4.6.2) – die Ni(II)-Dimere (**2c**, **2m** und **2p**), die deutlich niedrigere Bandlücken von 610 bis 870  $\text{cm}^{-1}$  zeigten.

Die energetische Separation der  $B_1$ - und  $B_2$ -Banden ( $\Delta E$ ) der hier synthetisierten metallfreien Porphyrin-Triaden *cis/trans*-**3a** und *cis/trans*-**3b** betrug ca. 1850  $\text{cm}^{-1}$ , während die metallierten Derivate *trans*-**3c** und *cis/trans*-**3d** etwas höhere  $\Delta E$ -Werte bis zu 2070  $\text{cm}^{-1}$  aufwiesen. Die UV-Profile der Trimere mit *cis*-Geometrie waren dabei nahezu vollkommen identisch mit den UV-Vis-Spektren der korrespondierenden *trans*-Diastereomere, wobei die *trans*-Trimere durchweg etwas höhere Extinktionskoeffizienten als die zugehörigen Verbindungen mit *cis*-Anordnung der Chromophore zeigten. Im Vergleich mit *meso,meso'*-verknüpften Porphyrin-Trimeren ( $\Delta E \sim 3000\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[343,350]</sup> war die Aufspaltung der B-Bande in *meso,\beta'*-Triporphyrinen – entsprechend einem analogen Trend bei *Bisporphyrinen* mit unterschiedlichen Kupplungspositionen (vgl. Kapitel 4.6.2) – weniger ausgeprägt. Zwar wurden Trimere mit  $\beta,\beta'$ -Verknüpfung bislang nicht beschrieben, aber auf Grundlage der hier erhaltenen sowie der literaturbekannten UV-Vis-Daten wären für solche Systeme wohl noch kleinere  $\Delta E$ -Werte zu erwarten.

Relativ zur Soret-Bande im Monomer TPP waren die Wellenlängen der  $B_1$ -Maxima der dargestellten Di- und Trimere nahezu unverändert, wohingegen die  $B_2$ - und Q-Banden rotverschoben auftraten (Abbildung 51a). Verglichen mit den entsprechenden Absorptionen von TPP waren die Intensitäten der B-Banden hier im Allgemeinen leicht herabgesetzt, wohingegen für die Q-Banden höhere Extinktionskoeffizienten als für das Referenz-Monomer ermittelt wurden. Erwartungsgemäß resultierte die mit einer Metallierung der dimeren und trimeren Multiporphyrine einhergehende Symmetrieerhöhung in einer Entartung der Q-Übergänge und damit in einer Reduktion von vier auf zwei Q-Banden. Das UV-Profile des strukturell komplexen Triporphyrins *cis/trans*-**3d**, welches zwei Metallzentren neben einer nicht metallierten Untereinheit aufweist, kann als 'Mischspektrum' eines metallfreien und eines vollständig metallierten Trimers betrachtet werden (Abbildung 52).

Wie oben bereits angedeutet, war bei den hier untersuchten *meso,\beta'*-verknüpften Systemen – ähnlich wie schon im Falle der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine (vgl. Kapitel 4.6.2) – eine detailliertere Zuordnung der UV-Vis-Banden (z.B. entsprechend ihrer Polarisationsrichtung) aufgrund der zu erwartenden ausgeprägten Überlagerung verschiedener Soret-Übergänge in den zumeist niedrig symmetrischen Verbindungen bislang nicht möglich.



**Abbildung 52.** Vergleich der UV-Vis-Spektren des metallfreien Triporphyrins *trans*-**3a** ( $M^1 = M^2 = M^3 = 2H$ ; blau), des dimetallierten Derivats *trans*-**3d** ( $M^1 = Zn$ ,  $M^2 = 2H$ ;  $M^3 = Ni$ ; violett) und des vollständig metallierten Trimers *trans*-**3c** ( $M^1 = M^2 = M^3 = Zn$ ; rot).

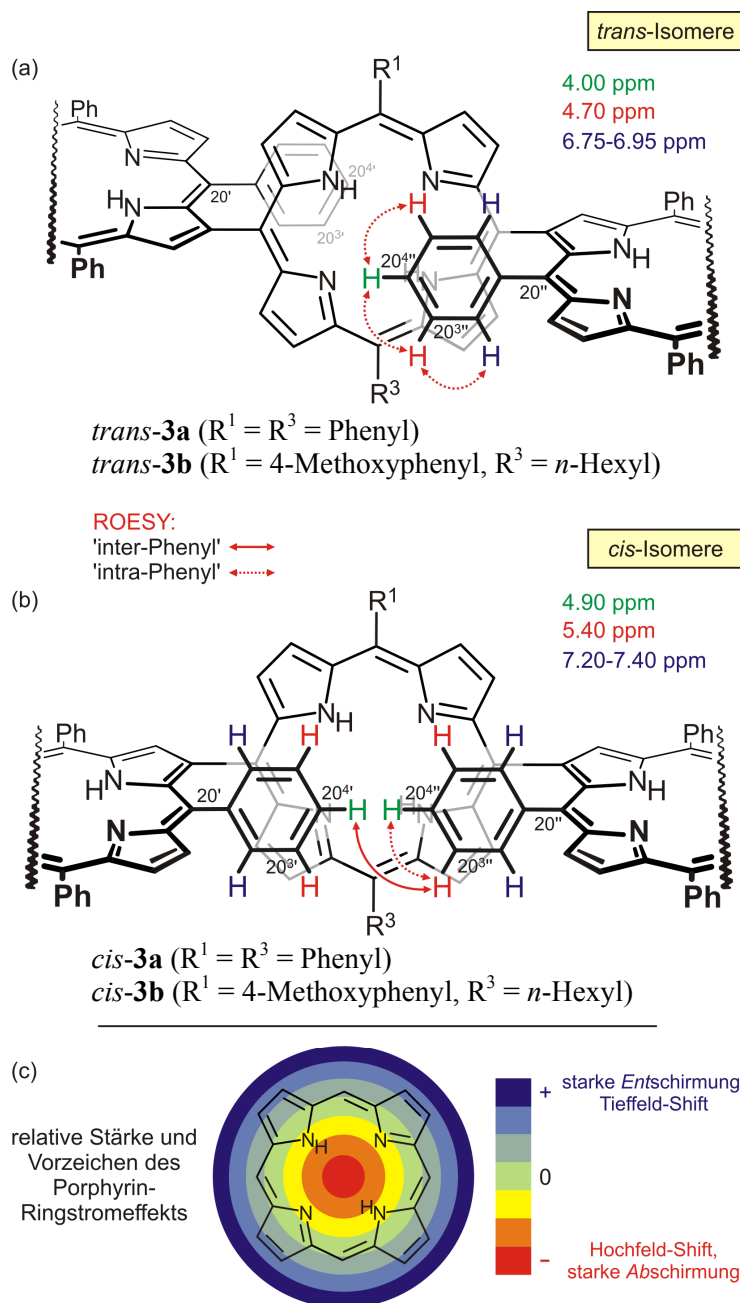
Wie bei den  $\beta,\beta'$ -verknüpften Systemen könnten zukünftig detailliertere Untersuchungen (z.B. transiente Absorptionsmessungen, MCD-Studien) weiteren Aufschluss über die photo-physikalischen Eigenschaften der hier synthetisierten *meso*, $\beta'$ -Multiporphyrine geben.

### 6.7 NMR-Charakteristika der synthetisierten *meso*, $\beta'$ -Multiporphyrine

In den  $^1H$ -NMR-Spektren der synthetisierten Di- und Trimere variierten die Verschiebungen der Protonen der vier chemisch nicht äquivalenten Arylreste der  $\beta$ -verknüpften Untereinheiten stark, je nach ihrer Entfernung von der zentralen Porphyrin-Porphyrin-Achse (Abbildung 53a,b): Vor allem die Signale der Phenylreste in direkter Nachbarschaft zur Biarylachse (an C-20' und C-20'') waren signifikant hochfeldverschoben. Ähnlich wie bei den  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen (vgl. Kapitel 5.1.2) war dies auf den ausgeprägten Ringstromeffekt des benachbarten, näherungsweise coplanaren Porphyrin-Makrocyclus zurückzuführen. Im Falle der dimeren Porphyrine und der *trans*-konfigurierten Triporphyrine (vgl. Abbildung 53a) resonierten folglich die *para*-Protonen der 20'-Arylreste (sowie der 20''-Substituenten der Trimere) um 4.00 ppm, die *meta*-Protonen bei ca. 4.70 ppm und die *ortho*-Protonen im Bereich von 6.75 bis 6.95 ppm (verglichen mit  $\delta_{para/meta} = 7.77$  ppm und  $\delta_{ortho} = 8.22$  ppm für TPP).

In den *meso*, $\beta'$ -Triporphyrinen mit *cis*-Geometrie schien der Einfluss des Ringstroms auf die Protonenverschiebungen der Arylreste an C-20' und C-20'' hingegen weniger ausgeprägt als bei den entsprechenden *trans*-Isomeren: Hier zeigten die *para*-Protonen eine Verschiebung von 4.90 ppm, die *meta*-Wasserstoffe erschienen bei 5.40 ppm und die *ortho*-Protonen resonierten zwischen 7.20 und 7.40 ppm (Abbildung 53b). Dies deutete auf eine Konformation der *cis*-konfigurierten Verbindungen hin, bei welcher die beiden 20'- und 20''-Arylreste

aus dem Zentrum des Ringstroms in Richtung der magnetisch weniger abschirmenden Peripherie<sup>[642,721,722]</sup> (vgl. Abbildung 53c) der zentralen Porphyrin-Untereinheit verschoben waren. Dieses 'Verrutschen' der Arylreste neben der Porphyrin-Porphyrin-Achse war vermutlich einer starken sterischen Wechselwirkung dieser Substituenten in den *cis*-konfigurierten Diastereomeren zuzuschreiben.



**Abbildung 53.** Charakteristische Protonenresonanzen und ausgewählte ROESY-Wechselwirkungen von (a) *trans*-**3a,b** und (b) *cis*-**3a,b**. (c) Schematische Darstellung der relativen Stärke des Porphyrin-Ringstromeffekts und Orientierung des induzierten Magnetfelds bezüglich eines äußeren Feldes  $B_0$  ('-' = entgegengesetzt, '+' = parallel zu  $B_0$ ).<sup>[795]</sup>

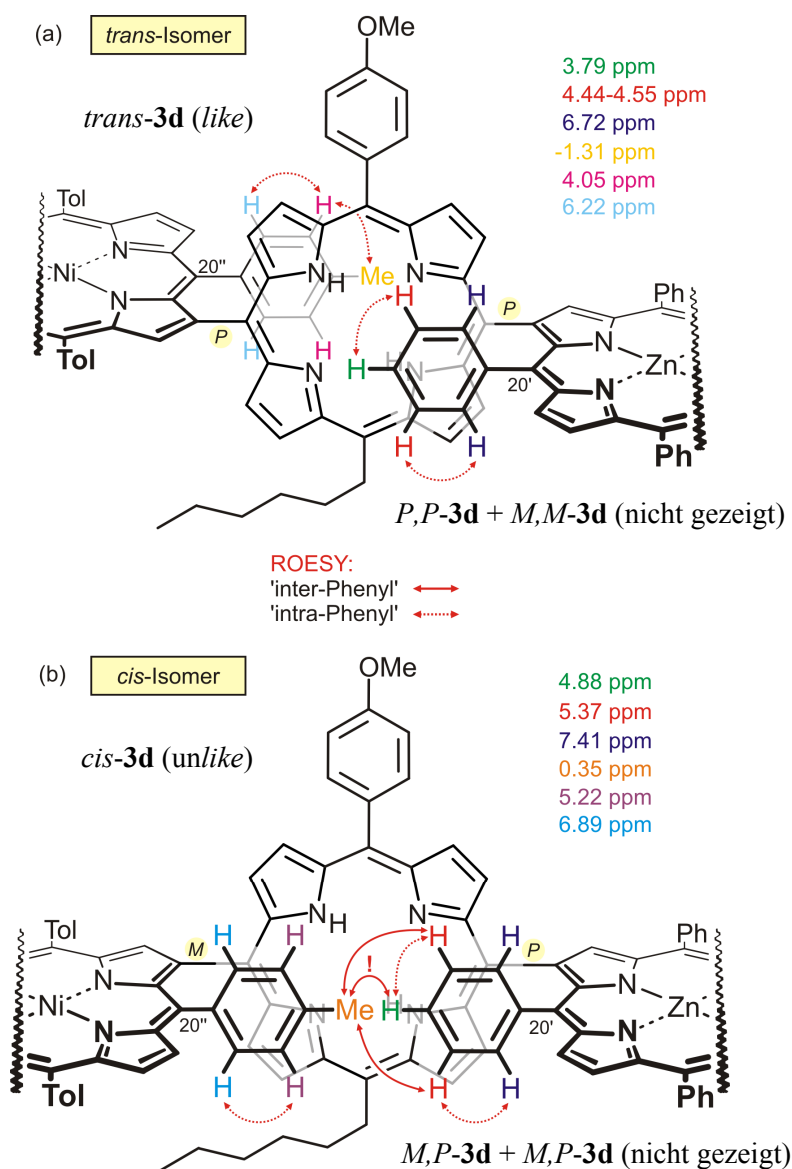
Eine Bestätigung dieser vorläufigen, auf den chemischen  $^1\text{H}$ -Verschiebungen der 20'- und 20''-Arylreste basierenden Zuordnung der *cis*- und *trans*-konfigurierten Triporphyrine durch



Analyse der ROESY-Wechselwirkungen war jedoch nicht trivial: Die korrespondierenden *ortho*-, *meta*- oder *para*-Protonen der beiden zentralen Phenylreste (an C-20' und C-20'') sind jeweils paarweise homo- oder enantiotop und somit chemisch äquivalent, was die Detektion einer ROESY-Wechselwirkung z.B. zwischen den beiden *para*-Protonen 20<sup>4'</sup>-H und 20<sup>4''</sup>-H ausschließt. Andererseits sollte eine mögliche Wechselwirkung zwischen den *para*- und *meta*-Protonen ein ROE-Kreuzsignal liefern. Auch dies wäre jedoch wenig aussagekräftig, da hier – wiederum aufgrund der chemischen Äquivalenz z.B. der *meta*-Protonen – eine 'interphenylische' Korrelation (z.B. zwischen 20<sup>4'</sup>-H und 20<sup>3''</sup>-H) nicht von einer 'intraphenylischen' Wechselwirkung, d.h. von einer Korrelation benachbarter Protonen innerhalb desselben Arylrestes (beispielweise zwischen 20<sup>3''</sup>-H und 20<sup>4''</sup>-H), unterschieden werden kann.<sup>[796]</sup> Folglich waren (vermeintliche) ROESY-Wechselwirkungen zwischen den beiden zentralen Phenylresten sowohl in den *cis*- als auch in den *trans*-konfigurierten Triporphyrinen *cis*-**3a,b** bzw. *trans*-**3a,b** zu erwarten und damit für eine zweifelsfreie Unterscheidung der beiden Geometrien ungeeignet (Abbildung 53a,b).

Ein verlässliche Unterscheidung des *cis*- und des *trans*-Diastereomers auf Grundlage von 2D-NMR-Untersuchungen war jedoch im Falle des hoch unsymmetrischen Triporphyrins **3d** mit zwei unterschiedlichen Arylsubstituenten in der Kernregion möglich: Das Isomer mit den weniger hochfeldverschobenen <sup>1</sup>H-Signalen zeigte eine diagnostisch hoch signifikante ROE-Wechselwirkung der *para*-ständigen Methylgruppe an C-20<sup>4''</sup> ( $\delta = 0.35$  ppm) mit dem *para*-Proton 20<sup>4'</sup>-H bei 4.88 ppm (Abbildung 54b). Folglich konnte diesem Isomer eindeutig die *cis*-Konfiguration zugeordnet werden, während das andere Diastereomer, welches keinerlei ROE-Kreuzsignale der 20<sup>4''</sup>-Methylgruppe ( $\delta = 1.31$  ppm) mit den fünf Protonen des 20'-Phenylrestes zeigte, dementsprechend *trans*-konfiguriert sein musste (Abbildung 54a).

Aufgrund ihrer nahen strukturellen Verwandtschaft wurde daher allen synthetisierten Triporphyrinen mit den stärker hochfeldverschobenen Protonenresonanzen der beiden zentralen Arylreste die *cis*-Konfiguration zugeordnet und den entsprechenden Diastereomeren mit der weniger ausgeprägten Hochfeldverschiebung die *trans*-Konfiguration. Sämtliche so getroffenen Zuordnungen belegten eine *trans*-Geometrie der jeweiligen Hauptprodukte der C,C-Kupplungsreaktionen. Dies war in Einklang mit einer sterisch günstigeren Anordnung der 20'- und 20''-Phenylsubstituenten in den *trans*-Isomeren und bestätigte die zuvor nur auf Basis der <sup>1</sup>H-Verschiebungen getroffenen Zuordnungen.<sup>[778]</sup>



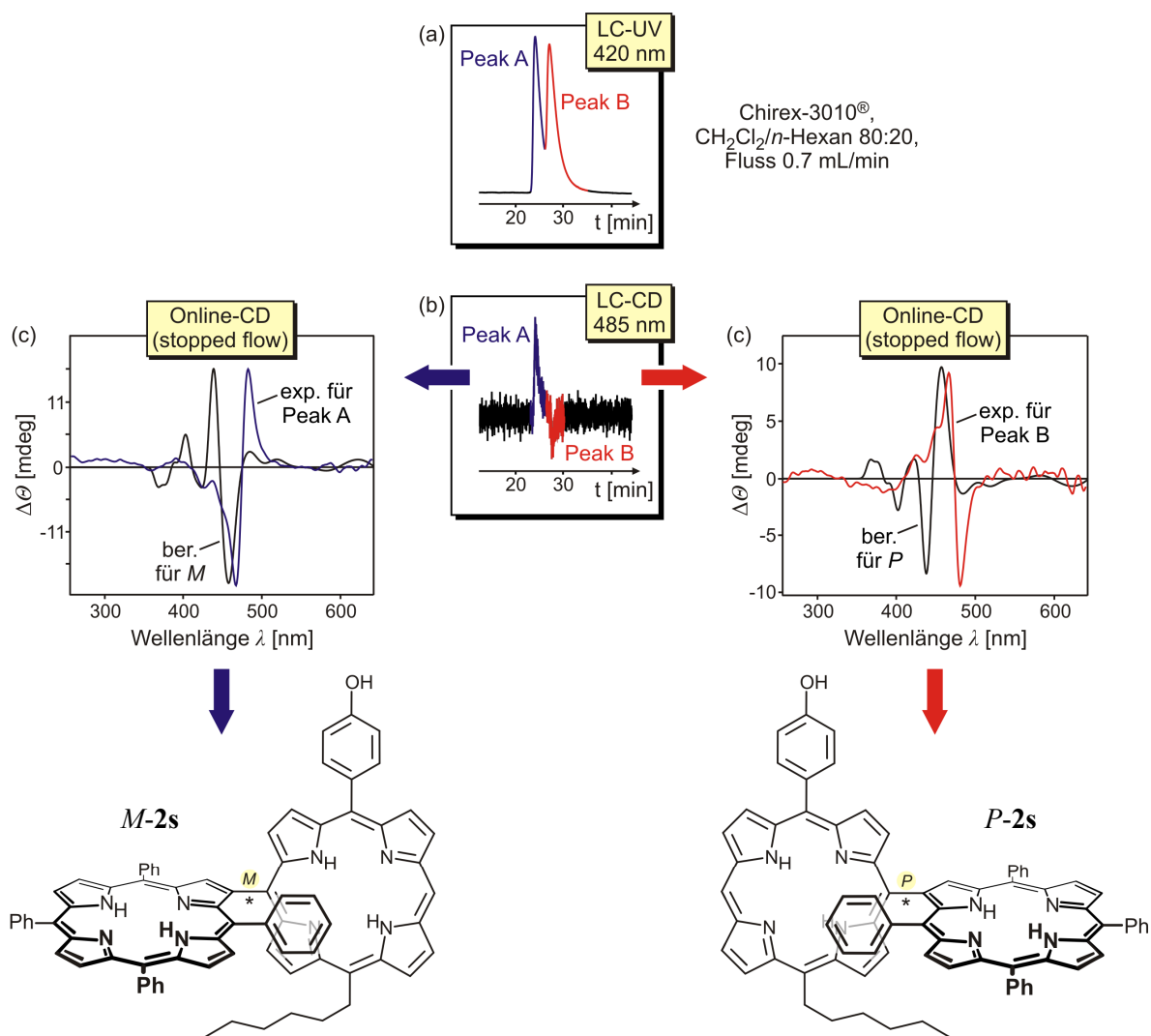
**Abbildung 54.** Charakteristische  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen und diagnostisch relevante ROESY-Wechselwirkungen von (a) *trans*-**3d** und (b) *cis*-**3d**. Im Falle beider Verbindungen ist jeweils nur eines von zwei möglichen Enantiomeren gezeigt.

## 6.8 Stereochemische Charakterisierung chiraler *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Porphyrin-Dyaden und -Triaden

Die hier erstmals synthetisierten Multiporphyrine mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung waren nicht nur aufgrund ihrer potenziellen physikochemischen Eigenschaften interessant, sondern zeichneten sich insbesondere auch durch einzigartige stereochemische Besonderheiten aus. Während die *meso*, $\beta'$ -Bisporphyrine der Strukturtypen  $A_3$ -, 5,15- $A_2$ - und 5,15- $A_2B$ - $\beta$ TAP (**2s-h**, **2l-p** und **139a,b**) aufgrund ihrer intramolekularen Spiegelebenen  $C_s$ -symmetrisch und

damit achiral sind, ist die Porphyrin-Porphyrin-Achse der konstitutionell unsymmetrischen, Dimere *rac-2i-k*, *rac-2q-t* und *rac-139c* mit  $C_1$ -Symmetrie stereogen. Ähnlich wie literaturbekannte *meso,meso'*-Bisporphyrine<sup>[361,362]</sup> sind diese Dimere also bedingt durch das nicht symmetrische Substitutionsmuster der *meso*-verknüpften Untereinheit axial-chiral. Dennoch konnten die racemischen Dimere *rac-2i-k*, *rac-2r* und *rac-139c* trotz unzähliger Versuche unter Verwendung verschiedener chiraler stationärer Phasen und unterschiedlicher Laufmittelgemische auch bei 0 °C nicht mittels HPLC in die erwarteten Atrop-Enantiomere aufgetrennt werden. Lediglich im Falle der vollständig metallierten Dyade *rac-2q* gelang eine Antrennung der Enantiomere, die jedoch für eine Aufnahme von Online-CD-Spektren nicht ausreichend gut war. Selbst für das eigens zu diesem Zweck synthetisierte *meso*, $\beta'$ -Bisporphyrin **2t**, welches aufgrund der chiralen *S*-Mosherester-Funktion sogar in Form der beiden Atrop-Diastereomere *M,S-2t* und *P,S-2t* vorlag (Schema 36), schlugen sämtliche Trennversuche an chiraler Phase fehl.

Schließlich erzielte man jedoch für das im Vergleich zu den anderen Derivaten deutlich polarere Hydroxy-substituierte Dimer **2s** an einer Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 80:20, Flussrate 0.7 mL/min, Raumtemperatur) eine zur Aufnahme von CD-Spektren ausreichende Auflösung (Abbildung 55a): Schon die CD-Spur bei einer Detektionswellenlänge von 485 nm bestätigte durch die entgegengesetzten Vorzeichen der entsprechenden CD-Signale, dass die beiden beobachteten Peaks im UV-Chromatogramm tatsächlich den erwarteten Atrop-Enantiomeren von **2s** zuzuordnen waren (Abbildung 55b). Eine Online-CD-Messung im 'stopped-flow'-Modus lieferte erwartungsgemäß spiegelbildliche CD-Spektren für die beiden Enantiomere. Aufgrund der bereits beschriebenen ungewöhnlichen 'Verschiebung' des CD-Spektrums im Vergleich zum UV-Vis-Spektrum von **2s** (vgl. Kapitel 6.6, Abbildung 51b,c) wurde die Zuordnung der Absolutkonfiguration nicht mittels der – ohnehin nicht bedenkenlos anwendbaren<sup>[675]</sup> – 'exciton-chirality'-Methode,<sup>[517-521]</sup> sondern mit Hilfe von quantenchemischen CD-Rechnungen vorgenommen. Ein Vergleich der experimentellen CD-Kurven mit den von T. Bruhn in unserer Gruppe errechneten Spektren (TD PBE0/6-31G\*\*//RI-PBE-D/SV(P))<sup>[484,514,515,674,797,798]</sup> erlaubte schließlich die eindeutige Zuordnung der Achsenkonfiguration des schneller eluierenden Atrop-Enantiomers von **2s** als *M* und des langsameren als *P* (Abbildung 55c). Dabei ist bemerkenswert, dass eine vorschnelle Anwendung der 'exciton-chirality'-Methode hier ebenso wie z.B. ein Vergleich mit den CD-Spektren der  $\beta,\beta'$ -verknüpften Dimere (vgl. Kapitel 4.7) falsche Absolutkonfigurationen für die beiden Enantiomere von **2s** vorhergesagt hätte.

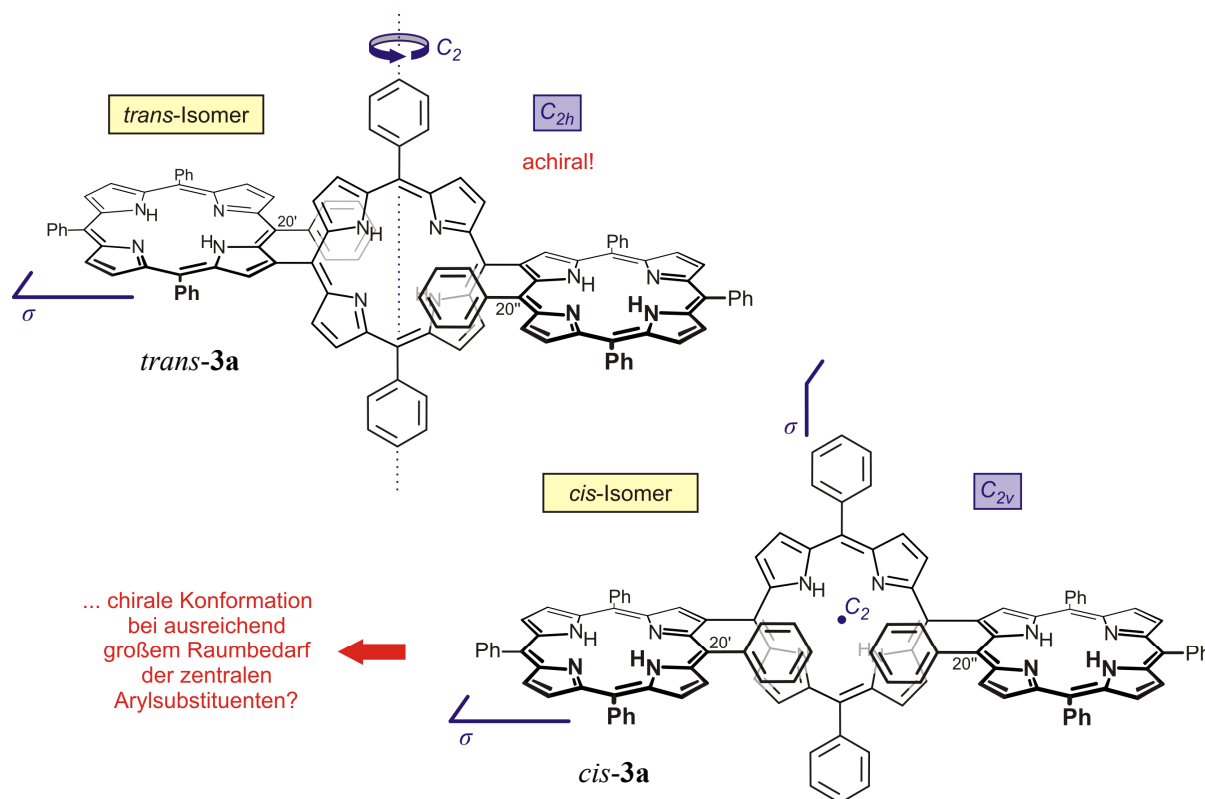


**Abbildung 55.** Erstmalige Stereoanalyse eines axial-chiralen *meso*, $\beta'$ -Bisporphyrins (**2s**): (a) UV-Chromatogramm bei einer Detektionswellenlänge von 420 nm und (b) CD-Spur bei 485 nm, sowie (c) Zuordnung der Achsenkonfiguration durch Vergleich der experimentellen CD-Kurven mit berechneten Spektren.

Die hier dargestellten Dimere *rac*-**2i-k**, *rac*-**2q-t** und *rac*-**139c** sind die ersten bislang bekannten Vertreter axial-chiraler *meso*, $\beta'$ -gekoppelter Porphyrin-Dyaden. Ähnlich wie bei Bisporphyrinen mit *meso*,*meso'*-Verknüpfung<sup>[685]</sup> sollte die Atropisomerisierungs-Barriere der *meso*, $\beta'$ -Dimere aufgrund der weniger peripheren Lage der Porphyrin-Porphyrin-Achse generell deutlich höher sein als die Barriere der im Zuge dieser Arbeit detailliert untersuchten  $\beta$ , $\beta'$ -Bisporphyrine (vgl. Kapitel 4.8). Diese Annahme wurde durch die Trennbarkeit des *metallfreien* und damit konformativ sehr flexiblen Derivats **2s** an chiraler Phase untermauert. Die fehlgeschlagenen Trennversuche der übrigen *meso*, $\beta'$ -Dimere waren demnach vermutlich weniger auf eine konfigurative Labilität dieser Analoga (wie z.B. im Falle metallfreier  $\beta$ , $\beta'$ -Bisporphyrine, Kapitel 4.8) als vielmehr auf mangelnde Enantiomer-spezifische Wechselwirkungen mit dem chiralen Säulenmaterial zurückzuführen. Auch die Tatsache, dass z.B. das

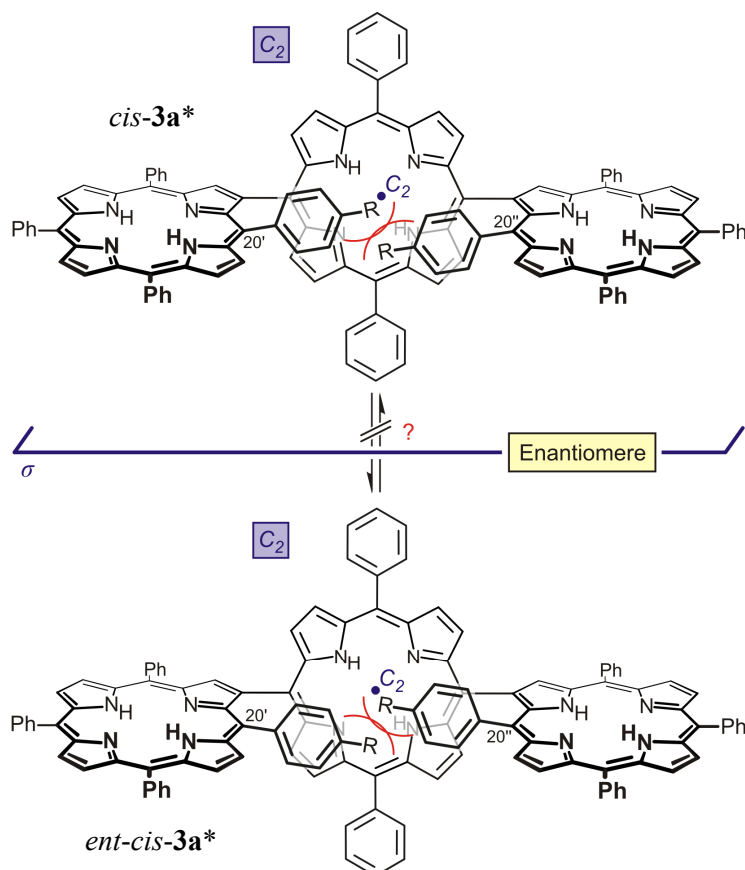
(achirale) Bisporphyrin **2h** (5,15-A<sub>2</sub>B- $\beta$ TAP-Typ, vgl. Tabelle 33, S. 166) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei einzelne Signale für die vier *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen der *meso*-Arylreste aufwies, war ein weiterer Hinweis auf die Rotationsstabilität der Porphyrin-Porphyrin- und – in diesem speziellen Fall – auch der Porphyrin-(3,5-di-*tert*-Butylphenyl)-Achsen. Desweiteren war auch ein Erhitzen der *cis*-konfigurierten *Trimere* auf 150 °C für mehrere Stunden ohne Anzeichen einer Umwandlung in die *trans*-Diastereomere möglich.

Die stereochemische Analyse der trimeren Porphyrine **3a**, **3b** und **3d** war im Vergleich zur Untersuchung der Dimere deutlich komplexer. Wie bereits angedeutet waren alle Trimere in Form zweier chromatographisch trennbarer Atrop-Diastereomere erhalten worden: in den *trans*-Isomeren befanden sich dabei die beiden Arylreste in der Kernregion auf entgegengesetzten Seiten der zentralen makrocyclischen Untereinheit, während diese Substituenten in den Verbindungen mit *cis*-Konfiguration auf derselben Seite angeordnet waren (vgl. z.B. Abbildung 56). Auf den ersten Blick sollten sowohl das  $C_{2h}$ -symmetrische Triporphyrin *trans*-**3a** (Abbildung 56, links) sowie insbesondere das entsprechende *cis*-Analogon mit  $C_{2v}$ -Symmetrie *cis*-**3a** (Abbildung 56, rechts) aufgrund ihrer intramolekularen Spiegelebenen achirale *meso*-Verbindungen sein.



**Abbildung 56.** Stereostrukturen des  $C_{2h}$ -symmetrischen Triporphyrins *trans*-**3a** und des zugehörigen *cis*-konfigurierten Diastereomers *cis*-**3a** mit  $C_{2v}$ -Symmetrie.

Im Falle von *trans-3a* war dies auch zutreffend. Das *cis*-konfigurierte Derivat *cis-3a* erforderte jedoch eine genauere Betrachtung: Obwohl *cis-3a* scheinbar sogar zwei Symmetrieebenen aufweist, wäre hier auch eine stereochemisch stabile  $C_2$ -symmetrische und folglich chirale Konformation denkbar, sofern der Raumbedarf der *para*-Substituenten R (R = H für *cis-3a*) ausreichend groß wäre, um ein gegenseitiges Passieren der beiden Phenylreste an C-20' und C-20'' zu verhindern. Das *cis*-konfigurierte Diastereomer *cis-3a* läge dann in Form zweier Enantiomere, *cis-3a\** und *ent-cis-3a\**, vor (Abbildung 57).



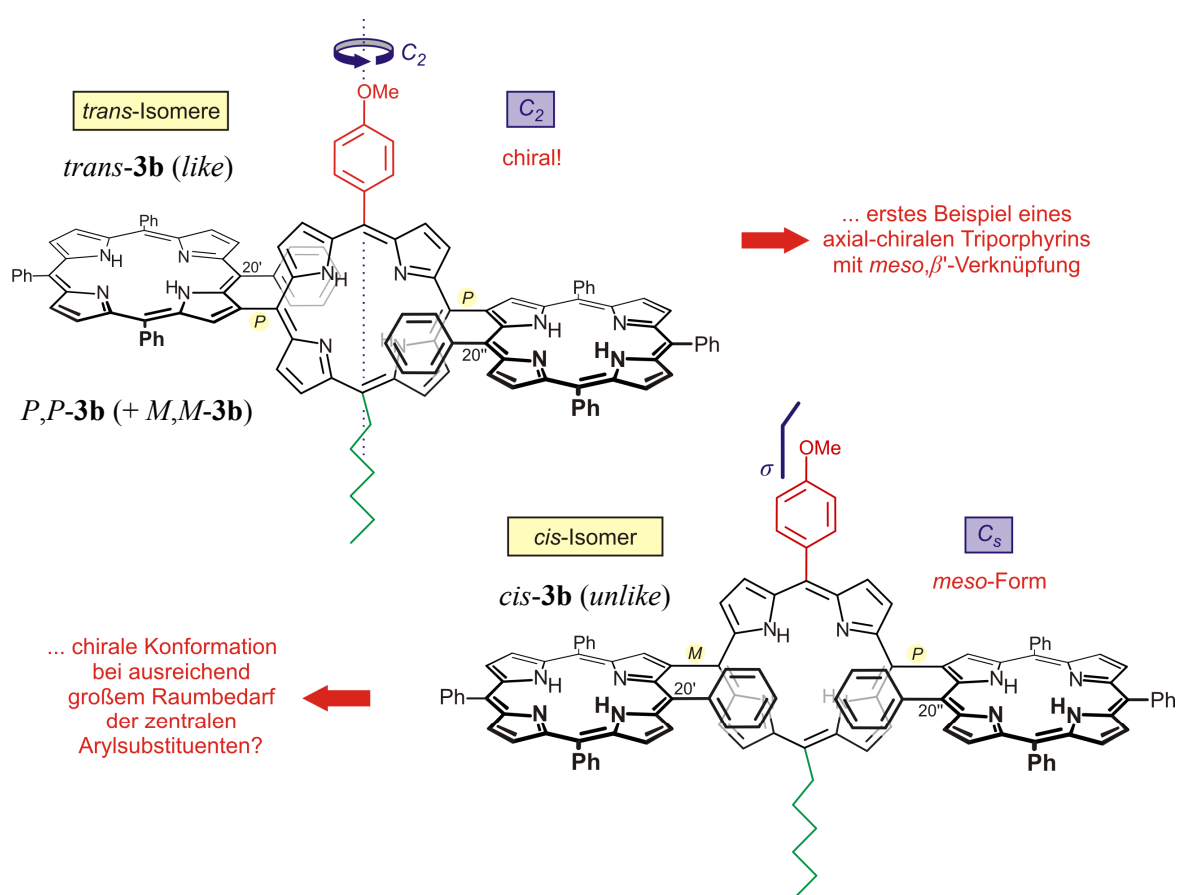
**Abbildung 57.** Mögliche chirale,  $C_2$ -symmetrische Konformation von *cis-3a*, die abhängig vom sterischen Anspruch der 20'- und 20''-Arylreste stereochemisch stabil sein könnte.

Zusätzlich zum sterischen Anspruch der 20'- und 20''-Arylreste könnte auch ein ' $\pi$ -stacking'

dieser Substituenten mit dem zentralen Porphyrin-Makrocyclus zur Aktivierungsenergie des Racemisierungsprozesses für die Umwandlung von *cis-3a\** in *ent-cis-3a\** beitragen. Derartige stabilisierende  $\pi,\pi$ -Wechselwirkungen wurden zumindest kristallographisch bereits für die nahe verwandten  $\beta,\beta'$ -Bis(tetraarylporphyrine)<sup>[586]</sup> (vgl. Kapitel 4.4) und ein literaturbekanntes Porphyrin-Dimer mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung<sup>[360]</sup> nachgewiesen. Insbesondere für sterisch noch anspruchsvollere Substituenten R (z.B. R = Methyl, *tert*-Butyl, ...) als die bislang verwendeten (R = H) sollte die Racemisierungsbarriere hoch genug sein, um eine konformative Stabilität von Enantiomeren wie *cis-3a\** und *ent-cis-3a\** zu gewährleisten.

Diese stereochemische Eigenschaft wäre insofern einzigartig und in der Literatur bislang präzedenzlos, als die Chiralität solcher Trimere nicht aus einer intrinsisch stereogenen Kupplungsposition (wie etwa im Falle der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine,<sup>[174,586]</sup> vgl. Kapitel 4.7) oder einem unsymmetrischen Substitutionsmuster der Untereinheiten – einer notwendigen Voraussetzung für das Auftreten von Axial-Chiralität in *meso*, $\beta'$ - oder *meso*,*meso'*-verknüpften<sup>[361,362]</sup> Porphyrin-Dimeren – resultieren würde, sondern allein aus einer stabilen chiralen Konformation des ansonsten spiegelsymmetrischen Triporphyrin-Rückgrats.

Im Gegensatz zu *trans*-**3a** besitzt das Porphyrin-Trimer *trans*-**3b** aufgrund seines unsymmetrischen 5,15-AB-Substitutionsmusters (Strukturtyp  $\beta$ TAP-5,15-AB- $\beta$ TAP') keine intramolekulare Spiegelebene und sollte daher als racemisches Gemisch zweier (konfigurativ stabiler) Atrop-Enantiomere, *P,P*-**3b** und *M,M*-**3b**, mit relativer *like*-Konfiguration vorliegen (Abbildung 58, links).

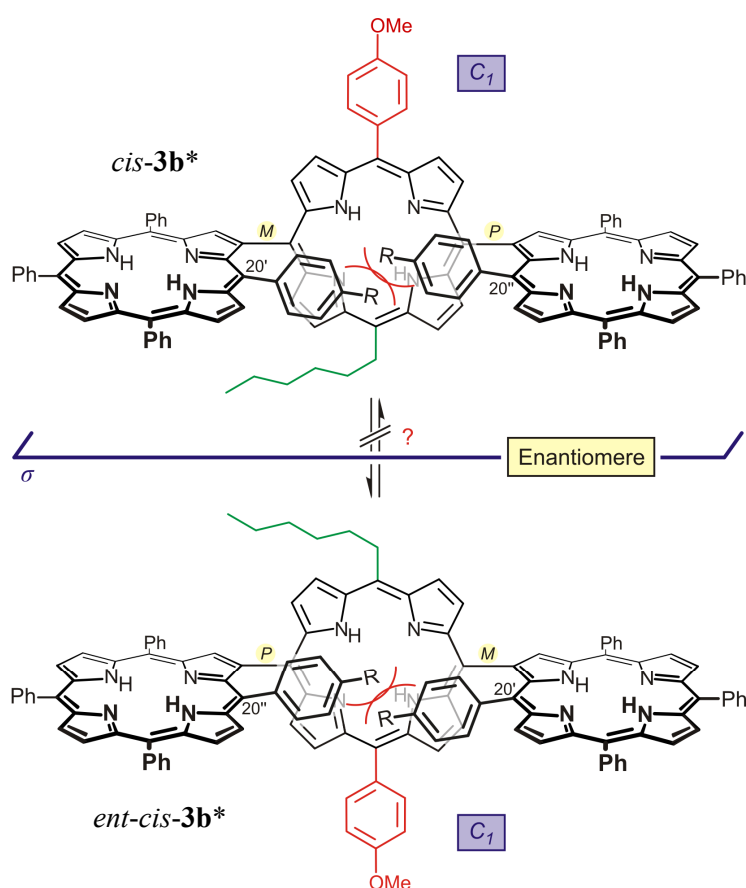


**Abbildung 58.** Stereostruktur des chiralen C<sub>2</sub>-symmetrischen Trimers *trans*-**3b** (*M,M*-Enantiomer nicht gezeigt) und C<sub>s</sub>-symmetrische *meso*-Form des *cis*-konfigurierten Analogons *cis*-**3b** mit relativer *unlike*-Konfiguration.

Das *trans*-konfigurierte Trimer *trans*-**3b** ist somit der erste bislang synthetisierte Vertreter eines axial-chiralen Triporphyrins mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung. Eine Trennung der beiden Enan-

tiomere mittels HPLC an chiraler Phase gelang trotz intensiver Bemühungen bislang jedoch nicht. Neben *trans*-**3b** ist nur aus Arbeiten der Gruppe von A. Osuka<sup>[362,530]</sup> eine axial-chirale, allerdings *meso*,*meso'*-gekoppelte Porphyrin-Triade bekannt, die bislang jedoch nicht stereochemisch charakterisiert wurde.

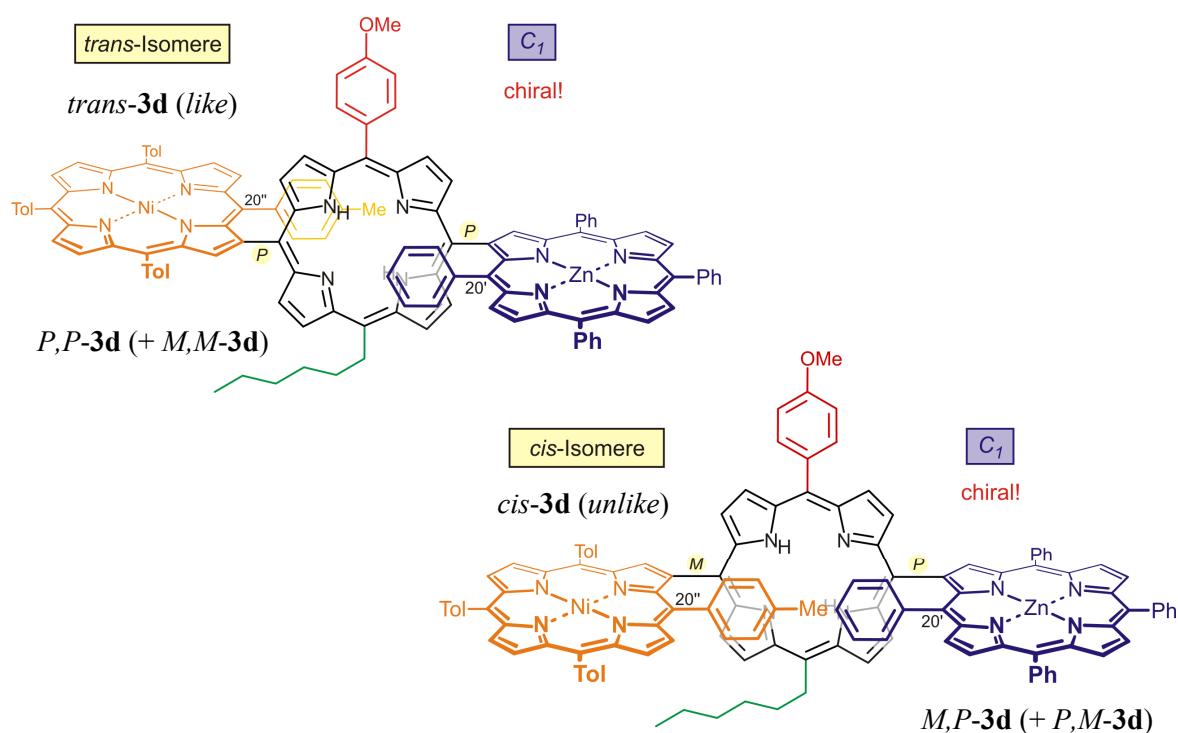
Wie bereits im Detail für *cis*-**3a** diskutiert, hängt auch die Möglichkeit der Existenz stereochemisch stabiler, 'konformativer Enantiomere' von *cis*-**3b** (*unlike*-Konfiguration, Abbildung 58, rechts) vom sterischen Anspruch der 20'- und 20''-Arylreste im Zentrum des Moleküls ab und damit von der Frage, ob *cis*-**3b** bei einer gegebenen Temperatur im Zeitmittel eine achirale, *meso*-artige Konformation mit  $C_s$ -Symmetrie annimmt (Abbildung 58, rechts) oder in einer stabil chiralen  $C_1$ -symmetrischen Anordnung vorliegt (Abbildung 59). Erste Einblicke in dieses neuartige, hier postulierte Chiralitätsphänomen versprach man sich von Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen der synthetisierten Trimere. Diese Experimente werden im folgenden Abschnitt (Kapitel 6.9) detailliert beschrieben.



**Abbildung 59.** Chirale  $C_1$ -symmetrische Konformation von *cis*-**3b**, deren stereochemische Stabilität von der Größe der Substituenten R (hier untersucht für *cis*-**3b** mit R = H) und von der Temperatur abhängig ist.



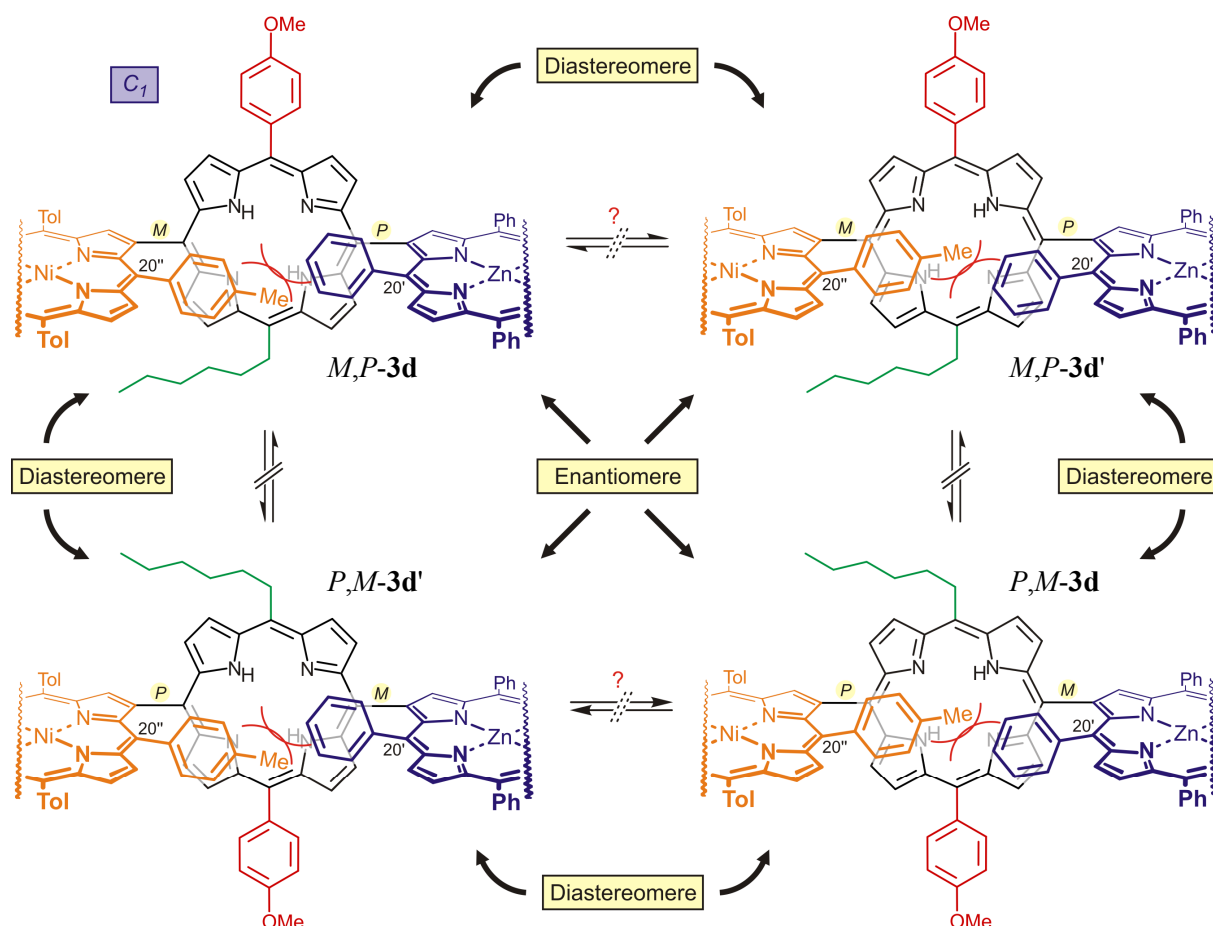
Im Gegensatz zu **3a** und **3b** weisen im Falle des strukturell komplexen  $C_1$ -symmetrischen Porphyrin-Trimers **3d** weder das *trans*- noch das *cis*-Diastereomer (*trans*-**3d** bzw. *cis*-**3d**) intramolekulare Spiegelebenen auf. Folglich sollte neben dem Isomer *trans*-**3d** mit relativer *like*-Konfiguration (Abbildung 60, links) auch das korrespondierende *cis*-konfigurierte Pendant *cis*-**3d** chiral sein und in Form der beiden Enantiomere *M,P*-**3d** und *P,M*-**3d** vorliegen (Abbildung 60, rechts). Anders als *cis*-**3a** und *cis*-**3b** (vgl. Abbildung 56 bzw. Abbildung 58) ist *cis*-**3d** dabei *unabhängig* von der räumlichen Anordnung der zentralen Arylreste chiral, da eine achirale *meso*-Konformation dieses *cis*-Diastereomers aufgrund seiner  $C_1$ -Symmetrie grundsätzlich ausgeschlossen ist.



**Abbildung 60.** Stereostrukturen der chiralen  $C_1$ -symmetrischen Porphyrin-Triaden *trans*-**3d** (*like*-Konfiguration) und *cis*-**3d** (*unlike*-Konfiguration). In der Abbildung ist jeweils nur eines von zwei Enantiomeren (*P,P*-**3d** für *trans*-**3d** und *M,P*-**3d** für *cis*-**3d**) gezeigt.

Darüber hinaus wird die Axialchiralität von *cis*-**3d** *per se* kombiniert mit dem zusätzlichen Stereoelement, das aus der Verdrillung des Triporphyrin-Rückgrats durch die sterische Wechselwirkung der 20'- und 20''-Arylreste resultiert (Abbildung 61). Im Falle einer konformativen Stabilität dieser Trimer-Geometrie, bei welcher die beiden Arylsubstituenten in der Kernregion zur Peripherie des zentralen Makrocyclus 'rutschen', wären erneut zusätzliche Stereoisomere zu erwarten: So läge das Triporphyrin *cis*-**3d** hier sogar in Form *zweier* Enantiomerenpaare vor, d.h. insgesamt als Gemisch von vier Stereoisomeren, nämlich *M,P*-**3d** und *P,M*-**3d** sowie *M,P*-**3d'** und *P,M*-**3d'**. Eine Trennung der verschiedenen Stereoisomere von *trans*-**3d** und *cis*-**3d** mittels HPLC an chiraler Phase gelang – wie bereits im Falle von *trans*-**3b** –

bislang nicht. Auch hier könnten daher VT-NMR-Messungen (variable-temperature NMR) Aufschluss über die vermutete Existenz eines unabhängigen stereogenen Elements zusätzlich zu den beiden chiralen Porphyrin-Porphyrin-Achsen geben. In Zukunft wären zudem weitere Versuche zur Trennung der chiralen Trimere unter Verwendung der neu in unserer Gruppe verfügbaren Recycling-HPLC-Anlage aussichtsreich.

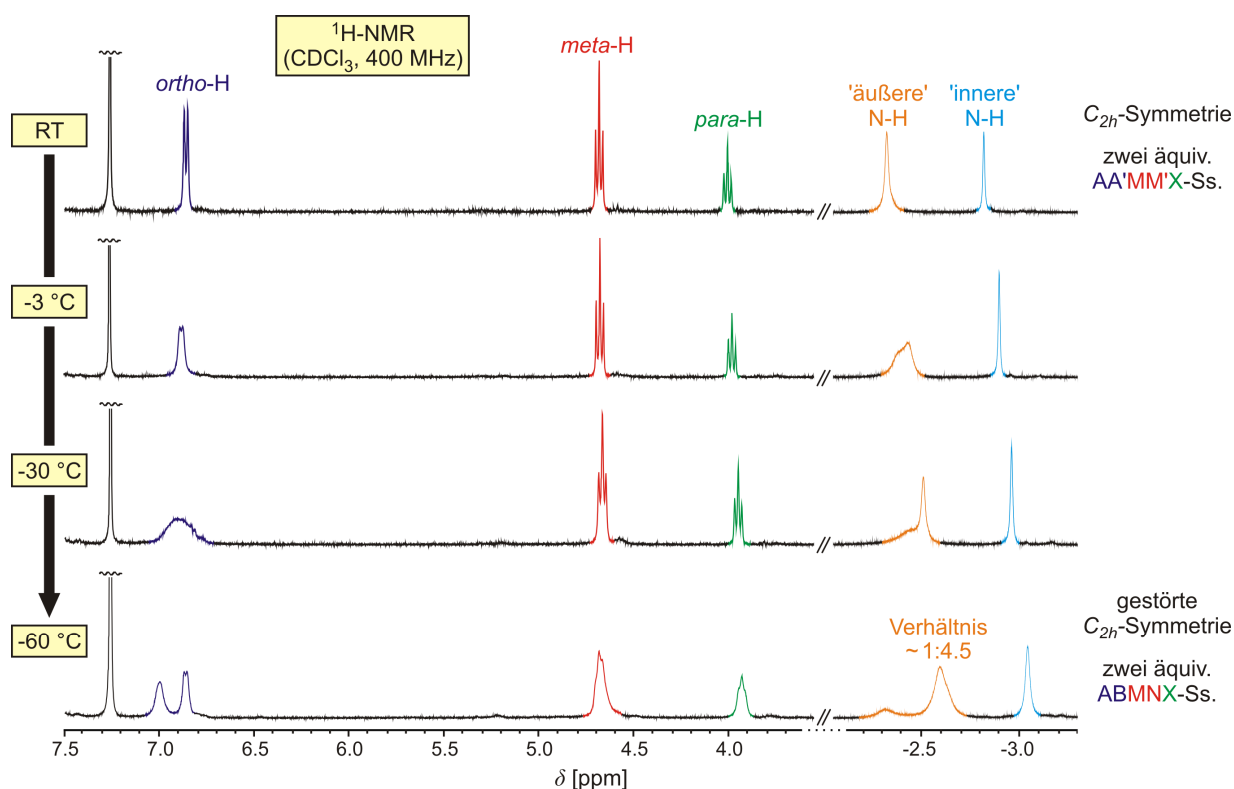


**Abbildung 61.** Die vier möglichen Stereoisomere von *cis-3d* unter der Annahme, dass die konformative Verdrillung des Triporphyrin-Rückgrats durch die sterische Wechselwirkung der 20'- und 20''-Arylreste zusätzlich zu den beiden chiralen Achsen ein unabhängiges stereogenes Element darstellt.

### 6.9 Untersuchung der Multiporphyrine mittels Tieftemperatur-NMR – Nachweis eines neuen Ursprungs von Chiralität in Triporphyrinen

Um einen tieferen Einblick in das dynamische Verhalten der synthetisierten *meso*, $\beta'$ -Triporphyrine zu gewinnen, wurden ausführliche VT-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Diese Experimente sollten insbesondere Aufschluss über die Relevanz eines zusätzlichen Stereoelements liefern, welches – wie oben ausführlich diskutiert – aus einer Verdrillung des trimeren Rückgrats durch die zentralen Arylreste resultieren könnte.

Erwartungsgemäß zeigte das  $^1\text{H-NMR}$  von *trans*-**3a** bei Raumtemperatur drei Signale für die zehn H-Atome der 20' und 20"-Phenylreste (Abbildung 62). Aufgrund der  $C_{2h}$ -Symmetrie dieses Triporphyrins waren die korrespondierenden *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen jeweils homotop (Integrale: 4:4:2) und bildeten folglich zwei äquivalente AA'MM'X-Spinsysteme. Bei Abkühlen der Probe blieben die Signale der *meta*- und *para*-Protonen nahezu unverändert, während das Signal der *ortho*-Wasserstoffe zunehmend verbreitert erschien und schließlich – entgegen unserer Erwartungen – bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  in zwei Signale mit identischer Intensität aufspaltete (ABMNX-Spinsystem). Der Ursprung dieser Beobachtung ist bislang nicht restlos geklärt, könnte jedoch z.B. auf elektronischen Effekten (wie z.B. einem 'kooperativen  $\pi$ -stacking'<sup>[799]</sup>) beruhen, die bei sehr niedriger Temperatur geringe Abweichungen von einer idealen  $C_{2h}$ -Symmetrie bewirken. Auch die NH-Protonen der beiden 'äußeren' Porphyrin-Untereinheiten waren bei tiefer Temperatur verbreitert und in zwei Signale aufgespalten. Diese integrierten überraschenderweise in einem Verhältnis von ca. 1:4.5, was auf das Vorliegen zweier NH-Tautomere mit unterschiedlicher relativer Stabilität hindeutete.<sup>[800]</sup> Erste quantenchemische Modellrechnungen (RI-PBE-D/SV(P))<sup>[484,674,798]</sup> an einem *meso*, $\beta$ '-Dimer belegten in der Tat die Existenz zweier bevorzugter tautomerer Formen der  $\beta$ -verknüpften Hälfte (berechnetes Verhältnis  $\sim 1:2.8$  in der Gasphase). Eine endgültige Klärung dieses Sachverhaltes z.B. durch Berechnungen am authentischen System steht jedoch noch aus.



**Abbildung 62.** Tiefemperatur-NMR-Spektren von *trans*-**3a**: Erst bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt sich eine geringfügige Abweichung des Systems von einer idealen  $C_{2h}$ -Symmetrie (Ss. = Spinsystem).

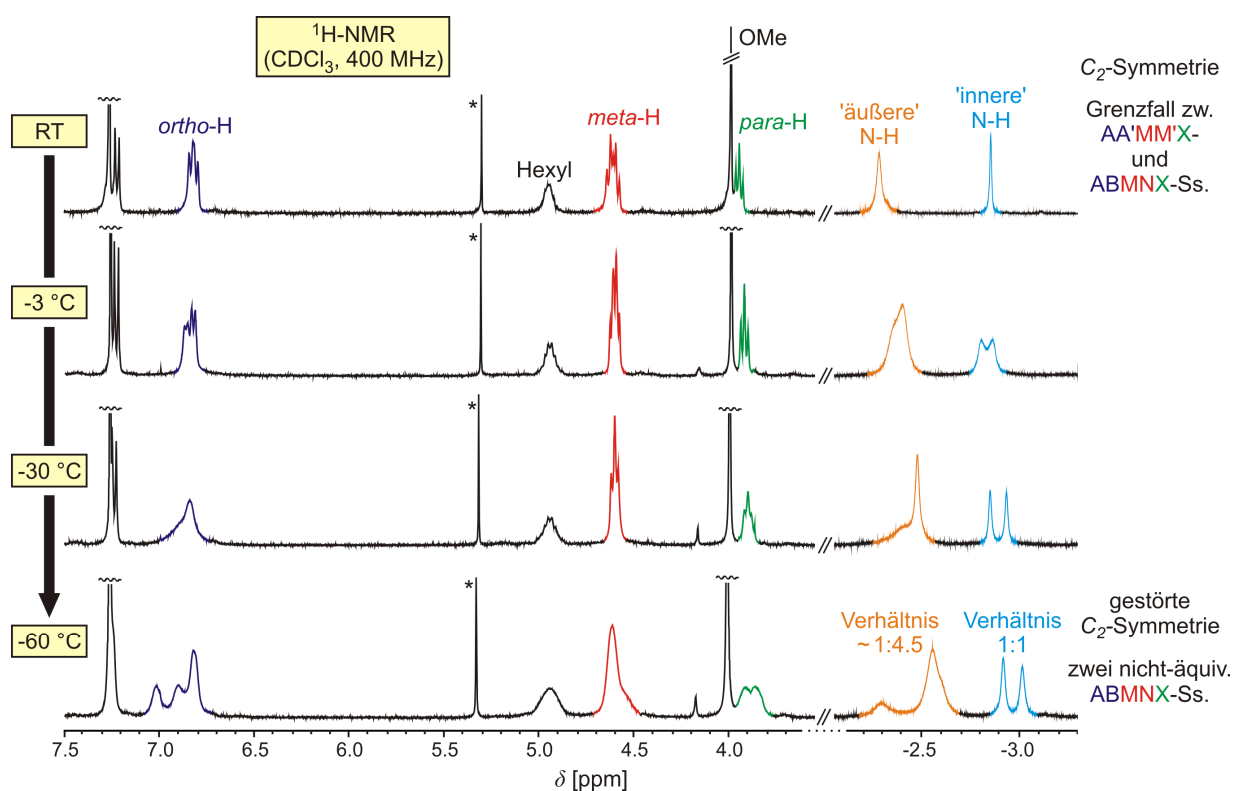
Ähnlich wie für *trans*-**3a** entsprach auch der Signalsatz der 20'- und 20''-Phenylreste des *cis*-konfigurierten Analogons *cis*-**3a** bei Raumtemperatur einem AA'MM'X-Spinsystem mit drei Protonenresonanzen für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Wasserstoffe (Integrale: 4:4:2), wie für eine im zeitlichen Mittel  $C_{2v}$ -symmetrische Geometrie erwartet (Abbildung 63). Im Gegensatz zu *trans*-**3a** resultierte ein Abkühlen der NMR-Probe von *cis*-**3a** bereits bei  $-30\text{ °C}$  in einer deutlichen Aufspaltung der Signale der Arylreste in der Kernregion des Trimers in fünf Einzelresonanzen. Dies belegte zweifelsfrei die zuvor postulierte  $C_2$ -symmetrische, chirale Konformation dieses Triporphyrins bei tiefer Temperatur (vgl. Abbildung 57), zumindest auf der NMR-Zeitskala.<sup>[801]</sup> Im Vergleich zu *trans*-**3a** erfolgte hierbei die Signalaufspaltung schon bei viel höherer Temperatur und die diastereotopie Differenzierung der Phenylprotonen war deutlich stärker ausgeprägt. Erneut spalteten auch die Signale der NH-Protonen der beiden 'äußeren' Makrocyclen in zwei Einzelresonanzen auf, wiederum in einem Verhältnis um 1:4.5.



**Abbildung 63.** Tieftemperatur-NMR-Spektren von *cis*-**3a**: Bereits bei  $-30\text{ °C}$  beobachtet man einen Übergang des  $C_{2h}$ -symmetrischen Systems hin zu der postulierten, chiralen Geometrie mit  $C_2$ -Symmetrie (Ss. = Spinsystem). Die Signale der *ortho*-Protonen ( $20^{3'}$ -H,  $20^{5'}$ -H,  $20^{3''}$ -H,  $20^{5''}$ -H) überlappen bei Raumtemperatur teilweise mit dem Signal der  $\text{CDCl}_3$ -Restprotonen.

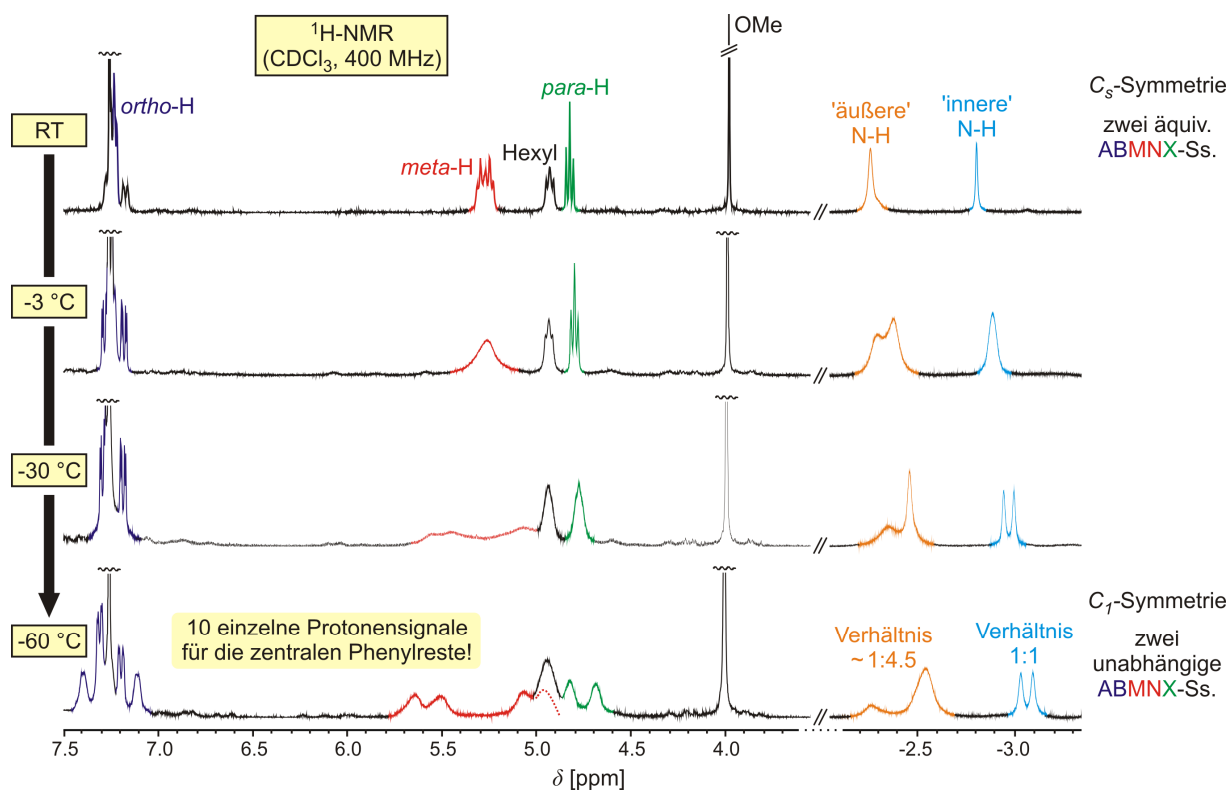
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des chiralen,  $C_2$ -symmetrischen Trimers *trans*-**3b** (Strukturtyp  $\beta\text{TAP-5,15-AB-}\beta\text{TAP}$ ) deuteten sich bei Raumtemperatur die erwarteten fünf Resonanzen

der paarweise chemisch äquivalenten *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen (Integrale: 2:2:2:2:2) der 20'- und 20''-Phenylreste an. Die Einzelsignale waren hier jedoch nur schlecht aufgelöst und bildeten so gewissermaßen einen Grenzfall zwischen zwei äquivalenten AA'MM'X- und ABMNX-Spinsystemen (Abbildung 64). Das Auftreten von fünf Einzelsignalen belegte eine Hinderung der Rotation um die beiden zentralen Porphyrin-Phenyl-Achsen bei Raumtemperatur. Eine analoge Rotationshinderung war auch in den hier untersuchten  $\beta,\beta'$ -verknüpften Porphyrin-Dimeren für die Arylreste in Nachbarschaft zur Biarylachse durch NMR-Untersuchungen nachgewiesen worden (vgl. auch Kapitel 5.1.2).<sup>[172,174]</sup> Ähnliche wie bei der VT-NMR-Messreihe von *trans*-**3a** (vgl. Abbildung 62) wiesen auch die Tieftemperatur-Experimente mit *trans*-**3b** auf eine unerwartete Symmetrierniedrigung dieses Triporphyrins bei  $-60\text{ °C}$  hin: Das Aufspaltungsmuster der *ortho*-Protonen legte zwei nicht äquivalente ABMNX-Spinsysteme für die Phenylreste an C-20' und C-20'' nahe. Während das Auftreten zweier NH-Signale für die peripheren,  $\beta$ -verknüpften Makrocyclen erneut auf die Existenz zweier Tautomere hindeutete (Verhältnis  $\sim 1:4.5$ ), spiegelte sich nun auch der stark verlangsamte Austausch der NH-Protonen im unsymmetrisch substituierten zentralen Porphyrin in einer Aufspaltung des entsprechenden  $^1\text{H}$ -Signals in zwei Einzelresonanzen wider.



**Abbildung 64.** VT-NMR-Messungen des Trimers *trans*-**3b**: Bei sehr tiefer Temperatur ( $-60\text{ °C}$ ) deutet sich eine Abweichung des Triporphyrins von einer idealen  $C_2$ -Symmetrie an (Ss. = Spinsystem, \* = Spuren  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Für eine im Zeitmittel  $C_3$ -symmetrische Geometrie des Atrop-Diastereomers *cis*-**3b** sind die *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen jeweils paarweise homotop. Erwartungsgemäß beobachtete man im Protonenspektrum bei Raumtemperatur fünf – wenn auch nicht vollständig aufgelöste – Signale für die zehn Protonen der 20'- und 20''-Phenylsubstituenten (Integrale: 2:2:2:2:2), entsprechend zwei äquivalenten ABMNX-Spinsystemen (Abbildung 65). Beim Kühlen der Probe zeigte sich zunächst eine starke Verbreiterung aller fünf Resonanzen der Arylreste in der Kernregion des Trimers, die schließlich bei  $-60\text{ °C}$  in zehn nahezu vollständig separierte Signale aufspalteten. Das Auftreten zweier unabhängiger ABMNX-Spinsysteme, d.h. das Vorliegen von zehn chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Protonen für die beiden Phenylreste an C-20' und C-20'', diente als endgültiger Beleg für die postulierte  $C_1$ -symmetrische und damit chirale Konformation von *cis*-**3b** (vgl. Abbildung 59) zumindest bei tiefer Temperatur auf der NMR-Zeitskala. Somit galt als bewiesen, dass die hier synthetisierten *cis*-konfigurierten Triporphyrine tatsächlich stabile Konformationen einnehmen können, in welchen ein 'Wandern' der zentralen Arylreste zur Peripherie der Kernregion und die damit einhergehende Verdrillung des trimeren Rückgrats ein unabhängiges stereogenes Element zusätzlich zu den beiden chiralen Porphyrin-Porphyrin-Achsen generieren. Dieses außergewöhnliche Chiralitätsphänomen ist in der Literatur bislang nicht beschrieben.



**Abbildung 65.** VT-NMR-Messungen des Triporphyrins *cis*-**3b**: Die eindeutige Aufspaltung der Protonensignale der 20'- und 20''-Phenylsubstituenten in zehn Einzelresonanzen ( $-60\text{ °C}$ ) belegt die  $C_1$ -symmetrische Konformation von *cis*-**3b** bei tiefer Temperatur auf der NMR-Zeitskala (Ss. = Spinsystem).<sup>[802]</sup>

Als Kontrollexperiment wurden auch VT-NMR-Untersuchungen mit *rac-2i*, dem *dimeren* Analogon von *cis/trans-3b*, durchgeführt (nicht abgebildet). Während das dimere Referenzsystem *rac-2i* erwartungsgemäß sowohl die Aufspaltung der NH-Protonen der  $\beta$ -verknüpften (Verhältnis  $\sim 1:4.5$ ) wie auch der *meso*-verknüpften (Verhältnis 1:1) Untereinheit zeigte und so ein weiteres Indiz für das Vorliegen unterschiedlich stabiler Tautomere der Di- und auch Trimere lieferte, wurde eine Aufspaltung des Signalsatzes für den 20'-Phenylrest auch bei  $-60$  °C nicht beobachtet: Das mäßig aufgelöste ABMNX-Spinsystem blieb über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (Raumtemperatur bis  $-60$  °C) nahezu vollkommen unverändert und belegte so noch einmal, dass die hier im Falle der Triporphyrine in den VT-NMR-Messungen beobachteten Effekte signifikant und für die *trimeren* Systeme charakteristisch waren.

Insgesamt lieferten die durchgeführten Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen einen detaillierten Einblick in die dynamischen stereochemischen Eigenschaften der synthetisierten *meso*, $\beta'$ -verknüpften Porphyrin-Triaden. Die Experimente belegen einen auf den ersten Blick unerwarteten und bislang unbekanntem Ursprung von Chiralität in Triporphyrinen mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung: Dabei erfolgt bedingt durch eine sterische Wechselwirkung der beiden Arylreste in Nachbarschaft zur Porphyrin-Porphyrin-Achse eine Symmetrierniedrigung, so dass selbst strukturell einfache, vermeintlich spiegelsymmetrische Trimere vollkommen unabhängig von ihrem Substitutionsmuster bei tiefen Temperaturen in Form zweier Enantiomere vorliegen. Die dargestellten Systeme erlauben hierbei abhängig von der Temperatur die direkte Beobachtung von konformativen Umwandlungen des Triporphyrin-Rückgrats, die in Lösung häufig nur sehr schwer experimentell zu fassen sind.<sup>[606]</sup>

Die erzielten Ergebnisse schaffen somit eine fundierte Basis für das zukünftige Design von Multiporphyrinen mit definierten und gezielt variierbaren stereodynamischen Eigenschaften. Die Synthese von Derivaten der hier erstmals dargestellten *meso*, $\beta'$ -Triporphyrine mit sterisch anspruchsvolleren Arylsubstituenten, welche folglich auch bei Raumtemperatur in stereochemisch stabilen chiralen Konformationen vorliegen sollten, ist derzeit in unserer Gruppe in Arbeit. Darüber hinaus ist eine Erhöhung der Barriere für das gegenseitige Passieren der 20'- und 20''-Arylreste der *cis*-Atrop-Diastereomere evtl. auch durch eine Metallierung der Porphyrin-Untereinheiten und die damit einhergehende Versteifung des trimeren Rückgrats möglich: So war ja im Rahmen der vorliegenden Arbeit z.B. auch bei den  $\beta$ , $\beta'$ -Bisporphyrinen ein drastischer Einfluss der Zentralmetalle auf die stereochemische Stabilität von nachgewiesen worden (vgl. Kapitel 4.8).



## 7 Aufklärung der Stereostruktur neuartiger chiraler Porphyrinoide und unbekannter Naturstoffe mittels HPLC-CD/NMR-Kopplung

Die Kombination der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit analytischen Methoden wie der NMR-Spektroskopie (HPLC-NMR)<sup>[803]</sup> oder auch der Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS<sup>n</sup>)<sup>[804]</sup> ist heute eines der effizientesten Verfahren z.B. für die Analyse komplexer Substanzgemische, aber auch chemisch oder stereochemisch labiler Verbindungen. Moderne HPLC-Kopplungstechniken werden dabei insbesondere in der Naturstoffforschung eingesetzt.<sup>[805-809]</sup> Dabei gelingt inzwischen nicht nur eine schnelle Identifizierung bekannter Sekundärmetabolite ('Dereplikation'), sondern mit minimalem Substanzbedarf auch die Aufklärung der Konstitution und relativen Konfiguration selbst neuer Naturstoffe direkt aus dem Rohextrakt.

Nach wegweisenden Pionierarbeiten von S. Mason<sup>[810]</sup> und P. Salvadori<sup>[811]</sup> zur Kopplung der HPLC mit einem Circular dichroismus-Spektrometer (CD) beschrieb A. Mannschreck im Jahre 1992 erstmals auch die Aufzeichnung eines vollständigen HPLC-CD-Spektrums im 'stopped-flow'-Modus.<sup>[812]</sup> Der große Nutzen dieser Kopplung zur Aufklärung der Absolutkonfiguration unbekannter Naturstoffe wurde später erstmalig in unserer Gruppe demonstriert.<sup>[809]</sup> Heute ist dieses Online-Analyseverfahren – auch für die stereochemische Charakterisierung synthetischer Verbindungen – weit verbreitet.<sup>[813]</sup> Neben ihrer vielseitigen Einsetzbarkeit in der akademischen Forschung wird die Kombination der HPLC mit einem chiral sensitiven Detektor dabei v.a. in der pharmazeutischen Industrie z.B. beim Hochdurchsatz-Screening neuer potenzieller Wirkstoffe oder in der Qualitätssicherung angewandt.<sup>[814]</sup>

Als Messprinzip liegt der CD-Spektroskopie die Detektion des Absorptionsunterschiedes eines Analyten zwischen links- und rechtszirkular polarisiertem Licht im UV-Vis-Bereich zugrunde. Die wichtigste Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Art der Spektroskopie zur stereochemischen Analyse einer chemischen Verbindung ist daher die Anwesenheit eines Chromophors in räumlicher Nähe zu einem stereogenen Element. Zwei Enantiomere liefern bei einer CD-Messung exakt spiegelbildliche Kurvenverläufe.<sup>[517-521]</sup> Die Zuordnung der Absolutkonfiguration eines chiralen Analyten erfolgt im einfachsten Fall durch Vergleich der experimentell erhaltenen CD-Kurven mit den Spektren strukturell nahe verwandter Verbindungen mit bekannter absoluter Stereostruktur oder durch Anwendung semiempirischer Interpretationsmethoden wie z.B. der Oktanden-Regel.<sup>[520,815]</sup> Hierbei bestehen jedoch gravierende Einschränkungen: So ist z.B. die Oktanden-Regel nur auf die Interpretation von CD-Spektren gesättigter cyclischer Ketone (oder Aldehyde) mit rigider Konformation und in

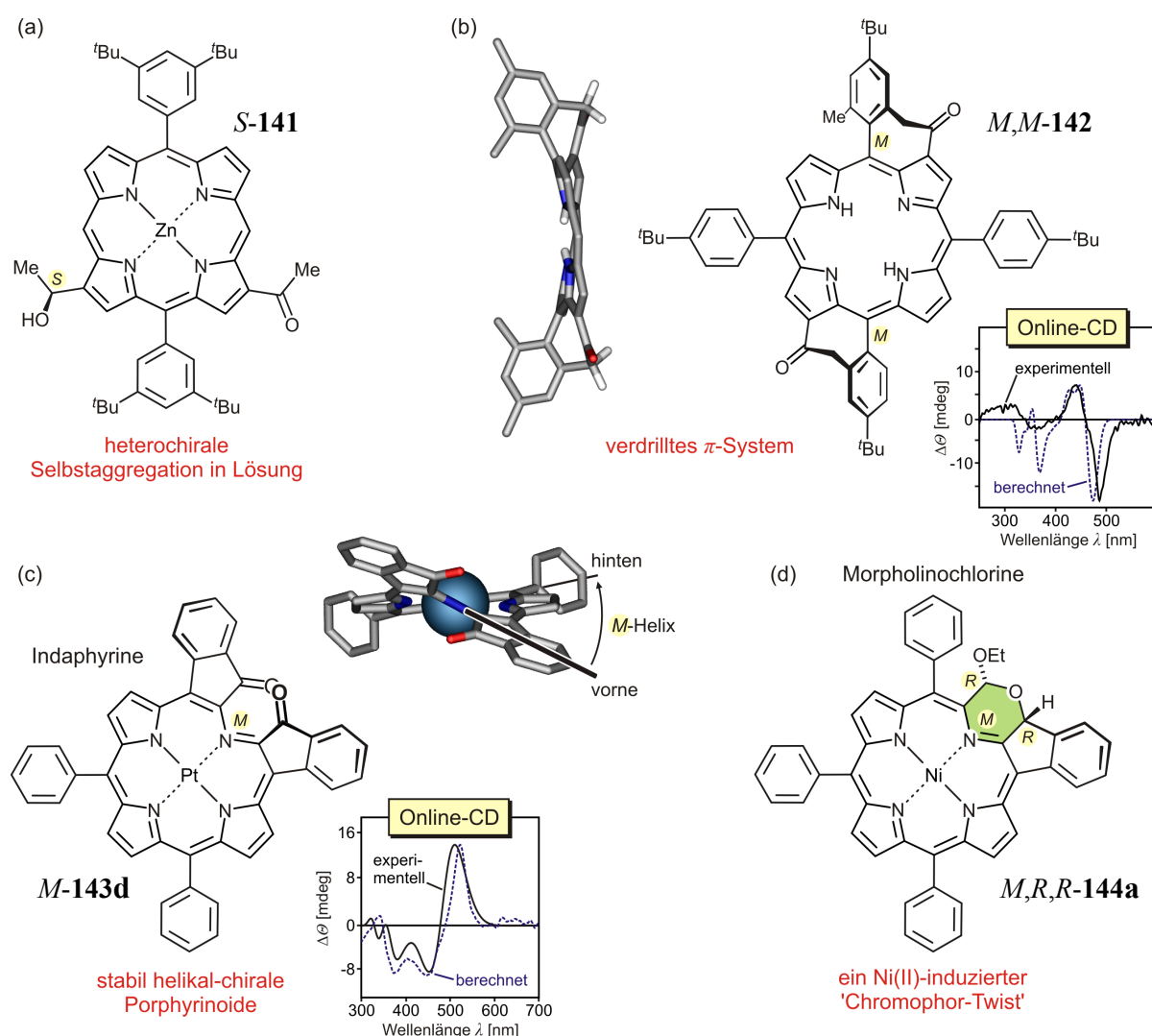


Abwesenheit weiterer, stärkerer Chromophore als der Carbonylgruppe anwendbar. Die wohl am häufigsten eingesetzte Methode zur Ableitung absoluter Konfigurationen aus experimentellen CD-Daten ist der nicht empirische 'exciton-chirality'-Ansatz.<sup>[517-521]</sup> Dieses Verfahren ist für die Analyse chiraler Systeme mit (mindestens) zwei exzitonisch gekoppelten<sup>[661-663]</sup> Chromophoren geeignet. Für die Untersuchung chiraler Verbindungen ohne nennenswerte Absorption im UV-Vis-Bereich werden häufig sog. 'CD-Reportergruppen' wie z.B. Benzoesäuregruppen<sup>[816]</sup> oder Porphyrine<sup>[197]</sup> am Analyten angebracht. Die Wechselwirkung der elektronischen Übergangsdipolmomente zweier Chromophore in räumlicher Nähe resultiert in einem charakteristischen bisignaten CD-Couplet, welches Rückschlüsse auf die räumliche Anordnung der beiden Chromophore im Analyten und damit auf die Konfiguration aber auch Konformation zulässt. Für eine Anwendung der 'exciton-chirality'-Methode ist in jedem Fall eine genaue Kenntnis der Orientierung der Dipolmomente in den beiden koppelnden Chromophor-Einheiten unerlässlich.<sup>[517-521]</sup>

Aufgrund der beschriebenen Einschränkungen bei der Anwendung der oben dargelegten Verfahren ist für eine zweifelsfreie stereochemische Charakterisierung insbesondere strukturell völlig neuartiger Substanzen eine quantenchemische Berechnung von CD-Spektren und der Vergleich mit entsprechenden experimentellen Kurven häufig die Methode der Wahl.<sup>[817-819]</sup> Im Bereich der Offline-Analytik chiraler Moleküle ist diese Vorgehensweise weit verbreitet.<sup>[820-825]</sup> Kombiniert mit der Online-CD-Spektroskopie im 'stopped-flow'-Verfahren bietet sich die einmalige Chance, die absolute Stereostruktur neuer chiraler Verbindungen direkt aus einem Rohextrakt oder auch einer Reaktionsmischung vollständig aufzuklären. Dies bedeutet nicht nur eine häufig enorme Zeitersparnis, da die Stereoisomere nicht (semi)präparativ für Offline-CD-Messungen aufgereinigt werden müssen, sondern ermöglicht oft auch die Analyse konfigurativer oder chemisch labiler Analyten, die mit Offline-Methoden nur schwierig zu untersuchen wären.<sup>[813,826]</sup>

In enger Kooperation mit der quantenchemischen Abteilung unserer Arbeitsgruppe wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit eine Vielzahl synthetischer chiraler Porphyrinoide durch HPLC-CD-Kopplung in Kombination mit CD-Berechnungen erstmals stereochemisch charakterisiert. Dabei analysierte man in Zusammenarbeit mit verschiedenen externen Kooperationspartnern strukturell ganz unterschiedliche Porphyrin-abgeleitete Chromophore. Eine Auswahl der untersuchten Systeme zeigt Abbildung 66. So wurden z.B. Beiträge zur Stereostrukturaufklärung von Diarylporphyrinen mit zentro-chiralen Seitenketten wie **141** erbracht, die in der Gruppe von T. S. Balaban (Zentrum für funktionelle Nanostrukturen, Universität Karls-

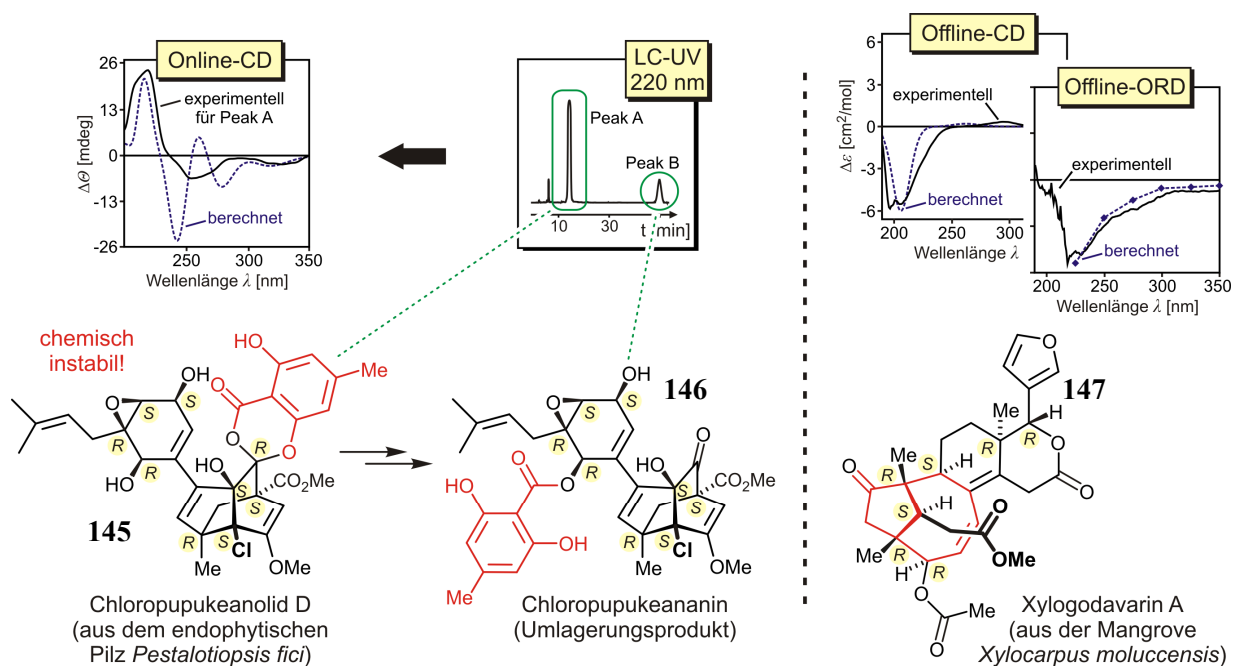
ruhe und Institut des Sciences Moléculaires de Marseille) synthetisiert und schließlich erfolgreich als Bacteriochlorophyll-Mimetika zum Aufbau geordneter Superstrukturen durch heterochirale Selbstaggregation in Lösung eingesetzt wurden (Abbildung 66a).<sup>[827]</sup> Daneben konnte beispielsweise auch die Absolutkonfiguration axial-chiraler TAP-Derivate (wie z.B. **142**, Abbildung 66b) der Arbeitsgruppe Jux (Universität Erlangen) durch Online-CD-Messungen im 'stopped-flow'-Modus und quantenchemische CD-Rechnungen (durchgeführt von A. Schaumlöffel) aufgeklärt werden. Eine stereochemische Besonderheit der letzteren Systeme ist die Tatsache, dass die beiden chiralen Porphyrin-Aryl-Achsen aufgrund der Verbrückung der Arylsubstituenten mit dem Porphyrin-Rückgrat eine Verdrillung des aromatischen Makrocyclus induzieren.<sup>[828]</sup>



**Abbildung 66.** Auswahl chiraler Porphyrinoide, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels HPLC-CD kombiniert mit quantenchemischen CD-Rechnungen (durchgeführt von T. Bruhn und A. Schaumlöffel) stereochemisch charakterisiert wurden: (a) Zentro-chirale Diarylporphyrine **141**. (b) Bis(cycloketon)tetraarylporphyrine wie **142**. (c) Helikal-chirale Indaphyrine des Typs **143**. (d) Morpholinochlorine **144**. In der Grafik ist willkürlich jeweils nur ein Enantiomer der in racemischer Form vorliegenden chiralen Porphyrinoide gezeigt.<sup>[829]</sup>

Die Porphyrin-abgeleiteten Indaphyrine<sup>[830-832]</sup> (**144**, Abbildung 66c) und Morpholinochlorine<sup>[767,833,834]</sup> (**143**, Abbildung 66d) wurden von unserem Kooperationspartner C. Brückner (University of Connecticut, Storrs) synthetisch erschlossen. In den Kapiteln 8.1 und 8.2 ist die stereochemische Analyse dieser Verbindungen – repräsentativ für alle hier durchgeführten HPLC-CD-Untersuchungen – ausführlich beschrieben.

Neben der Online-Analytik chiraler Porphyrin-Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit auch grundlegende Beiträge zur Strukturaufklärung verschiedener neuer Naturstoffe geleistet: Aufgrund seiner chemischen Instabilität war für eine Zuordnung der absoluten Stereostruktur des Spiroketals Chloropupukeanolid D (**145**), welches in Lösung zu Chloropupukeananin (**146**) umlagert, eine Online-CD-Messung im 'stopped-flow'-Modus erneut die Methode der Wahl (Abbildung 67, links). Nach Optimierung der HPLC-Bedingungen (Symmetry<sup>®</sup>-C<sub>18</sub>-Säule, Fa. Waters; H<sub>2</sub>O/MeOH 30:70, Fluss: 0.8 mL/min) für die Trennung von **145** und seinem Umlagerungsprodukt **146** erhielt man ein Online-CD-Spektrum der instabilen Ausgangssubstanz. Die Zuordnung der absoluten Stereostruktur erfolgte schließlich durch CD-Berechnungen (TDA B2PLYP/SV(P)//B3LYP/6-31G\*)<sup>[482-484,514,515,688]</sup> von T. Bruhn.<sup>[835]</sup>

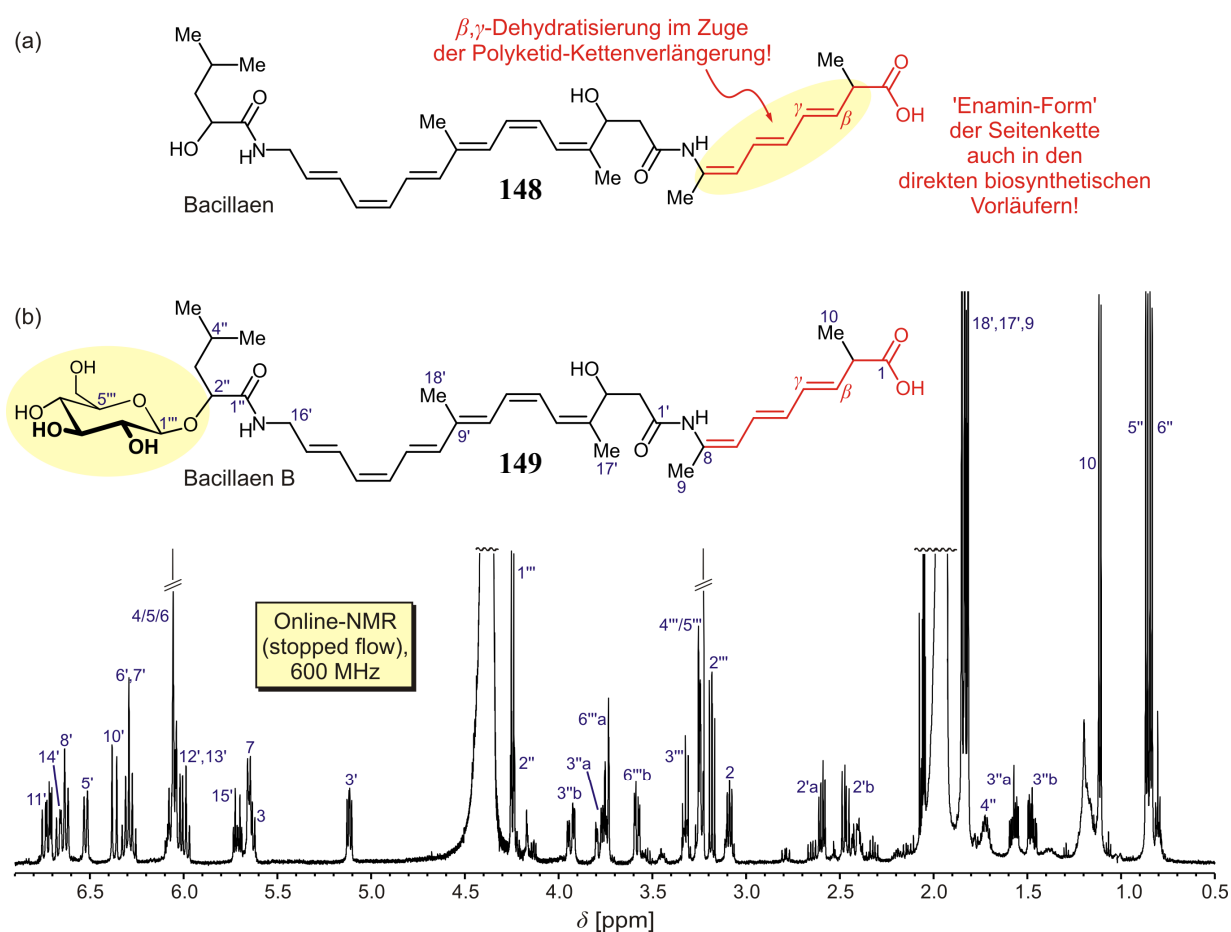


**Abbildung 67.** Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Stereostrukturanalysen zweier neuer Naturstoffe: Online-CD-Untersuchung des chemisch instabilen Spiroketals Chloropupukeanolid D (**145**) und Zuweisung der Absolutkonfiguration von Xylogadavarin A (**147**) durch Offline-CD/ORD-Messungen in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen (Rechnungen von T. Bruhn).

Die Absolutkonfiguration des chemisch und konfiguratив stabilen Tetranortriterpens Xylogadavarin A (**147**, Abbildung 67 rechts) – isoliert in der Gruppe um J. Wu (Chinese Academy

of Sciences, Guangzhou) aus den Samen der Mangrovenart *Xylocarpus moluccensis* – wurde mit Hilfe von Offline-CD- und Offline-ORD-Messungen und Interpretation der erhaltenen Spektren durch quantenchemische CD- (TDA B2PLYP/TZV(P)//B3LYP/TZV(P))<sup>[482-486,688]</sup> bzw. ORD-Rechnungen (TD B3LYP/6-31G\*\*//B3LYP/TZV(P);<sup>[482-486,514,515]</sup> gerechnet durch T. Bruhn) ermittelt. Dieser Sekundärmetabolit weist eine einzigartige (Z)-Bicyclo-[5.2.1]dec-3-en-8-on-Unterstruktur auf (Abbildung 67 rechts, Teilstruktur rot eingefärbt).<sup>[836]</sup>

In Kooperation mit dem Arbeitskreis J. Piel (Universität Bonn) und mit S. Bischof sowie C. Albert aus unserer Gruppe wurden außerdem entscheidende Schritte der Biosynthese von Bacillaen<sup>[837-839]</sup> (**148**, Abbildung 68a) mit Hilfe moderner Online-Analyseverfahren aufgeklärt. Bacillaen (**148**), ein bakterieller Sekundärmetabolit mit antibiotischer Aktivität, ist der Prototyp einer wachsenden Klasse von Polyketiden, die biosynthetisch von einer erst kürzlich entdeckten Familie von Polyketidsynthasen (PKS), den sog. *trans*-Acyltransferase-PKS (*trans*-AT-PKS),<sup>[840]</sup> aufgebaut werden.



**Abbildung 68.** (a) Das Endprodukt der Bacillaen-Biosynthese in *B. subtilis*, Bacillaen (**148**). (b) Der neue polyketidische Naturstoff Bacillaen B (**149**) aus *B. amyloliquefaciens* und zugehöriges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CD<sub>3</sub>CN/D<sub>2</sub>O + 0.1% DCO<sub>2</sub>D), aufgezeichnet mittels HPLC-NMR-Messungen im 'stopped-flow'-Modus.<sup>[841]</sup>

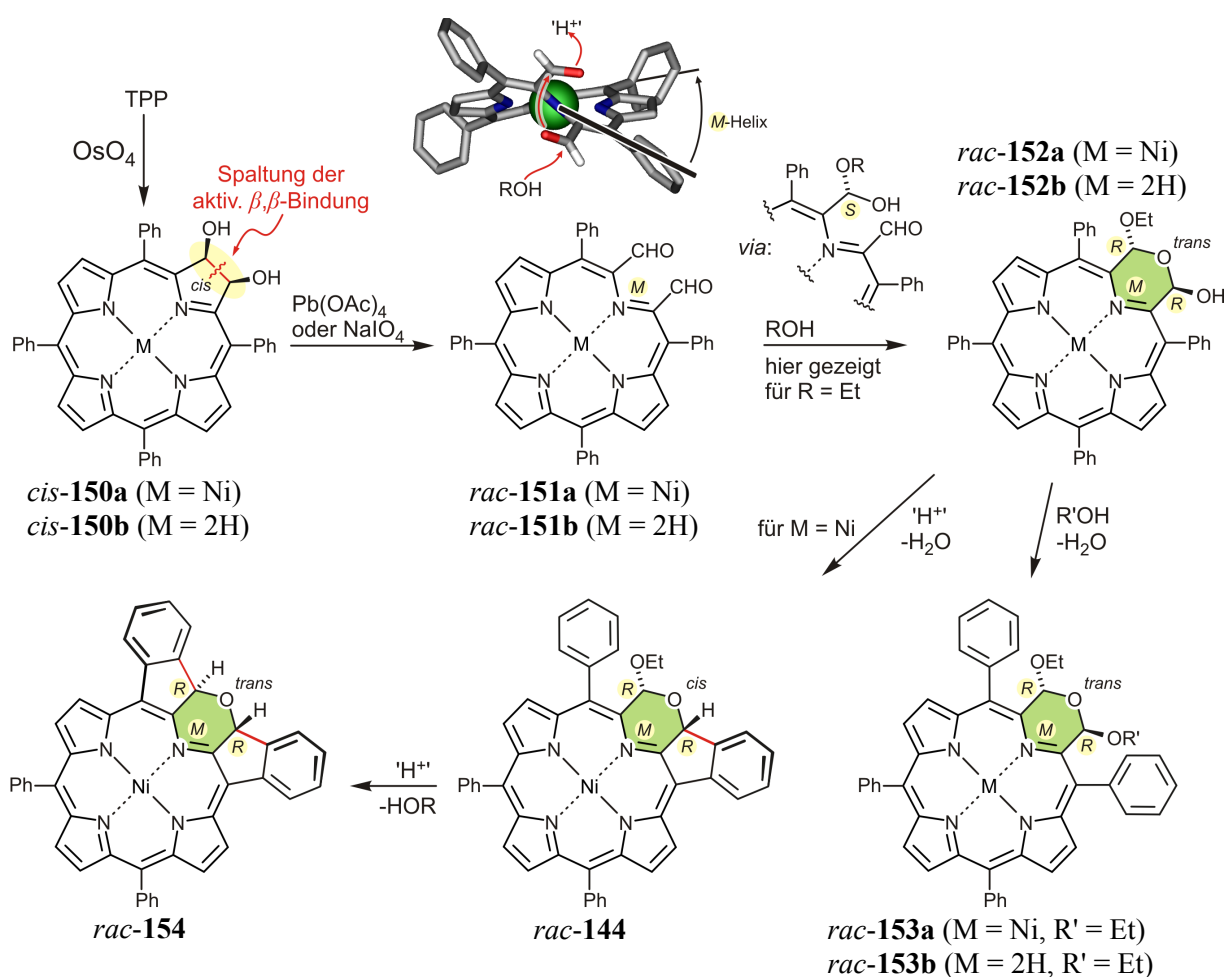
Zur Strukturaufklärung chemisch hoch labiler Biosynthesevorläufer von **148** wurde ein von J. Moldenhauer (Arbeitsgruppe Piel) frisch präparierter Rohextrakt der Kultur einer PKS-Mutante von *B. amyloliquefaciens* FZB42 mittels HPLC-NMR-Kopplung untersucht.<sup>[841]</sup> Die erfolgreiche Ermittlung der Konstitution zweier hoch instabiler Vorstufen des Polyens **148** (im 'östlichen' Molekülteil jeweils um eine C<sub>2</sub>-Einheit verkürzt; nicht gezeigt) durch Aufnahme von 1D- und 2D-Online-NMR-Spektren im 'stopped-flow'-Modus (<sup>1</sup>H, COSY, HSQC, HMBC) lieferte den zweifelsfreien Nachweis für eine seltene  $\beta,\gamma$ -Dehydratisierung beim Aufbau der Polyketidkette von Bacillaen und widerlegte damit gleichzeitig den bislang akzeptierten, erst 2007 von Butcher *et al.*<sup>[837]</sup> postulierten Biosyntheseweg (Aufbau einer mit der Carboxylgruppe konjugierten Polyketidkette und finale Dekonjugation). Die hier durchgeführten Untersuchungen gewährten erstmals einen unmittelbaren Einblick in eine der bemerkenswert vielseitigen Biotransformationen, die von bislang kaum untersuchten *trans*-AT-PKS katalysiert werden.

Desweiteren wurde der *bis dato* nicht bekannte Naturstoff Bacillaen B (**149**, Abbildung 68b), welcher sich von dem aus *Bacillus subtilis* bekannten<sup>[837,839]</sup> Analogon Bacillaen (**148**) durch die Anwesenheit einer  $\beta$ -D-Glucose-Einheit an C-2" unterscheidet, durch eine lückenlose Aufklärung der Konstitution mittels Online-NMR-Experimenten (<sup>1</sup>H, COSY, NOESY, HSQC, HMBC) als Endprodukt der Bacillaen-Biosynthese in *B. amyloliquefaciens* identifiziert.<sup>[841]</sup> Die hier angewandte HPLC-NMR-Kopplung lieferte dabei erstmals einen vollständigen, 'sauberen' NMR-Datensatz eines Bacillaen-Derivats und demonstrierte eindrucksvoll das große Potenzial dieser Technik für die Untersuchung von chemisch sehr instabilen Verbindungen. Die ursprüngliche Strukturzuordnung von Bacillaen (**148**) in der Gruppe von J. Clardy<sup>[837]</sup> war aufgrund der extremen Empfindlichkeit des Polyen-Gerüsts lediglich aus Substanzgemischen mit Hilfe der sog. dqfCOSY-Overlay-Methode<sup>[842]</sup> gelungen.

### 7.1 Morpholinochlorine: Ein Ni(II)-induzierter 'Chromophor-Twist'

Als 'Morpholinochlorine' werden nach C. Brückner *et al.* Porphyrinoide bezeichnet, in welchen ein Pyrrolring des Makrocyclus durch eine Morpholin-Einheit (streng genommen durch eine 3,6-Dihydro-2H-1,4-oxazin-Einheit) ersetzt ist.<sup>[767,833,834]</sup> Synthetisch ist diese Substanzklasse ausgehend von 2,3-*syn*-dihydroxylierten *meso*-Tetraphenylchlorinen wie *cis*-**150** zugänglich (Schema 38): Eine oxidative Spaltung der aktivierten  $\beta,\beta$ -Bindung liefert

Secochlorin-dialdehyde des Typs **151**, die nun mit primären, sekundären oder tertiären Alkoholen in die Halbacetale *rac*-**152** überführt werden können. Röntgenstrukturanalysen belegen, dass Secochlorin-dialdehyde wie **151** – im Falle von **151a** zusätzlich begünstigt durch das Ni(II)-Zentralmetall – in einer (vermutlich konfigurativ stabilen) *ruf*-Konformation<sup>[608-611]</sup> vorliegen,<sup>[843]</sup> wobei die Aldehydfunktionen in Konjugation mit dem aromatischen System und daher annähernd parallel zueinander ausgerichtet sind. Infolgedessen erfolgt der erste nucleophile Angriff ausschließlich von einer der beiden sterisch einfacher zugänglichen homotopen *exo*-Seiten der prochiralen Aldehydfunktionen, gefolgt von einer intramolekularen *endo*-Addition der Hydroxygruppe des intermediär gebildeten Halbacetals an die verbliebene Carbonylgruppe. In Summe liefert die Reaktion damit ausgehend von racemischem Startmaterial *rac*-**151** diastereoselektiv ein Racemat der beiden *like*-konfigurierten und damit  $C_2$ -symmetrischen Produkte *R,R*-**152** und *S,S*-**152**, wohingegen das heterochirale Stereoisomer mit *R,S*-Konfiguration ('*meso*-Form') nicht gebildet wird (Schema 38).



**Schema 38.** Syntheseroute der AG Brückner zur Darstellung von Morpholinochlorinen.<sup>[767,833,834]</sup> Die Secochlorin-dialdehyde **151a,b** sind hier willkürlich nur in der *M*-Konfiguration und dementsprechend die Morpholinochlorin-Derivate nur in der *M,R,R*-Konfiguration abgebildet. Ausgehend von den nur in racemischer Form zugänglichen Dialdehyden *rac*-**151** fallen jedoch die Produkte aller Umsetzungen in Form von Racematen an.<sup>[844]</sup>

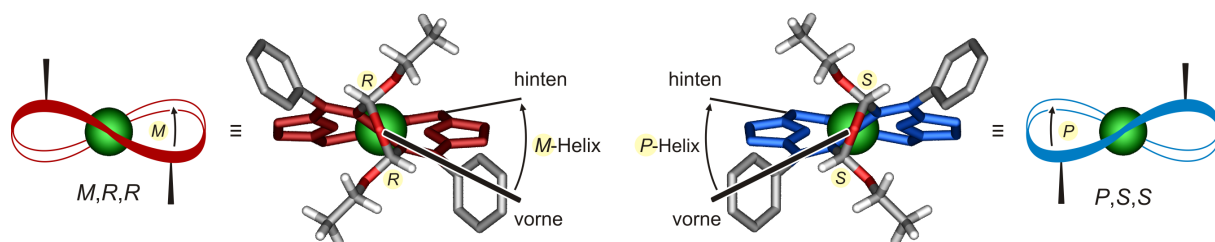
Die resultierende *trans*-Anordnung der beiden Substituenten der Morpholin-Substruktur (Schema 38, grün hinterlegt) in *rac*-**152** wird durch einen anomeren Effekt und eine Minimierung der sterischen Wechselwirkung der pseudo-axialen Alkoxy- und Hydroxygruppen mit den flankierenden *meso*-Arylsubstituenten stabilisiert. Eine erneute Umsetzung mit Alkoholen unter drastischeren Bedingungen liefert ausgehend von *rac*-**152** die Morpholinochlorine *rac*-**153** mit zwei Alkoxysubstituenten. Obwohl für die Reaktion ein S<sub>N</sub>1-Mechanismus über eine carbokationische Zwischenstufe angenommen wird, werden dabei aus sterischen und stereoelektronischen Gründen erneut ausschließlich die *trans*-konfigurierten Diastereomere (in Form der Enantiomerenpaare *R,R*-**153a,b** und *S,S*-**153a,b**) gebildet.<sup>[845]</sup>

Bei Abwesenheit eines externen Nucleophils erhält man ausgehend von *rac*-**152** mit katalytischen Mengen einer Brønsted-Säure (z.B. Spuren TFA oder HCl) – im Sinne einer intramolekularen Friedel-Crafts-Hydroxyalkylierung – Morpholinochlorin-Derivate, in welchen die OH-Gruppe von *rac*-**152** durch eine direkte Verknüpfung mit der *ortho*-Position eines benachbarten *meso*-Arylsubstituenten ersetzt ist (*rac*-**144**, Schema 38). Unter Beibehalt der ausgeprägten *ruf*-Konformation der genickelten Startmaterialien erhält man dabei diastereoselektiv ausschließlich Produkte mit einer (sterisch günstigeren) relativen *cis*-Konfiguration von Alkoxy substituent und dem anellierten Phenylrest.<sup>[846,847]</sup> Durch Verlängerung der Reaktionszeiten und Erhöhung der zugegebenen Säuremenge ist analog auch eine doppelte Ringfusion zum zweifach *ortho*-verbrückten Porphyrinoid *rac*-**154** möglich. Für **154** wurde von C. Brückner eine *trans*-Konfiguration vorgeschlagen, die jedoch vor den hier durchgeführten Arbeiten experimentell nicht direkt belegt werden konnte.<sup>[845]</sup>

Wie bereits angedeutet besitzen die Morpholinochlorine **152-154** und **144** neben den beiden sp<sup>3</sup>-Stereozentren der Morpholin-Einheit ein weiteres stereogenes Element, nämlich die (im Falle der Ni(II)-Komplexe deutlich stärker ausgeprägte) Helizität des makrocyclischen Rückgrats (Abbildung 69). Unter der Annahme, dass die Konfiguration der stereogenen Zentren vom Drehsinn der Helix unabhängig ist, sind damit z.B. für **153a** theoretisch acht (2<sup>3</sup> = 8) Stereoisomere denkbar, wobei sich diese Anzahl aufgrund der C<sub>2</sub>-Symmetrie des Chromophors auf sechs reduziert. Wie oben gezeigt, induziert jedoch die im Secochlorinaldehyd bereits vorgegebene Drehrichtung der Helix die Konfiguration der beiden neu aufzubauenden Stereozentren, wobei aus dem *M*-Konformer selektiv z.B. das Dialkoxy-Morpholinochlorin *M,R,R*-**153a** und aus dem *P*-Konformer nur das entsprechende Enantiomer *P,S,S*-**153a** gebildet wird. Insgesamt ergibt sich demnach für die Morpholinochlorine des Typs **152** und ihre Folgeprodukte (wie z.B. **153a**) zwingend eine *like*-Konfiguration der



Stereozentren. Zudem sind Helizität und Zentrochiralität eng miteinander verknüpft, so dass im Falle aller hier untersuchten Morpholinochlorin-Derivate jeweils nur eines von drei möglichen Diastereomeren in Form der beiden Enantiomere  $M,R,R$  und  $P,S,S$  gebildet wird.



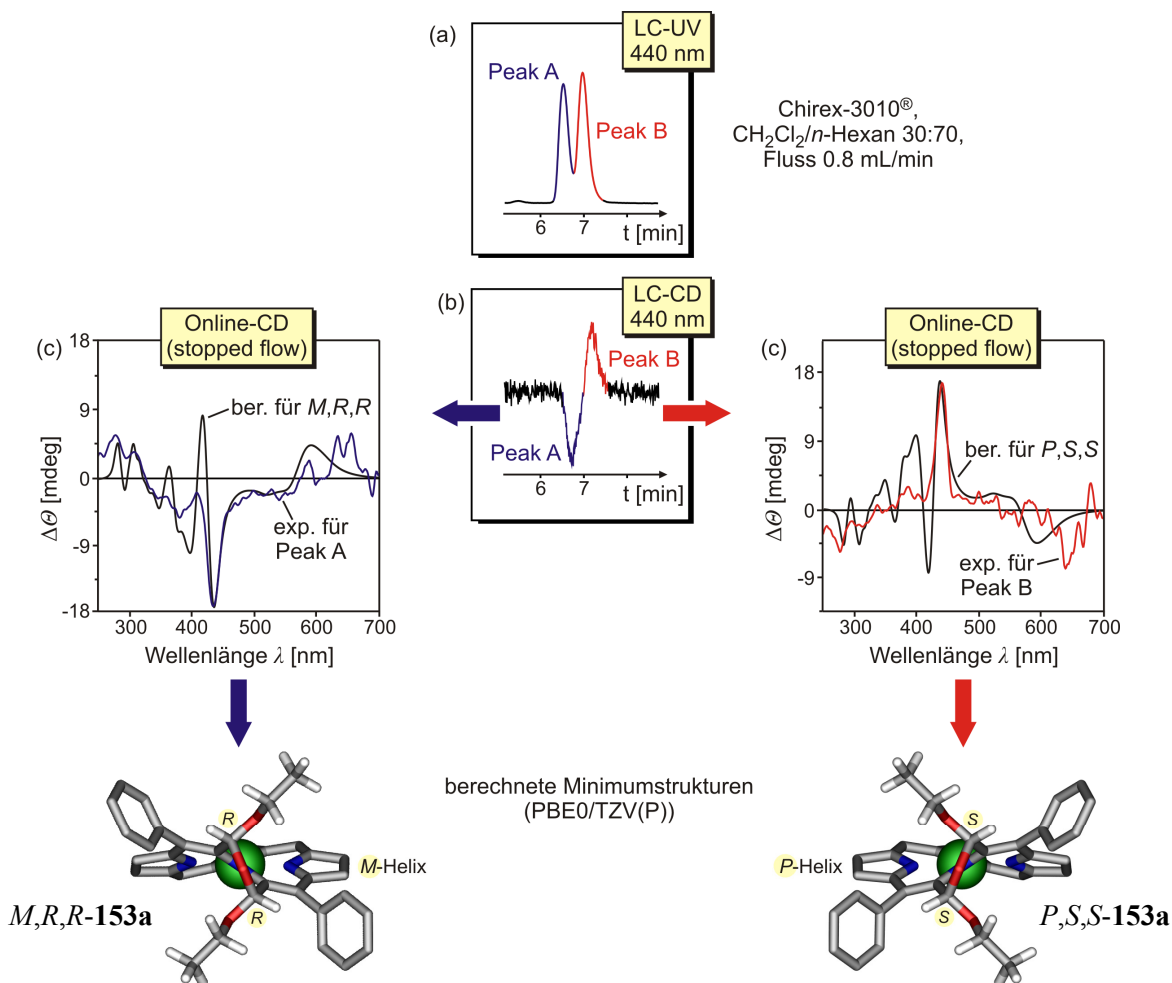
**Abbildung 69.** Die hier untersuchten Morpholinochlorine liegen jeweils diastereomerenrein – als racemisches Gemisch der beiden Enantiomere  $M,R,R$  und  $P,S,S$  – vor (hier gezeigt am Beispiel von **153a**). Die Zuordnung der Stereodeskriptoren für die Helizität des Chromophors erfolgt durch Ermittlung des Drehsinns beim Blick entlang der  $C_2$ -Achse. In den Minimumstrukturen der Morpholinochlorine sind je zwei Phenylreste nicht gezeigt.

Für die stereochemische Charakterisierung der in der Arbeitsgruppe Brückner entsprechend der oben gezeigten Syntheseroute dargestellten Morpholinochlorin-Derivate (Schema 38) mussten zunächst Methoden zur Trennung der Enantiomere dieser Porphyrinoide mittels HPLC an chiraler Phase etabliert werden. Zunächst wurde daher eine Optimierung der Trennbedingungen für das Diethoxy-Morpholinochlorin **153a** durchgeführt. Obwohl sich die Trennung des racemischen Gemisches *rac*-**153a** zunächst schwierig gestaltete, erzielte man nach Variation von Flussrate und Eluentenzusammensetzung schließlich sogar bei Raumtemperatur eine für die Aufnahme von Online-CD-Spektren ausreichende Auflösung unter Verwendung einer Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule (Fa. Phenomenex) mit einem isokratischen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan-Laufmittelgemisch (30:70, Flussrate: 0.8 mL/min; Abbildung 70a). Dabei deuteten bereits die entgegengesetzten Cotton-Effekte der Peaks A und B in der CD-Spur bei einer Detektionswellenlänge von 440 nm darauf hin, dass es sich bei den separierten Verbindungen tatsächlich um die erwarteten Enantiomere  $M,R,R$ -**153a** und  $P,S,S$ -**153a** handelte (Abbildung 70b).

Die Messung der CD-Spektren erfolgte online im 'stopped-flow'-Modus und lieferte vollständig spiegelbildliche Kurvenverläufe mit einem negativen Cotton-Effekt des schneller eluierenden Stereoisomers bei 430 nm und einem positiven Cotton-Effekt für die chromatographisch langsamere Verbindung. Für eine abschließende Zuordnung der Absolutkonfiguration der beiden Enantiomere von **153a** wurden von T. Bruhn in unserer Gruppe quantenchemische CD-Rechnungen (TD B3LYP/6-31G\*\*//PBE0/TZV(P))<sup>[482-485,514,515,797]</sup> durchgeführt. Ein Vergleich der experimentellen CD-Kurven mit den so berechneten Spektren ermöglichte die zweifelsfreie Zuordnung der  $M,R,R$ -Konfiguration für das schneller eluierende Enantiomer



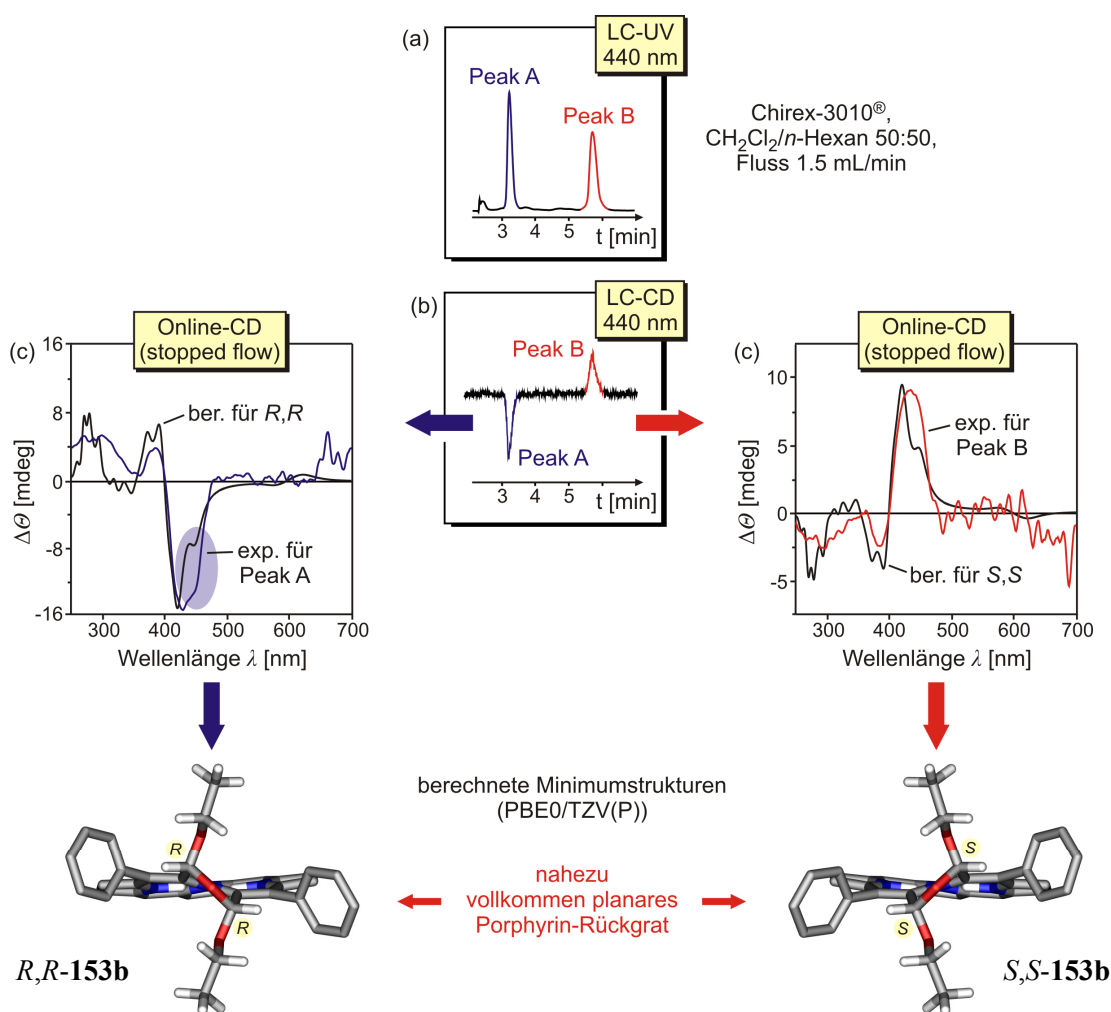
von **153a** und folglich eine Zuordnung der *P,S,S*-Konfiguration für das 'langsamere' Enantiomer (Abbildung 70c).



**Abbildung 70.** (a) Trennung von *rac*-**153a** an chiraler Phase, (b) zugehörige CD-Spur bei 440 nm und (c) Zuordnung der Absolute Konfiguration der Enantiomere von **153a** durch HPLC-CD-Messungen und quantenchemische CD-Rechnungen von T. Bruhn. In den Minimumstrukturen der Morpholinochlorine sind je zwei Phenylreste nicht gezeigt.

Nach erneuter individueller Optimierung der HPLC-Bedingungen gelang auch die Trennung eines racemischen Gemisches des *metallfreien* Dialkoxy-Morpholinochlorin-Analogons *rac*-**153b** an chiraler Phase (Abbildung 71a): Im Gegensatz zum entsprechenden Nickel(II)-Komplex *rac*-**153a** erzielte man hier bei Raumtemperatur und äußerst kurzen Retentionszeiten sogar eine vollständige Basislinientrennung der beiden mutmaßlichen Enantiomere (Chirex-3010®-Säule,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  50:50, Flussrate 1.5 mL/min). Erneut deutete schon die CD-Spur bei 440 nm mit umgekehrten Vorzeichen der Peaks A und B auf das Vorliegen zweier Enantiomere hin (Abbildung 71b). Wieder ermöglichten quantenchemische CD-Rechnungen (TD B3LYP/6-31G\*//PBE0/TZV(P))<sup>[482-485,514,515,797]</sup> – durchgeführt von T. Bruhn in unserer Gruppe – durch Vergleich mit den im 'stopped-flow'-Modus aufgezeichneten

Online-CD-Spektren die Zuordnung der Absolutkonfiguration und damit die Ermittlung der Elutionsreihenfolge der Stereoisomere: Demnach war das Enantiomer mit kürzerer Retentionszeit (Peak A) *R,R*-konfiguriert, während dem 'langsameren' Enantiomer (Peak B) die *S,S*-Konfiguration zugeordnet werden konnte (Abbildung 71c). Im Vergleich zu den CD-Spektren der anderen hier untersuchten Morpholinochlorin-Derivate war die Hauptbande im CD-Spektrum von **153b** (bei ca. 430 nm) stark verbreitert und zeigte eine Schulter bei 445 nm mit wechselnder Intensität (z.B. für *R,R*-**153b** in Abbildung 71c, Schulter blau hinterlegt). Diese Schulter wurde auch durch die durchgeführten CD-Rechnungen reproduziert und schien daher signifikant. UV-Messreihen von *rac*-**153b** in verschiedenen Lösungsmitteln sowie Online-CD-Messungen bei unterschiedlichen Probenkonzentrationen lieferten keine Hinweise auf eine Aggregation der Verbindung als Ursprung der beobachteten Seitenbande. Vielmehr spiegelt dieses Phänomen ebenso wie die beobachtete Bandenverbreiterung im UV-Spektrum wohl die hohe konformative Flexibilität des metallfreien Morpholinochlorin-Rückgrats wider.



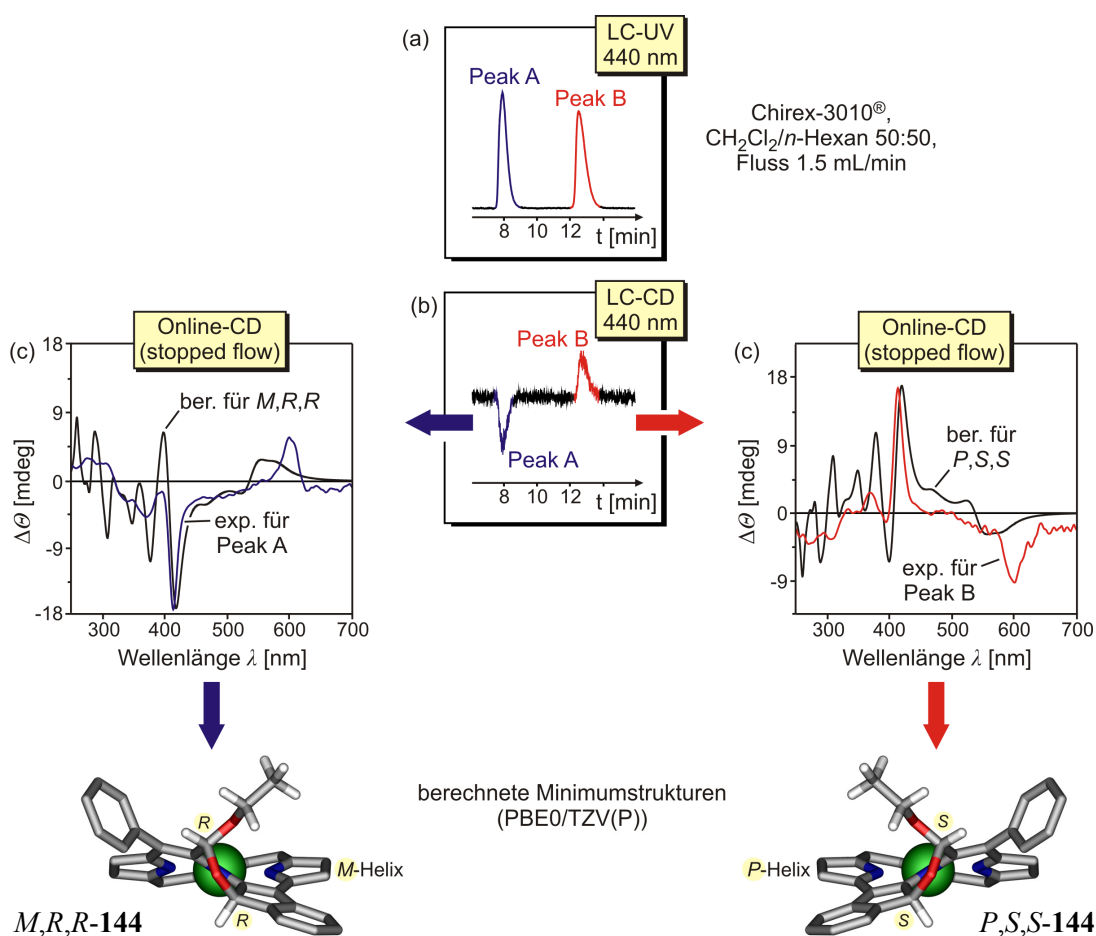
**Abbildung 71.** Stereochemische Charakterisierung des metallfreien Dialkoxy-Morpholinochlorins **153b** (je zwei Phenylreste nicht gezeigt): (a) UV-Chromatogramm bei einer Wellenlänge von 440 nm und (b) zugehörige CD-Spur, sowie (c) Zuordnung der Absolutkonfiguration durch Vergleich der experimentellen CD-Kurven mit berechneten Spektren.

Ebenso wie röntgenkristallographische Untersuchungen, die in der AG Brückner durchgeführt wurden, zeigten auch die von T. Bruhn berechneten Minimumstrukturen deutlich, dass das metallfreie Morpholinochlorin **153b** (Abbildung 71c) im Gegensatz zu seinem metallierten Ni(II)-Analogon mit einer stark ausgeprägten *ruf*-Konformation (**153a**, Abbildung 70c) ein nahezu vollkommen planares makrocyclisches Rückgrat aufweist. Trotz ihres enormen Raumbedarfs (insbesondere im Falle sekundärer oder tertiärer Alkoxyreste) scheinen also die Alkoxysubstituenten nicht in erster Instanz ausschlaggebend für die helikale Verdrillung des Chromophors zu sein. Vielmehr wird diese ausgeprägte Verzerrung hauptsächlich durch das Ni(II)-Zentralmetall bewirkt. Für die konfigurative Stabilität der Helix als stereogenes Element der nicht anellierten Morpholinochlorine der Strukturtypen **153** aber auch **152** (vgl. Schema 38) sind diese Substituenten allerdings essentiell. Dies wird durch die Tatsache dokumentiert, dass Versuche zur Enantiomerentrennung eines ebenfalls von Brückner *et al.* synthetisierten Ni(II)-Morpholinochlorins ohne Alkoxyreste (das Analogon von **153a** mit H-Atomen anstelle der OEt-Reste, Struktur nicht gesondert abgebildet) trotz intensiver Bemühungen unter Verwendung unterschiedlicher chiraler stationärer Phasen und verschiedener Laufmittelgemische fehlschlagen. Die Aussagekraft dieser fehlgeschlagenen Trennung wurde durch quantenchemische Berechnungen (durchgeführt von T. Bruhn) untermauert, wonach sich für dieses 'unsubstituierte' Ni(II)-Morpholinochlorin eine Inversionsbarriere von nur ~50 kJ/mol für die gegenseitige Umwandlung der beiden enantiomeren *ruf*-Konformationen *M* und *P* ergab. Nach den hier durchgeführten Untersuchungen gilt demnach: Die nicht metallierten Dialkoxy-Morpholinochlorine liegen im Hinblick auf das Porphyrin-Rückgrat nahezu planar vor. Erst die Insertion von Nickel bewirkt die beobachtete *ruf*-Verzerrung des makrocyclischen Gerüsts. Andererseits fixieren allein die Alkoxysubstituenten die Nickel(II)-Morpholinochlorine in einer *konfigurativ stabilen* helikalen Konformation mit definiertem Drehsinn (*M*-Helix für eine *R,R*-Konfiguration und *P*-Helix für eine *S,S*-Konfiguration der Stereozentren).<sup>[845]</sup>

Nach erfolgreicher Trennung der Porphyrinoide **153a** und **153b** mit zwei Alkoxyresten in der Morpholin-Untereinheit sollten nun Morpholinochlorine mit einer Morpholin-*ortho*-Aryl-Verknüpfung untersucht werden. Für diese Systeme war durch Brückner *et al.* bereits in früheren Arbeiten die Diastereomerentrennung eines entsprechenden Cholesterol-Derivates von **144** und anschließende Freisetzung der beiden Enantiomere durch Austausch des Cholesterolrestes mit EtOH gelungen. Allerdings war damals die relative Stereostruktur der monoverbrückten Ni(II)-Morpholinochlorinato-Komplexe fälschlicherweise als *trans*-konfiguriert beschrieben worden. Die tatsächlich vorliegende *cis*-Konfiguration wurde allerdings inzwi-

schen mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen belegt.<sup>[845]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun die *bis dato* noch immer unbekanntenen Absolutkonfigurationen der beiden Enantiomere des Prototypen der einfach anellierten Morpholinochlorine, **144**, ermittelt werden.

Mittels der für die Enantiomerentrennung des metallfreien Dialkoxyporphyrins optimierten HPLC-Methode (Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 50:50, Flussrate 1.5 mL/min) gelang auch die Separation von *rac*-**144** an chiraler Phase: Bei Raumtemperatur erhielt man zwei vollständig basisliniengetrennte Peaks (A und B) im erwarteten Verhältnis von 1:1 (Abbildung 72a) mit entgegengesetzten CD-Signalen bei einer Detektionswellenlänge von 440 nm (Abbildung 72b).



**Abbildung 72.** (a) Trennung von *rac*-**144** an chiraler Phase, (b) zugehörige CD-Spur bei 440 nm und (c) Zuordnung der Absolutkonfiguration der Enantiomere von **144** durch HPLC-CD-Messungen in Kombination mit CD-Rechnungen von T. Bruhn. In den Minimumstrukturen der Morpholinochlorine sind je zwei Phenylreste nicht gezeigt.

Durch die bewährte Kombination von Online-CD-Messungen im 'stopped-flow'-Modus mit quantenchemischen Rechnungen (TD B3LYP/6-31G\*//PBE0/TZV(P))<sup>[482-485,514,515,797]</sup> wurde für dasjenige Enantiomer von **144** mit kürzerer Retentionszeit zweifelsfrei die *M,R,R*- und entsprechend für das Pendant mit längerer Retentionszeit die *P,S,S*-Konfiguration

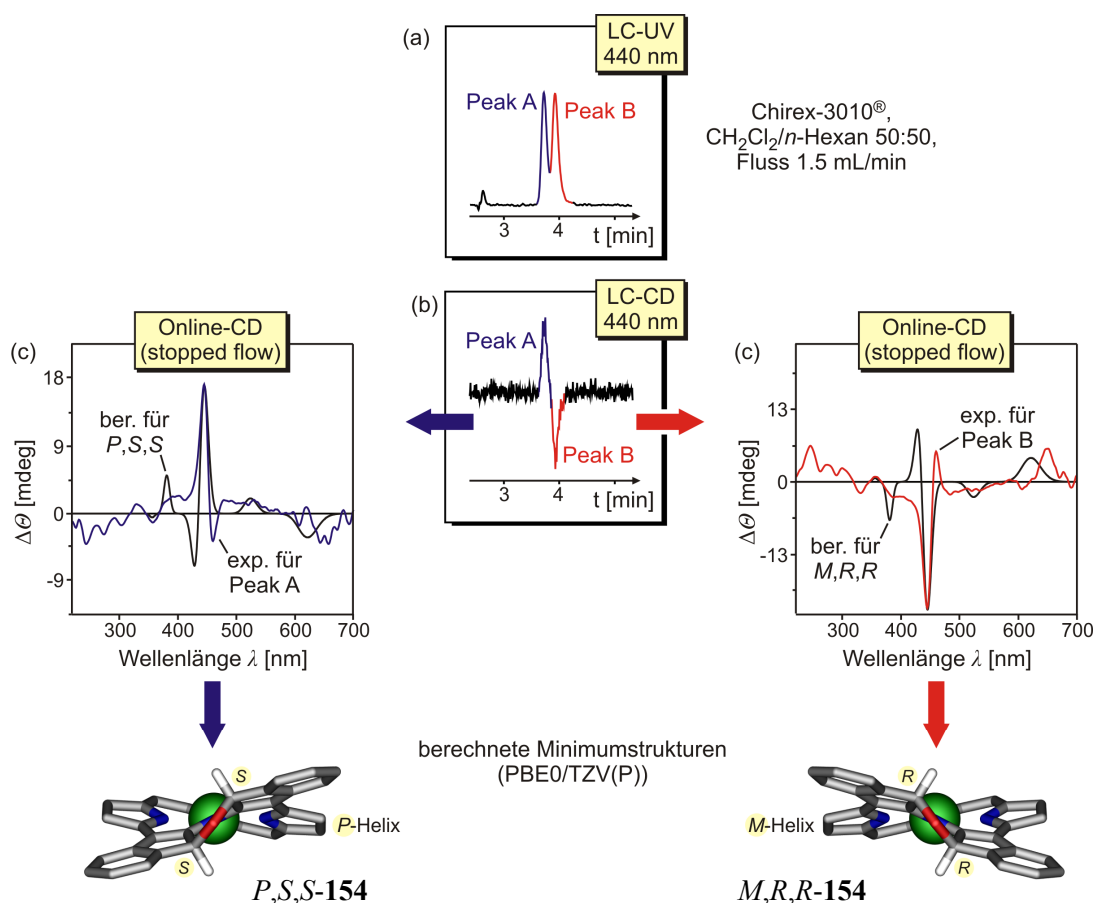
bestimmt (Abbildung 72c). Die so erfolgte Zuordnung ermöglicht – zusammen mit der hervorragenden Trennleistung der entwickelten HPLC-Methode für dieses System – zukünftig z.B. auch die Bereitstellung von mono-Aryl-verknüpften Morpholinochlorinen des Typs **144** mit bekannter Absolutkonfiguration für geplante Anwendungen als Gastmolekül in der chiralen Erkennung oder zur Darstellung neuer Materialien mit einzigartigen chiroptischen Eigenschaften.

Zuletzt sollte das zweifach *ortho*-anellierte Morpholinochlorin *rac*-**154** mit Hilfe der HPLC-CD-Kopplung untersucht werden. Für *rac*-**154** war auf Basis des beobachteten S<sub>N</sub>2-ähnlichen Reaktionsverlaufs bei Bildung des monoverbrückten Analogons **144** (vgl. Schema 38) eine *trans*-Konfiguration anzunehmen. Auch die zu erwartende helikale *ruf*-Konformation des Ni(II)-Komplexes **154** legte eine *trans*-konfigurierte Morpholin-Untereinheit als einzig sterisch mögliche Geometrie nahe. Auf Grundlage der NMR-Spektren war eine Unterscheidung zwischen einer C<sub>2</sub>-symmetrischen *trans*-Anordnung und einer theoretisch ebenso denkbaren *cis*-Konfiguration mit C<sub>s</sub>-Symmetrie jedoch nicht möglich. Somit stand für **154** nicht nur die Aufklärung der absoluten Stereostruktur, sondern auch ein direkter experimenteller Nachweis für die *relative* Konfiguration vor Beginn unserer Untersuchungen aus.

Die Trennung der mutmaßlichen Enantiomere von **154** glückte erneut durch Anwendung einer hier für die Morpholinochlorine etablierten HPLC-Methode (Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 50:50, Flussrate 1.5 mL/min, Raumtemperatur, Abbildung 73a), wenn auch mit einer deutlich schlechteren Trennleistung als z.B. im Falle von *rac*-**153b** (Abbildung 71a) oder *rac*-**144** (Abbildung 72a). Im Gegensatz zu allen vorherigen Morpholinochlorin-Trennungen wurde für die zuerst eluierende Verbindung (Peak A) ein positives und für die Verbindung mit längerer Retentionszeit (Peak B) ein negatives CD-Signal bei 440 nm detektiert (Abbildung 73b). Zur Deutung dieses Sachverhaltes waren prinzipiell eine Umkehr der Elutionsreihenfolge der Enantiomere oder – wenngleich aufgrund der strukturell engen Verwandtschaft der Verbindungen weniger wahrscheinlich – eine vollständige Inversion der CD-Spektren der beiden Stereoisomere im Vergleich zu den anderen untersuchten Porphyrinoiden mit Morpholin-Unterstruktur denkbar.

Die Online-CD-Messungen im 'stopped-flow'-Verfahren lieferten spiegelbildliche CD-Spektren für die beiden – somit als Enantiomere identifizierten – Verbindungen. Die Kurvenverläufe wiesen dabei große Ähnlichkeit mit den CD-Spektren von **144**, **153a** und **153b** auf. Auch für **154** konnte mit Hilfe quantenchemischer CD-Rechnungen (TD B3LYP/6-31G\*//PBE0/TZV(P),<sup>[484,485,514,515,797,848]</sup> durchgeführt von T. Bruhn) dem Enantiomer mit

einem starken negativen Cotton-Effekt bei 430 nm (hier Peak A) eindeutig die *P,S,S*-Konfiguration und dem Enantiomer mit einem positiven Cotton-Effekt bei 430 nm (hier Peak B) die *M,R,R*-Konfiguration zugeordnet werden (Abbildung 73c). Somit war im Falle der Trennung von **154** an einer Chirex-3010-Säule die Elutionsreihenfolge des *P,S,S*- und des *M,R,R*-Stereoisomers im Vergleich mit den anderen Morpholinochlorinen tatsächlich vertauscht, wobei hier das (ansonsten langsamer eluierende) *P,S,S*-Enantiomer die kürzere Retentionszeit aufwies. Die CD-Aktivität von **154**, zudem untermauert durch die eindeutige Zuordnung der Absolutkonfiguration der beiden Enantiomere, schloss eine *meso*-Form von **154** (d.h. die *cis*-Konfiguration mit  $C_2$ -Symmetrie) aus und diente als Beweis für die  $C_2$ -symmetrische und damit chirale *trans*-Konfiguration dieses Porphyrinoids mit zwei kovalenten Verknüpfungen zwischen der Morpholin-Untereinheit und den beiden flankierenden Phenylresten.



**Abbildung 73.** Stereochemische Charakterisierung des metallfreien Dialkoxy-Morpholinochlorins **154**: (a) UV-Chromatogramm bei einer Detektionswellenlänge von 440 nm und (b) zugehörige CD-Spur, sowie (c) Zuordnung der Absolutkonfiguration durch Vergleich der experimentellen CD-Kurven mit berechneten Spektren. Die CD-Berechnungen umfassen hier nur den Bereich von 320 bis 700 nm.

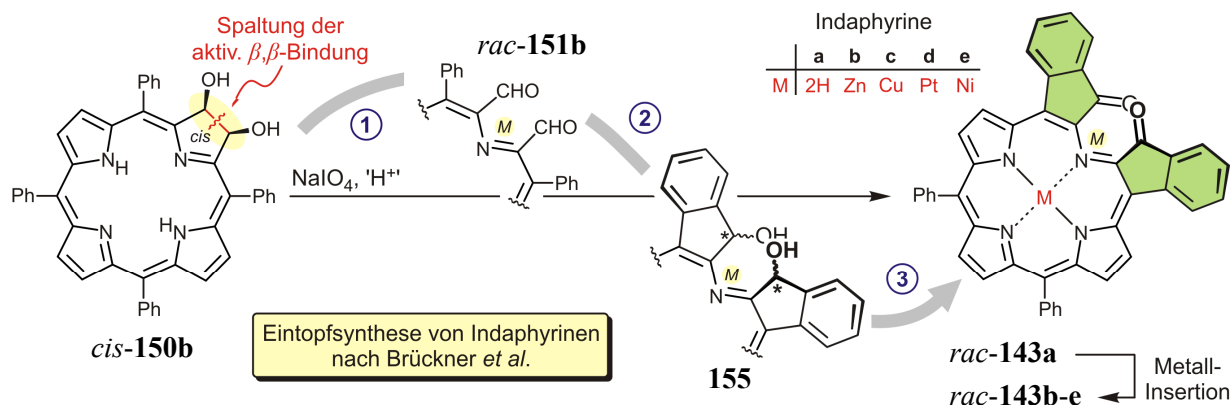
Abgesehen von Berichten über offenkettige (und somit nur entfernt verwandte) helikal-chirale Tetrapyrrole, die in vielen Fällen zudem nicht stereochemisch charakterisiert wurden,<sup>[849-854]</sup> waren ähnliche Porphyrinoide mit konfigurativ stabiler helikaler Verdrillung des Porphyrin-Rückgrats *bis dato* nicht literaturbekannt. Zwar war vereinzelt – in der Regel durch sterische Überfrachtung der *meso*- und  $\beta$ -Positionen – versucht worden, Porphyrine<sup>[298,303]</sup> und verwandte tetrapyrrolische Makrocyclen<sup>[855]</sup> in Form stabil chiraler Konformere (zumeist des *sad*-Typs) zu isolieren, die Inversionsbarriere für eine Umwandlung der beiden spiegelbildlichen Konformationen des Porphyrin-Gerüsts aller diesbezüglich untersuchten Systeme lag aber weit unterhalb von 100 kJ/mol, einem 'Richtwert' für die Existenz physikalisch trennbarer Spezies bei Raumtemperatur.<sup>[684]</sup>

Mit der Erschließung der Morpholinochlorine gelang Brückner *et al.* nun erstmals die Fixierung des Porphyrin-Rückgrats in einer stabil helikal-chiralen Konformation und zusammen mit unserer Arbeitsgruppe – im Zuge der hier beschriebenen Arbeiten – darüber hinaus die vollständige stereochemische Charakterisierung repräsentativer Vertreter aller drei Untertypen dieser Verbindungsklasse. Dabei scheint die ausgeprägte Chromophor-Verdrillung des *ruf*-Typs vorwiegend Ni(II)-induziert, wohingegen die stereochemische Stabilität der Helix-Struktur der Morpholinochlorin-Derivate durch die (Alkoxy-)Substituenten der Morpholin-Untereinheit und/oder eine Anellierung mit den flankierenden Arylresten gewährleistet wird. Das synergistische Zusammenspiel von Ni(II)-induzierter Verzerrung des Tetrapyrrols und sterischer Hinderung im Morpholinteil ist somit der Schlüssel zum Design konfigurativ stabiler Helimere mit verdrilltem  $\pi$ -System. Zukünftig scheinen auch Untersuchungen zur Struktur der Morpholinochlorine mit anderen Metallzentren ein spannendes Forschungsfeld.

## 7.2 *Indaphyrine: Stereochemisch stabile, helikal-chirale Porphyrin-Derivate*

Die ebenfalls von Brückner *et al.*<sup>[830-832]</sup> erschlossenen Indaphyrine sind eine Substanzklasse von Porphyrinoiden mit zwei benachbarten Indanon-Unterstrukturen (Schema 39, Teilstruktur grün hinterlegt). Ähnliche wie die gerade beschriebenen Morpholinochlorine werden auch die Indaphyrine ausgehend von Porphyrinvorläufern mit aktivierten  $\beta,\beta$ -Bindungen dargestellt: Die oxidative Ringöffnung des *syn*-dihydroxylierten Chlorins *cis*-**150b** liefert analog der Morpholinochlorin-Synthese (Schema 38) den Secochlorin-dialdehyd *rac*-**151b** (Schema 39, Schritt 1). Anschließend erfolgen *in situ* zwei intramolekulare Friedel-Crafts-Hydroxy-

alkylierungen der beiden Aldehydfunktionen in je einer *ortho*-Position der benachbarten *meso*-Arylreste (Schema 39, Schritt 2). Das so (als Gemisch mehrerer Diastereomere) gebildete Diol-Intermediat **155** wird durch das im Überschuss eingesetzte Oxidationsmittel NaIO<sub>4</sub> sofort zum gewünschten Indaphyrin *rac*-**143a** oxidiert (Schema 39, Schritt 3). Im Vergleich zur Darstellung der Morpholinochlorine wird die Indaphyrin-Synthese in Abwesenheit von Alkoholen als externe Nucleophile mit einer größeren Säuremenge durchgeführt und erfordert deutlich längere Reaktionszeiten.<sup>[830-832]</sup>



**Schema 39.** Darstellung des metallfreien Indaphyrins **143a** nach Brückner *et al.* ausgehend vom *syn*-dihydroxylierten Chlorin *cis*-**150b**: Spaltung der aktivierten C–C-Bindung (1), zwei intramolekulare Ringschlüsse (2) und Oxidation (3) liefern *rac*-**143a** in einer Eintopfsynthese. Durch Metallinsertion kann die Stammverbindung in verschiedene M(II)-Komplexe *rac*-**143b–e** überführt werden. Es sind willkürlich nur die *M*-Enantiomere der in allen Fällen racemischen Verbindungen gezeigt.

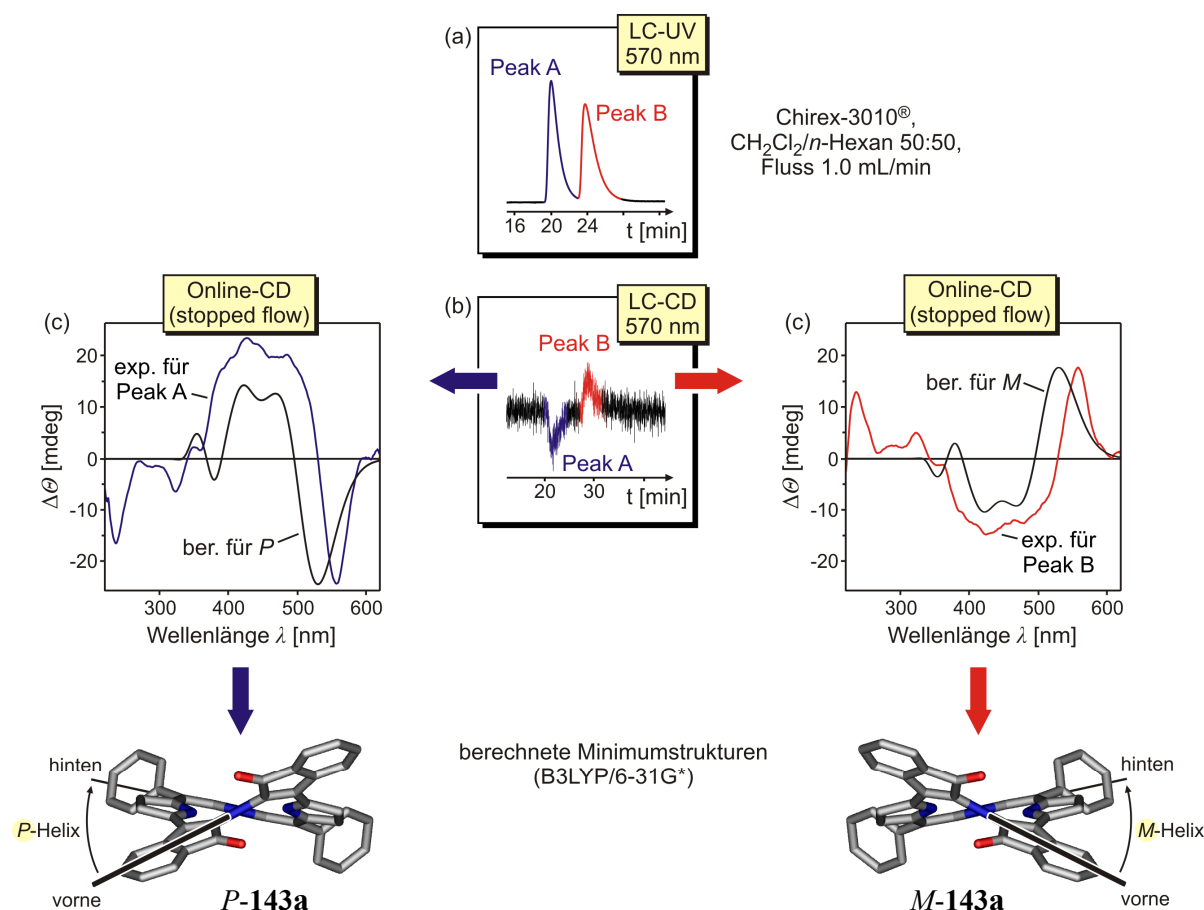
Ausgehend vom metallfreien Grundkörper **143a** ist die Insertion verschiedener Zentralmetalle möglich und man erhält im Falle der Metalle Zn(II), Cu(II) oder Pt(II) die entsprechenden stabilen Indaphyrinato-Komplexe *rac*-**143b**, *rac*-**143c** bzw. *rac*-**143d**. Das Ni(II)-Derivat *rac*-**143e** ist im Gegensatz zu den anderen Metallo-Indaphyrienen in Lösung instabil und zersetzt sich innerhalb weniger Stunden zu einem vermutlich offenkettigen Tetrapyrrol. Aus diesem Grund wurde *rac*-**143e** (als einziges der hier untersuchten Indaphyrine) durch Umsetzung mit Ni(acac)<sub>2</sub> in Toluol vor Ort in Würzburg aus der von C. Brückner (zusammen mit den Substanzen *rac*-**143b–d**) bereitgestellten metallfreien Stammverbindung *rac*-**143a** synthetisiert und im Anschluss sofort vermessen.

Anders als die strukturell verwandten Morpholinochlorine weisen die Indaphyrine nur *ein* stereogenes Element, nämlich das helikal verdrillte Rückgrat auf. Schon seit ihrer erstmaligen Synthese wurde daher angenommen, dass die Indaphyrine in zwei enantiomeren Formen mit *M*- oder *P*-Konfiguration der Helix vorliegen. Obwohl die Verbindungsklasse bereits seit 2003 bekannt ist, waren ihre Vertreter vor Beginn der hier durchgeführten Arbeiten nicht



stereochemisch charakterisiert und insbesondere ihre konfigurative Stabilität nie untersucht worden. Neben einer Aufklärung der Absolutkonfigurationen der Indaphyrine waren daher vor allem Versuche zur Ermittlung der Racemisierungsbarrieren – auch in Abhängigkeit von den verschiedenen Zentralmetallen – von großem Interesse.

Für die stereochemische Charakterisierung durch Online-CD-Analytik wurde zunächst eine Methode zur Enantiomertrennung der metallfreien Stammverbindung *rac*-**143a** mittels HPLC an chiraler Phase ausgearbeitet. Nach Optimierung von Laufmittel und Flussrate gelang schließlich unter Verwendung einer Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule (Fa. Phenomenex) mit einem isokratischen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan-Eluentengemisch (50:50, Flussrate: 1 mL/min, Raumtemperatur) eine Auftrennung von *rac*-**143a** in zwei Peaks in dem für das racemische Gemische erwarteten Verhältnis von 1:1 (Abbildung 74a).

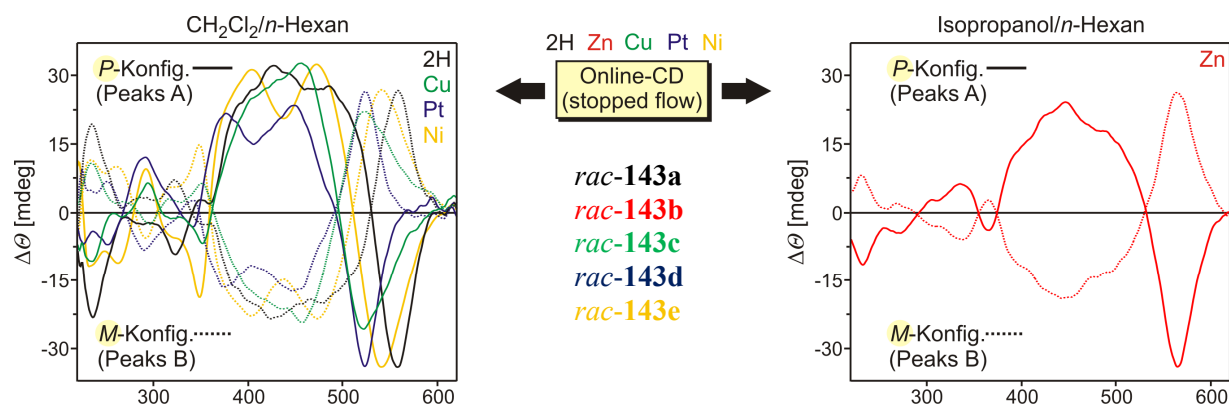


**Abbildung 74.** (a) Trennung von *rac*-**143a** an chiraler Phase, (b) zugehörige CD-Spur bei 440 nm und (c) Zuordnung der Absolutkonfiguration der Enantiomere von **143a** durch HPLC-CD-Messungen und quantenchemische CD-Rechnungen von T. Bruhn.

Die entgegengesetzten Cotton-Effekte der Peaks A und B in der CD-Spur bei einer Detektionswellenlänge von 570 nm deuteten darauf hin, dass es sich bei den separierten Verbindungen tatsächlich um die erwarteten Enantiomere *P*-**143a** und *M*-**143a** handelte

(Abbildung 74b). Online-CD-Messungen im 'stopped-flow'-Modus lieferten spiegelbildliche CD-Spektren für die beiden helikal-chiralen Enantiomere von **143a** mit intensiven Couplets um 540 nm (Abbildung 74c).<sup>[856]</sup>

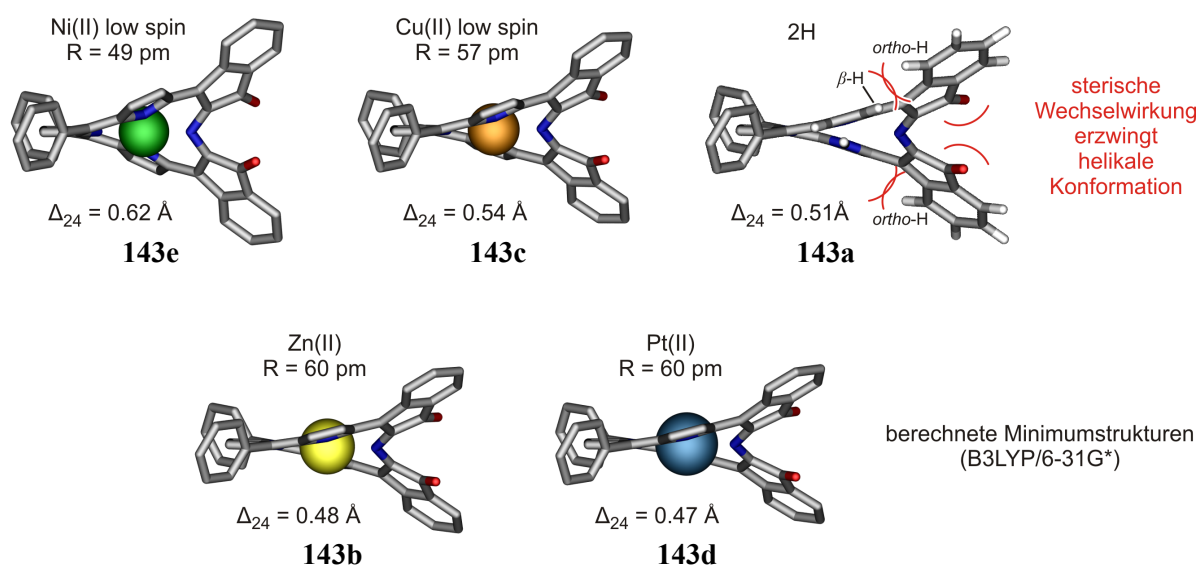
Ein Vergleich der so erhaltenen CD-Kurven mit berechneten CD-Spektren (TD B3LYP/6-31G\*//B3LYP/6-31G\*)<sup>[482,483,514,515]</sup> ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der Absolutkonfiguration beider Stereoisomere: Demnach ergab sich für das Enantiomer mit kürzerer Retentionszeit eine *P*- und für das langsamer eluierende Enantiomer eine *M*-Konfiguration der Helix (Abbildung 74c). Durch individuelle Optimierung der Trennbedingungen gelang auch die Trennung der jeweiligen Enantiomere aller metallierten Vertreter *rac*-**143b-e** (für detaillierte Trennbedingungen siehe Experimentaltteil) und die Aufnahme vollständiger Online-CD-Spektren. Die so erhaltenen Kurven zeigt Abbildung 75. Einzig für die Separation von *rac*-**143b** musste hierbei auf ein Laufmittelgemisch aus Isopropanol und *n*-Hexan (anstelle von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan) ausgewichen werden. Da die beiden Eluenten notwendigerweise zugleich dem Lösungsmittelgemisch der Online-CD-Messung entsprechen, sind die für *rac*-**143b** aufgenommenen CD-Kurven mit denen der übrigen Indaphyrin-Derivate nur bedingt vergleichbar und in Abbildung 75 gesondert dargestellt. Durch CD-Rechnungen von T. Bruhn (TD B3LYP/6-31G\*//B3LYP/6-31G\*)<sup>[482,483,514,515]</sup> – durchgeführt für jeden der hier untersuchten, verschieden metallierten Vertreter – wurde für alle Indaphyrine *rac*-**143a-e** ausnahmslos dem jeweils chromatographisch schnelleren Enantiomer mit negativem erstem Couplet im Bereich von 500 bis 540 nm die *P*-Konfiguration und entsprechend den 'langsameren' Enantiomeren (mit positivem CD-Couplet um 520 nm) eine *M*-Konfiguration der Helix zugeordnet (Ergebnisse der einzelnen Rechnungen nicht gezeigt).



**Abbildung 75.** Vergleich der Online-CD-Spektren der Indaphyrine *rac*-**143a-e**: In allen Fällen wurde durch quantenchemische CD-Rechnungen (T. Bruhn) dem jeweils schneller eluierenden Enantiomer mit negativem erstem Couplet (durchgezogene Kurven) die *P*- und dem 'langsameren' Enantiomer mit positivem erstem Couplet (gestrichelte Linien) die *M*-Konfiguration zugeordnet. Die abgebildeten Spektren sind relativ zueinander entsprechend ihrer jeweils intensivsten CD-Bande normiert.

Dabei waren die Kurvenverläufe aller CD-Spektren der *M*- ebenso wie die der *P*-Indaphyrine sehr ähnlich. Kleine Unterschiede zeigten sich vor allem bei der Lage des intensiven Haupt-Couplets (vgl. z.B. *rac*-**143a**, *rac*-**143d** und *rac*-**143e**, Abbildung 75) und in der Auflösung der CD-Bande um 430 nm (breite Bande z.B. für *rac*-**143a** vs. Doppelmaximum für *rac*-**143d,e**; vgl. Abbildung 75). Diese beobachteten Differenzen waren vermutlich hauptsächlich auf die unterschiedliche elektronische Struktur der Indaphyrinato-Komplexe bedingt durch die verschiedenen Zentralmetalle zurückzuführen.

Die problemlose Trennbarkeit der jeweiligen spiegelbildlichen Helix-Strukturen aller hier untersuchten Indaphyrine *rac*-**143a-e** bei Raumtemperatur war ein erster Beleg für die konfigurative Stabilität dieser Verbindungen. Selbst für die Verbindung **143a** mit metallfreiem, und damit konformativ bekanntermaßen enorm flexiblem,<sup>[857]</sup> Porphyrin-Rückgrat gelang eine Basislinientrennung der beiden Enantiomere (Abbildung 74). Ein Vergleich der von T. Bruhn in unserer Gruppe berechneten Minimumstrukturen offenbarte große strukturelle Ähnlichkeiten der Porphyrinoide **143a-e**: Alle Indaphyrin-Derivate wiesen dabei eine ausgeprägte *ruf*-Verzerrung des makrocyclischen Grundgerüsts auf (Abbildung 76). Während z.B. die nahe verwandten Morpholinochlorine im nicht metallierten Zustand nahezu planar vorliegen und erst durch Insertion des Ni(II)-Zentralmetalls in eine stark verdrillte *ruf*-Konformation übergehen (vgl. Kapitel 7.1), nimmt im Falle der Indaphyrine bereits der metallfreie Grundkörper **143a** eine signifikant verzerrte Geometrie des *ruf*-Typs ein.



**Abbildung 76.** Vergleich der helikalen Konformationen der Indaphyrine **143a-e** in Abhängigkeit von den Zentralmetallen: Mit steigendem Ionenradius *R* nimmt das Ausmaß der *ruf*-Verzerrung des tetrapyrrolischen Rückgrats ab. V.a. aufgrund sterischer Wechselwirkungen zeigt auch das metallfreie Porphyrinoid **143a** eine ausgeprägte helikale Verdrillung. Die gezeigten Minimumstrukturen wurden von T. Bruhn berechnet.

Zwar liegen bislang – mit Ausnahme des Pt(II)-Derivats **143d**<sup>[830]</sup> – keine Kristallstrukturanalysen der Indaphyrinato-Komplexe vor, die Berechnungen belegen aber eindeutig, dass die helikale Verdrillung des tetrapyrrolischen Rückgrats hier weniger Metall-induziert ist (wie etwa im Falle der Morpholinochlorine) als vielmehr eine intrinsische Eigenschaft des Indaphyrin-Liganden.<sup>[830]</sup> Diese Abweichung von der Planarität wird dabei v.a. durch die elektrostatische Abstoßung der beiden Carbonylgruppen sowie durch die sterische Wechselwirkung der *ortho*-Protonen der Indanon-Einheiten mit den benachbarten  $\beta$ -Wasserstoffen hervorgerufen (Abbildung 76). Die Metallzentren zeigen allerdings insofern einen Einfluss auf die Konformation der Indaphyrine, als sie das Ausmaß der schon im metallfreien Grundgerüst vorgegebenen *ruf*-Verzerrung modifizieren: Die helikale Verdrillung korreliert dabei mit den Ionenradien<sup>[858]</sup> der M(II)-Zentren, wobei 'kleine' Metalle wie Cu(II) und insbesondere Ni(II) durch eine Verkürzung der vier N–M(II)-Bindungen die *ruf*-Verzerrung signifikant verstärken,<sup>[857]</sup> während man bei 'größeren' Metallen wie Zn(II) und Pt(II) eine Stauchung der Helix im Vergleich zur nicht metallierten Stammverbindung **143a** beobachtet. Dieser Metalleinfluss spiegelt sich in den  $\Delta_{24}$ -Werten<sup>[589]</sup> der Indaphyrinato-Komplexe (hier berechnet für die 22 Atome des C<sub>18</sub>N<sub>4</sub>-Ringsystems und die beiden Carbonylkohlenstoffe) als quantifizierbare Kenngröße wider (Abbildung 76).

Auch die Metallabhängigkeit der konfigurativen Stabilität der Indaphyrinato-Komplexe **143a** wird derzeit auf Basis quantenchemischer Berechnungen in unserer Gruppe von T. Bruhn untersucht. Ersten Ergebnissen zufolge nimmt die stereochemische Stabilität der Indaphyrine dabei in der Reihenfolge **143a** (M = 2H) < **143b** (M = Zn) < **143c** (M = Cu) ~ **143d** (M = Pt) zu. Im Falle des Ni(II)-Derivats **143e** liegen bislang keine Werte für die Isomerisierungsbarriere vor. Für den metallfreien und somit konfiguratив vermutlich labilsten Vertreter der Indaphyrine, **143a**, wurden zwei energetisch gleichwertige Übergangszustände ermittelt und rechnerisch eine Racemisierungsbarriere von ~90 kJ/mol abgeschätzt. Durch kinetische Untersuchungen sollte nun die Aktivierungsenergie für eine Inversion der *ruf*-Struktur von **143a** experimentell bestimmt und somit ein exakterer unterer Grenzwert für die konfigurative Stabilität der helikal-chiralen Indaphyrine erhalten werden.

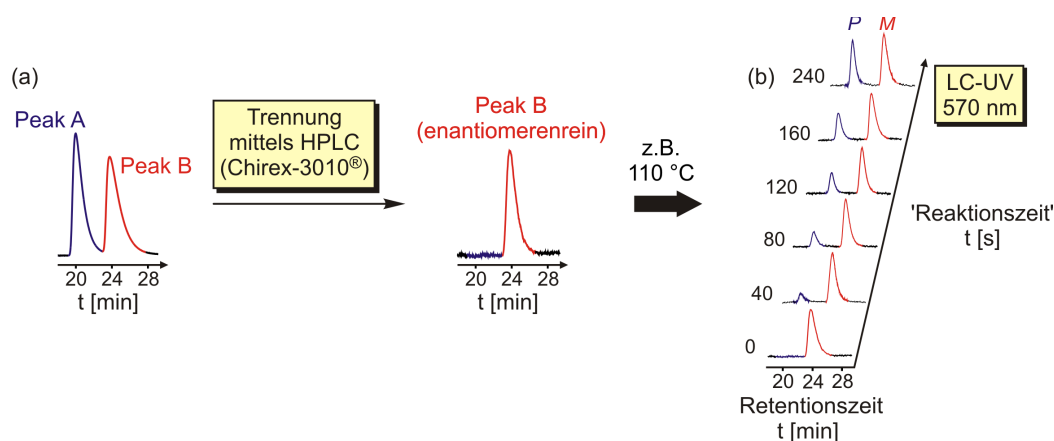
Zur Bestimmung der Isomerisierungsbarriere wurde unter Anwendung der für die stereochemische Analyse erarbeiteten HPLC-Methode (Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule, Fa. *Phenomenex*), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 50:50, Flussrate: 1 mL/min, Raumtemperatur) im semipräparativen Maßstab eine enantiomerenreine Probe von *M*-**143a** isoliert (Abbildung 77a). Durch HPLC-UV-Messungen verfolgte man bei drei verschiedenen Temperaturen (60 °C, 90 °C, 110 °C) den

Racemisierungsprozess in regelmäßigen Zeitintervallen (Abbildung 77b, exemplarisch gezeigt für 110 °C) und ermittelte aus den gewonnenen Daten unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung die korrespondierenden Geschwindigkeitskonstanten  $k$ . Mit Hilfe der Eyring-Gleichung erhielt man die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G_{\text{Rac}}^\ddagger$  bei Raumtemperatur (25 °C):

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right)$$

T: absolute Temperatur  
 $\Delta H^\ddagger$ : Aktivierungsenthalpie  
 $\Delta S^\ddagger$ : Aktivierungsentropie  
 R: allgemeine Gaskonstante  
 $k_b$ : Boltzmann-Konstante  
 h: Planck-Konstante

Auf Basis des so erhaltenen Wertes von  $\Delta G_{\text{Rac}}^\ddagger(\mathbf{143a})_{\text{exp}} = 112.6 \text{ kJ/mol}$  für die Racemisierungsbarriere war das metallfreie helikal-chirale Indaphyrin **143a** zweifelsfrei als konfiguratив stabil einzustufen. Aufgrund der Tatsache, dass Porphyrin-Derivate ohne Zentralmetall in der Regel konformativ deutlich flexibler sind als ihre metallierten Analoga,<sup>[857]</sup> und in Einklang mit der berechneten Stabilitätsreihenfolge sind für die anderen hier untersuchten Indaphyrine (**143b-e**) noch höhere Isomerisierungsbarrieren anzunehmen.



**Abbildung 77.** Experimentelle Bestimmung der Isomerisierungsbarriere von **143a** durch (a) Trennung der Enantiomere an chiraler Phase (Chirex-3010®, Fa. Phenomenex) und (b) Verfolgung des Racemisierungsprozesses mittels HPLC-UV-Analytik (hier gezeigt für 110 °C in Toluol).

Ähnlich wie bei den in Kapitel 7.1 beschriebenen Morpholinchlorinen handelt es sich auch bei den Indaphyrinen um strukturell präzedenzlose Porphyrinoide mit helikal verdrilltem  $\pi$ -System. Die Indaphyrine besitzen eine Helix als einziges stereogenes Element. Die hier durchgeführten Untersuchungen belegen, dass die chirale *ruf*-Konformation des tetrapyrrolischen Rückrats nur in geringem Maße von den Metallzentren abhängig und damit eine

intrinsische Eigenschaft des Indaphyrin-Liganden ist. Das Zentralmetall modifiziert das Ausmaß der helikalen Verdrillung, wobei die Aufweitung der Helix mit einer Abnahme der Ionenradien korreliert. Schon im metallfreien Fall beträgt die Racemisierungsbarriere 112.6 kJ/mol, weshalb sämtliche bislang bekannte Vertreter der Indaphyrine als stereochemisch stabil einzustufen sind.

## 8 Zusammenfassung

Seit der Strukturaufklärung der grünen Blattpigmente Chlorophyll *a* und Chlorophyll *b* sowie des roten Blutfarbstoffes Häm durch Richard Willstätter und Hans Fischer zu Beginn des 20. Jahrhunderts stehen tetrapyrrolische Naturstoffe weltweit im Fokus unzähliger biologischer, medizinischer, physikalischer und chemischer Forschungsarbeiten. Heute spielen insbesondere Porphyrine – die prominentesten Vertreter der *synthetischen* Tetrapyrrol-Makrocyclen – eine bedeutende Rolle in der modernen angewandten Chemie, etwa als metallorganische Katalysatoren, als Photosensibilisatoren in der photodynamischen Krebstherapie<sup>[166,167]</sup> oder auf dem Gebiet der Materialwissenschaften.<sup>[171]</sup> Neben monomeren Porphyrinen sind dabei v.a. Multiporphyrine mit maßgeschneiderten photophysikalischen Eigenschaften und definierter dreidimensionaler Struktur höchst attraktive Synthesziele.<sup>[522]</sup>

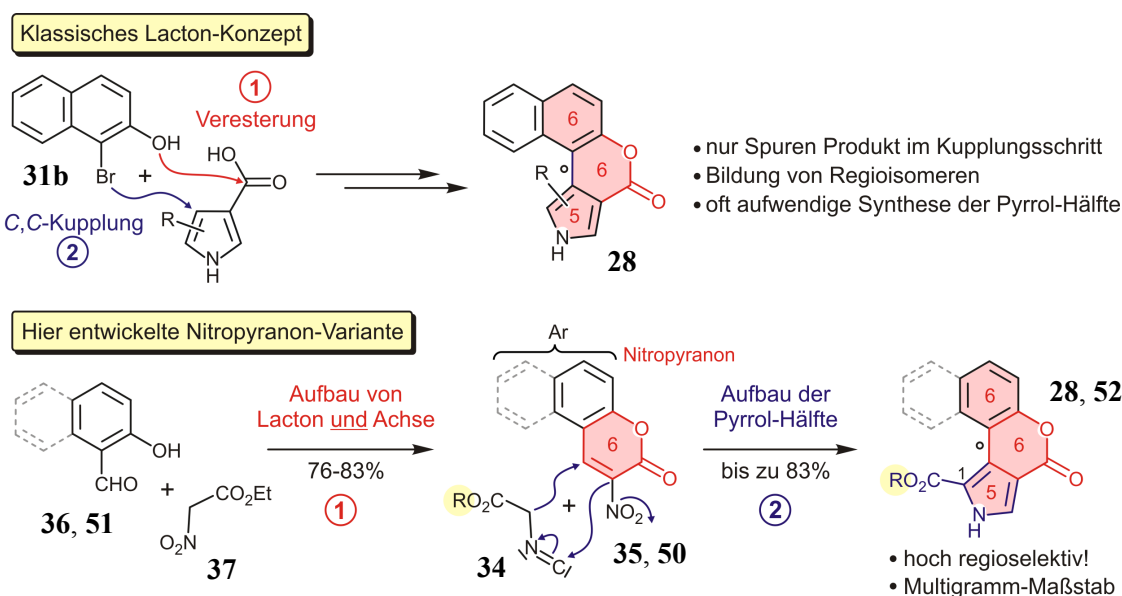
Im Gegensatz zum immensen Forschungsinteresse an achiralen Porphyrin-Systemen wurde der Darstellung und stereochemischen Charakterisierung *chiraler* Porphyrinoide bislang vergleichsweise wenig Beachtung geschenkt. Insbesondere optisch aktive Vertreter mit stereogenen Porphyrin-Aryl-Achsen und intrinsisch axial-chirale Oligoporphyrine wurden bislang kaum untersucht. Aufgrund eines Mangels an geeignet funktionalisierten tetrapyrrolischen Vorläufern sind hierbei Struktur motive mit  $\beta$ -Verknüpfung besonders unterrepräsentiert. Die generell spärliche Beschreibung axial-chiraler Porphyrin-Systeme und ihrer chiroptischen Eigenschaften liegt hauptsächlich in der oft extrem schweren Zugänglichkeit entsprechender Verbindungen – insbesondere in optisch reiner Form – begründet. Aufgrund der derzeit rapide ansteigenden Bedeutung chiraler Porphyrinoide sind die Synthese und stereochemische Analyse sowie eine Erweiterung des *bis dato* mehr als begrenzten methodischen Repertoires zur stereoselektiven Darstellung von chiralen Porphyrin-Derivaten von größtem Interesse.

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Etablierung effizienter und vielseitig einsetzbarer Verfahren zum Aufbau komplexer axial-chiraler Mono- und Multiporphyrine mit maßgeschneiderten chemischen, physikalischen und chiroptischen Eigenschaften sowie unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Chromophore. Desweiteren sollten erstmals verschiedene Konzepte zur stereoselektiven Synthese axial-chiraler Porphyrin-Systeme entwickelt und vergleichend erprobt werden. Bei allen bearbeiteten Fragestellungen standen ein tieferes Verständnis stereochemischer Aspekte sowie die eingehende Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften (z.B. unter Anwendung moderner HPLC-Kopplungstechniken) der neuartigen synthetisierten Verbindungen im Vordergrund.

Die vielfältigen, hier vorgestellten Ergebnisse sind auch das Resultat verschiedener interdisziplinärer externer und interner Kooperationen (z.B. im Rahmen des 'Wilhelm-Conrad-Röntgen-Zentrums für komplexe Materialsysteme', RCCM) und wurden in Teilen während eines Forschungsaufenthaltes am Trinity College Dublin (AG Senge) erarbeitet.

Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Die Synthese Lacton-verbrückter Biaryle im Rahmen des Lacton-Konzepts bedient sich klassischerweise der Vorfixierung der beiden Arylhälften durch eine Esterfunktion gefolgt von einer intramolekularen C,C-Kupplung zum gewünschten Biaryl mit Lacton-Brücke. Trotz der in der Regel mannigfaltigen Vorzüge dieser Reaktionsführung wie z.B. der Toleranz extremer sterischer Hinderung an der Achse<sup>[108-113]</sup> wies die Methodik bei der – für Versuche zur stereoselektiven Synthese von axial-chiralen Monoporphyrinen hier erstmals erforderlichen – Übertragung auf Pyrrol-abgeleitete *Heterobiaryle* gravierende Einschränkungen hinsichtlich der Ausbeuten sowie der Regioselektivität im Kupplungsschritt auf. Daher wurde ein konzeptionell völlig neuartiger Zugang zu Pyrrol-Heterobiarylen mit verbrückender Lacton-Einheit entwickelt: Die hier etablierte 'Nitropyranon-Variante' des Lacton-Konzepts erlaubte schließlich höchst effizient die Synthese *bis dato* nicht bekannter Lacton-verbrückter  $\beta$ -Aryl-Pyrrole im Multigramm-Maßstab ausgehend von käuflichen Edukten in guten Ausbeuten von ca. 50-60% über zwei Stufen.

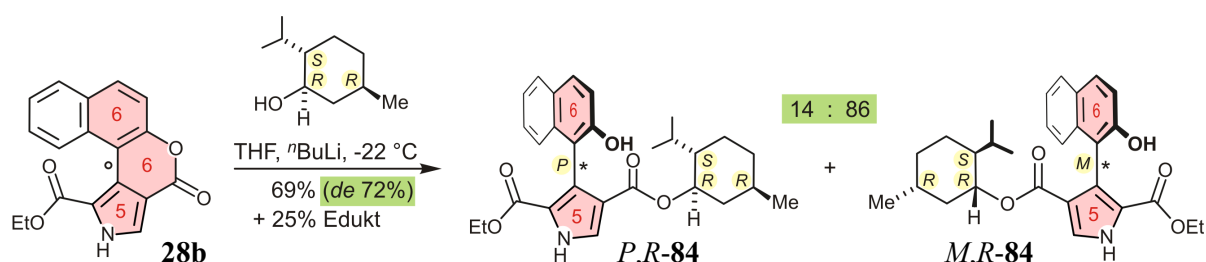


Dabei wurden zunächst in nur einem Reaktionsschritt das 6-Ring-Lacton *und* die spätere Biarylachse in Form von Nitropyranonen wie **35** (Ar = Naphthyl) oder **50** (Ar = Phenyl) durch Umesterung und intramolekulare Henry-Reaktion von 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd **36** oder Salicylaldehyd **51** aufgebaut, gefolgt von einer Barton-Zard-Reaktion<sup>[441]</sup> zu den



gewünschten Schlüsselintermediaten **28** bzw. **52** en route zu Monoporphyrinen mit  $\beta$ -ständigen chiralen Porphyrin-Aryl-Achsen.

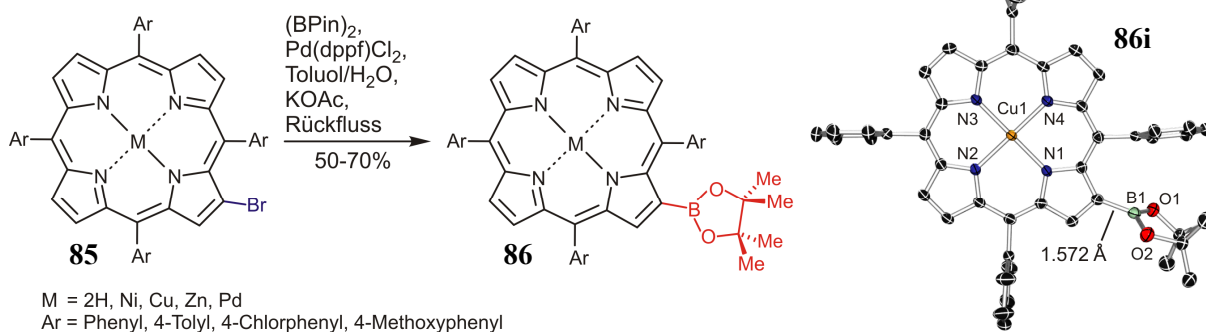
- Ausgehend von den hier erstmals synthetisierten Naphthyl-Pyrrolen **28** gelang die atrop-diastereoselektive Ringöffnung der Lacton-Einheit mit chiralen *N*- oder *O*-Nucleophilen. Während dabei mit *S*-Phenylethylamin nur sehr geringe Diastereomerenüberschüsse (*de*) erzielt wurden, konnte durch Einsatz des selektiveren 1*R*,2*S*,5*R*-Menthols der *de* der bislang einzigen literaturbekannten atrop-selektiven Synthese von Pyrrol-Heterobiarylen (56%) mit 72% deutlich übertroffen werden.



Obwohl die bislang erzielten Diastereoselektivitäten noch optimierungsbedürftig sind, wurde durch die erfolgreiche Übertragung des Lacton-Konzepts auf die atrop-diastereoselektive Synthese von Pyrrol-basierten Heterobiarylen eine fundierte Grundlage für die geplante erstmals stereoselektive Synthese von Monoporphyrinen mit chiralen Achsen in  $\beta$ -Position geschaffen. Der hier etablierte Zugang bietet desweiteren Potenzial für die Entwicklung von neuen chiralen Liganden, aber auch von Wirkstoffen auf Aryl-Pyrrol-Basis.

- Aufbauend auf Untersuchungen von S. Rüdener<sup>[173]</sup> in unserer Gruppe und eigene Vorarbeiten während der Diplomarbeit<sup>[172]</sup> wurde ein Vielzahl bislang nicht verfügbarer  $\beta$ -borylierter Tetraarylporphyrine (TAPs) **86** im 500-mg-Maßstab synthetisiert.<sup>[586]</sup>

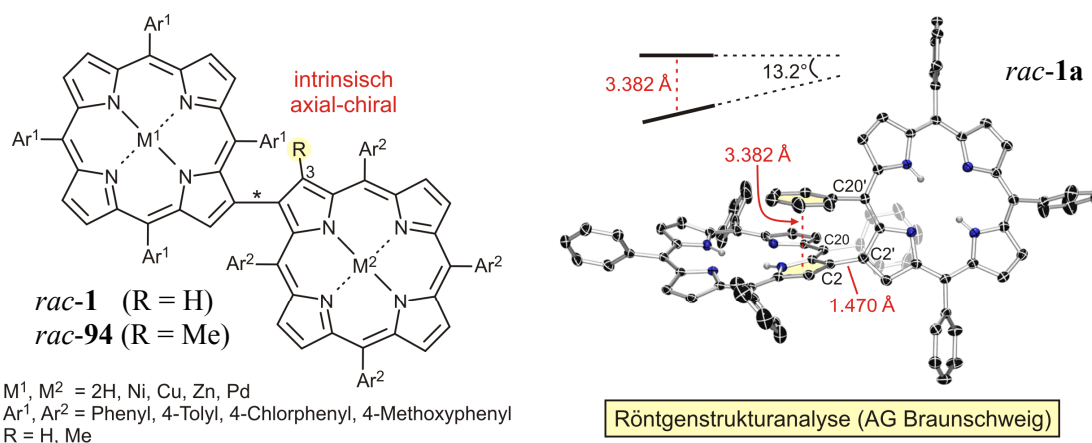
$\beta$ -Borylierte TAPs: Neue Bausteine in der Porphyrin-Chemie mit großem Potenzial



Die Ausarbeitung eines variablen Syntheseprotokolls zur Erschließung dieser neuen Substanzklasse war nicht nur Dreh- und Angelpunkt für die Darstellung der hier beschriebenen direkt kovalent verknüpften Multiporphyrine, sondern eröffnet einen effizienten Zugang zu

neuartigen Porphyrin-Derivaten des Typs **86**, welche in Zukunft als wertvolle Vorstufen für eine Vielzahl  $\beta$ -funktionalisierter 5,10,15,20-TAPs und zum Design supramolekularer Porphyrin-Verbände mit  $\beta$ -verknüpften Strukturmotiven eingesetzt werden können.

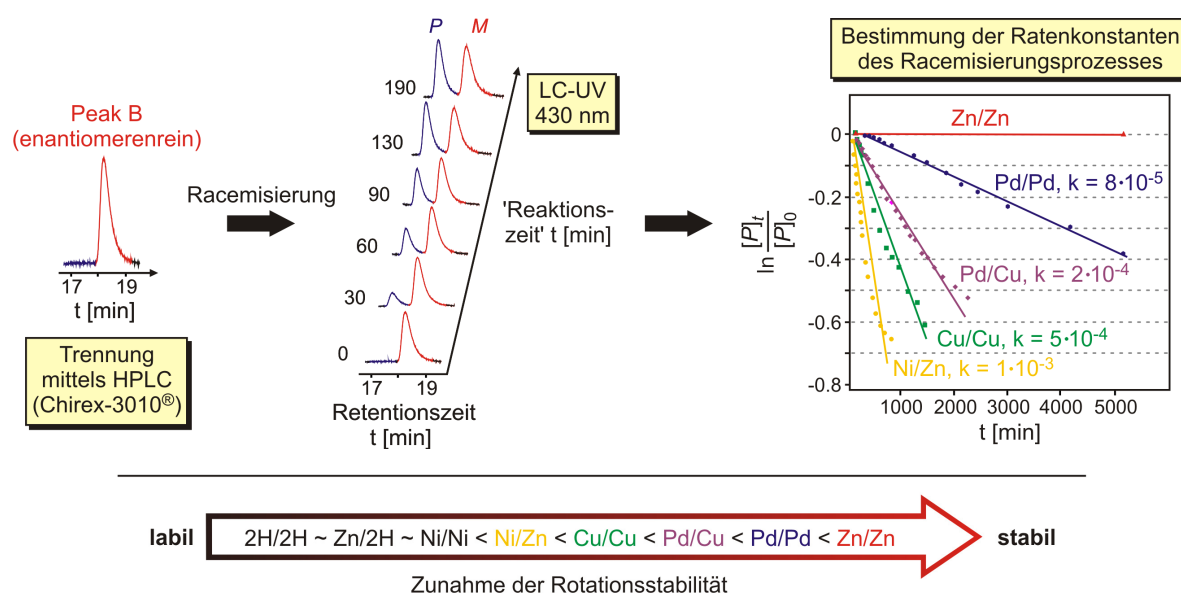
- Durch Suzuki-Kupplung der Porphyrinylboronsäureester **86** mit entsprechenden bromierten Porphyrin-Derivaten **85** (zum Teil mit anschließender Metallinsertion) gelang die Synthese von mehr als 20 direkt  $\beta,\beta'$ -verknüpften Bisporphyrinen des Typs *rac-1* in guten Ausbeuten bis 60%. Die ausgearbeiteten Reaktionsbedingungen waren dabei problemlos auch auf die Darstellung erster Vertreter mit zusätzlicher Methylgruppe in Nachbarschaft zur Biarylachse (wie *rac-94*) übertragbar. Die etablierte Route erlaubt neben der nahezu freien Wahl beider Metallzentren auch eine unabhängige Variation der *meso*-Substituenten der monomeren Untereinheiten und damit die Darstellung von Porphyrin-Dimeren mit maßgeschneiderten elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften. Die synthetisierten Dimere wurden u.a. durch UV-Vis-Spektroskopie und erste cyclovoltammetrische Studien (durchgeführt von A. Heckmann in der AG von Prof. Lambert) charakterisiert.



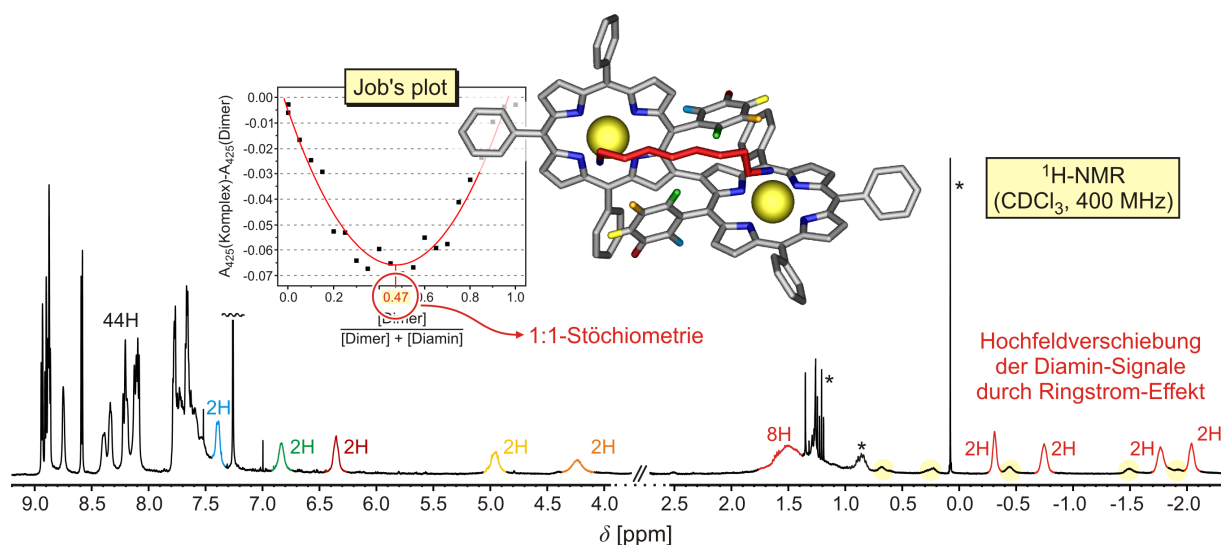
Stereochemisch betrachtet sind die  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine aufgrund der peripheren Lage der Porphyrin-Porphyrin-Achse völlig unabhängig von ihrem Substitutionsmuster intrinsisch axial-chiral, was sie von allen strukturell verwandten literaturbekannten Multiporphyrinen unterscheidet. Die große, stereochemisch stark differenzierte Cavität in Anwesenheit zweier frei wählbarer Übergangsmetalle lässt vielfältige Anwendungsmöglichkeiten derartiger 'Super-Biaryle' erwarten.

- Die synthetisierten Dimere mit  $\beta,\beta'$ -Verknüpfung wurden durch Online-CD-Messungen im 'stopped-flow'-Modus in Kombination mit quantenchemischen CD-Rechnungen (durchgeführt von T. Bruhn in unserer Gruppe) vollständig stereochemisch charakterisiert. Dabei zeigten kinetische Untersuchungen der Bisporphyrine, dass die konfigurative Stabilität der Biarylachse maßgeblich durch die beiden Metallzentren bestimmt wird: Während z.B.

metallfreie Vertreter bei Raumtemperatur stereochemisch labil sind, wurde für ihre vollständig metallierten, rotationsstabilen Zn(II)-Analoga experimentell eine Racemisierungsbarriere von 114.9 kJ/mol ermittelt. Die ermittelten kinetischen Daten – kombiniert mit detaillierten quantenchemischen Studien von T. Bruhn – erlaubten die Aufstellung einer Stabilitätsreihe für die hier erstmals zugänglich gemachten 'Super-Biaryle' in Abhängigkeit von der Kombination der Metallzentren. Aus synthetischer Sicht können die  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine folglich nicht nur hinsichtlich ihrer elektronischen, sondern auch ihrer stereodynamischen Eigenschaften durch systematische Wahl der Zentralmetalle über einen weiten Bereich gezielt eingestellt werden. Die erzielten Resultate lieferten außerdem einen (seltenen) experimentellen Beleg für die häufig postulierte, in Lösung jedoch nur schwer nachzuweisende, konformative Flexibilität des metallfreien Porphyrin-Grundkörpers. Eine Metallabhängigkeit des Atropisomerisierungsprozesses in Multiporphyrinen war vor den hier durchgeführten Arbeiten nicht bekannt.

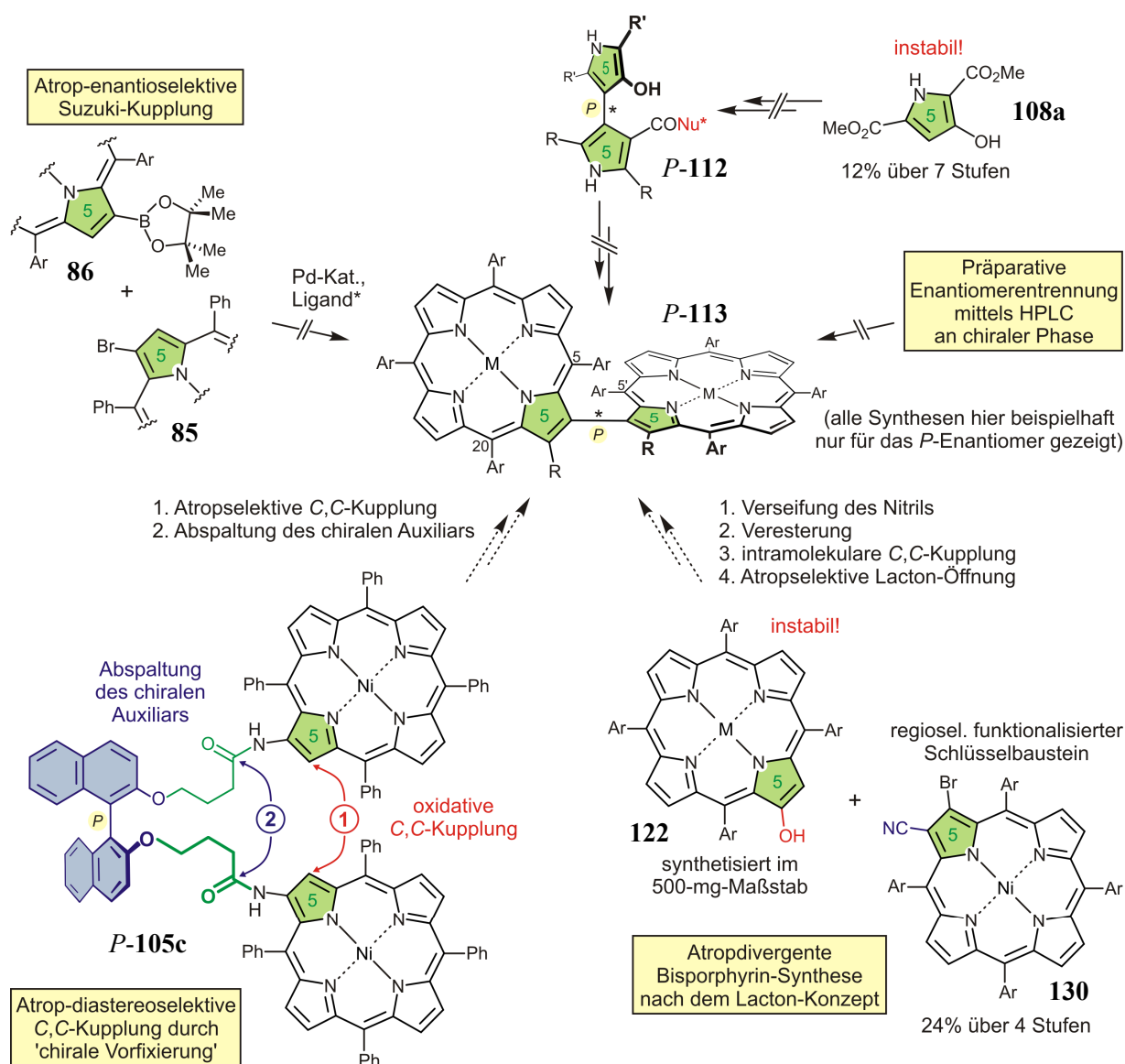


- Erste NMR-Studien zur Komplexierung des metallierten Dimers *rac-1j* ( $M^1/M^2 = Zn/Zn$ ) durch 1,8-Diaminooctan sowie eine entsprechende Job's-plot-Analyse belegten, dass die hier synthetisierten axial-chiralen  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine mit geeigneten Zentralmetallen befähigt sind, bifunktionelle Gast-Substrate zu binden. Dies legt im Umkehrschluss nahe, dass dimere Porphyrine mit stereogener  $\beta,\beta'$ -Achse in Zukunft auch für einen Einsatz als Wirt-Moleküle in der chiralen Erkennung<sup>[179]</sup> geeignet sein sollten. Die durchgeführten Co-NMR-Experimente sind damit ein erster Schritt in Richtung zukünftiger Anwendungen dieser hier neu erschlossenen Substanzklasse.



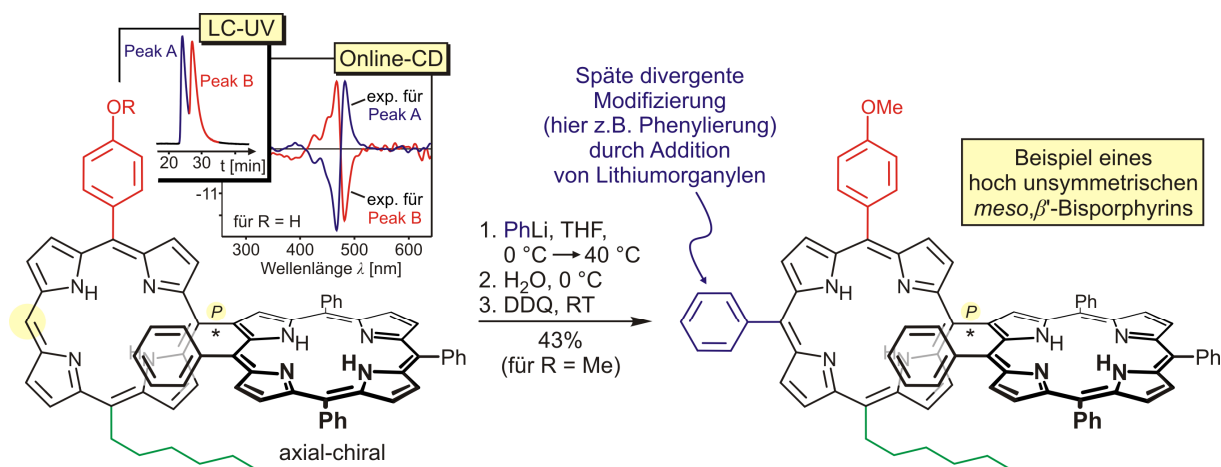
- Für die Bereitstellung von Dimeren in enantiomerenreiner Form im präparativen Maßstab wurden verschiedenste Konzepte vergleichend erprobt. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass eine präparative Enantiomertrennung mittels HPLC an chiraler Phase zukünftig wohl ebenso wenig aussichtsreich ist wie eine atop-enantioselektive Suzuki-Kupplung unter Verwendung chiraler Liganden. Versuche zur atop-divergenten Bisporphyrin-Synthese durch die Entwicklung einer Route zur stereoselektiven Darstellung des zentralen Bipyrrol-Fragments **112** (hier exemplarisch nur in der *P*-Konfiguration gezeigt) scheiterten bislang an der hohen Empfindlichkeit des hier erstmals dargestellten Hydroxypyrrols **108a**. Zwei weitere erprobte Routen versprechen aber großes Potenzial für eine zukünftige atop-divergente Synthese von  $\beta,\beta'$ -verknüpften Porphyrin-Dimeren: So wurde in Kooperation mit F. Witterauf das fortgeschrittene Schlüsselintermediat *P*-**105c** in enantiomerenreiner Form erhalten, welches nun durch intramolekulare atop-diastereoselektive *C,C*-Kupplung und Abspaltung des chiralen Auxiliars Enantiomeren-angereicherte  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine liefern soll. Nicht zuletzt wurde auch eine Übertragung des Lacton-Konzepts auf tetrapyrrolische Bausteine erprobt. Eine der größten synthetischen Herausforderungen war dabei die Bereitstellung geeigneter regioselektiv funktionalisierter Monoporphyrine. Im Zuge der hier durchgeführten Untersuchungen wurde erfolgreich der nicht bekannte 2,3-disubstituierte Vorläufer **130** in einer Ausbeute von 24% über vier Stufen ausgehend von 2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin bereitgestellt. Zudem wurde eine kurze und elegante Alternativroute für vormals beschriebene, aber mit literaturbekannten Methoden nur im 100-mg-Maßstab verfügbare  $\beta$ -Hydroxyporphyrine wie **122** erarbeitet. Dabei wird das empfindliche Porphyrin-Derivat **122** in einer Stufe aus der stabilen und im Gramm-Mengen verfügbaren 'Depotverbindung' 2-Benzoyloxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin **125** freigesetzt. Einige der verbleibenden Schritte der Sequenz (wie z.B. die

Verseifung des  $\beta$ -Cyanoporphyrins **130** oder die Veresterung von 2-Hydroxy- mit 2-Carboxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinen) wurden bereits an vereinfachten Testsystemen realisiert und entsprechend optimierte Reaktionsbedingungen ausgearbeitet, die nun einfach auf die authentischen Bausteine übertragbar sein sollten.

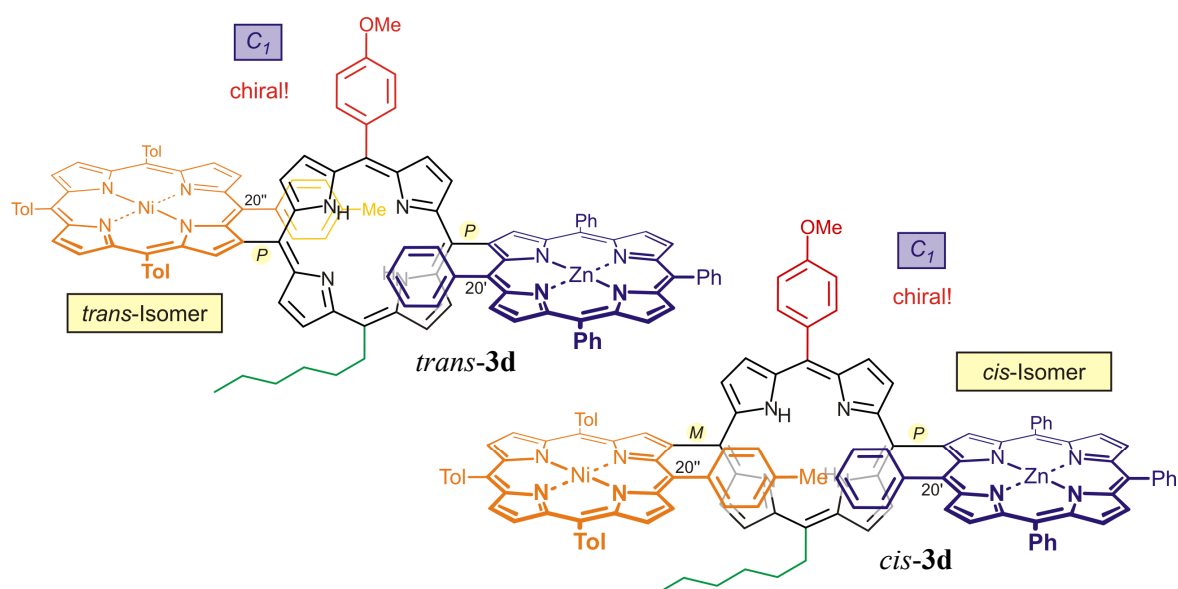


- Ausgehend von den  $\beta$ -borylierten TAPs wurden – teilweise im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes am Trinity College Dublin (AG Senge) – auch zahlreiche *meso*, $\beta'$ -verknüpfte Porphyrin-Dimere durch Suzuki-Reaktionen in exzellenten Ausbeuten synthetisiert. Im Gegensatz zu den wenigen und dazu hoch symmetrischen literaturbekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse umfasst die hier dargestellte 'Produktpalette' z.B. die ersten axial-chiralen *meso*, $\beta'$ -Dimere mit bis zu drei unterschiedlichen Substituenten (Aryl- aber auch Alkylreste) in der *meso*-verknüpften Untereinheit. Im Zuge dieser Synthesen wurde auch die von Senge *et al.* entwickelte Methode zur Funktionalisierung von Monoporphyrin-

rinen durch Lithiumorganyle erstmals auf dimere Substrate übertragen und erlaubte somit eine späte divergente Modifizierung der Bisporphyrine.



- Die erfolgreiche Darstellung auch *trimerer* Porphyrine von konstitutionell symmetrischen Vertretern bis hin zur strukturell hoch komplexen, ersten axial-chiralen Porphyrin-Triade **3d** demonstrierte die vielseitige Anwendbarkeit und hohe Flexibilität der etablierten Synthesestrategie. Alle neuen Trimere wurden in exzellenten Gesamtausbeuten bis 79%, zudem im präparativen Maßstab (~200 mg) erhalten. Dabei fielen die Triaden in Form zweier Diastereomere (*cis* und *trans*) an, die sich in der relativen Anordnung der beiden zentralen Arylreste an C-20' und C-20'' unterscheiden.

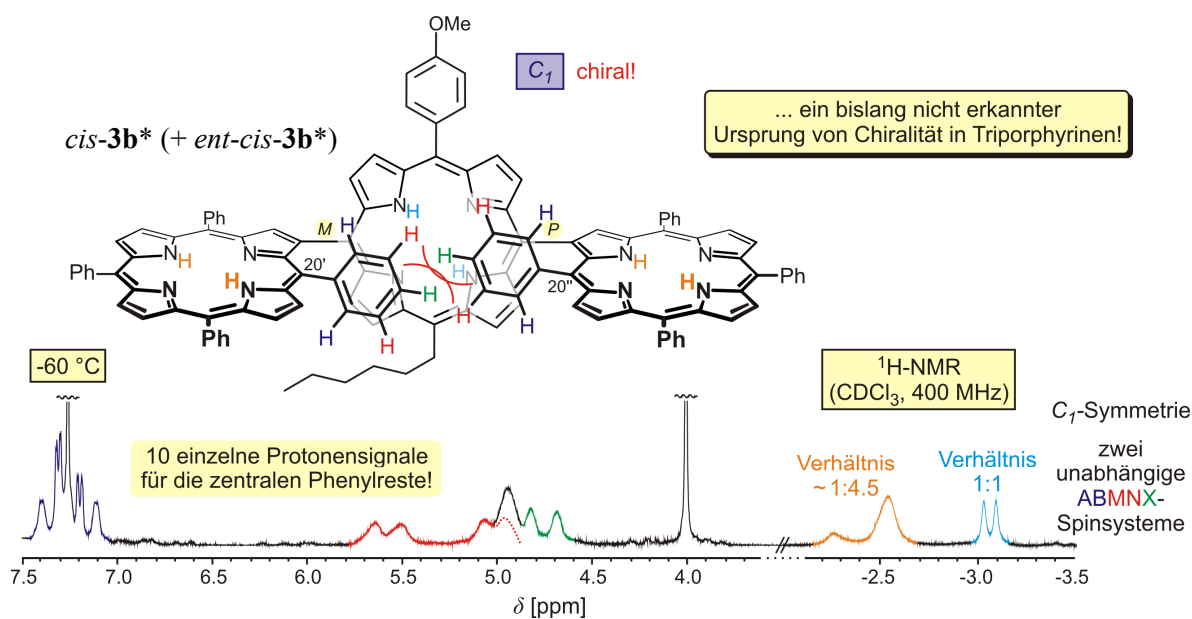


Insgesamt steht damit nun erstmals eine Methode zur Verfügung, die einen schnellen Zugang zu einer Vielzahl *meso,β'*-verknüpfter Porphyrin-Trimere erlaubt, welche sich in den Substitutionsmustern und den Zentralmetallen der Untereinheiten und nicht zuletzt auch in der räumlichen Anordnung (*cis/trans*-Isomere) der Chromophore unterscheiden



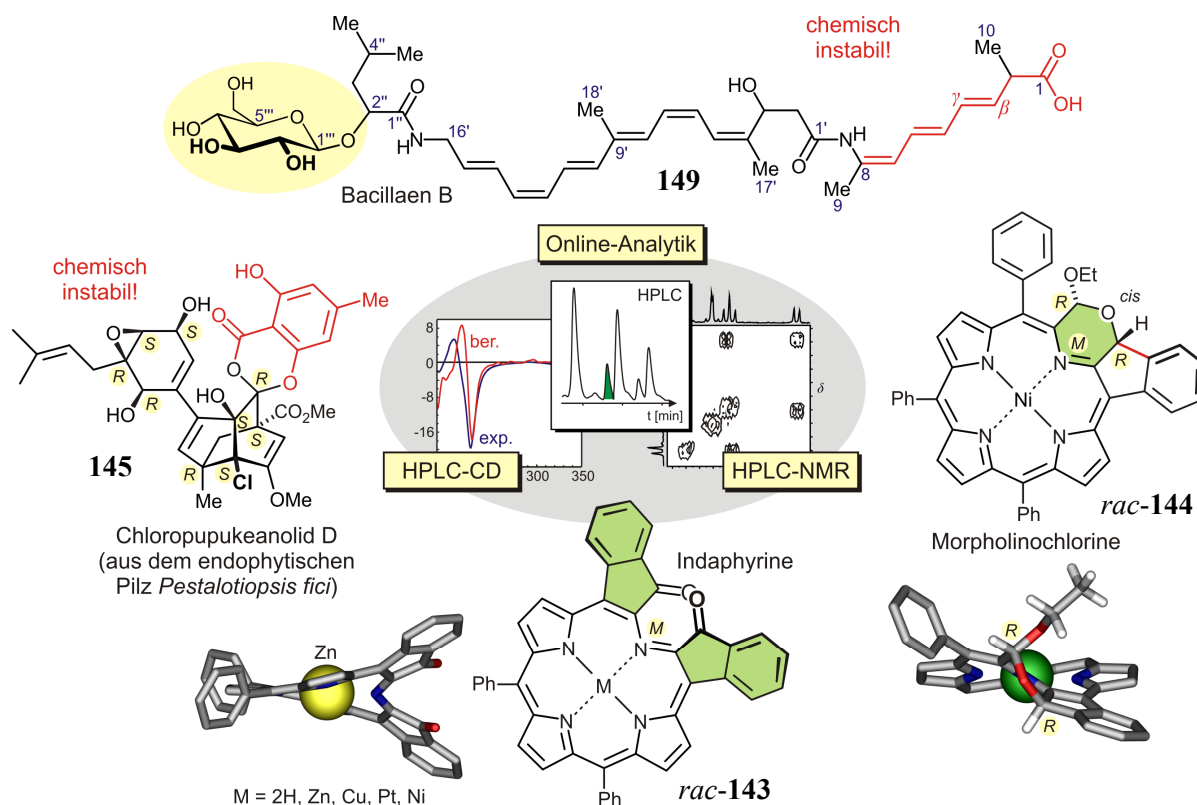
können. Strukturell vergleichbar komplexe Triporphyrine waren vor den hier beschriebenen Arbeiten nicht bekannt.

- Durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie konnte ein bislang gänzlich unbekannter, hier erstmals postulierter Ursprung von Chiralität in Triporphyrinen nachgewiesen werden. So gehen selbst konstitutionell hoch symmetrische *cis*-Trimere wie z.B. *cis*-**3b** – bedingt durch die sterische Wechselwirkung der beiden Arylreste in Nachbarschaft zur Porphyrin-Porphyrin-Achse – bei tiefen Temperaturen in eine  $C_1$ -symmetrische und damit chirale Konformation über. Sogar vermeintlich spiegelsymmetrische Porphyrin-Triaden liegen folglich vollkommen unabhängig von ihrem Substitutionsmuster bei  $-60\text{ °C}$  in Form zweier Enantiomere vor. Die erzielten Ergebnisse bieten einen konzeptionell ganz neuartigen Ansatzpunkt für das zukünftige Design intrinsisch chiraler Multiporphyrine mit definierten und gezielt variierbaren stereodynamischen Eigenschaften.



- Neben der Synthese und stereochemischen Analyse der Multiporphyrine wurden in Zusammenarbeit mit verschiedenen externen Kooperationspartnern auch eine Reihe von strukturell einzigartigen chiralen Porphyrinoiden, aber auch von Naturstoffen durch moderne HPLC-Kopplungstechniken untersucht. Beispielsweise glückte durch Entwicklung unterschiedlicher HPLC-Trennmethoden an chiraler Phase und Online-CD-Spektroskopie, unterstützt durch CD-Rechnungen aus der computerchemischen Abteilung unseres Arbeitskreises, die vollständige stereochemische Charakterisierung helikal-chiraler Morpholinochlorine (wie z.B. *rac*-**144**) und Indaphyrine (*rac*-**143**) sowie die Aufklärung der Absolutkonfiguration des strukturell neuartigen, chemisch labilen Spiroketals Chloropupekanolid D (**145**). Desweiteren konnten die Konstitution des neuen polyketidischen

Naturstoffs Bacillaen B (**149**) und insbesondere die Strukturen zweier chemisch hoch labiler Intermediate der Bacillaen-Biosynthese mit Hilfe von Online-NMR-Untersuchungen im 'stopped-flow'-Modus aufgeklärt werden. Letztere Untersuchungen lieferten den zweifelsfreien Nachweis für eine seltene  $\beta,\gamma$ -Dehydratisierung beim Aufbau der Polyketidkette von Bacillaen und widerlegten damit gleichzeitig den bislang akzeptierten Ablauf der finalen Schritte der Biosynthese dieses Antibiotikums.



Zusammenfassend wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit wertvolle Beiträge zur Synthese strukturell komplexer, axial-chiraler Multiporphyrine und deren stereochemischer Charakterisierung geleistet. Dabei wurden insbesondere grundlegende Aspekte der Chiralität und dynamische stereochemische Phänomene dieser hier erstmals synthetisch zugänglich gemachten Verbindungen gezielt untersucht. Die erfolgreiche Etablierung eines umfangreichen methodischen Repertoires z.B. zur stereoselektiven Darstellung axial-chiraler  $\beta$ -Aryl-Pyrrole oder für die Synthese verschiedener regioselektiv difunktionalisierter Porphyrin-Bausteine schafft desweiteren eine breite Basis für eine Vielzahl zukünftiger Forschungsarbeiten unserer Arbeitsgruppe wie z.B. der ersten atrop-selektiven Darstellung von monomeren oder dimeren Porphyrinen mit chiralen Achsen in  $\beta$ -Position.

Wie schon in der Einleitung der vorliegenden Arbeit angedeutet, reicht die Faszination chiraler Phänomene, oder – allgemeiner gesprochen – der Symmetrie bzw. Asymmetrie unserer Welt, weit über das Blickfeld der Naturwissenschaften hinaus. So beschreibt auch der



große Philosoph Immanuel Kant in seiner berühmten erkenntnistheoretischen Abhandlung *'Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik, die als Wissenschaft wird auftreten können'* seine Begeisterung mit einfachen und doch so eindrucksvollen Worten:

*'Was kann wohl meiner Hand oder meinem Ohr ähnlicher, und in allen Stücken gleicher sein, als ihr Bild im Spiegel? Und dennoch kann ich eine solche Hand, als im Spiegel gesehen wird, nicht an die Stelle ihres Urbildes setzen [...]'* <sup>[859,860]</sup>

## 9 Summary

Since the structural elucidation of the green leaf pigments chlorophyll *a* and chlorophyll *b* and the red blood dye heme by Richard Willstätter and Hans Fischer in the early 20<sup>th</sup> century, the broad area of tetrapyrrole research has become one of the most exciting, stimulating, and rewarding for scientists from most diverse disciplines like biology, medicine, and chemistry. Today in particular porphyrins – the most prominent representatives amongst *synthetic* tetrapyrroles – play a crucial role in modern applied chemistry, *e.g.*, as metalorganic catalysts, as photosensitizers in photodynamic cancer therapy<sup>[166,167]</sup> or in the field of material science.<sup>[171]</sup> Besides monomeric porphyrins predominantly multiporphyrin arrays with tailor-made photophysical properties and well-defined three-dimensional structure display highly attractive synthetic targets.<sup>[522]</sup>

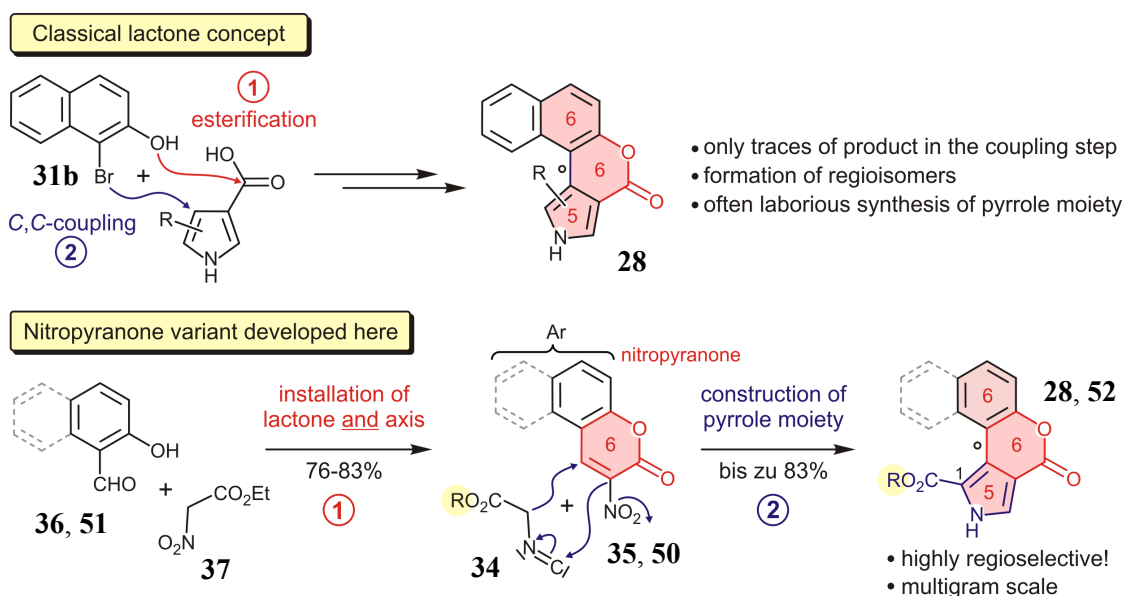
In contrast to the tremendous research interests in achiral porphyrin systems comparatively little attention has been paid to the synthesis and stereochemical characterization of *chiral* porphyrinoids. Especially optically active representatives with stereogenic porphyrin-aryl axes and intrinsically axially chiral oligoporphyrins have hardly been investigated so far. Due to a lack of suitably functionalized tetrapyrrolic precursors, structural motifs based on  $\beta$ -coupled subunits are particularly underrepresented. The fact that axially chiral porphyrins and their chiroptical properties have in general attracted only low attention can be ascribed to the extremely difficult accessibility of such compounds – especially in optically pure form. Because of the nowadays rapidly increasing importance of chiral porphyrinoids, their synthesis and stereochemical analysis as well as an expansion of the – so far greatly limited – methodological repertoire for the stereoselective construction of chiral porphyrin derivatives is of highest interest.

Thus, the aim of the present work was to establish efficient and widely applicable procedures for the construction of structurally complex axially chiral mono- and multiporphyrins with tailor-made chemical, physical, and chiroptical properties and well-defined spatial arrangement of the chromophores. In addition, different concepts for the stereoselective synthesis of axially chiral porphyrin systems were to be developed and comparatively evaluated for the first time. For all investigations the main focus concentrated on gaining detailed knowledge of stereochemical aspects and on closely studying the chiroptical behavior (*e.g.*, by using modern HPLC hyphenation techniques) of the newly synthesized compounds.

The versatile results presented herein originate, *i.a.*, from different interdisciplinary external and internal cooperations (*e.g.*, within the 'Wilhelm-Conrad-Röntgen Research Center for Complex Material Systems', RCCM) and have partially been gathered during a research stay at Trinity College Dublin (research group M. Senge).

In detail, the following results were obtained:

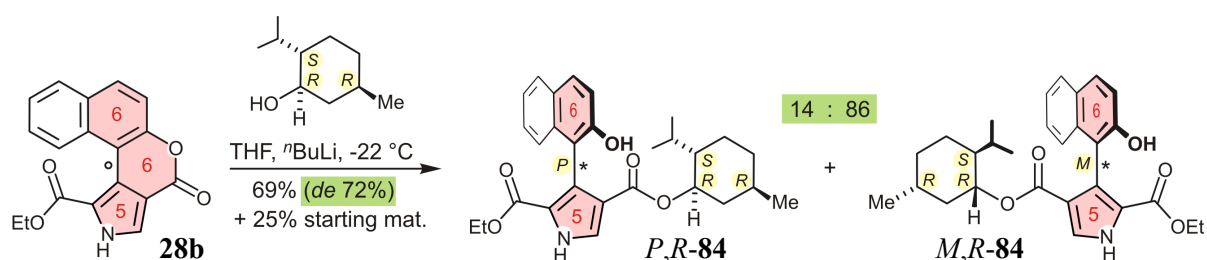
- The synthesis of lactone-bridged biaryls according to the lactone concept typically involves the prefixation of the two aryl moieties by an ester function followed by an intramolecular *C,C*-coupling to yield the desired biaryl with a lactone bridge. In spite of the usually manifold advantages of this approach like, *e.g.*, the tolerance of even tremendous steric hindrance at the biaryl axis,<sup>[108-113]</sup> the methodology exhibited significant restrictions with respect to the yields and the regioselectivity of the coupling step when applied to the construction of pyrrole-derived *heterobiaryls*. Thus, a conceptually completely new approach was developed for the synthesis of pyrrole-*heterobiaryls* with a bridging lactone unit as the key intermediates for the first stereoselective construction of axially chiral monoporphyrins. The 'nitropyranone modification' of the lactone concept as established in the present work finally permitted the highly efficient synthesis of formerly unknown lactone-bridged  $\beta$ -aryl pyrroles on a multigram scale starting from commercially available building blocks in 50-60% yield over two steps.



The novel reaction sequence started with the simultaneous formation of the six-membered lactone ring *and* the later biaryl axis in form of nitropyranones like **35** (Ar = naphthyl) or **50** (Ar = phenyl) by trans-esterification and intramolecular Henry reaction of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde **36** or salicylic aldehyde **51**, followed by a Barton-Zard reaction<sup>[441]</sup> to give

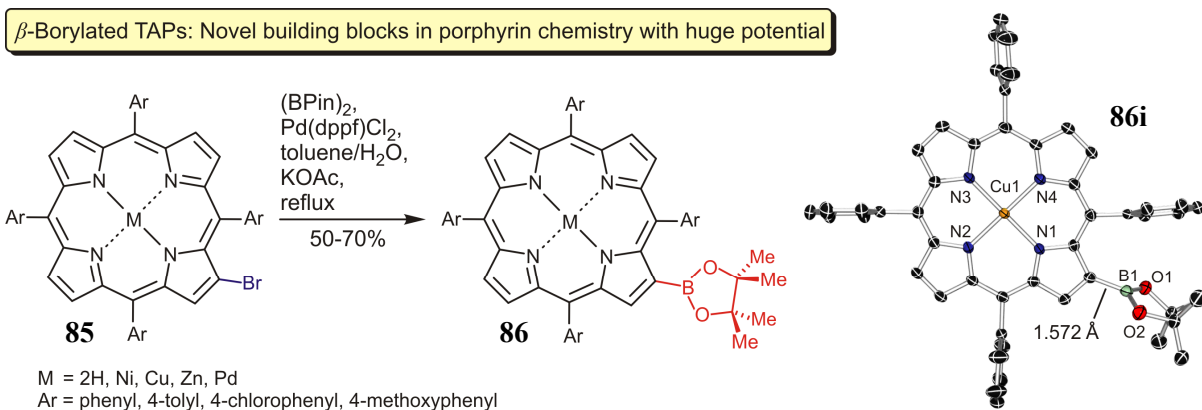
the designated key intermediates **28** and **52**, respectively, *en route* to monomeric porphyrins with chiral porphyrin-aryl axes in  $\beta$ -position. Furthermore, various subsequent synthetic transformations of **28** und **52** were possible selectively in the pyrrole moiety.

- Starting from the novel naphthyl-pyrroles **28** the atropo-diastereoselective ring-opening of the lactone subunit succeeded by using chiral *N*- or *O*-nucleophiles. While application of *S*-phenylethylamine resulted in only minor diastereomeric excesses (*de*'s) the more selective 1*R*,2*S*,5*R*-menthol gave an optimum *de* of 72%, thus clearly exceeding the *de* obtained in the only literature-known atropo-selective synthesis of pyrrole-heterobiaryls (56%).



Although the diastereoselectivities reached so far still have to be optimized the successful expansion of the lactone concept to the atropo-diastereoselective synthesis of pyrrole-based heterobiaryls provides a sound basis for the first stereoselective synthesis of monomeric porphyrins with chiral axes in  $\beta$ -position. Moreover, the strategy established within the present work is potentially applicable to the development of novel chiral ligands or drugs based on aryl-pyrroles.

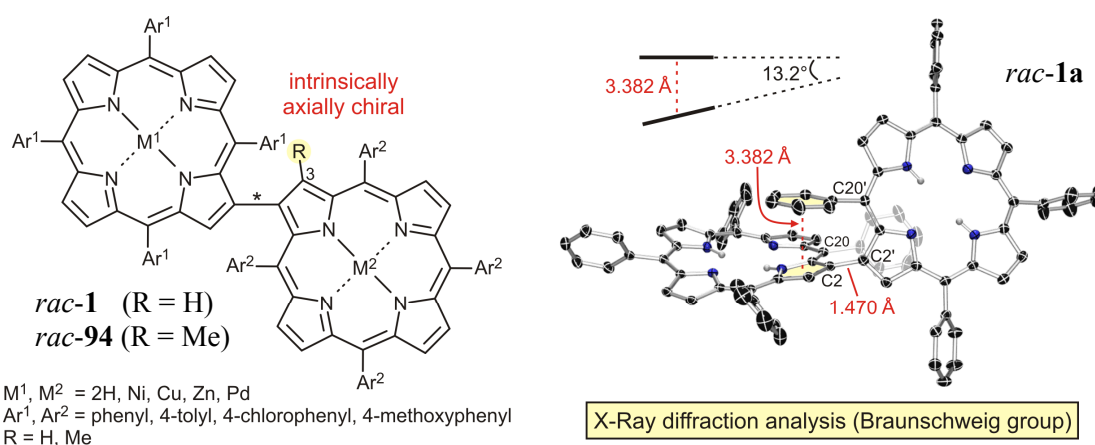
- Based on investigations of S. Rüdener in our group and own results achieved previously, during the diploma thesis, a plethora of so far unavailable  $\beta$ -borylated tetraarylporphyrins (TAPs) **86** were synthesized at a 500-mg scale.<sup>[586]</sup>



The elaboration of a variable protocol to access this unprecedented class of compounds was not only essential for the synthesis of directly linked multiporphyrins (as also achieved here), but opens up an efficient entry to novel-type porphyrin derivatives **86** which can

serve as precious precursors to a multitude of  $\beta$ -functionalized 5,10,15,20-TAPs or as building blocks for the design of supramolecular porphyrin assemblies with  $\beta$ -coupled structural motifs.

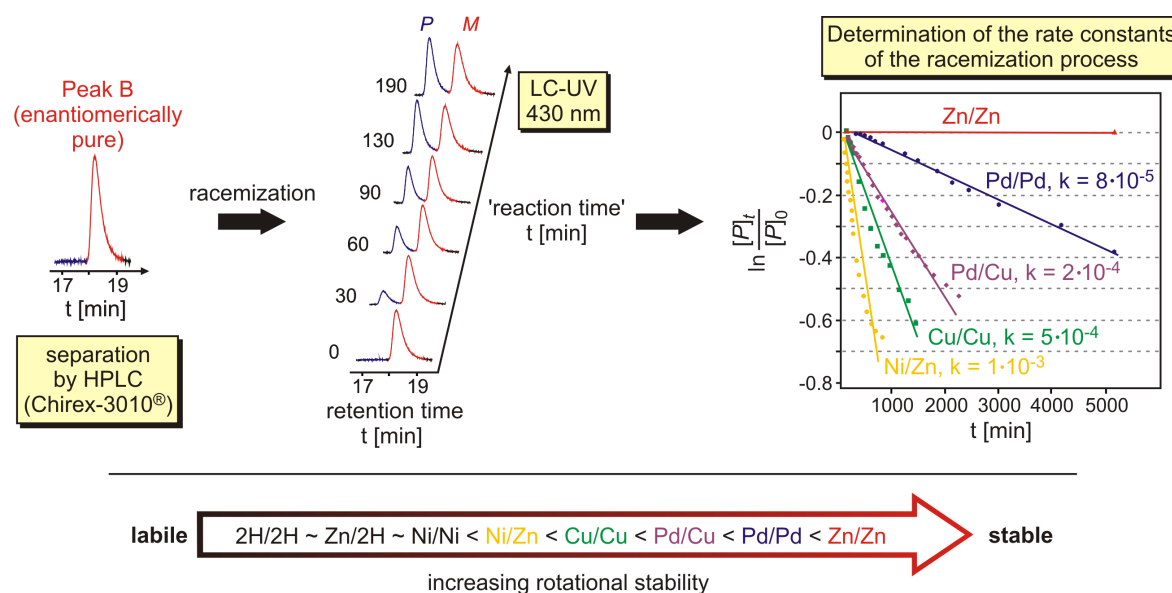
- By a Suzuki coupling of porphyrinyl boronic acid esters **86** with brominated porphyrin derivatives **85** (partially in combination with subsequent metal insertion) more than 20 directly  $\beta,\beta'$ -linked bisporphyrins of type *rac-1* were successfully synthesized in good yields up to 60%. The optimized reaction conditions were also smoothly applicable to the construction of first representatives featuring an additional methyl group next to the biaryl axis (like *rac-94*). Besides the largely unrestricted choice of both central metals the route established herein permitted to independently vary the *meso*-substituents of the two monomeric subunits and, thus, to synthesize porphyrin dimers with tailor-made electronic and photophysical properties. As an example, the dimers obtained were characterized by UV-Vis spectroscopy and cyclovoltammetric measurements (carried out by A. Heckmann in the research group of Prof. Lambert).



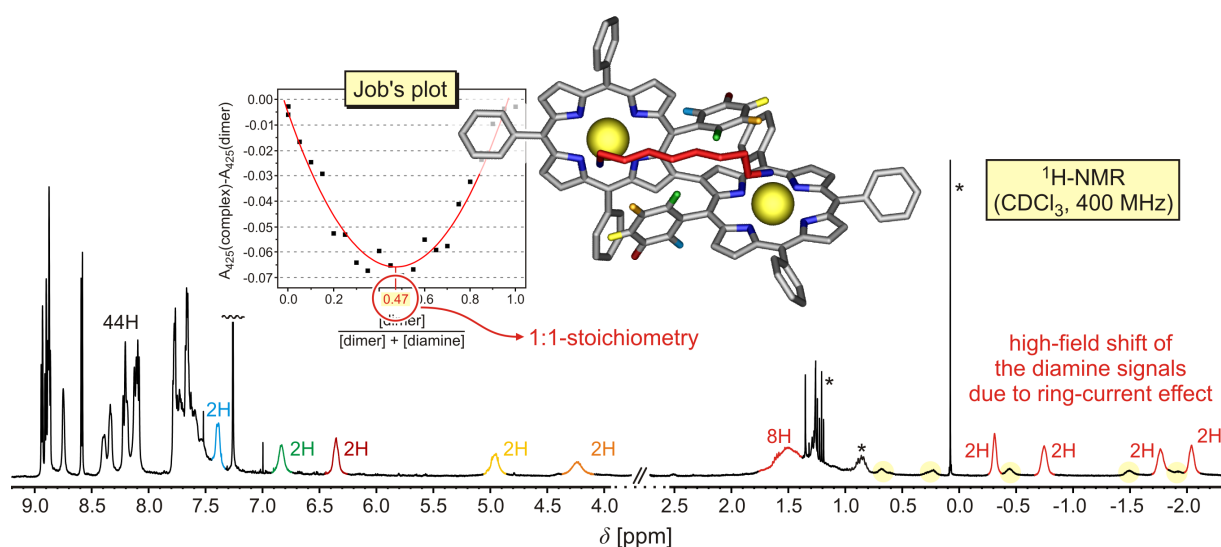
From a stereochemical point of view the  $\beta,\beta'$ -bisporphyrins are intrinsically – *i.e.* independent from their substitution pattern – axially chiral due to the peripheral site of the porphyrin–porphyrin axis. This feature renders these novel dimers unique as compared to all structurally related multiporphyrins known previously. The vast, stereochemically largely differentiated cavity including two freely combinable transition metals are expected to give rise to most diverse applications of such 'super-biaryls'.

- The dimers with  $\beta,\beta'$ -linkage were fully stereochemically characterized by online-CD measurements in the 'stopped-flow' mode in combination with quantum-chemical CD calculations (carried out by T. Bruhn in our group). In addition, kinetic experiments performed with the bisporphyrins revealed that the configurational stability of the biaryl axis is largely dictated by the two metal centers. While, *e.g.*, metal-free representatives are stereo-

chemically labile at room temperature, a rotational barrier of 114.9 kJ/mol was determined experimentally for their fully metalated, rotationally stable Zn(II) analogs. The kinetic data determined – combined with detailed quantum-chemical studies by T. Bruhn – permitted to rank these porphyrin-biaryls, which have become available for the first time in the present work by their configurational stability as a function of the respective combination of the metal centers. From a synthetic point of view the  $\beta,\beta'$ -bisporphyrins may thus be tuned over a broad range not only with respect to their electronic but also regarding their stereodynamic properties by systematic choice of the central metals. Furthermore, the obtained results provide a (rare) experimental evidence for the conformational flexibility of the free-base porphyrin framework, a phenomenon which has often been postulated but is hard to verify in solution. A metal dependency of the atropisomerization process in multiporphyrins had not been known previously.

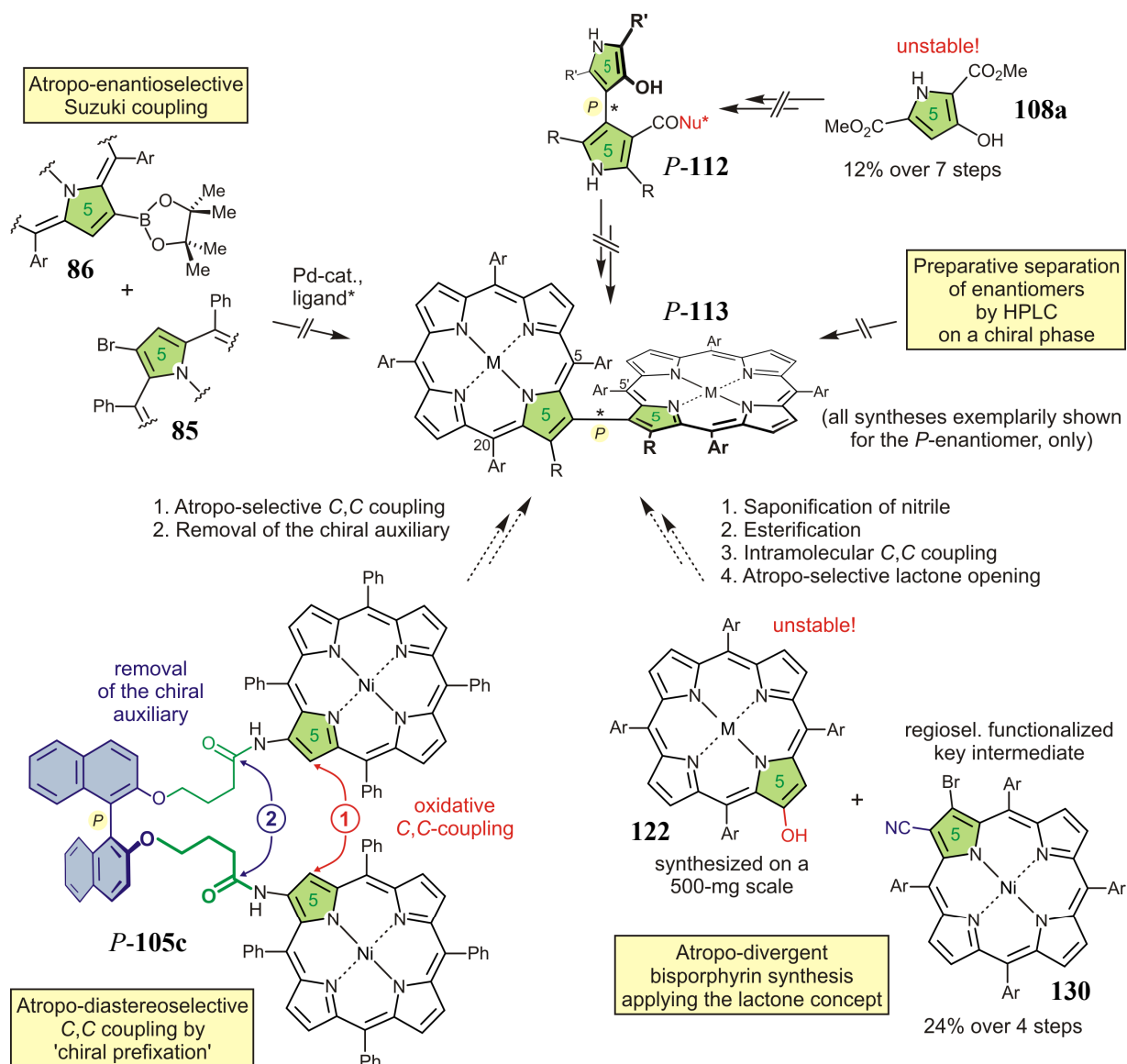


- First NMR studies on the complexation of the metalated dimer *rac-1j* ( $M^1/M^2 = Zn/Zn$ ) by 1,8-diaminooctane together with a Job's-plot analysis evidenced that the axially chiral  $\beta,\beta'$ -bisporphyrins synthesized are capable of binding bifunctional guest substrates in the presence of suitable central metals. And, *vice versa*, this finding suggests that dimeric porphyrins with a stereogenic  $\beta,\beta'$ -axis might be used as host molecules for chiral recognition.<sup>[179]</sup> Thus, the co-NMR experiments performed constitute a first step towards future applications of this newly developed class of compounds.



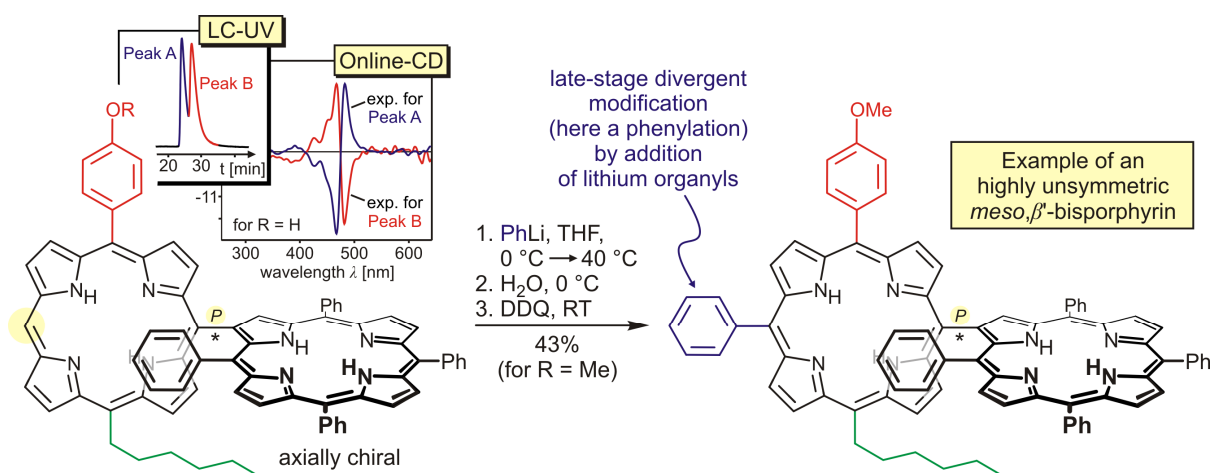
- For the preparation of enantiomerically pure dimers at a preparative scale most, diverse concepts were tested comparatively. The achieved results substantiate that in the future the resolution of the enantiomers by HPLC on a chiral phase is just as little promising as an atropo-enantioselective Suzuki coupling applying chiral ligands. The attempted atropo-divergent bisporphyrin synthesis by developing a route for the stereoselective construction of the central bipyrrol fragment **112** (here exemplarily shown with *P*-configuration, only) has failed so far due to the high sensitivity of the previously unknown hydroxypyrrole **108a**. However, two further approaches tested within this work promise high potential for a future atropo-divergent synthesis of  $\beta,\beta'$ -coupled porphyrin dimers: In cooperation with F. Witterauf in our group the enantiomerically pure late-stage key intermediate *P*-**105c** was obtained, which is now supposed to give enantiomer-enriched  $\beta,\beta'$ -bisporphyrins by an intramolecular atropo-diastereoselective *C,C*-coupling and removal of the chiral auxiliary. Last, but not least, an extension of the lactone concept to tetrapyrrolic building blocks was attempted. In this context one of the biggest synthetic challenges was the preparation of suitably regioselectively functionalized monoporphyrins. In the course of the investigations described herein the new 2,3-disubstituted precursor **130** was successfully synthesized in 24% yield over four steps starting from 2-nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin. Moreover, a short and elegant alternative protocol for the synthesis of  $\beta$ -hydroxyporphyrins – which had been described previously, but were accessible by literature-known methods at a 100-mg scale, only – was elaborated: Here the sensitive porphyrin derivative **122** was set free in one step from the stable 'stock compound' 2-benzoyloxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**125**) available in gram amounts. Several of the remaining steps of the synthetic sequence (like, e.g., the saponification of the  $\beta$ -cyanoporphyrin **130** or the esterification of 2-hydroxy- with 2-carboxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrins) have already been realized

for simplified test systems and accordingly optimized reaction conditions have been developed, which should now be easily transferable to the authentic building blocks.

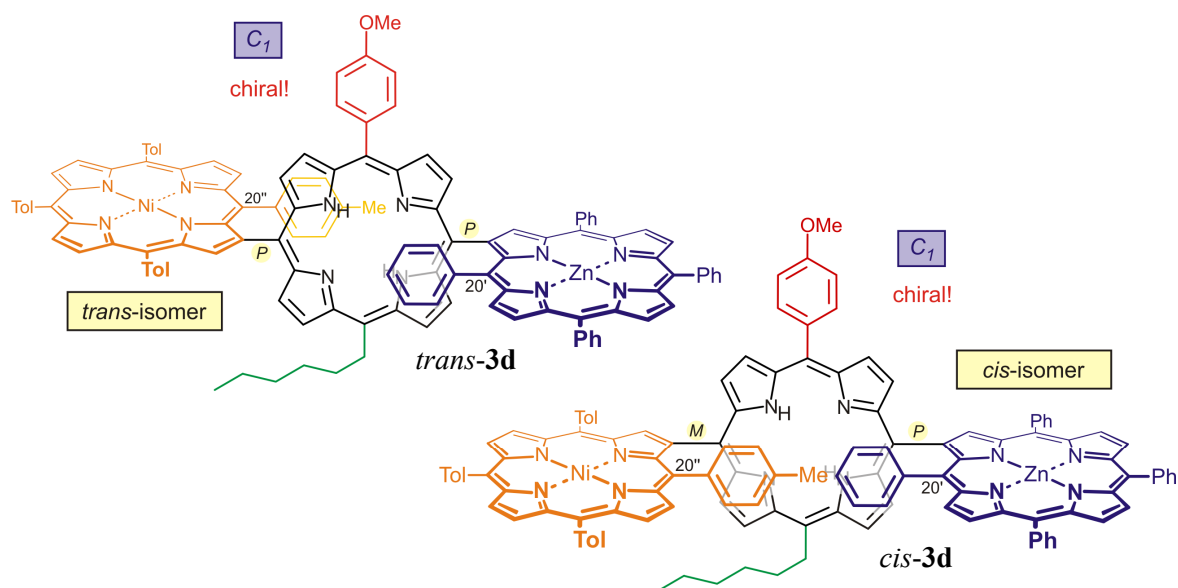


- Furthermore, starting from  $\beta$ -borylated TAPs numerous *meso*, $\beta'$ -linked porphyrin dimers were synthesized – partially during a research stay at Trinity College Dublin in the group of Prof. M. Senge – by Suzuki reactions in excellent yields. In contrast to the few and, in addition, highly symmetric literature-known representatives of this class compounds the 'portfolio' made accessible in the present work comprises, *e.g.*, the first axially chiral *meso*, $\beta'$ -dimers with up to three different substituents (aryl or alkyl) in the *meso*-coupled subunit. Moreover, the method for the functionalization of monoporphyrins by lithium organyls as developed by M. Senge *et al.* was transferred to dimeric substrates for the first time, therefore permitting a late-stage divergent modification of the bisporphyrins.





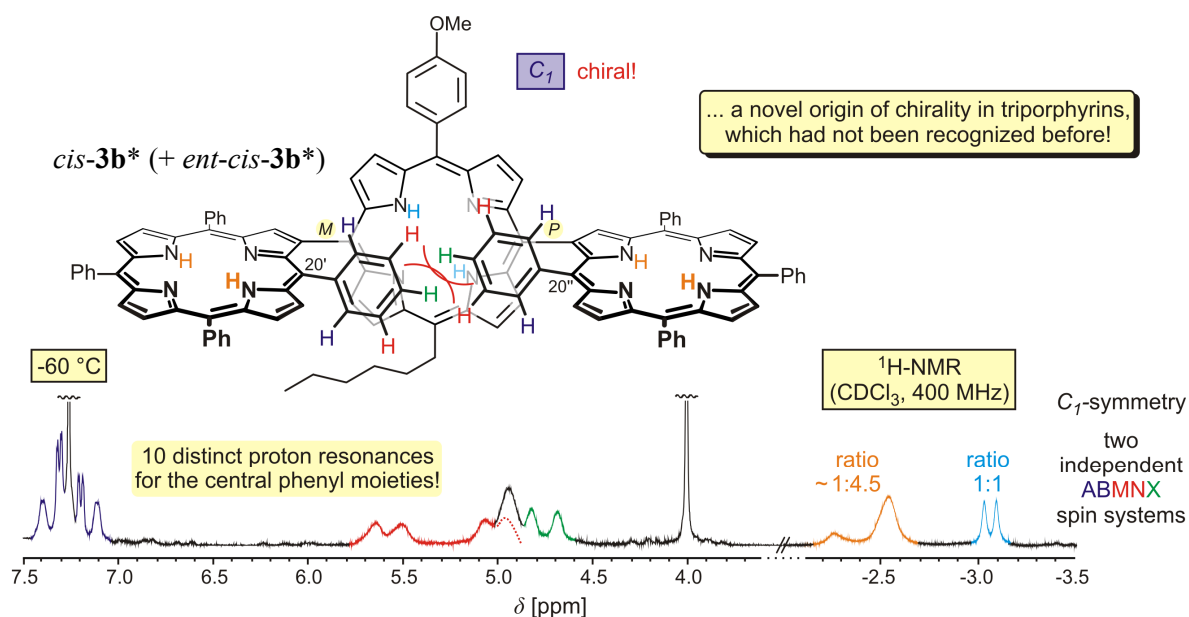
- The successful synthesis of even *trimeric* porphyrins, from constitutionally symmetric representatives to the first structurally highly complex axially chiral porphyrin triad **3d**, demonstrated the versatile applicability and high flexibility of the synthetic strategy established here. All novel trimers were obtained in excellent total yields up to 79% and, in addition, at a preparative scale (~200 mg). The triads exist in form of two diastereomers (*cis/trans*) differing in the relative orientation of the central aryl moieties (at C-20', C-20'').



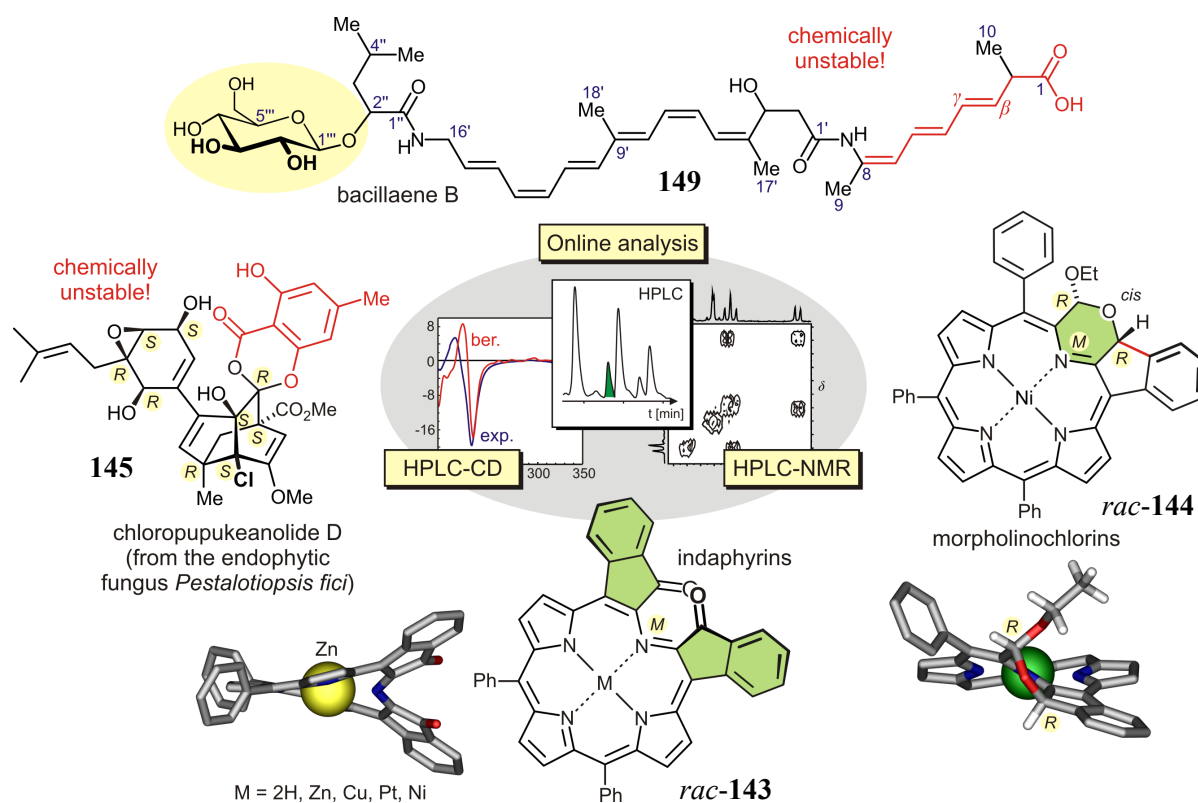
Altogether, a method permitting rapid access to a plethora of *meso,β'*-linked porphyrin trimers – which may differ in the substitution patterns and the central metals of the subunits and, last but not least, in the spatial arrangement (*cis/trans*-isomers) of the chromophores – has become available for the first time. Directly linked trimeric porphyrins of comparable structural complexity had not been described in the literature before.

- By low-temperature NMR spectroscopy a previously unknown origin of chirality in triporphyrins, which was postulated for the first time in the present work, was verified. Thus, also *cis*-trimers like, e.g., *cis*-**3b** which appear to be constitutionally highly symmetric fade

to a  $C_1$ -symmetric and, thus, chiral conformation at low temperatures due to the steric interaction of the two aryl moieties adjacent to the porphyrin-porphyrin axis. Even supposedly mirror-symmetric porphyrin triads thus occur – entirely independent from their substitution pattern – as two enantiomers at  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . The achieved results offer a conceptually novel starting point for the future design of intrinsically chiral multiporphyrins with defined and systematically tuneable stereodynamic properties.



- Besides the synthesis and stereochemical analysis of multiporphyrins a range of structurally unique chiral porphyrinoids but also several natural products have been investigated by modern HPLC hyphenation techniques together with different cooperation partners. For instance, the full stereochemical characterization of helically chiral morpholinochlorins (like, e.g., *rac-144*) and indaphyrins (*rac-143*) as well as the elucidation of the absolute configuration of the structurally unprecedented, chemically labile spiroketal chloropupekeanolide D (**145**) succeeded by developing different HPLC separation methods on a chiral phase and subsequent online CD spectroscopy supported by quantum-chemical CD calculations carried out in the theoretical division of our group: In addition, the constitution of the novel polyketidic natural product bacillaene B (**149**) and, especially, the structure at two chemically highly labile intermediates of the bacillaene biosynthesis were elucidated by online-NMR measurements in the stopped-flow mode. The latter investigations unambiguously proved a rare  $\beta,\gamma$ -dehydration during the polyketide chain elongation and, thus, at the same time refuted the final steps of the biosynthesis of this antibiotic as accepted before.



In conclusion valuable contributions to the synthesis of structurally complex, axially chiral multiporphyrins and their stereochemical characterization have been achieved in the course of the presented work. The investigations focused in particular on fundamental aspects of the chirality and dynamic stereochemical phenomena of these compounds, which have become available here for the first time. The successful development of a comprehensive methodological repertoire, *e.g.*, for the stereoselective synthesis of axially-chiral  $\beta$ -aryl pyrroles or the construction of different regioselectively difunctionalized porphyrin building blocks provides a solid basis for a variety of future research projects in our group like, *e.g.*, the first atropo-selective synthesis of monomeric and dimeric porphyrins bearing chiral axes in  $\beta$ -position.

As already indicated in the introduction of this thesis, the fascination of chiral phenomena or – more generally speaking – of the symmetry and asymmetry of our universe reaches far beyond the scope of natural sciences. Thus, in his famous epistemological essay '*Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik die als Wissenschaft wird auftreten können*' also the prestigious philosopher Immanuel Kant describes his enthusiasm using simple, yet so impressive, words:

*'What could be more similar to my hand or my ear and in all parts more identical than their image in the mirror? And, yet, I can not substitute the original by such a hand as seen in the mirror [...].'*<sup>[859,860]</sup>



## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1 Allgemeine Methoden

#### 1.1 Verwendete Apparaturen und Messgeräte

*Schmelzpunkte (Schmp.):* Die Schmelzpunkte wurden an einem Thermovar-Kofler-Heiztisch-Mikroskop der Fa. *Reichert* bestimmt. Die angegebenen Werte sind nicht korrigiert.

*Drehwerte:* Zur Drehwert-Bestimmung diente ein Polarimeter P-1020 der Fa. *Jasco*. Die Messungen wurden bei der Wellenlänge der Natrium-D-Line ( $\lambda = 589$  nm) durchgeführt. Die Angabe der ermittelten Drehwerte erfolgt in  $^{\circ}$ .

*Infrarotspektroskopie (IR):* Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Spektrometer FT-IR-410 der Fa. *Jasco*. ' $\tilde{\nu}$ ' bezeichnet die Wellenzahl. Die Intensitäten der Absorptionsbanden sind gekennzeichnet durch: s = stark, m = mittel, w = schwach und br = breit. Alle IR-Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Der Analyt wurde dabei entweder in Reinform (Öl, Feststoff) mit Hilfe eines ATR-Aufsatzes oder als KBr-Pressling vermessen.

*Kernresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ):* Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur an den Spektrometern Avance-400 oder DMX-600 (400 bzw. 600 MHz für Protonenspektren und 100 bzw. 150 MHz für  $^{13}\text{C}$ -Spektren) der Fa. *Bruker* aufgenommen. Bei Messungen am DMX-600-Spektrometer wurde zum Teil ein  $^{13}\text{C}$ -optimierter Cryo-Probenkopf (5 mm, DCH Cryo-Probe, Fa. *Bruker*) eingesetzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Software-Paketen 'Win-NMR' oder 'Topspin' (beide Fa. *Bruker*). Die chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der  $\delta$ -Skala angegeben und beziehen sich auf  $\delta(\text{TMS}) = 0$ . Zur Kalibrierung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dienten die Resonanzsignale der Restprotonen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel und bei den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale als interner Standard:  $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26 / 77.0$ ,  $\delta(\text{MeOD}) = 3.31 / 49.0$ ,  $\delta(\text{Aceton-d}_6) = 2.05 / 29.8$ ,  $\delta(\text{DMSO-d}_6) = 2.50 / 39.5$ ,  $\delta(\text{THF-d}_8) = 1.72 / 24.5$ ,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.39 / 118.7$ . Signalmultiplizitäten sind wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, doppeltes Dublett = dd, Triplett = t, doppeltes Triplett = dt, Quartett = q, doppeltes Quartett = dq, Quintett = qui, Septett = sep, Multiplett = m. In Spinsystemen höherer Ordnung bezeichnet die Signalmultiplizität erweitert durch den Vorsatz 'app' (= apparent) die phänomenologische Signalform. Die Angabe der Kopplungskonstanten  $^nJ$  erfolgt in Hertz (Hz), wobei 'n' die Anzahl der zwischen den Kopplungspartnern liegenden Bindungen angibt. Im

Fälle der Überlagerung mehrerer Protonen- oder Kohlenstoffresonanzen werden bei der Zuordnung der NMR-Signale die entsprechenden Angaben der Position im Molekül durch Kommata getrennt (z.B. 5-H, 3-H = 5-H *und* 3-H). Verbleiben bei der Signalzuordnung jedoch mehrere *alternative* Möglichkeiten, die nicht eindeutig unterschieden werden können, werden die Angaben durch Querstriche separiert (z.B. C-3 / C-7 = C-3 *oder* C-7).

*Massenspektrometrie (MS)*: Elektronenstoß-Massenspektren (EI) wurden mit dem Spektrometer *Finnigan* MAT-8200 bei einem Ionisationspotenzial von 70 eV aufgenommen. Die in Klammern gesetzten Werte geben die Intensität der entsprechenden Signale relativ zum Basispeak ( $I = 100\%$ ) an. Zur Aufnahme von Elektrosprayionisations-Massenspektren (ESI) wurde, sowohl in Kopplung mit der HPLC (HPLC-MS mit *Agilent*-1100-HPLC-System) als auch im 'stand-alone'-Betrieb, entweder eine *Agilent* Ionenfalle 1100SL (Kapillartemperatur: 210 °C; ESI-Spannung: 3.5–4.0 kV; N<sub>2</sub> als Trägergas) oder ein 'time-of-flight'-Massendetektor (microTOF, Fa. *Bruker*) verwendet. Die zu vermessenden Analyten wurden hierzu in der Regel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> (Porphyrine) oder MeOH gelöst. Die Matrix-unterstützten Massenspektren (MALDI) wurden mit dem Gerät Autoflex II der Fa. *Bruker* aufgezeichnet. Als Matrix diente DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäurenitril, Fa. *Fluka*). Die Konzentration der Matrixlösung betrug 40 mg/mL in CHCl<sub>3</sub>. Die Probenlösung ( $c = 1$  mg/mL in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub>) wurde im Verhältnis 1:10 mit der Lösung der DCTB-Matrix verdünnt und 1 µL auf das Target präpariert. Die Messungen erfolgten meist im 'reflecton mode', in einigen wenigen Ausnahmen auch im 'linear mode'.

*Elementaranalyse (CHNS)*: Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg mit dem Gerät *Leco*-CHNS-932 durchgeführt.

*Ultraviolett-Spektroskopie (UV-Vis)*: Die Messung der UV-Vis-Spektren wurde an den Spektrometern CARY-50-Conc-UVvis oder V570-UV/Vis/NIR der Firmen *Varian* bzw. *Jasco* in dem jeweils angegebenen Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Falle der Porphyrine betrug die Konzentration der Messlösungen in der Regel ca. 1 mg/100 mL. Die Wellenlängen ( $\lambda$ ) und Extinktionskoeffizienten ( $\log \epsilon$ ) der Absorptionsmaxima sind angegeben. Das Kürzel 'sh' bezeichnet eine Schulter im UV-Vis-Spektrum.

*Circulardichroismus-Spektroskopie (CD)*: Offline-CD-Spektren wurden an einem J-715-Spektropolarimeter (Fa. *Jasco*) aufgenommen und mit der dazugehörigen *Jasco*-Software verarbeitet. Die Scangeschwindigkeit betrug in der Regel 200 nm/min bei einer Bandbreite

von 1.0 nm sowie einer Antwortzeit von 0.25 s. Die differentiellen Absorptionskoeffizienten  $\Delta\epsilon$  [ $\text{cm}^2/\text{mol}$ ] bei einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$  [nm] wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel bestimmt. Zur Korrektur der gemessenen Spektren wurde jeweils das Spektrum des verwendeten reinen Lösungsmittels subtrahiert. Die erhaltenen CD-Kurven wurden mit einem Smoothing-Faktor von 5-9 geglättet.

*Optische-Rotationsdispersions-Spektroskopie (ORD):* Die Aufnahme von ORD-Spektren im Offline-Modus erfolgte an einem J-715-Spektropolarimeter (Fa. *Jasco*) mit ORD-Ausatz (ORDE-307W, Fa. *Jasco*). Zur Prozessierung der Spektren wurde die dazugehörige *Jasco*-Software eingesetzt. Die Scangeschwindigkeit betrug 200 nm/min bei einer Bandbreite von 1.0 nm sowie einer Antwortzeit von 0.25 s. Die differentiellen Absorptionskoeffizienten  $\Delta\epsilon$  [ $\text{cm}^2/\text{mol}$ ] bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  [nm] wurden im jeweils angegebenen Solvens ermittelt. Zur Korrektur der gemessenen Spektren wurde jeweils das entsprechende Spektrum des reinen Lösungsmittels subtrahiert und die erhaltenen ORD-Kurven mit einem Smoothing-Faktor von 5-9 geglättet.

*Cyclovoltammetrie (CV) und Differential-Pulsvoltammetrie (DPV):* Cyclovoltammogramme und Differential-Pulsvoltammogramme wurden von Herrn Dipl.-Chem. Alexander Heckmann (AG Lambert, Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg) an dem Gerät BAS CV-50 W der Fa. *Bioanalytical Systems* (Software-Version 2.0) durchgeführt. Als Messzelle diente eine zylindrische Glaszelle mit Dreielektrodenanordnung bestehend aus einer Platinscheibenelektrode (Durchmesser: 3 mm) als Arbeitselektrode, einer Platinspirale als Gegenelektrode sowie einer Ag/AgCl-Pseudoreferenzelektrode. Das für die Messungen verwendete  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (HPLC gradient grade) wurde über Molekularsieb (3.6 Å) vorgetrocknet und über  $\text{CaH}_2$  destilliert. Als Leitsalz diente Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAH; 0.1 M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die Eichung erfolgte intern gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxsystem ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Alle Messungen wurden unter Argon durchgeführt und auch die Messlösungen durch Einleiten von Argon entgast.

*Röntgenbeugungsanalysen:* Die Aufnahme der Röntgenbeugungsanalysen wurde von Dr. Thomas Kupfer und Dr. Krzysztof Radacki (AG Braunschweig) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg vorgenommen. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte an einem Bruker X8APEX-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor unter Verwendung von monochromatischer  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden in SHELXS gelöst und mittels SHELXL verfeinert.<sup>[861]</sup> Alle Schweratome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf ideale Positionen festgesetzt, die anhand der

Hybridisierung des Bindungsatoms zugewiesen wurden. Die zugehörigen Wasserstoffschwingungsparameter wurden auf Vielfache (1.5 oder 1.2) des Bindungspartners fixiert.

## 1.2 Chromatographische Methoden

*Dünnschichtchromatographie (DC)*: Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-Aluminiumfolien-60-F<sub>254</sub> (Fa. Merck) mit einer Schichtdicke von 0.2 mm verwendet. Die Detektion erfolgte je nach Anforderung durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm, Anregung der Eigenfluoreszenz bei 366 nm, durch Bedampfung mit Iod, sowie Anfärben mit Anisaldehyd-Lösung oder Dragendorff-Reagenz. Zum Anschärfen des Startflecks wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, EtOAc, oder Methanol verwendet.

*Säulenchromatographie (SC) und Säulenfiltration (SF)*: Als Säulenfüllmaterial wurde Kieselgel (Korngröße: 0.063–0.200 mm oder 0.032–0.063 mm) sowie Aluminiumoxid (neutral, Korngröße: 0.063–0.200 mm) der Fa. Merck verwendet. Die Säulen wurden nass befüllt. Die Angabe der Fließmittelzusammensetzungen erfolgt in allen Fällen in Volumenprozent.

*Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)*: Die Analyse von Proben mittels HPLC wurde auf einer computergesteuerten Anlage der Firma *Jasco* durchgeführt (Entgasungseinheit DG-2080, Mischer LG-2080, Pumpe PU-2080, Probengeber AS-2050, Diodenarray-Detektor MD-1510, Säulenofen CO-1560). Zur Auswertung der Messergebnisse wurde die Programmpakete 'Borwin' oder 'Chrompass' der Fa. *Jasco* verwendet. Die verwendeten Lösungsmittelsysteme, Gradienten und Säulen sind in den entsprechenden Kapiteln detailliert beschrieben. Die Abkürzung 't<sub>R</sub>' bezeichnet die Retentionszeit einer Verbindung.

*HPLC-MS-Kopplung*: Für HPLC-MS-Untersuchungen wurden die Massendetektoren (Agilent-1100-SL-Ionenfalle oder *Bruker-Daltonik-micrOTOF*) an ein Agilent-1100-HPLC-System angeschlossen. Die Steuerung der Systeme erfolgte entweder mit ChemStation (*Agilent*) oder HyStar (*Bruker*). Zur Vermessung der Proben wurden jeweils die entsprechenden Gradienten und Säulen aus der analytischen HPLC verwendet, allerdings, zur Vermeidung des störenden Trifluoressigsäure-Massenpeaks, unter Austausch des 0.05-proz. TFA-Puffers gegen 0.2-proz. Ameisensäure.

*HPLC-NMR-Kopplung*: Die Aufnahme der Online-NMR-Spektren (<sup>1</sup>H, COSY, NOESY, HSQC, HMBC) erfolgte an einem DMX-600-Spektrometer der Fa. *Bruker* mit einem Cryo-Probenkopf (DCH Cryo-Probe, Fa. *Bruker*) unter Verwendung eines Durchfluss-Einsatzes



(120  $\mu\text{L}$ , CryoFit, Fa. *Bruker*). Zur Kopplung mit der HPLC-Anlage (*Agilent-1100-Serie*) wurde eine Peak-Sampling-Unit mit 12 Speicherschleifen (BPSU-12, Fa. *Bruker*) verwendet. Das chromatographische System war wie folgt aufgebaut: Entgasungseinheit G1379A, Pumpe und Gradientenmischer G1311A, UV-Detektor G1314A (jeweils Fa. *Agilent*). Die NMR-Messungen wurden entweder mit den Softwarepaketen 'XWin-NMR' oder 'Topspin' (beide Fa. *Bruker*) unter Verwendung von Automationsroutinen der Fa. *Bruker* und Standard-Pulsprogrammen durchgeführt: COSY (cosygpqf), NOESY (noesyph), HSQC (hsqcetgp), HMBC (hmbcgpplndqf). Weitere Einzelheiten zum verwendeten Lösungsmittelsystem, dem Gradienten sowie der eingesetzten Säule sind im entsprechenden Kapitel detailliert dargestellt.

*HPLC-CD-Kopplung*: Das HPLC-System der Fa. *Jasco* bestand aus einer PU-1580-Pumpe, einem DG-2080-53-Entgaser, einem LG-980-02S-Gradientenmischer, einem AS-2055-Probengeber und einem Diodenarray-Detektor MD-2010. Als CD- bzw. ORD-Detektor wurde ein J-715-Spektropolarimeter (Fa. *Jasco*) mit ORD-Aufsatz (ORDE-307W, Fa. *Jasco*) verwendet, das mit einer über ein Motorventil 7010 (Fa. *Besta*) geschalteten 5-mm-Standardflusszelle der Fa. *Jasco* betrieben wurde. Säulen, Lösungsmittelsysteme und UV-Messbereich wurden den Analyten entsprechend angepasst und sind in den jeweiligen Kapiteln detailliert beschrieben. Die Messung der Online-CD-Spektren erfolgte im 'stopped-flow'-Modus mit drei bis zehn Akkumulationen im angegebenen Wellenlängenbereich, bei einer Scangeschwindigkeit von 500 nm/min, einer Antwortzeit von 0.5–1.0 s und einer Bandbreite von 0.5–1.0 nm. Das aus diesen Messungen gemittelte Spektrum wurde durch Subtraktion des CD-Spektrums des jeweiligen Laufmittelgemisches basislinienkorrigiert und mit einem Smoothing-Faktor von 5-9 geglättet.

*Präparative Gel-Permeations-Chromatographie im Recycling-Modus (Recycling-GPC)*: Präparative Trennungen mittels Recycling-GPC wurden an einer computergesteuerten Anlage der Fa. *Shimadzu* durchgeführt (Mischer mit Entgasungseinheit DGU-20A3, Pumpe LC-20AD, Schaltventil FCV-20AH2, UV-Vis-Detektor SPD-20A, Brechungsindex-Detektor RID-10A, Interfacemodul CMB-20A). Die Trennung erfolgte bei Raumtemperatur an zwei in Reihe geschalteten Phenogel<sup>®</sup>-Säulen (600 x 21.2 mm, Porengröße 100 Å) der Fa. *Phenomenex*. Als Eluent wurde  $\text{CHCl}_3$  bei konstantem Fluss von 3.0–3.2 mL/min verwendet.

### 1.3 Quantenchemische Rechnungen

Die in der Arbeit beschriebenen quantenchemischen Berechnungen wurden in unserer Arbeitsgruppe von Dr. Torsten Bruhn oder Frau Dipl.-Chem. Anu Schaumlöffel mit den Programm-Paketen Gaussian03,<sup>[862]</sup> ORCA<sup>[863]</sup> oder Turbomole<sup>[864]</sup> durchgeführt. Die im Einzelnen verwendeten Funktionale und Basissätze sind – zusammen mit entsprechender Literatur – in den jeweiligen Kapiteln angeführt.

### 1.4 Chemikalien

*Lösungsmittel:* H<sub>2</sub>O für die HPLC wurde über eine Milli-Q-Anlage der Fa. Millipore gereinigt und deionisiert. Dichlormethan, Isopropanol, *n*-Hexan und Acetonitril für die HPLC (Chromasolv<sup>®</sup>, HPLC gradient grade, Fa. Sigma-Aldrich) sowie Methanol, Isopropanol und Dichlormethan für UV-Messungen, CD-Messungen und die Drehwertbestimmung (Uvasol<sup>®</sup>, Fa. Merck) wurden ebenso wie Trifluoressigsäure (TFA, Fa. Sigma-Aldrich) gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Für die HPLC wurden die Laufmittel entweder durch vorheriges 15-minütiges Einleiten, durch permanenten Eintrag von Helium während der Messung oder durch Verwendung von mechanischen Entgaser-Einheiten entgast. Für die Recycling-GPC verwendete man Amylen- oder EtOH-stabilisiertes Chloroform der Fa. Sigma-Aldrich. Die für die Säulenchromatographie eingesetzten Lösungsmittel Dichlormethan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Chloroform (CHCl<sub>3</sub>), Diethylether (Et<sub>2</sub>O) und *n*-Hexan wurden kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Petrolether (PE, 40–60 °C) und Essigsäureethylester (EtOAc) wurden vor Verwendung destilliert. In allen Experimenten verwendete man destillierte oder absolutierte Lösungsmittel. Die Reinigung und Trocknung erfolgte nach Standardverfahren und unter Schutzgas.<sup>[865]</sup> Die absolutierten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (3.6 Å) und unter Argonatmosphäre gelagert. Tetrahydrofuran (THF) wurde, nach Vortrocknung über CaH<sub>2</sub>, unmittelbar vor Gebrauch über Kalium destilliert. Versuche mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Argonatmosphäre und unter Anwendung der Schlenktechnik durchgeführt.

*Sonstige Chemikalien:* Die Reagenzien POCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, Essigsäureanhydrid, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Pyrrol, Acetylchlorid, *S*-Phenylethylamin und 1,1-Dimethoxyethen wurden unmittelbar vor Gebrauch frisch destilliert. Kommerziell erhältliches *N*-Bromsuccinimid (NBS) wurde aus H<sub>2</sub>O umkristallisiert.<sup>[866]</sup> Zn-Staub wurde vor Gebrauch durch Waschen mit 1 N

HCl aktiviert, mit Et<sub>2</sub>O nachgespült und unter Schutzgas gelagert. Die für die Synthesen verwendeten Reagenzien wurden bei den Firmen *Sigma-Aldrich*, *Merck* oder *Fluka* erworben.

Die Startmaterialien 2-Isocyanessigsäurebenzylester<sup>[471,472]</sup>, 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäuredimethylester<sup>[626]</sup>, Benzyl-(1,2-*trans*-dichlorvinyl)-ether<sup>[759]</sup>, Dipyrrylmethan<sup>[625,743]</sup>, 5-Hexyl-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin<sup>[867]</sup>, 5-Brom-10,20-diphenylporphyrin<sup>[522]</sup> und 5,15-Dibrom-10,20-diphenylporphyrin<sup>[522]</sup> wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert. Die für die Kupplungen eingesetzten 2-Brom-5,10,15,20-tetraphenylporphyrine **85a-k** wurden analog eigenen Vorarbeiten<sup>[172]</sup> oder nach Versuchsvorschriften von T. Gehrke<sup>[588]</sup> dargestellt. 5-Brom-10,15,20-triphenylporphyrin (**137a**) und 5-Brom-10,15,20-trihexylporphyrin (**137d**) wurden von Frau S. Horn (Trinity College Dublin) ausgehend von den entsprechenden Triarylporphyrinen<sup>[347,868]</sup> durch Bromierung mit NBS (Standardbedingungen in CHCl<sub>3</sub>/Pyridin bei RT) dargestellt. 5-Brom-10,20-bis-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-15-phenyl-porphyrin<sup>[785]</sup> wurde von A. Gehrold in unserer Gruppe synthetisiert.<sup>[783]</sup>

## 2 Versuche zur stereoselektiven Synthese axial-chiraler Monoporphyrine

### 2.1 Versuche zur Synthese Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole mittels des klassischen Lacton-Konzepts

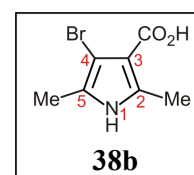
#### 4-Brom-2,5-dimethyl-1H-pyrrol-3-carbonsäure (**38b**)

In 50 mL Acetonitril wurde 2,5-Dimethyl-1H-pyrrol-3-carbonsäure (**38a**, 500 mg, 3.59 mmol) vorgelegt und bei 0 °C CuBr<sub>2</sub> (2.41 g, 10.8 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h im Eisbad gerührt, auf 25 mL H<sub>2</sub>O gegossen, durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl-Lösung angesäuert und die wässrige Phase mit EtOAc extrahiert. Man wusch die organische Phase mit NaCl-Lösung, trocknete über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der so erhaltene braune Feststoff (775 mg, 3.55 mmol, 99%) wurde nur zu analytischen Zwecken aus EtOAc umkristallisiert.

Brauner Feststoff.

Ausbeute: 775 mg (3.55 mmol, 99%).

Schmp.: 124 °C (EtOAc).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3322 (m), 2919 (w), 2850 (w), 1639 (s), 1592 (s), 1518 (w), 1468 (s), 1414 (m), 1389 (m), 1335 (s), 1261 (w), 1232 (s), 1110 (s), 1058 (w), 1010 (w), 896 (m), 841 (w), 784 (w), 745 (s), 677 (s), 634 (m), 617 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.08 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub> / 5-CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub> / 5-CH<sub>3</sub>), 11.34 (s, 1H, NH / CO<sub>2</sub>H), 11.71 (s, 1H, NH / CO<sub>2</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 10.9 (2-CH<sub>3</sub> / 5-CH<sub>3</sub>), 13.8 (2-CH<sub>3</sub> / 5-CH<sub>3</sub>), 95.4 (C<sub>q</sub>), 110.8 (C<sub>q</sub>), 135.1 (C<sub>q</sub>), 163.4 (3-CO<sub>2</sub>H) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 217 (98) / 219 (94) [M]<sup>+</sup>, 200 (25) / 202 (17) [M-OH]<sup>+</sup>, 173 (24) / 175 (6) [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 172 (22) / 174 (21) [M-CO<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 138 (38) [M-Br]<sup>+</sup>, 120 (15) / 122 (10), 93 (22) [M-Br-CO<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 80 (55) / 82 (54) [HBr]<sup>+</sup>, 65 (12), 51 (33), 44 (100) [CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>BrNNaO<sub>2</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 239.9631; gem. 239.9631.

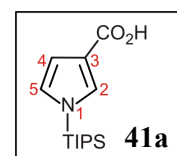
*l*-Tri(*iso*-propyl)silyl-pyrrol-3-carbonsäure (**41a**)

Zu einer Lösung von 3-Brom-1-tri(*iso*-propyl)silyl-pyrrol<sup>[455]</sup> (**40a**, 3.99 g, 13.2 mmol) in abs. THF (70 mL) wurde unter Schutzgasatmosphäre bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam eine 1.7 M Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan (17 mL, 28.9 mmol) zugetropft. Nach 20 min gab man Trockeneis (8.00 g, 182 mmol) zu und rührte weitere 10 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam auf RT erwärmt, H<sub>2</sub>O zugegeben und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die organische Phase trocknete man über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der erhaltene Feststoff wurde aus EtOAc umkristallisiert und man erhielt **41a** (2.23 g, 8.35 mmol, 63%) in Form weißer feinkristalliner Nadeln.

Weißer Nadeln.

Ausbeute: 2.23 g (8.35 mmol, 63%); Lit.<sup>[455]</sup> 88%.

Schmp.: 160 °C (EtOAc); Lit.<sup>[455]</sup> 162 °C (EtOAc).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2950$  (w), 2869 (w), 1658 (s), 1597 (w), 1540 (m), 1491 (m), 1458 (m), 1389 (w), 1341 (m), 1266 (m), 1218 (m), 1202 (m), 1184 (s), 1088 (m), 1017 (m), 999 (w), 968 (m), 923 (w), 883 (m), 831 (w), 799 (w), 768 (m), 756 (m), 738 (w), 696 (s), 661 (s), 638 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.11$  (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (sep,  $^3J = 7.5$  Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.73 (dd,  $^3J = 2.7$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, 5-H), 6.75 (dd,  $^3J = 2.7$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, 4-H), 7.50 (dd,  $^4J = 2.0$  Hz,  $^4J = 1.4$  Hz, 1H, 2-H) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 267 (46) [M]<sup>+</sup>, 224 (100) [M-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 196 (17), 186 (17), 182 (10), 94 (25), 75 (18).

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[455]</sup>

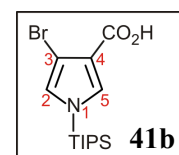
*4-Brom-1-tri(iso-propyl)silyl-pyrrol-3-carbonsäure (41b)*

Eine Lösung von 3,4-Dibrom-1-tri(*iso*-propyl)silyl-pyrrol<sup>[455]</sup> (**40b**, 402 mg, 1.05 mmol) in abs. THF (10 mL) wurde unter Schutzgasatmosphäre bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam mit einer 1.7 M Lösung von *tert*-BuLi in *n*-Pentan (1.25 mL, 2.13 mmol) versetzt. Nach 40 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde zur gelben Lösung portionsweise Trockeneis (2.00 g, 45.4 mmol) gegeben und weitere 10 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Erwärmen auf RT gab man NaCl-Lösung zu und extrahierte die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O und EtOAc. Die organische Phase trocknete man über MgSO<sub>4</sub>, entfernte das Solvens im Vakuum und erhielt einen cremefarbenen Feststoff.

Cremefarbener Feststoff.

Ausbeute: 297 mg (0.86 mmol, 82%).

Schmp.:  $159\text{ }^{\circ}\text{C}$  (EtOAc).



IR:  $\tilde{\nu} = 2949$  (w), 2868 (w), 1678 (s), 1580 (w), 1518 (s), 1461 (w), 1428 (w), 1392 (w), 1370 (w), 1324 (w), 1251 (m), 1215 (m), 1202 (s), 1087 (s), 1013 (m), 996 (w), 964 (m), 921 (w), 881 (m), 832 (w), 780 (m), 756 (m), 694 (m), 663 (s), 633 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.11$  (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.45 (sep, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.75 (d, <sup>5</sup>*J* = 2.5 Hz, 1H, 5-H), 7.47 (d, <sup>5</sup>*J* = 2.4 Hz, 1H, 2-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.0$  (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.0 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 99.0 (C-3), 115.0 (C-4), 126.0 (C-2 / C-5), 132.0 (C-2 / C-5), 167.0 (3-CO<sub>2</sub>H) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 345 (59) / 347 (64) [M]<sup>+</sup>, 302 (92) / 304 (100) [M-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 224 (15) [M-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Br]<sup>+</sup>, 103 (33), 75 (75), 59 (31).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>BrNNaSiO<sub>2</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 368.0652; gem. 368.0652.

*1H-Pyrrol-2-carbonsäure-1'-brom-2'-naphthylester (43a)*

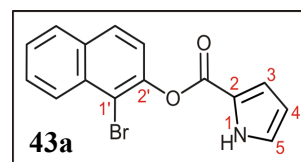
*1H*-Pyrrol-2-carbonsäure (**42**, 204 mg, 1.84 mmol) und 1-Brom-2-naphthol (**31b**, 492 mg, 2.20 mmol) wurden unter Argon in 40 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und *N,N'*-Di(cyclohexyl)-carbodiimid (DCC, 454 mg, 2.20 mmol) sowie 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP, 45.0 mg, 0.37 mmol) zugegeben. Man rührte das Reaktionsgemisch 18 h bei RT und entfernte

nach Kühlung auf 0 °C den ausgefallenen *N,N*-Di(cyclohexyl)harnstoff durch Filtration. Mangte das Filtrat zur Trockne ein und erhielt nach säulenchromatographischer Reinigung des verbliebenen Rückstands (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:3) sowie anschließende Umkristallisation aus EtOAc/*n*-Hexan **43a** (348 mg, 1.10 mmol, 60%).

Weißer Nadeln.

Ausbeute: 348 mg (1.10 mmol, 60%).

Schmp.: 145 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3330 (m), 3046 (w), 1697 (s), 1599 (w), 1548 (w), 1404 (m), 1352 (w), 1317 (m), 1251 (w), 1224 (m), 1154 (m), 1128 (m), 1074 (m), 1036 (m), 984 (m), 955 (m), 910 (w), 795 (s), 737 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.37–6.43 (m, 1H, Pyrrol-H), 7.07–7.13 (m, 1H, Pyrrol-H), 7.25–7.30 (m, 1H, Pyrrol-H), 7.39 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.51–7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.60–7.66 (m, 1H, Ar-H), 7.84–7.92 (m, 2H, Ar-H), 8.29 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 9.35 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 111.1 (CH), 115.3 ( $\text{C}_q$ ), 117.6 (CH), 121.5 ( $\text{C}_q$ ), 122.1 (CH), 124.3 (CH), 126.4 (CH), 127.0 (CH), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 132.5 ( $\text{C}_q$ ), 132.7 ( $\text{C}_q$ ), 146.1 ( $\text{C}_q$ ), 158.5 ( $\text{C}_q$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 315 (6) / 317 (6)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 236 (20)  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ , 222 (17) / 224 (16)  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}]^{+\bullet}$ , 193 (4) / 195 (4), 114 (10), 94 (100)  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}]^+$ , 66 (9).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrNNaO}_2$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  337.9787; gem. 337.9789.

CHNS  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$  (316.1494): ber. C 56.99, H 3.19, N 4.43; gem. C 56.90, H 3.20, N 4.76.

#### 2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-3-carbonsäure-1'-brom-2'-naphthylester (**44a**)

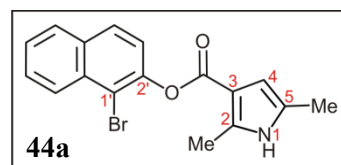
Eine Lösung von 260 mg (1.87 mmol) 2,5-Dimethyl-1*H*-Pyrrol-3-carbonsäure (**38a**) und 501 mg (2.24 mmol) 1-Brom-2-naphthol (**31b**) in 40 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde unter Argon bei RT mit DCC (463 mg, 2.24 mmol) sowie DMAP (42.0 mg, 0.37 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch rührte man 18 h bei RT, kühlte auf 0 °C und entfernte den ausgefallenen *N,N*-

Di(cyclohexyl)harnstoff durch Filtration. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc/*n*-Hexan, 1:1) gereinigt. Man erhielt 520 mg (1.51 mmol, 81%) des gewünschten Esters **44a**.

Brauner Feststoff.

Ausbeute: 520 mg (1.51 mmol, 81%).

Schmp.: 147 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3326 (br), 2979 (m), 1688 (s), 1596 (w), 1531 (w), 1501 (w), 1426 (m), 1393 (w), 1370 (m), 1227 (w), 1195 (s), 1153 (m), 1141 (m), 1040 (s), 1024 (s), 996 (s), 993 (s), 921 (w), 863 (w), 849 (w), 797 (s), 729 (m), 648 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.26 (s, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ), 6.46–6.49 (m, 1H, 4-H), 7.38 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1H, 3'-H), 7.48–7.54 (m, 1H, 6'-H), 7.57–7.63 (m, 1H, 7'-H), 7.84 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1H, 4'-H), 7.83–7.88 (m, 1H, 5'-H), 8.00 (s, 1H, NH), 8.25–8.31 (m, 1H, 8'-H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.5 (2- $\text{CH}_3$  / 5- $\text{CH}_3$ ), 13.3 (2- $\text{CH}_3$  / 5- $\text{CH}_3$ ), 107.9 ( $\text{C}_q$ ), 109.9 ( $\text{C}_q$ ), 115.3 ( $\text{C}_q$ ), 122.7 (CH), 126.0 (CH), 126.3 (CH), 126.8 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 132.2 ( $\text{C}_q$ ), 132.7 ( $\text{C}_q$ ), 136.6 ( $\text{C}_q$ ), 146.8 ( $\text{C}_q$ ), 163.2 (3- $\text{CO}_2\text{R}$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 343 (3) / 345 (3)  $[\text{M}]^+$ , 264 (0.5)  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ , 222 (1) / 224 (1)  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}]^+$ , 193 (3) / 195 (3), 122 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}]^+$ , 114 (5), 67 (6).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BrNNaO}_2$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  366.0100; gem. 366.0090.

CHNS  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$  (344.2026): ber. C 59.32, H 4.10, N 4.07; gem. C 59.20, H 4.34, N 3.88.

#### *4-Brom-2,5-dimethyl-1H-pyrrol-3-carbonsäure-2'-naphthylester (44b)*

4-Brom-2,5-dimethyl-1H-pyrrol-3-carbonsäure (**38a**, 300 mg, 1.38 mmol), 2-Naphthol (**31b**, 219 mg, 1.52 mmol), DCC (342 mg, 1.66 mmol) und DMAP (33.7 mg, 0.28 mmol) wurden unter Argon in 45 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die erhaltene Reaktionsmischung 18 h bei RT gerührt. Man kühlte auf 0 °C, filtrierte den ausgefallenen *N,N*-Di(cyclohexyl)harnstoff ab und entfernte das Solvens im Vakuum. Der verbliebene Rückstand wurde durch Flash-

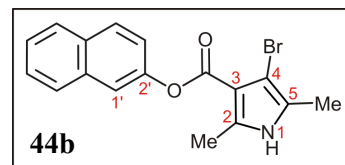


säulenchromatographie (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:3 → 1:1) und anschließende Kristallisation aus MeOH gereinigt. Man erhielt **44b** (394 mg, 1.15 mmol, 83%) als gelben Feststoff.

Gelber Feststoff.

Ausbeute: 394 mg (1.15 mmol, 83%).

Schmp.: 63 °C (MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3294 (br), 2936 (w), 2869 (w), 1691 (m), 1592 (w), 1526 (w), 1431 (m), 1344 (m), 1246 (w), 1205 (s), 1153 (m), 1119 (m), 1047 (s), 1010 (s), 967 (w), 891 (m), 796 (m), 742 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.18 (s, 3H, 2- $\text{CH}_3$  / 5- $\text{CH}_3$ ), 2.51 (s, 3H, 2- $\text{CH}_3$  / 5- $\text{CH}_3$ ), 7.34 (dd,  $^3J$  = 8.8 Hz,  $^4J$  = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.40–7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.66 (d,  $^4J$  = 2.3 Hz, 1H, 1'-H), 7.75–7.87 (m, 3H, Ar-H), 8.88 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.6 (2- $\text{CH}_3$  / 5- $\text{CH}_3$ ), 14.4 (2- $\text{CH}_3$  / 5- $\text{CH}_3$ ), 95.9 ( $\text{C}_q$ ), 109.6 ( $\text{C}_q$ ), 118.8 (CH), 121.8 (CH), 125.4 (CH), 125.5 (CH), 126.3 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 129.1 (CH), 131.3 (CH), 133.9 ( $\text{C}_q$ ), 136.0 ( $\text{C}_q$ ), 148.4 ( $\text{C}_q$ ), 162.8 (3- $\text{CO}_2\text{R}$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 343 (8) / 345 9  $[\text{M}]^+$ , 222 (15) / 224 (16), 200 (100) / 202 (97)  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{BrNO}]^+$ , 144 (65)  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}]^+$ , 115 (32).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  366.0100; gem. 366.0102.

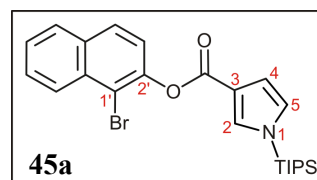
#### *1-Tri(iso-propyl)silyl-pyrrol-3-carbonsäure-1'-brom-2'-naphthylester (45a)*

1-Tri(*iso*-propyl)silyl-pyrrol-3-carbonsäure (**41a**, 200 mg, 0.75 mmol) und 1-Brom-2-naphthol (**31b**, 200 mg, 0.90 mmol) wurden unter Argon in 20 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und DCC (186 mg, 0.90 mmol) sowie DMAP (18.3 mg, 0.15 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch rührte man 18 h bei RT, kühlte auf 0 °C und entfernte den ausgefallenen *N,N'*-Di(cyclohexyl)harnstoff durch Filtration. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, das erhaltene Rohprodukt flashchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:2 → 1:1) gereinigt und man erhielt 280 mg (0.59 mmol, 79%) des Produkts **45a**, welches nur zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert wurde.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 280 mg (0.59 mmol, 79%).

Schmp.: 85 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



IR:  $\tilde{\nu}$  = 2965 (w), 2947 (w), 2866 (w), 1739 (s), 1577 (w), 1535 (m), 1487 (w), 1459 (m), 1354 (w), 1335 (w), 1324 (w), 1253 (w), 1226 (w), 1212 (m), 1135 (m), 1112 (s), 1053 (m), 1014 (w), 988 (m), 962 (m), 952 (m), 924 (w), 905 (w), 883 (m), 865 (w), 844 (w), 820 (w), 790 (m), 761 (m), 743 (s), 733 (m), 694 (m), 661 (m), 635 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.15 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.52 (sep, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.82 (dd, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, 4-H), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J = 2.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, 5-H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H, 3'-H), 7.49–7.55 (m, 1H, 6'-H), 7.58–7.64 (m, 1H, 7'-H), 7.70 (dd, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, 2-H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H, 4'-H), 7.84–7.89 (m, 1H, 5'-H), 8.27–8.32 (m, 1H, 8'-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 112.2 (C-5), 115.3 (C-1'), 117.0 (C-3), 122.6 (C-3'), 125.4 (C-4), 126.0 (C-6'), 127.0 (C-8'), 127.5 (C-7'), 128.1 (C-5'), 128.5 (C-4'), 131.6 (C-2), 132.3 (C-4'a), 132.8 (C-8'a), 146.8 (C-2'), 162.4 (3-CO<sub>2</sub>R) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 471 (0.2) / 473 (0.2) [M]<sup>+</sup>, 428 (0.4) / 430 (0.4) [M-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 392 (0.2) [M-Br]<sup>+</sup>, 250 (100) [C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>, 187 (4), 115 (6).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>BrNO<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 472.1302; gem. 472.1302.

CHNS C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>BrNO<sub>2</sub>Si (472.4900): ber. C 61.01, H 6.40, N 2.96; gem. C 60.80, H 6.32, N 2.92.

#### 4-Brom-1-triisopropyl-pyrrol-3-carbonsäure-2'-naphthylester (**45b**)

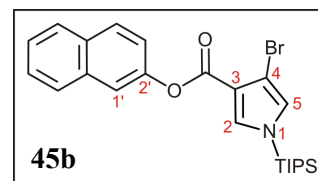
Das TIPS-geschützte Pyrrol **41b** (200 mg, 0.58 mmol) und 2-Naphthol (**31a**, 100 mg, 0.70 mmol) wurden unter Argon in 15 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und bei 0 °C DCC (120 mg, 0.58 mmol) sowie DMAP (3.54 mg, 29.0  $\mu$ mol) zugegeben. Die Reaktion wurde nach 1 h Rühren bei 0 °C abgebrochen, um eine Abspaltung des Bromatoms unter den Reaktionsbedingungen zu vermeiden. Man entfernte den ausgefallenen *N,N'*-Di(cyclohexyl)harnstoff durch Filtration, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und reinigte den verbliebenen Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:2  $\rightarrow$  1:1). Neben reisoliertem Start-

material erhielt man 84.0 mg (0.18 mmol, 31%) des gewünschten Produkts **45b** in Form eines weißen Feststoffs.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 84.0 mg (0.18 mmol, 31%).

Schmp.: 55 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan).



IR:  $\tilde{\nu}$  = 2944 (w), 2865 (w), 1726 (s), 1512 (m), 1462 (m), 1383 (w), 1331 (m), 1257 (w), 1240 (w), 1207 (m), 1143 (s), 1082 (m), 1014 (w), 989 (s), 960 (s), 920 (w), 881 (m), 823 (w), 804 (m), 777 (m), 746 (m), 692 (m), 658 (s), 634 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.15 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.50 (sep, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.85 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, 2-H / 5-H), 7.40 (app dd, <sup>app</sup>J = 8.9 Hz, <sup>app</sup>J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.43–7.53 (m, 2H, Ar-H), 7.62 (d, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 1H, 2-H / 5-H), 7.73 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, 1'-H), 7.80–7.91 (m, 3H, Ar-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.4 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 99.5 (C-4), 115.9 (CH), 118.8 (CH), 121.6 (CH), 125.4 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 129.1 (CH), 131.3 (C<sub>q</sub>), 131.9 (CH), 133.8 (C<sub>q</sub>), 148.4 (C-2'), 161.7 (3-CO<sub>2</sub>R) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 471 (0.4) / 473 (0.4) [M]<sup>+</sup>, 428 (0.3) / 430 (0.3) [M-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 391 (0.2) [M-HBr]<sup>+</sup>, 328 (98) / 330 (100) [C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>BrNOSi]<sup>+</sup>, 250 (41) [C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NOSi]<sup>+</sup>, 187 (14), 115 (27).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>BrNO<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 472.1302; gem. 472.1304.

## 2.2 Synthese Lacton-verbrückter Aryl-Pyrrole mittels der 'Nitropyranon-Variante'

### 3-Nitro-2H-chromen-2-on (50)

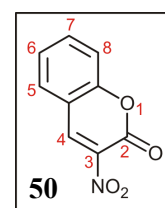
Analog zur Literaturvorschrift<sup>[440]</sup> legte man TiCl<sub>4</sub> (20.0 mL, 182 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (350 mL) bei 0 °C vor und gab innerhalb von 15 min tropfenweise eine Lösung von Salicylaldehyd (11.1 g, 0.96 mL, 91.0 mmol) in THF (60 mL) zu. Nach 15-minütigem Rühren wurde das nun rote Reaktionsgemisch mit einer Lösung von 2-Nitroessigsäureethylester (**37**, 12.7 g, 10.6

mL, 95.6 mmol) in THF (60 mL) versetzt und weitere 2 h im Kältebad gerührt. Anschließend wurde bei RT tropfenweise *N*-Methylmorpholin (36.8 g, 40.0 mL, 364 mmol) zugegeben, die erhaltene Suspension 18 h gerührt und mit 400 mL H<sub>2</sub>O versetzt. Man extrahierte die wässrige Phase mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das gewonnene Rohprodukt wurde zunächst aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dann aus Toluol umkristallisiert und man erhielt 13.2 g (69.2 mmol, 76%) 3-Nitro-2*H*-chromen-2-on (**50**) in Form gelbbrauner Nadeln.

Gelbbraune Nadeln.

Ausbeute: 13.2 g (69.2 mmol, 76%); Lit.<sup>[440]</sup> 80%.

Schmp.: 141 °C (Toluol); Lit.<sup>[440]</sup> 141-142 °C (Toluol).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3064 (w), 1748 (m), 1604 (m), 1558 (m), 1521 (s), 1444 (m), 1374 (w), 1322 (m), 1277 (w), 1251 (m), 1207 (m), 1157 (m), 1116 (m), 977 (m), 920 (w), 868 (m), 766 (s), 741 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.41–7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.72–7.82 (m, 2H, Ar-H), 8.74 (s, 1H, 4-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 116.2, 117.1, 125.9, 130.7, 134.9, 136.2, 142.3, 151.9, 154.9 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 191 (61) [M]<sup>+</sup>, 145 (9) [M–NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 133 (24) [M–CNO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 89 (100) [M–CNO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 77 (4), 63 (33), 51 (6).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 192.0291; gem. 192.0292.

CHNS C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> (191.1403): ber. C 56.55, H 2.64, N 7.33; gem. C 56.45, H 2.67, N 7.28.

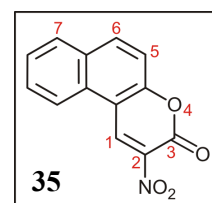
Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[440]</sup>

*2-Nitro-3H-benzo[*ff*]chromen-3-on (35)*

Man legte 2-Hydroxy-1-napthaldehyd (**36**, 10.0 g, 58.1 mmol) und 2-Nitroessigsäureethylester (8.51 g, 7.10 mL, 63.9 mmol) in 400 mL Ethanol vor, versetzte die klare Lösung mit Piperidin (344 mg, 0.40 mL, 4.04 mmol) und erhitze unter Rühren 90 min auf 60 °C. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit EtOH nachgewaschen und man erhielt das gewünschte Produkt **35** (11.6 g, 48.2 mmol, 83%) in Form eines gelben Feststoffs, welcher nur zu analytischen Zwecken aus Toluol umkristallisiert wurde.

Gelbe Nadeln.

Ausbeute: 11.6 g (48.2 mmol, 83%).



Schmp.: 262 °C (Toluol); Lit.<sup>[467]</sup> 259-260 °C (Nitromethan/Isopropanol).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3065 (w), 1749 (s), 1622 (w), 1598 (w), 1556 (m), 1507 (s), 1462 (m), 1389 (w), 1339 (m), 1316 (s), 1236 (w), 1210 (s), 1126 (w), 1102 (w), 1036 (w), 957 (w), 845 (m), 820 (s), 767 (s), 748 (s), 724 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.54 (app d, <sup>app</sup>*J* = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.67–7.74 (m, 1H, Ar-H), 7.81–7.88 (m, 1H, Ar-H), 8.00 (app d, <sup>app</sup>*J* = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.24 (app d, <sup>app</sup>*J* = 9.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.32 (app d, <sup>app</sup>*J* = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 9.58 (s, 1H, 1-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 111.1 (C<sub>q</sub>), 116.4 (CH), 121.5 (CH), 127.4 (CH), 129.5 (C<sub>q</sub>), 129.6 (CH), 130.1 (CH), 130.4 (C<sub>q</sub>), 133.3 (C<sub>q</sub>), 138.5 (CH), 139.0 (C-1), 152.0 (C-4a), 156.5 (C-3) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 241 (48) [M]<sup>+</sup>, 195 (3) [M-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 183 (13) [M-CNO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 139 (100) [M-CNO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 113 (5), 89 (4), 70 (8).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>NNaO<sub>4</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 264.0267; gem. 264.0267.

CHNS C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub> (241.1990): ber. C 64.73, H 2.93, N 5.81; gem. C 64.68, H 2.95, N 5.81.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein. Vormalig waren aber lediglich Schmelzpunkt und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (90 MHz) veröffentlicht worden.<sup>[467]</sup>

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese Lacton-verbrückter  $\beta$ -Phenylpyrrole 52 (AAV 1)*

3-Nitro-2*H*-chromen-2-on (**50**, 1.0 Äquiv.) und der jeweilige 2-Isocyanessigsäureesters (**34**, 1.05 Äquiv.) wurden in THF (170 mL für 25.0 mmol **50**) gelöst und nach Zugabe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU, 1.05 Äquiv.) 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde eingeengt, auf ein H<sub>2</sub>O/MeOH-Gemisch (4:1, 65 mL je 25.0 mmol **50**) gegossen und unter Rühren mit konz. HCl (5 mL je 25.0 mmol **50**) angesäuert. Nach Lagerung der erhaltenen Suspension bei 0 °C für 2 h filtrierte man den ausgefallenen Feststoff ab und wusch mit MeOH nach. Der Rückstand wurde in Toluol (70 mL je 5.00 g Rohprodukt) aufgenommen und zur Entfernung von Wasserspuren durch azeotrope Destillation ca. die Hälfte des Lösungsmittels im Hochvakuum entfernt. Die Suspension wurde auf RT abgekühlt und zur Vervollständigung der Fällung 2 h bei 0 °C gelagert. Anschließende Filtration und Waschen des erhaltenen Feststoffs mit abs. Et<sub>2</sub>O lieferten das gewünschte Produkt **52**.

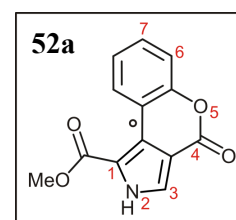
*4-Oxo-2,4-dihydrochromeno[3,4-*c*]pyrrol-1-carbonsäuremethylester (52a)*

Entsprechend der AAV 1 wurden 5.00 g (26.2 mmol) 3-Nitro-2*H*-chromen-2-on (**50**) mit 2.73 g (2.50 mL, 27.5 mmol) 2-Isocyanessigsäuremethylester (**34a**) und 4.19 g (4.11 mL, 27.5 mmol) DBU in 180 mL THF umgesetzt. Man erhielt 4.66 g (19.2 mmol, 73%) des gewünschten Pyrrolderivats **52a**.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 4.66 g (19.2 mmol, 73%).

Schmp.: 275 °C (Toluol).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3293 (w), 2956 (w), 1708 (s), 1587 (m), 1563 (w), 1509 (w), 1482 (w), 1444 (m), 1402 (w), 1302 (w), 1281 (m), 1242 (w), 1200 (w), 1150 (m), 1112 (s), 1094 (s), 1047 (w), 1011 (m), 980 (w), 894 (w), 810 (w), 765 (s), 742 (s), 698 (w), 665 (w), 612 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.92 (s, 3H, 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.28–7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.43–7.50 (m, 1H, Ar-H), 7.97 (d, <sup>3</sup>*J* = 3.7 Hz, 1H, 3-H), 9.08 (app dd, <sup>app</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>app</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, 9-H), 13.29 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 51.9$  (1-CO $_2$ CH $_3$ ), 110.4 (C $_q$ ), 115.8 (C $_q$ ), 116.8 (C $_q$ ), 117.0 (CH), 124.1 (CH), 125.3 (C $_q$ ), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 129.5 (CH), 151.7 (C-5a), 157.5 (1-CO $_2$ CH $_3$  / C-4), 160.2 (1-CO $_2$ CH $_3$  / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 243 (87) [M] $^{++}$ , 211 (100) [M-CH $_3$ OH] $^{++}$ , 139 (23) [M-CH $_3$ OH-CO-CO $_2$ ] $^{++}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für C $_{13}$ H $_9$ NNaO $_4$  [M+Na] $^+$  266.0424; gem. 266.0424.

CHNS C $_{13}$ H $_9$ NO $_4$  (243.2149): ber. C 64.20, H 3.73, N 5.76; gem. C 64.20, H 3.70, N 5.88.

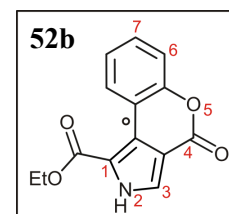
#### 4-Oxo-2,4-dihydrochromeno[3,4-c]pyrrol-1-carbonsäureethylester (**52b**)

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 1 setzte man 3-Nitro-2*H*-chromen-2-on (**50**, 5.00 g, 26.2 mmol) mit 2-Isocyanessigsäureethylester (**34b**, 3.11 g, 3.00 mL, 27.5 mmol) und 4.19 g (4.11 mL, 27.5 mmol) DBU in 180 mL THF um und erhielt 5.61 g (21.8 mmol, 83%) des gewünschten Produkts **52b**.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 5.61 g (21.8 mmol, 83%).

Schmp.: 270 °C (Toluol).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3114$  (w), 2978 (w), 2930 (w), 2893 (w), 1699 (s), 1590 (m), 1565 (m), 1513 (w), 1487 (w), 1455 (m), 1414 (w), 1307 (m), 1281 (m), 1214 (w), 1175 (m), 1149 (s), 1109 (m), 1033 (m), 976 (m), 890 (m), 807 (w), 781 (m), 749 (s), 737 (m), 662 (w), 611 (m) cm $^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 1.38$  (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H, 1-CO $_2$ CH $_2$ CH $_3$ ), 4.39 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, 1-CO $_2$ CH $_2$ CH $_3$ ), 7.29–7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.44–7.50 (m, 1H, Ar-H), 8.00 (app d,  $^{\text{app}}J = 3.7$  Hz, 1H, 3-H), 9.11 (app dd,  $^{\text{app}}J = 8.0$  Hz,  $^{\text{app}}J = 1.6$  Hz, 1H, 9-H), 13.20 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 14.2$  (1-CO $_2$ CH $_2$ CH $_3$ ), 60.8 (1-CO $_2$ CH $_2$ CH $_3$ ), 110.4 (C $_q$ ), 115.9 (C $_q$ ), 117.0 (CH), 124.1 (CH), 125.1 (C $_q$ ), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 129.5 (CH), 151.7 (C-5a), 157.5 (1-CO $_2$ CH $_2$ CH $_3$  / C-4), 159.8 (1-CO $_2$ CH $_2$ CH $_3$  / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 257 (69)  $[M]^{++}$ , 211 (100)  $[M-C_2H_5OH]^{++}$ , 139 (12)  $[M-C_2H_5OH-CO-CO_2]^{++}$ .

MS (MALDI, negativ): 256.185  $[M-H]^-$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{14}H_{12}NO_4$   $[M+H]^+$  258.0761; gem. 258.0761.

CHNS  $C_{14}H_{11}NO_4$  (257.2414): ber. C 65.37, H 4.31, N 5.44; gem. C 65.26, H 4.31, N 5.75.

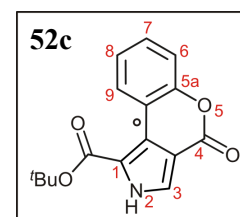
#### 4-Oxo-2,4-dihydrochromeno[3,4-c]pyrrol-1-carbonsäure-tert-butylester (**52c**)

Die Umsetzung von 5.00 g (26.2 mmol) 3-Nitro-2*H*-chromen-2-on (**50**) mit 3.88 g (4.00 mL, 27.5 mmol) 2-Isocyanessigsäure-*tert*-butylester (**34c**) und 4.19 g (4.11 mL, 27.5 mmol) DBU in 180 mL THF nach AAV 1 lieferte 5.68 g (19.9 mmol, 76%) des gewünschten Lacton-verbrückten  $\beta$ -Aryl-Pyrrols **52c**.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 5.68 g (19.9 mmol, 76%).

Schmp.: 262 °C (Toluol).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3110 (w), 2971 (w), 2929 (w), 2891 (w), 1722 (m), 1698 (s), 1589 (m), 1563 (m), 1514 (w), 1484 (m), 1453 (m), 1405 (w), 1364 (w), 1308 (m), 1283 (m), 1254 (w), 1208 (w), 1170 (m), 1133 (s), 1110 (s), 1041 (m), 986 (m), 976 (m), 889 (m), 835 (w), 815 (w), 783 (w), 763 (m), 750 (s), 735 (m)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 1.60 (s, 9H, 1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.23–7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.41–7.48 (m, 1H, Ar-H), 7.96 (app d,  $^{app}J$  = 3.7 Hz, 1H, 3-H), 9.11 (app ddd,  $^{app}J$  = 7.9 Hz,  $^{app}J$  = 1.6 Hz,  $^{app}J$  = 0.4 Hz, 1H, 9-H), 12.93 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 28.1 (1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 82.2 (1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 110.3, 116.0, 117.1 (C-6), 118.4, 124.1 (C-8), 124.6, 126.1 (C-3), 127.2 (C-9), 129.5 (C-7), 151.7 (C-5a), 157.8 (1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / C-4), 159.4 (1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 285 (22)  $[M]^{++}$ , 229 (76)  $[M-C_4H_8]^{++}$ , 211 (100)  $[M-(CH_3)_3CHOH]^{++}$ , 185 (19)  $[M-CO_2-C_4H_8]^{++}$ , 156 (7), 139 (11)  $[M-(CH_3)_3CHOH-CO-CO_2]^{++}$ , 127 (7), 101 (7), 75 (4), 57 (10).



HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup> 286.1074; gem. 286.1074.

CHNS C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (285.2946): ber. C 67.36, H 5.30, N 4.91; gem. C 67.27, H 5.28, N 4.98.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese Lacton-verbrückter β-Naphthyl-Pyrrole 28 (AAV 2)*

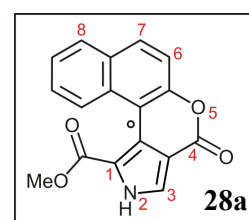
Man suspendierte 2-Nitro-3*H*-benzo[*f*]chromen-3-on (**35**, 1.0 Äquiv.) und den jeweiligen 2-Isocyanessigsäureester (**34**, 1.05 Äquiv.) in THF (200 mL für 25.0 mmol **35**). Die nach Zugabe von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU, 1.05 Äquiv.) erhaltene klare Lösung wurde 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde eingengt, auf ein H<sub>2</sub>O/MeOH-Gemisch (4:1, 100 mL je 25.0 mmol **50**) gegossen und unter Rühren mit konz. HCl (5 mL je 25.0 mmol **50**) versetzt. Die erhaltene Suspension wurde 2 h auf 0 °C gekühlt, das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert und mit MeOH gewaschen. Der Rückstand wurde in Toluol (70 mL je 5.00 g Rohprodukt) aufgenommen und zur Entfernung von Wasserspuren durch azeotrope Destillation ca. die Hälfte des Lösungsmittels im Hochvakuum entfernt. Nach Abkühlen der Suspension auf RT, Lagerung bei 0 °C für 2 h, Filtration und Waschen des erhaltenen Feststoffs mit abs. Et<sub>2</sub>O erhielt man die gewünschten Pyrrolderivate des Typs **28**. Die unten beschriebenen Ausbeuten können prinzipiell durch Ausschütteln der bei der ersten Filtration erhaltenen Waschphase mit EtOAc, Entfernen des Lösungsmittels und mehrfache Säulenchromatographie des verbliebenen Rückstands um ca. 10-15% gesteigert werden. Auf diesen unverhältnismäßig aufwendigen Arbeitsschritt wurde jedoch in der Regel verzichtet.

*4-Oxo-2,4-dihydrobenzo[5,6]chromeno[3,4-*c*]pyrrol-1-carbonsäuremethylester (28a)*

Entsprechend der AAV 2 wurden 6.50 g (26.9 mmol) 2-Nitro-3*H*-benzo[*f*]chromen-3-on (**35**) mit 2.79 g (2.56 mL, 28.2 mmol) 2-Isocyanessigsäuremethylester (**34a**) und 4.29 g (4.21 mL, 28.2 mmol) DBU in 220 mL THF umgesetzt. Man erhielt 4.99 g (17.0 mmol, 63%) des gewünschten Pyrrolderivats **28a**.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 4.99 g (17.0 mmol, 63%).



Schmp.: 237 °C (Toluol).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3140 (w), 2953 (w), 1724 (m), 1693 (s), 1576 (w), 1549 (w), 1522 (w), 1438 (m), 1400 (m), 1323 (w), 1285 (m), 1264 (w), 1225 (m), 1213 (m), 1119 (s), 1039 (w), 1017 (m), 974 (m), 927 (w), 863 (w), 810 (m), 770 (m), 744 (s), 694 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.72 (s, 3H, 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.50–7.62 (m, 2H, Ar-H), 7.55 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.82–7.87 (m, 1H, Ar-H), 7.98–8.02 (m, 1H, Ar-H), 8.05 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.15 (s, 1H, 3-H), 13.51 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 51.4 (1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 110.7 (C<sub>q</sub>), 111.3 (C<sub>q</sub>), 117.1 (CH), 118.8 (C<sub>q</sub>), 122.0 (C<sub>q</sub>), 125.2 (CH), 125.7 (CH), 126.5 (CH), 126.9 (CH), 127.8 (CH), 128.1 (C<sub>q</sub>), 130.3 (CH), 130.4 (C<sub>q</sub>), 150.3 (C-5a), 157.6 (1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / C-4), 161.1 (1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 293 (70)  $[\text{M}]^{++}$ , 261 (100)  $[\text{M-CH}_3\text{OH}]^{++}$ , 233 (4)  $[\text{M-CH}_3\text{OH-CO}]^{++}$ , 205 (14)  $[\text{M-CH}_3\text{OH-2CO}]^{++}$ , 177 (24), 150 (19).

HRMS (ESI, negativ): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>4</sub>  $[\text{M-H}]^-$  292.0615; gem. 292.0615.

CHNS C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (293.0688): ber. C 69.62, H 3.78, N 4.78; gem. C 69.45, H 3.81, N 4.81.

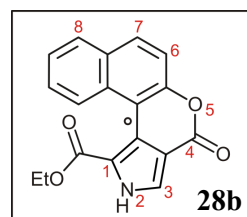
#### 4-Oxo-2,4-dihydrobenzo[5,6]chromeno[3,4-c]pyrrol-1-carbonsäureethylester (**28b**)

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 2 setzte man 2-Nitro-3H-benzo[f]chromen-3-on (**35**, 6.50 g, 26.9 mmol) mit 2-Isocyanessigsäureethylester (**34b**, 3.19 g, 3.08 mL, 28.2 mmol) und 4.29 g (4.21 mL, 28.2 mmol) DBU in 220 mL THF um und erhielt 5.62 g (18.3 mmol, 68%) des gewünschten Produkts **28b**.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 5.62 g (18.3 mmol, 68%).

Schmp.: 238 °C (Toluol).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3092 (w), 3013 (w), 2909 (w), 1685 (s), 1578 (w), 1556 (m), 1523 (w), 1496 (w), 1478 (w), 1439 (m), 1409 (w), 1392 (w), 1329 (w), 1286 (m), 1255 (w), 1211 (m), 1150

(s), 1137 (s), 1077 (w), 1014 (m), 964 (m), 931 (w), 891 (w), 866 (w), 817 (m), 803 (s), 783 (s), 755 (s), 696 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H,  $1\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.31 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H,  $1\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.49–7.55 (m, 2H, Ar-H), 7.50 (app d,  $^{\text{app}}J = 8.8$  Hz, 1H, Ar-H), 7.86–7.91 (m, 1H, Ar-H), 7.91 (app d,  $^{\text{app}}J = 8.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.96–8.01 (m, 1H, Ar-H), 7.99 (d,  $^3J = 3.6$  Hz, 1H, 3-H), 10.22 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.9$  ( $1\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 61.4 ( $1\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 110.9 ( $\text{C}_q$ ), 113.3 ( $\text{C}_q$ ), 117.4 (CH), 119.0 ( $\text{C}_q$ ), 123.5 ( $\text{C}_q$ ), 125.2 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 128.8 ( $\text{C}_q$ ), 130.8 (CH), 130.9 ( $\text{C}_q$ ), 151.3 (C-5a), 158.7 ( $1\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  / C-4), 161.0 ( $1\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 307 (58)  $[\text{M}]^{++}$ , 261 (100)  $[\text{M-C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{++}$ , 233 (6)  $[\text{M-C}_2\text{H}_5\text{OH-CO}]^{++}$ , 205 (15)  $[\text{M-C}_2\text{H}_5\text{OH-2CO}]^{++}$ , 177 (13), 150 (10).

HRMS (ESI, negativ): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO}_4$   $[\text{M-H}]^-$  306.0772; gem. 306.0774.

CHNS  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (307.3001): ber. C 70.35, H 4.26, N 4.56; gem. C 69.87, H 4.28, N 4.47.

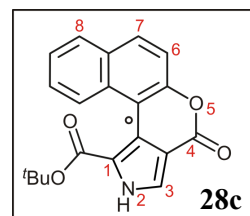
#### 4-Oxo-2,4-dihydrobenzo[5,6]chromeno[3,4-c]pyrrol-1-carbonsäure-tert-butylester (**28c**)

Die Umsetzung von 6.50 g (26.9 mmol) 2-Nitro-3H-benzo[*f*]chromen-3-on (**35**) mit 3.98 g (4.10 mL, 28.2 mmol) 2-Isocyanessigsäure-*tert*-butylester (**34c**) und 4.29 g (4.21 mL, 28.2 mmol) DBU in 220 mL THF nach AAV 2 lieferte 5.86 g (17.5 mmol, 65%) des gewünschten Lacton-verbrückten  $\beta$ -Aryl-Pyrrols **28c** in Form eines weißen Feststoffs.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 5.86 g (17.5 mmol, 65%).

Schmp.: 223 °C (Toluol).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3125$  (w), 2981 (w), 2905 (w), 1691 (s), 1577 (w), 1554 (m), 1521 (w), 1459 (w), 1437 (w), 1406 (m), 1391 (w), 1366 (w), 1326 (w), 1292 (m), 1253 (w), 1212 (m), 11460 (s), 1132 (s), 1037 (w), 1015 (m), 965 (m), 930 (w), 850 (w), 801 (m), 785 (s), 750 (s), 696 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (s, 9H,  $1\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 7.48–7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.49 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.86–7.92 (m, 1H, Ar-H), 7.83 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 3.6 Hz, 1H, 3-H), 8.04–8.09 (m, 1H, Ar-H), 10.15 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.0 ( $1\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 83.3 ( $1\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 111.1 ( $\text{C}_q$ ), 113.3 ( $\text{C}_q$ ), 117.4 (CH), 120.4 ( $\text{C}_q$ ), 122.7 ( $\text{C}_q$ ), 124.7 (CH), 125.2 (CH), 125.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 129.0 ( $\text{C}_q$ ), 130.5 (CH), 130.8 ( $\text{C}_q$ ), 151.1 (C-5a), 158.8 ( $1\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  / C-4), 160.4 ( $1\text{-CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 335 (26)  $[\text{M}]^{++}$ , 279 (72)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^{++}$ , 261 (100)  $[\text{M}-(\text{CH}_3)_3\text{COH}]^{++}$ , 235 (36)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CO}_2]^{++}$ , 206 (11), 177 (14), 151 (17).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NNaO}_4$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  358.1050; gem. 358.1044.

CHNS  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$  (335.3533): ber. C 71.63, H 5.11, N 4.18; gem. C 71.38, H 5.14, N 4.37.

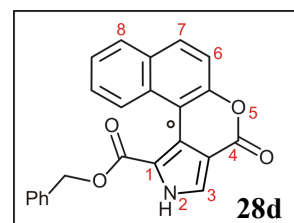
#### 4-Oxo-2,4-dihydrobenzo[5,6]chromeno[3,4-c]pyrrol-1-carbonsäurebenzylester (**28d**)

2-Nitro-3*H*-benzo[*f*]chromen-3-on (**35**, 500 mg, 2.07 mmol), 2-Isocyanessigsäurebenzylester<sup>[471,472]</sup> (**34d**, 383 mg, 2.18 mmol) und DBU (332 mg, 0.33 mL, 2.18 mmol) wurden in 20 mL THF vorgelegt und die Lösung 18 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  extrahierte man erschöpfend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , trocknete die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  und engte diese zur Trockne ein. Der verbliebene Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1  $\rightarrow$  0:1) gereinigt und das erhaltene Rohprodukt aus EtOAc/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt 375 mg (1.01 mmol, 49%) des gewünschten Pyrrolderivats **28d**.

Farblose Kristalle.

Ausbeute: 375 mg (1.01 mmol, 49%).

Schmp.: 190 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3130 (w), 3012 (w), 2911 (w), 1705 (s), 1581 (w), 1560 (m), 1523 (w), 1496 (w), 1453 (w), 1439 (w), 1411 (w), 1379 (w), 1327 (w), 1286 (m), 1257 (w), 1212 (m), 1149 (m), 1135 (m), 1072 (w), 1037 (w), 1016 (w), 974 (m), 932 (w), 906 (w), 881 (w), 809 (s), 782 (s), 751 (s), 696 (s), 661 (w), 611 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.31 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 7.07–7.14 (m, 2H, Ar-H), 7.22–7.31 (m, 3H, Ar-H), 7.38–7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.49 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.85–7.90 (m, 1H, Ar-H), 7.92 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.94–7.99 (m, 2H, 3-H), 10.05 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 67.0 (1- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 110.7, 113.4, 117.4 (CH), 118.5, 124.2, 125.4 (CH), 125.6 (CH), 125.7 (CH), 127.4 (CH), 127.8 (CH), 128.4 (CH, 2 Signale), 128.5 (CH), 128.7, 130.8, 130.9 (CH), 135.0, 151.3 (C-5a), 158.7 (1- $\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  / C-4), 160.4 (1-  $\text{CO}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 369 (100)  $[\text{M}]^+$ , 325 (4)  $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ , 278 (10)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 261 (16)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}]^+$ , 234 (11)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7-\text{CO}_2]^+$ , 206 (9), 177 (6), 151 (11), 91 (53)  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{NO}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  370.1074; gem. 370.1074.

CHNS  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_4$  (369.3695): ber. C 74.79, H 4.09, N 3.79; gem. C 74.63, H 4.07, N 3.79.

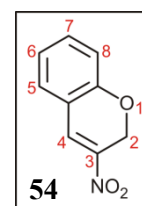
### 3-Nitro-2H-chromen (54)

Gemäß Literaturvorschrift<sup>[477]</sup> wurden Salicylaldehyd (6.10 g, 5.33 mL, 0.05 mmol), Di(*n*-butyl)ammoniumchlorid (4.14 g, 25.0  $\mu\text{mol}$ ) und Nitroethanol (7.29 g, 5.74 mL, 0.08 mmol) in 120 mL *iso*-Pentylacetat vorgelegt und die Suspension 24 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit EtOAc nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der verbliebene ölige Rückstand wurde flashchromatographiert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und die vereinigten tiefgelben Produktfraktionen 2 h in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Aktivkohle gerührt. Man filtrierte über Celite, wusch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus *n*-Hexan erhielt man das gewünschte Chromen **54** (3.63 g, 21.5  $\mu\text{mol}$ , 41%) in Form gelber Nadeln.

Gelbe Nadeln.

Ausbeute: 3.63 g (21.5  $\mu\text{mol}$ , 41%); Lit.<sup>[477]</sup> 50%.

Schmp.: 78 °C (*n*-Hexan); Lit.<sup>[477]</sup> 80-81 °C (*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3072 (w), 1649 (m), 1604 (m), 1569 (w), 1504 (m), 1462 (m), 1310 (s), 1306 (s), 1224 (m), 1199 (m), 1156 (w), 1121 (m), 1070 (w), 1020 (w), 951 (w), 918 (w), 903 (w), 881 (w), 863 (w), 762 (s), 713 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.26 (d,  $^4J$  = 1.1 Hz, 2H, 2-H), 6.89–6.94 (m, 1H, Ar-H), 6.98–7.04 (m, 1H, Ar-H), 7.23–7.28 (m, 1H, Ar-H), 7.31–7.37 (m, 1H, Ar-H), 7.79 (d,  $^4J$  = 0.9 Hz, 1H, 4-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 62.9 (C-2), 116.5 (C-8), 118.2 (C-4a), 122.6 (C-6), 129.2 (C-4), 130.5 (C-5), 133.9 (C-7), 139.1 (C-3), 154.9 (C-8a) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 177 (82)  $[\text{M}]^+$ , 160 (92), 130 (100)  $[\text{M-HNO}_2]^+$ , 102 (30), 91 (12)  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ , 77 (51)  $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$ , 51 (20).

CHNS  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$  (177.1568): ber. C 61.02, H 3.98, N 7.91; gem. C 60.91, H 4.19, N 7.88.

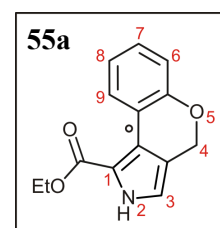
Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein. Vormalig waren aber lediglich Schmelzpunkt und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz) veröffentlicht worden.<sup>[477]</sup>

### *2,4-dihydrochromeno[3,4-c]pyrrol-1-carbonsäureethylester (55a)*

3-Nitro-2*H*-chromen (**54**, 1.00 g, 5.64 mmol), 2-Isocyanessigsäureethylester (**34b**, 671 mg, 648  $\mu\text{L}$ , 5.93 mmol) und DBU (903 mg, 887  $\mu\text{L}$ , 5.93 mmol) wurden in 50 mL THF gelöst und 18 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und die wässrige Phase erschöpfend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Man wusch die organische Phase mit  $\text{NaCl}$ -Lösung, trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der erhaltene ölige Rückstand wurde an Kieselgel flashchromatographiert (EtOAc/*n*-Hexan, 1:2) und das Rohprodukt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristalliert. Man erhielt 1.04 g (4.28 mmol, 76%) des gewünschten Pyrrols **55a** in Form farbloser, kubischer Kristalle.

Farblose, kubische Kristalle.

Ausbeute: 1.04 g (4.28 mmol, 76%).



Schmp.: 120 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3311 (w), 3120 (w), 2984 (w), 2848 (w), 1653 (s), 1607 (w), 1585 (w), 1516 (w), 1486 (w), 1464 (w), 1446 (m), 1419 (m), 1396 (w), 1374 (w), 1337 (m), 1303 (m), 1274 (m), 1244 (w), 1223 (w), 1203 (s), 1174 (m), 1158 (m), 1117 (w), 1098 (m), 1032 (m), 1009 (m), 980 (m), 946 (w), 873 (w), 842 (w), 811 (w), 767 (s), 756 (s), 724 (m), 681 (w), 667 (w), 602 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.42 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.40 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.07 (app d, <sup>app</sup>J = 0.8 Hz, 2H, 4-H), 6.76 (m, 1H, 3-H), 6.97–7.01 (m, 1H, 6-H), 7.02–7.07 (m, 1H, Ar-H), 7.16–7.22 (m, 1H, Ar-H), 8.52–5.58 (m, 1H, 9-H), 9.10 (s, 1H, NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.4 (1-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 60.7 (C-4), 63.3 (1-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 115.4 (CH), 117.1 (C<sub>q</sub>), 117.2 (CH), 119.2 (C<sub>q</sub>), 120.1 (C<sub>q</sub>), 121.5 (C<sub>q</sub>), 121.8 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 154.2 (C-5a), 160.5 (1-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 243 (81) [M]<sup>+</sup>, 196 (100), 169 (18) [M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH–CO]<sup>+</sup>, 140 (8), 115 (9), 99 (2).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NNaO<sub>3</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 266.0788; gem. 266.0790.

HRMS (ESI, negativ): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub> [M–H]<sup>–</sup> 242.0823; gem. 242.0823.

CHNS C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (243.2579): ber. C 69.12, H 5.39, N 5.76; gem. C 69.13, H 5.28, N 5.76.

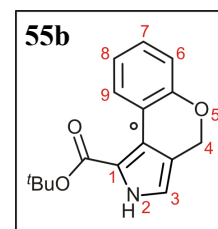
### *2,4-Dihydrochromeno[3,4-c]pyrrol-1-carbonsäure-tert-butylester (55b)*

Man legte 3-Nitro-2*H*-chromen (**54**, 1.00 g, 5.64 mmol), 2-Isocyanessigsäure-*tert*-butylester (**34c**, 837 mg, 863  $\mu$ L, 5.93 mmol) und DBU (903 mg, 887  $\mu$ L, 5.93 mmol) in 50 mL THF vor und rührte die Lösung 18 h bei RT. Das Reaktionsgemisch wurde mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und erschöpfend mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Man wusch die organische Phase mit NaCl-Lösung, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:2 → 1:1) gereinigt und man erhielt 994 mg (3.67 mmol, 65%) des gewünschten Pyrrols **55b** in Form eines öligen gelben Feststoffs.

Gelber, öliger Feststoff.

Schmp.: 75 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Ausbeute: 994 mg (3.67 mmol, 65%).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3308$  (m), 3061 (w), 2971 (w), 2925 (w), 2875 (w), 1748 (w), 1665 (s), 1587 (w), 1556 (w), 1521 (w), 1476 (w), 1463 (m), 1448 (m), 1416 (m), 1389 (w), 1357 (m), 1300 (w), 1276 (w), 1247 (w), 1235 (w), 1213 (m), 1159 (m), 1145 (s), 1116 (m), 1041 (w), 1026 (m), 994 (w), 981 (m), 931 (w), 851 (m), 818 (m), 773 (w), 765 (w), 746 (s), 716 (m), 683 (w), 661 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 1.64$  (s, 9H, 1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.06 (app d, <sup>app</sup>J = 0.6 Hz, 2H, 4-H), 6.72 (app d, <sup>app</sup>J = 2.9 Hz, 1H, 3-H), 6.99 (app dd, <sup>app</sup>J = 8.0 Hz, <sup>app</sup>J = 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.01–7.06 (m, 1H, Ar-H), 7.14–7.21 (m, 1H, Ar-H), 8.53 (app dd, <sup>app</sup>J = 7.8 Hz, <sup>app</sup>J = 1.6 Hz, 1H, 9-H), 9.10 (s, 1H, NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 28.5$  (1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.4 (C-4), 81.8 (1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 114.8 (C-3), 117.1 (C-6), 118.4, 119.1, 120.4 (C-9a), 120.6 (C-9b), 121.6 (C-8), 127.9 (C-9), 128.5 (C-7), 154.2 (C-5a), 160.1 (1-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 271 (39) [M]<sup>+</sup>, 215 (70) [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 197 (100) [M-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CHOH]<sup>+</sup>, 170 (23) [M-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 140 (17), 115 (30), 89 (6), 57 (10).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 289.1547; gem. 289.1546.

### 2.3 Derivatisierungen der Lacton-verbrückten $\beta$ -Aryl-Pyrrole

#### 4-Oxo-2,4-dihydrochromeno[3,4-c]pyrrol-1-carbonsäure (56)

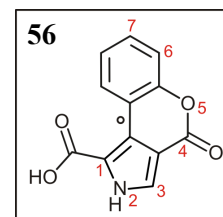
Der Pyrrol-2-carbonsäure-*tert*-butylester **52c** (1.00 g, 3.51 mmol) wurde in 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und nach Zugabe von TFA (10.0 mL) 10 h bei RT gerührt. Man engte die erhaltene Suspension ein und lagerte diese zur Vervollständigung der Fällung 2 h bei 0 °C. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und gründlich mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Man erhielt die gewünschte Pyrrol-2-carbonsäure **56** in quantitativer Ausbeute (796 mg, 3.47 mmol, 99%) in Form eines weißen Feststoffs.



Weißer Feststoff.

Ausbeute: 796 mg (3.47 mmol, 99%).

Schmp.: 242 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3296 (br), 3119 (w), 1769 (m), 1720 (m), 1652 (s), 1614 (m), 1589 (m), 1566 (s), 1509 (w), 1487 (m), 1451 (s), 1428 (m), 1369 (w), 1309 (m), 1285 (s), 1222 (s), 1177 (s), 1159 (s), 1106 (m), 1043 (w), 984 (m), 928 (m), 892 (m), 795 (w), 777 (s), 753 (s), 701 (s), 670 (m), 605 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO):  $\delta$  = 7.26–7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.41–7.47 (m, 1H, Ar-H), 7.89 (d, <sup>3</sup>J = 3.8 Hz, 1H, 3-H), 9.11–9.16 (m, 1H, Ar-H), 13.04 (s, 1H, NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO):  $\delta$  = 110.8 (C<sub>q</sub>), 116.5 (C<sub>q</sub>), 117.5 (CH), 118.6 (C<sub>q</sub>), 124.7 (CH), 125.2 (C<sub>q</sub>), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 130.0 (CH), 152.1 (C-5a), 158.7 (1-CO<sub>2</sub>H / C-4), 162.0 (1-CO<sub>2</sub>H / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 229 (78) [M]<sup>+</sup>, 211 (100) [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 185 (49) [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 157 (19) [M-CO-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 139 (30) [M-2CO<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 127 (17), 102 (15), 75 (10), 63 (8), 51 (7), 44 (8) [CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, negativ): ber. für C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub> [M-H]<sup>-</sup> 228.0302; gem. 228.0302.

CHNS C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub> (229.1883): ber. C 62.89, H 3.08, N 6.11; gem. C 62.58, H 3.52, N 6.16.

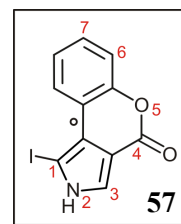
#### *1-Iod-chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (57)*

In einem EtOH/H<sub>2</sub>O-Gemisch (1:1, 50 mL) wurden 1.00 g (4.36 mmol) **56** und 733 mg (8.72 mmol) NaHCO<sub>3</sub> vorgelegt. Man erhitzte auf 60 °C und tropfte eine Lösung von 1.11 g (4.36 mmol) I<sub>2</sub> und 1.45 g (8.72 mmol) KI in 10 mL H<sub>2</sub>O zum Reaktionsgemisch. Nach einer Reaktionszeit von 6 h ließ man auf RT abkühlen und versetzte die Reaktionsmischung bis zu ihrer Entfärbung mit NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung. Man extrahierte erschöpfend mit EtOAc extrahiert, wusch die organische mit NaCl-Lösung und entfernte das Solvens im Vakuum. Das erhaltene Rohprodukt wurde in der Regel ohne weitere Reinigung umgesetzt. Zu analytischen Zwecken wurde das in Spuren gebildete diiodierte Nebenprodukt **59** säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:2 → 1:1) abgetrennt und man erhielt das gewünschte Produkt **57** (93%) in Form eines beigen Feststoffs.

Beiger Feststoff.

Ausbeute: 1.26 g (4.05 mmol, 93%).

Schmp.: 205 °C (EtOAc).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3137$  (w), 2969 (w), 2921 (w), 2852 (w), 1697 (s), 1614 (w), 1585 (w), 1513 (w), 1463 (w), 1454 (w), 1377 (w), 1359 (w), 1339 (w), 1306 (w), 1286 (m), 1235 (w), 1201 (w), 1127 (m), 1101 (m), 1039 (w), 977 (w), 942 (w), 886 (w), 742 (s), 669 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7.26\text{--}7.33$  (m, 2H, Ar-H), 7.34–7.40 (m, 1H, Ar-H), 7.89 (d,  $^3J = 2.8$  Hz, 1H, 3-H), 8.44–8.50 (m, 1H, Ar-H), 12.93 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 61.4$  (C-1), 110.3 (C<sub>q</sub>), 117.1 (C<sub>q</sub>), 117.7 (CH), 120.9 (CH), 121.8 (C<sub>q</sub>), 124.4 (CH), 127.5 (CH), 128.8 (CH), 151.2 (C-5a), 158.1 (C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 311 (100)  $[\text{M}]^{++}$ , 185 (47)  $[\text{M-I+H}]^{++}$ , 156 (40)  $[\text{M-I-CO}]^{++}$ , 129 (15), 101 (23), 75 (15).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{INNaO}_2$   $[\text{M+Na}]^+$  333.9335; gem. 333.9335.

CHNS  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{INO}_2$  (311.0753): ber. C 42.47, H 1.94, N 4.50; gem. C 41.85, H 2.14, N 4.15.

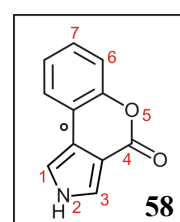
#### *Chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (58)*

Das monoiodierte Pyrrol **57** (2.00 g, 6.43 mmol) wurde zusammen mit NaOAc·3H<sub>2</sub>O (1.00 g, 12.2 mmol) und 10-proz. Pd/C (100 mg) in 100 mL EtOH gelöst und unter einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre (6 bar) 18 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde über Kieselgel filtriert, mit EtOAc nachgewaschen und das Filtrat gegen NH<sub>4</sub>Cl- sowie NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Man trocknete die organische Phase über MgSO<sub>4</sub>, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und erhielt 1.15 g (6.24 mmol, 97%) des gewünschten Produkts **58** als grauen Feststoff, der zu analytischen Zwecken aus Toluol umkristallisiert wurde.

Grauer Feststoff.

Ausbeute: 1.15 g (6.24 mmol, 97%).

Schmp.: 173 °C (Toluol).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3418 (m), 1698 (s), 1604 (s), 1523 (w), 1475 (w), 1457 (w), 1425 (m), 1351 (w), 1293 (m), 1209 (w), 1133 (w), 1091 (s), 1064 (m), 969 (m), 927 (w), 887 (m), 785 (w), 726 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7.19–7.34 (m, 3H, Ar-H), 7.57 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1H, 1-H / 3-H), 7.76 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1H, 1-H / 3-H), 7.83 (app dd,  $^{\text{app}}J$  = 7.5 Hz,  $^{\text{app}}J$  = 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 12.33 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 108.3 ( $\text{C}_q$ ), 113.5 (CH), 117.3 (CH), 117.7 ( $\text{C}_q$ ), 120.6 ( $\text{C}_q$ ), 123.2 (CH), 123.7 (CH), 124.9 (CH), 128.0 (CH), 150.9 (C-5a), 159.4 (C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 185 (100)  $[\text{M}]^{+}$ , 157 (5)  $[\text{M-CH}_2\text{N}]^{+}$ , 129 (8), 102 (17), 93  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]^{+}$ , (3), 75 (6), 51 (3).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{NO}_2$   $[\text{M+H}]^{+}$  186.0550; gem. 186.0550.

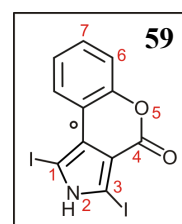
#### *1,3-Diiod-chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (59)*

Die Pyrrol-2-carbonsäure **56** (100 mg, 436  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{NaHCO}_3$  (73.3 mg, 873  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 mL EtOH vorgelegt und das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt. Man versetzte die Reaktionsmischung tropfenweise mit einer Lösung von KI (289 mg, 1.74 mmol) und  $\text{I}_2$  (222 mg, 873  $\mu\text{mol}$ ) in 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und rührte die erhaltene tiefbraune Lösung 2 h bei 60 °C. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktion durch Zugabe von  $\text{NaS}_2\text{O}_3$ -Lösung abgebrochen und die wässrige Phase mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Solvens im Vakuum. Der verbliebene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:2  $\rightarrow$  1:1) gereinigt und man erhielt das diiodierte Pyrrol **59** (156 mg, 356  $\mu\text{mol}$ , 82%) in Form eines beigen Feststoffs.

Beiger Feststoff.

Ausbeute: 156 mg (356  $\mu\text{mol}$ , 82%).

Schmp.: 255 °C (EtOAc).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3077 (w), 2990 (w), 2926 (w), 2904 (w), 2857 (w), 1697 (s), 1605 (w), 1502 (w), 1468 (m), 1438 (m), 1369 (w), 1294 (m), 1278 (w), 1208 (m), 1140 (s), 1103 (w), 1040 (m), 996 (m), 955 (w), 894 (w), 822 (w), 750 (s), 724 (m), 675 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7.27–7.44 (m, 3H, Ar-H), 8.47–8.52 (m, 1H, Ar-H), 13.32 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 64.9 (C-1), 77.7 (C-3), 112.9 ( $\text{C}_q$ ), 116.6 ( $\text{C}_q$ ), 117.1 (CH), 120.2 (CH), 123.1 ( $\text{C}_q$ ), 123.6 (CH), 128.3 (CH), 150.6 (C-5a), 156.4 (C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 437 (100)  $[\text{M}]^+$ , 310 (9)  $[\text{M-I}]^+$ , 282 (6), 183 (5)  $[\text{M-2I}]^{++}$ , 155 (11), 127 (10).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{I}_2\text{NNaO}_2$   $[\text{M+Na}]^+$  459.8302; gem. 459.8290.

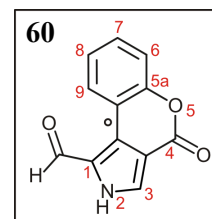
#### *1-Formyl-chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (60)*

Zur Generierung des Vilsmeier-Reagenzes wurde DMF (434 mg, 457  $\mu\text{L}$ , 5.94 mmol) im Eisbad gekühlt, tropfenweise  $\text{POCl}_3$  (911 mg, 543  $\mu\text{L}$ , 5.94 mmol) zugegeben und die Lösung 30 min bei 0 °C gerührt. Man verdünnte das Reaktionsgemisch mit 3 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und tropfte eine Lösung des  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierten Pyrrols **58** (500 mg, 2.70 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) zu. Nach 15 min ließ man die erhaltene gelbe Suspension auf RT kommen und rührte 4 h bei 60 °C. Man versetzte das Reaktionsgemisch bei 0 °C portionsweise mit einer wässrigen Lösung von  $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1.84 g, 13.5 mmol) und erhitze erneut 1 h auf 60 °C. Nach Zugabe von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung wurde erschöpfend mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und man erhielt **60** (449 mg, 2.11 mmol, 78%) als hellroten Feststoff.

Hellroter Feststoff.

Ausbeute: 449 mg (2.11 mmol, 78%).

Schmp.: 273 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3171 (w), 3100 (w), 2886 (w), 1706 (s), 1643 (s), 1586 (m), 1561 (w), 1514 (w), 1454 (m), 1420 (w), 1380 (m), 1310 (w), 1291 (w), 1270 (m), 1237 (w), 1210 (w), 1136

(m), 1107 (s), 1040 (w), 1000 (w), 979 (w), 948 (w), 893 (w), 818 (m), 783 (m), 744 (s), 715 (w), 661 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 7.29\text{--}7.40$  (m, 2H, 6-H / 8-H), 7.46–7.53 (m, 1H, 7-H), 8.19 (s, 1H, 3-H), 8.63 (app dd,  $^{\text{app}}J = 7.8$  Hz,  $^{\text{app}}J = 1.2$  Hz, 1H, 9-H), 10.11 (s, 1H, 1-CHO), 13.61 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 110.6$  (C-3a), 115.7 (C-9a), 117.2 (C-6), 124.4 (C-8), 126.3 (C-9b), 126.5 (C-9), 127.4 (C-1), 128.9 (C-3), 130.0 (C-7), 151.9 (C-5a), 157.4 (C-4), 179.9 (1-CHO) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 213 (100)  $[\text{M}]^+$ , 185 (38)  $[\text{M-CO}]^+$ , 156 (16), 129 (20), 102 (29), 75 (12), 51 (9).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  236.0318; gem. 236.0318.

CHNS  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_3$  (213.1889): ber. C 67.61, H 3.31, N 6.57; gem. C 66.71, H 3.39, N 6.53.

Die hoch regioselektive Einführung der Aldehydfunktion an Position 1 wurde durch Aufnahme und Auswertung eines vollständigen 2D-NMR-Datensatzes (COSY, NOESY, HMBC, HSQC) abgesichert.

### *3-(2'-Hydroxyphenyl)-1H-pyrrol-2,4-dicarbonsäure (61)*

Man legte wahlweise eines der Pyrrolderivate **52a** (190 mg, 0.78 mmol) oder **52b** (200 mg, 0.78 mmol) in einem THF/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (1:1, 40 mL) vor, gab KOH (2.19 g, 39.0 mmol) und den Phasentransferkatalysator 18-Krone-6 (41.2 mg, 0.16 mmol) zu und erhitze die Reaktionsmischung 24 h auf 60 °C. Die Lösung wurde durch Zugabe von 2 N HCl neutralisiert und die wässrige Phase erschöpfend mit EtOAc extrahiert. Die organische Phase wurde mit NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und man erhielt **61** (191 mg, 0.77 mmol, 99%) in Form eines weißen Feststoffs.

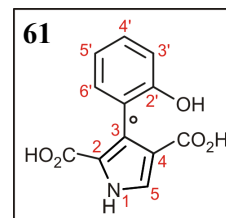
Alternativ konnte die Reaktion auch mit  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt werden: Die Umsetzung von **52a** (190 mg, 0.78 mmol) oder **52b** (200 mg, 0.78 mmol) in einem THF/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (1:1, 20 mL) mit  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (655 mg, 15.6 mmol) lieferte nach einer Reaktionszeit von 18 h

bei 60 °C und der oben beschriebenen Aufarbeitung das gewünschte Pyrrol **61** ebenfalls in quantitativer Ausbeute.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 191 mg (0.77 mmol, 99%).

Schmp.: 255 °C (Et<sub>2</sub>O).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3276 (w), 2980 (w), 1682 (s), 1579 (w), 1520 (m), 1485 (w), 1444 (m), 1413 (m), 1327 (w), 1254 (s), 1231 (s), 1195 (s), 1154 (s), 1116 (m), 1092 (m), 1040 (w), 976 (w), 828 (m), 773 (s), 755 (s), 641 (m), 623 (w), 610 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.69 (app dt, <sup>app</sup>J = 7.4 Hz, <sup>app</sup>J = 1.0 Hz, 1H, 4'-H / 5'-H), 6.74 (app dd, <sup>app</sup>J = 8.0 Hz, <sup>app</sup>J = 0.8 Hz, 1H, 3'-H / 6'-H), 6.98 (app dd, <sup>app</sup>J = 7.5 Hz, <sup>app</sup>J = 1.7 Hz, 1H, 3'-H / 6'-H), 7.03 (app dt, <sup>app</sup>J = 8.0 Hz, <sup>app</sup>J = 1.8 Hz, 1H, 4'-H / 5'-H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 1H, 5-H), 8.81 (s, 1H, OH), 11.81 (s, 2H, 2-CO<sub>2</sub>H / 5-CO<sub>2</sub>H), 12.04 (s, 1H, NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 114.7 (CH), 117.0 (C<sub>q</sub>), 117.7 (CH), 121.6 (C<sub>q</sub>), 122.3 (C<sub>q</sub>), 126.9 (CH), 127.6 (CH, C<sub>q</sub>), 131.7 (CH), 155.0 (C-2'), 161.8 (2-CO<sub>2</sub>H / 4-CO<sub>2</sub>H) 164.8 (2-CO<sub>2</sub>H / 4-CO<sub>2</sub>H) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 247 (13) [M]<sup>+</sup>, 229 (100) [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 211 (98), 185 (39) [M-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 139 (19), 102 (10).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NNaO<sub>5</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 270.0373; gem. 270.0372.

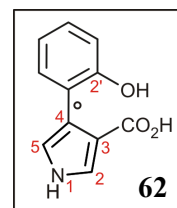
#### 4-(2'-Hydroxyphenyl)-1H-pyrrol-3-carbonsäure (**62**)

Zu einer Lösung des Pyrrols **58** (50 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) und H<sub>2</sub>O (10 mL) gab man LiOH·H<sub>2</sub>O (113 mg, 2.70 mmol) und rührte 18 h bei 60 °C. Nach Abkühlen auf RT wurde die entstandene Suspension mit 2 N HCl schwach angesäuert und erschöpfend mit EtOAc extrahiert. Man trocknete die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde über Kieselgel mit EtOAc säulenfiltriert und man erhielt **62** (42.8 mg, 0.21 mmol, 77%) in Form eines blassgelben Feststoffs.

Blassgelber Feststoff.

Ausbeute: 42.2 mg (0.21 mmol, 77%).

Schmp.: 118 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3263 (w), 2960 (w), 1660 (s), 1522 (w), 1485 (w), 1441 (m), 1365 (w), 1321 (w), 1290 (w), 1260 (m), 1180 (m), 1090 (s), 1036 (s), 982 (w), 887 (w), 796 (m), 739 (s), 661 (m).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.72 (app dt, <sup>app</sup>J = 7.4 Hz, <sup>app</sup>J = 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 6.75–6.77 (m, 1H, 2-H / 5-H), 6.79 (app dd, <sup>app</sup>J = 8.1 Hz, <sup>app</sup>J = 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (app ddd, <sup>app</sup>J = 8.0 Hz, <sup>app</sup>J = 7.3 Hz, <sup>app</sup>J = 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (app dd, <sup>app</sup>J = 7.5 Hz, <sup>app</sup>J = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.36 (dd, <sup>3</sup>J = 3.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H, 2-H / 5-H), 8.94 (s, 1H, NH / OH / CO<sub>2</sub>H), 11.30 (s, 1H, NH / OH / CO<sub>2</sub>H), 11.44 (s, 1H, NH / OH / CO<sub>2</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 114.4 (C<sub>q</sub>), 115.5 (CH), 118.4 (CH), 119.4 (CH), 121. (C<sub>q</sub>), 123.2 (C<sub>q</sub>), 124.4 (CH), 127.1 (CH), 131.5 (CH), 154.9 (C-2'), 166.3 (3-CO<sub>2</sub>H) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 203 (1) [M]<sup>+</sup>, 185 (38) [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 159 (9) [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 130 (9), 102 (16), 93 (3) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>, 75 (5), 51 (4).

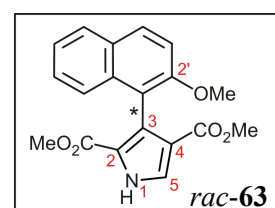
HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NNaO<sub>3</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 226.0475; gem. 226.0475.

### 3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-1H-pyrrol-2,4-dicarbonsäuredimethylester (*rac*-**63**)

Das  $\beta$ -Aryl-Pyrrol **28b** (400 mg, 1.36 mmol) sowie NaOMe (737 mg, 13.6 mmol) wurden unter Argon in abs. MeOH (40 mL) vorgelegt und die Lösung 18 h bei RT gerührt. Man neutralisierte mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, extrahierte die wässrige Phase erschöpfend mit EtOAc, trocknete diese über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Flashchromatographische Reinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:1) des erhaltenen Rückstands lieferte 429 mg des gewünschten Produkts *rac*-**63** (1.32 mmol, 97%) als weißen Feststoff. Dieser wurde für analytische Zwecke aus MeOH umkristallisiert.

Weißer kristalliner Feststoff.

Ausbeute: 429 mg (1.32 mmol, 97%)



Schmp.: 210 °C (MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3528 (w), 3370 (w), 3234 (w), 2961 (w), 1730 (m), 1690 (m), 1673 (m), 1624 (w), 1600 (w), 1587 (w), 1552 (w), 1505 (w), 1433 (m), 1396 (m), 1349 (m), 1259 (s), 1233 (m), 1195 (m), 1160 (m), 1084 (s), 1012 (s), 929 (m), 919 (m), 864 (m), 793 (s), 749 (s), 726 (s), 688 (m), 653 (m), 606 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3.42 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.44 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.11–7.16 (m, 2H, Ar-H), 7.17–7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.68 (s, 1H, 5-H), 7.70 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.73–7.79 (m, 1H, Ar-H), 9.02 (s, 1H, NH / OH), 12.52 (s, 1H, NH / OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 50.4 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50.9 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 114.4 (C<sub>q</sub>), 116.4 (C<sub>q</sub>), 118.1 (CH), 121.5 (C<sub>q</sub>), 121.8 (CH), 124.1 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (C<sub>q</sub>), 127.6 (CH, C<sub>q</sub>), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 134.2 (C<sub>q</sub>), 152.1 (C-2'), 160.1 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 163.1 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 325 (62) [M]<sup>+</sup>, 293 (33) [M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 261 (100) [M-2CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 234 (4) [M-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 206 (8) [M-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH-CO]<sup>+</sup>, 177 (10), 151 (8), 131 (5), 117 (2), 89 (4).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NNaO<sub>5</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 348.0842; gem. 348.0840.

CHNS C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> (325.3154): ber. C 66.46, H 4.65, N 4.31; gem. C 66.27, H 4.74, N 4.19.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(P\text{-63})$  = 11.3 min,  $t_{\text{R}}(M\text{-63})$  = 17.9 min.

### *3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-1H-pyrrol-2,4-dicarbonsäure-2-ethyl-4-methylester (rac-64)*

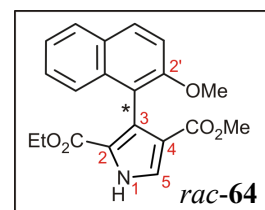
Man legte **28b** (50.0 mg, 163  $\mu\text{mol}$ ) sowie NaOMe (70.0 mg, 1.30 mmol) wurden unter Argon in abs. MeOH (15 mL) vorgelegt und die Lösung 30 min bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe NH<sub>4</sub>Cl-Lösung extrahiert und erschöpfend mit EtOAc extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum reinigte man den verbliebenen Rückstand mittels Flashchromatographie (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:1) und erhielt 51.6 mg des gewünschten Produkts *rac*-**64** (152  $\mu\text{mol}$ , 93%) als weißen Feststoff.



Weißer Feststoff.

Ausbeute: 51.6 g (152  $\mu\text{mol}$ , 93%)

Schmp.: 85 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3272 (m), 3122 (w), 2998 (w), 2960 (w), 1688 (s), 1619 (w), 1596 (w), 1547 (w), 1508 (w), 1470 (w), 1436 (w), 1410 (m), 1367 (m), 1267 (s), 1230 (m), 1171 (m), 1138 (s), 1125 (s), 1089 (m), 1016 (m), 998 (m), 925 (w), 866 (w), 830 (w), 785 (m), 754 (s), 690 (w), 649 (w), 607 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 0.68 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3H, 2- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.43 (s, 3H, 4- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.82 (q,  $^3J$  = 7.0 Hz, 2H, 2- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 7.11–7.24 (m, 4H, Ar-H), 7.66–7.72 (m, 2H, Ar-H, 5-H), 7.73–7.78 (m, 1H, Ar-H), 9.01 (s, 1H, NH / OH), 12.49 (s, 1H, NH / OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.4 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 50.4 (4- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 59.2 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 114.7 ( $\text{C}_q$ ), 116.4 ( $\text{C}_q$ ), 118.0 (CH), 121.7 (CH), 121.9 ( $\text{C}_q$ ), 124.1 (CH), 125.3 (CH), 125.6 ( $\text{C}_q$ ), 127.5 (CH), 127.6 ( $\text{C}_q$ ), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 134.3 ( $\text{C}_q$ ), 152.0 (C-2'), 160.0 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  / 4- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 163.2 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  / 4- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 339 (38)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 307 (27)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^{+\bullet}$ , 293 (12)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{+\bullet}$ , 261 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{+\bullet}$ , 234 (7)  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{OH}]^{+\bullet}$ , 206 (11)  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3-\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}]^{+\bullet}$ , 177 (12), 151 (11), 131 (3), 117 (1), 89 (3).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NNaO}_5$   $[\text{M}+\text{Na}]^{+\bullet}$  362.0999; gem. 362.0996.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(\text{P-64})$  = 9.2 min,  $t_{\text{R}}(\text{M-64})$  = 16.0 min.

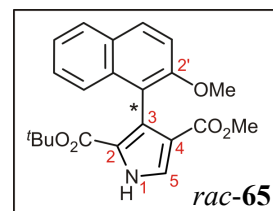
### 3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-1H-pyrrol-2,4-dicarbonsäure-2-tert-butyl-4-methylester (*rac*-65)

Unter Argon wurden **28c** (100.0 mg, 0.30 mmol) und NaOMe (162.0 mg, 3.00 mmol) in abs. MeOH (10 mL) gelöst und das Reaktionsgemisch 72 h bei RT gerührt. Man neutralisierte durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und extrahierte erschöpfend mit EtOAc. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und zur Trockne eingeengt. Flashchromatographische Reinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:1) des Rückstands lieferte das gewünschte Produkt (101 mg, 0.28 mmol, 92%) in Form eines weißen Feststoffs.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 101 mg (0.28 mmol, 92%).

Schmp.: 153 °C (EtOAc).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3268 (br), 3131 (w), 1689 (m), 1658 (s), 1409 (m), 1303 (s), 1145 (br), 1089 (w), 995 (w), 844 (w), 786 (m), 746 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 0.87 (s, 9H, 2- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.44 (s, 3H, 4- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 7.13–7.21 (m, 4H, Ar-H), 7.65–7.76 (m, 3H, Ar-H), 8.98 (s, 1H, 5-H), 12.24 (s, 1H, NH / OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 27.2 (2- $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 50.4 (4- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 79.2 (2- $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 115.2 ( $\text{C}_q$ ), 116.1 ( $\text{C}_q$ ), 118.0 (CH), 121.7 (CH), 123.3 ( $\text{C}_q$ ), 124.2 (CH), 124.7 ( $\text{C}_q$ ), 125.2 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 127.7 ( $\text{C}_q$ ), 134.4 ( $\text{C}_q$ ), 151.9 ( $\text{C}_q$ ), 160.0 (2- $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  / 4- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 163.2 (2- $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$  / 4- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 367 (19)  $[\text{M}]^+$ , 311 (66)  $[\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3+\text{H}]^+$ , 279 (52), 261 (100).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_5$   $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  385.1758; gem. 385.1757.

CHNS  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_5$  (367.3951): ber. C 68.65, H 5.76, N 3.81; gem. C 68.23, H 6.03, N 3.68.

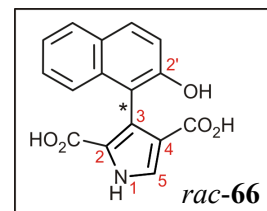
### 3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-1H-pyrrol-2,4-dicarbonsäure (*rac*-66)

Man legte wahlweise eines der Pyrrolderivate **28a** (954 mg, 3.25 mmol) oder **28b** (1.00 mg, 3.25 mmol) in einem THF/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (1:1, 200 mL) vor, gab KOH (9.12 g, 1.63 mol) und den Phasentransferkatalysator 18-Krone-6 (172 mg, 0.65 mmol) zu und erhitzte die Reaktionsmischung 24 h auf 60 °C. Die Lösung wurde durch Zugabe von 2 N HCl neutralisiert und die wässrige Phase erschöpfend mit EtOAc extrahiert. Die organische Phase wurde mit NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und man erhielt *rac*-66 (956 mg, 3.22 mmol, 99%) in Form eines weißen Feststoffs, der nur zu analytischen Zwecken aus EtOAc/*n*-Hexan umkristallisiert wurde.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: (956 mg, 3.22 mmol, 99%).

Schmp.: 188 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3632 (w), 3218 (br), 1664 (s), 1586 (m), 1561 (m), 1482 (w), 1442 (m), 1435 (w), 1309 (w), 1281 (s), 1234 (m), 1209 (w), 1178 (w), 1161 (w), 1125 (m), 1092 (s), 1046 (w), 980 (m), 909 (w), 890 (m), 766 (s), 727 (s), 676 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.12 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.14–7.24 (m, 3H, Ar-H), 7.59 (d,  $^3J$  = 3.5 Hz, 1H, 5-H), 7.66 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.70–7.76 (m, 1H, Ar-H), 8.93 (s, 1H, NH / OH), 11.65 (s, 2H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ), 12.25 (s, 1H, NH / OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 115.4 ( $\text{C}_q$ ), 117.5 ( $\text{C}_q$ ), 118.1 (CH), 121.7 (CH), 122.5 ( $\text{C}_q$ ), 124.4 (CH), 124.9 ( $\text{C}_q$ ), 125.2 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH,  $\text{C}_q$ ), 134.5 ( $\text{C}_q$ ), 152.0 (C-2'), 161.6 (2- $\text{CO}_2\text{H}$  / 4- $\text{CO}_2\text{H}$ ), 164.5 (2- $\text{CO}_2\text{H}$  / 4- $\text{CO}_2\text{H}$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 297 (13)  $[\text{M}]^{+\bullet}$ , 279 (10)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^{+\bullet}$ , 261 (23)  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}]^{+\bullet}$ , 235 (100)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2]^{+\bullet}$ , 207 (12), 178 (15), 152 (17), 104 (9), 76 (6), 44 (20)  $[\text{CO}_2]^{+\bullet}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NNaO}_5$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  320.0529; gem. 320.0528.

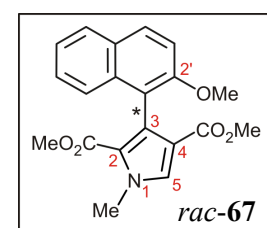
### 3-(2'-Methoxynaphth-1'-yl)-1-methyl-pyrrol-2,4-dicarbon säuredimethylester (*rac*-67)

Die Pyrrol-2,5-dicarbon säure *rac*-66 (297 mg, 1.00 mmol) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (829 mg, 6.00 mmol) wurden in 15 mL Aceton vorgelegt. Nach Zugabe von  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  (757 mg, 586  $\mu\text{L}$ , 6.00 mmol) und 2 Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  rührte man die Suspension 18 h bei RT und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, gegen  $\text{H}_2\text{O}$  sowie NaCl-Lösung ausgeschüttelt und zur Trockne eingengt. Eine Säulenfiltration über Kieselgel mit EtOAc lieferte *rac*-67 (336 mg, 0.95 mmol, 95%) in Form eines orangefarbenen Feststoffs, der zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan umkristallisiert wurde.

Schwach orangefarbene Kristalle.

Ausbeute: 336 mg (0.95 mmol, 95%).

Schmp.: 118 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2950 (w), 2901 (w), 1724 (m), 1704 (s), 1620 (w), 1595 (w), 1534 (w), 1505 (w), 1441 (m), 1409 (w), 1391 (m), 1369 (m), 1335 (w), 1279 (w), 1245 (s), 1224 (s), 1191 (s), 1140 (s), 1110 (m), 1091 (s), 1065 (s), 1016 (m), 990 (m), 943 (w), 904 (w), 870 (w), 815 (m), 789 (m), 759 (m), 709 (m), 685 (m), 631 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 3.27 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / NCH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 3.47 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / NCH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / NCH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 4.04 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / NCH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 7.24–7.30 (m, 2H, Ar-H), 7.31–7.37 (m, 2H, Ar-H), 7.59 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 0.4 Hz, 1H, 5-H), 7.75–7.81 (m, 1H, Ar-H), 7.84 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.9 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 38.0 (NCH<sub>3</sub>), 50.6 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50.7 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 56.6 (2'-OCH<sub>3</sub>), 113.4 (CH), 114.9 (C<sub>q</sub>), 118.9 (C<sub>q</sub>), 122.4 (C<sub>q</sub>), 122.9 (CH), 124.5 (CH), 125.7 (CH), 127.6 (CH), 127.8 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 128.6 (CH, C<sub>q</sub>), 133.2 (CH), 133.7 (C<sub>q</sub>), 153.9 (C-2'), 161.6 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 163.5 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 353 (19) [M]<sup>+</sup>, 322 (8) [M–OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 306 (4) [M–MeOH–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 294 (8) [M–CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 279 (11) [M–CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 262 (11) [M–CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 248 (6) [M–CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>–CH<sub>3</sub>–OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 234 (6) [279–CO<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 220 (6) [248–CO]<sup>+</sup>, 210 (15), 192 (3), 180 (6), 165 (3), 151 (3).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NNaO<sub>5</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 376.1155; gem. 376.1155.

CHNS C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub> (353.3686): ber. C 67.98, H 5.42, N 3.96; gem. C 67.45, H 5.29, N 3.63.

#### *Benzo[5,6]chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (68)*

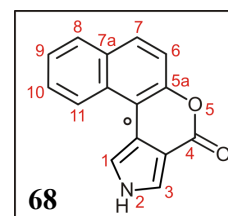
Das Pyrrolderivat **28c** (1.00 g, 4.25 mmol) wurde unter Argon in 200 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und TFA (20.0 mL) zugegeben. Man rührte 18 h bei RT, neutralisierte die klare Lösung mit 2 N NaOH und gab H<sub>2</sub>O zu. Nach erschöpfender Extraktion mit EtOAc wusch man die organische Phase mit H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der erhaltene Rückstand wurde über Kieselgel mit EtOAc säulenfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in 15 mL Toluol aufgenommen und die Hälfte des Lösungsmittels zusammen mit letzten Wasserspuren im Hochvakuum azeotrop abdestilliert. Die Suspension wurde auf RT abgekühlt und zur

Vervollständigung der Fällung 2 h bei 0 °C gelagert. Anschließende Filtration und Waschen des erhaltenen Feststoffs mit abs. Et<sub>2</sub>O lieferten 990 mg (4.21 mmol, 99%) des  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierten Pyrrols **68** als beigen Feststoff.

Beiger Feststoff.

Ausbeute: 990 mg (4.21 mmol, 99%)

Schmp.: 248 °C (Toluol).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3246 (w), 3174 (w), 3022 (w), 2934 (w), 1695 (s), 1582 (w), 1558 (w), 1531 (m), 1511 (w), 1467 (w), 1437 (w), 1387 (w), 1350 (w), 1330 (m), 1287 (w), 1260 (w), 1217 (m), 1130 (s), 1094 (m), 1056 (m), 1006 (s), 950 (w), 928 (w), 897 (w), 860 (w), 801 (s), 746 (s), 677 (m), 647 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1H, 6-H), 7.56–7.59 (m, 1H, 9-H), 7.70–7.74 (m, 1H, 10-H), 7.92 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H, 7-H), 7.99 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, 3-H), 8.00–8.03 (m, 1H, 8-H), 8.15 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, 1-H), 8.60 (app d, <sup>app</sup>J = 8.4 Hz, 1H, 11-H), 12.72 (s, 1H, NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 108.8 (C-3a), 111.4 (C-11b), 115.4 (C-1), 117.9 (C-6), 118.7 (C-11c), 122.7 (C-3), 124.8 (C-11), 125.1 (C-9), 127.7 (C-10), 128.2 (C-7), 128.8 (C-11a), 128.9 (C-8), 130.5 (C-7a), 149.1 (C-5a), 158.5 (C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 235 (100) [M]<sup>+</sup>, 207 (8), 178 (10), 151 (12).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NNaO<sub>2</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 258.0526; gem. 258.0528.

CHNS C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (235.2375): ber. C 76.59, H 3.86, N 5.95; gem. C 76.57, H 4.14, N 5.72.

Die Konstitution des Schlüsselintermediats **68** wurde durch Aufnahme und Auswertung eines vollständigen 2D-NMR-Datensatzes (COSY, NOESY, HMBC, HSQC) lückenlos aufgeklärt und dabei sämtliche Signale im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zweifelsfrei zugeordnet.

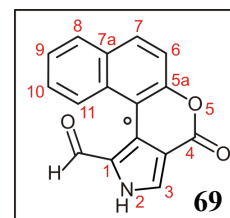
*1-Formyl-benzo[5,6]chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (69)*

DMF (342 mg, 360  $\mu$ L, 4.68 mmol) wurde bei 0 °C vorgelegt und tropfenweise mit POCl<sub>3</sub> (718 mg, 436  $\mu$ L, 4.68 mmol) versetzt. Im Falle der Bildung eines Niederschlags wurde auf 30 °C erhitzt bis man eine klare Lösung erhielt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei RT gerührt und mit 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt. Unter Kühlung im Eisbad tropfte man das  $\alpha,\alpha'$ -unsubstituierte Pyrrol **68** (500 mg, 2.15 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) zur Lösung des Vilsmeier-Reagenzes, rührte 60 min bei 0 °C und erhitze weitere 30 min auf 60 °C. Dem Reaktionsgemisch wurde langsam NaOAc·3H<sub>2</sub>O (1.47 g, 10.8 mmol) gelöst in 4 mL H<sub>2</sub>O zugesetzt, 15 min bei RT gerührt für 30 min auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase abgetrennt und die wässrige Phase gründlich mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Säulenchromatographie (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 2:1  $\rightarrow$  1:0) des Rückstands lieferte 487 mg (1.85 mmol, 86%) des gewünschten Pyrrol-1-carbaldehyds **69** in Form eines blassgelben Feststoffs. Dieser wurde zu analytischen Zwecken aus EtOAc umkristallisiert.

Blassgelber Feststoff.

Ausbeute: 487 mg (1.85 mmol, 86%).

Schmp.: 249 °C (EtOAc).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3121 (w), 2996 (w), 1720 (w), 1693 (w), 1650 (s), 1550 (s), 1483 (w), 1404 (m), 1374 (m), 1338 (s), 1300 (m), 1216 (w), 1159 (w), 1120 (w), 1076 (w), 1033 (w), 1007 (s), 965 (m), 930 (m), 831 (m), 812 (s), 795 (s), 783 (s), 754 (s), 700 (m), 628 (m), 618 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.52 (app d, <sup>app</sup>J = 8.9 Hz, 1H, 6-H), 7.51–7.54 (m, 1H, 9-H), 7.56–7.59 (m, 1H, 10-H), 7.94–7.99 (m, 2H, 7-H, 8-H), 8.00 (s, 1H, 3-H), 8.34 (app d, <sup>app</sup>J = 8.3 Hz, 1H, 11-H), 10.11 (s, 1H, 1-CHO) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 111.9 (C<sub>q</sub>), 112.7 (C<sub>q</sub>), 117.3 (C-6 / C-7), 125.1 (C-9), 126.2 (C-10), 127.3 (C-11), 127.7 (C-8), 128.8 (C-6 / C-7, C-11a), 130.4 (C-7a), 133.8 (C-3), 134.2 (C-1), 149.7 (C-11b), 158.6 (C<sub>q</sub>), 172.4 (C-4), 182.0 (1-CHO) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 263 (100) [M]<sup>++</sup>, 235 (40) [M-CO]<sup>++</sup>, 206 (13), 178 (11), 151 (15).

HRMS (ESI, negativ): ber. für  $C_{16}H_9NO_3Na$   $[M+Na]^+$  286.0475; gem. 286.0474.

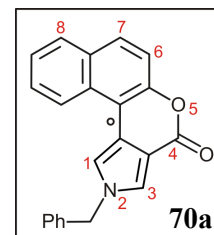
*2-Benzyl-benzo[5,6]chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (70a)*

Man löste das Pyrrol **68** (250 mg, 1.06 mmol) in 25 mL abs. THF und gab bei 0 °C 51.3 mg (1.28 mmol) KH zu. Nach 15 min entfernte man das Eisbad und rührte bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 45 min). Das Reaktionsgemisch wurde mit Benzylbromid (272 mg, 189  $\mu$ L, 1.59 mmol) versetzt und 24 h refluxiert. Nach Zugabe von  $H_2O$  extrahierte man erschöpfend mit EtOAc, wusch die organische Phase mit  $NH_4Cl$ -Lösung,  $H_2O$  sowie NaCl-Lösung und trocknete über  $MgSO_4$ . Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der erhaltene Rückstand aus EtOAc/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt 263 mg (0.81 mmol, 76%) des gewünschten Produkts **70a** als weißen Feststoff.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 263 mg (0.81 mmol, 76%)

Schmp.: 195 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3126$  (w), 3057 (w), 1720 (s), 1621 (w), 1535 (w), 1513 (w), 1496 (w), 1453 (w), 1426 (w), 1377 (w), 1362 (w), 1329 (w), 1275 (w), 1244 (w), 1208 (s), 1184 (s), 1167 (m), 1148 (m), 1120 (w), 1081 (w), 1039 (m), 1001 (s), 927 (w), 907 (w), 853 (w), 812 (m), 781 (w), 761 (w), 725 (s), 696 (m), 684 (m), 636 (w), 608 (m)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.35$  (s, 2H,  $NCH_2Ph$ ), 7.23–7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.35–7.44 (m, 3H, Ar-H), 7.48–7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.60–7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.65 (d,  $^4J = 2.0$  Hz, 1H, 1-H / 3-H), 7.73 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H, 1-H / 3-H), 7.79 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 1H, Ar-H), 7.88–7.94 (m, 1H, Ar-H), 8.29 (app d,  $^{app}J = 8.5$  Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 54.9$  ( $NCH_2Ph$ ), 110.5 ( $C_q$ ), 111.2 ( $C_q$ ), 117.0 (CH), 118.4 (CH), 121.3 ( $C_q$ ), 124.2 (CH), 124.6 (CH), 125.0 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 128.6 (CH), 128.7 (CH), 129.1 (CH), 129.2 (CH), 129.4 ( $C_q$ ), 130.9 ( $C_q$ ), 135.6 ( $C_q$ ), 150.1 (C-5a), 159.2 (C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 325 (100)  $[M]^+$ , 248 (2)  $[M-C_6H_5]^+$ , 234 (6)  $[M-C_7H_7]^+$ , 206 (6), 179 (3), 151 (13), 91 (84)  $[C_7H_7]^+$ , 77 (4)  $[C_6H_5]^+$ , 55 (9), 44 (43)  $[CO_2]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{22}H_{16}NO_2$   $[M+H]^+$  326.1176; gem. 326.1176.

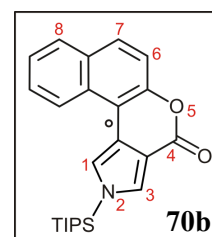
CHNS  $C_{22}H_{15}NO_2$  (325.3600): ber. C 81.21, H 4.65, N 4.30; gem. C 81.51, H 4.43, N 4.47.

*2-Tri(iso-propyl)silyl-benzo[5,6]chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (70b)*

Unter Argon wurde das Pyrrol **68** (250 mg, 1.06 mmol) in abs. THF gelöst (25 mL) und bei 0 °C KH (51.3 mg, 1.28 mmol) zugegeben. Nach 15 min entfernte man das Eisbad und rührte bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 45 min). Nach Zugabe von Tri(*iso*-propyl)silylchlorid (307 mg, 340  $\mu$ L, 1.59 mmol) erhitzte man 24 h zum Sieden, versetzte mit  $H_2O$  und extrahierte erschöpfend mit EtOAc. Die organische Phase wurde gegen  $NH_4Cl$ -Lösung,  $H_2O$  und NaCl-Lösung ausgeschüttelt, über  $MgSO_4$  getrocknet und zur Trockne eingeeengt. Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:4  $\rightarrow$  1:1) des öligen Rückstands lieferte 336 mg (0.86 mmol, 81%) **70b** als glasartiges Öl.

Farbloses Öl.

Ausbeute: 336 mg (0.86 mmol, 81%)



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3134$  (w), 2941 (m), 2889 (w), 2864 (m), 1718 (s), 1703 (s), 1624 (w), 1579 (w), 1529 (m), 1511 (w), 1462 (m), 1390 (w), 1368 (w), 1330 (m), 1281 (w), 1244 (m), 1206 (m), 1189 (m), 1156 (w), 1130 (m), 1104 (s), 1054 (m), 1005 (m), 971 (m), 920 (w), 881 (m), 844 (m), 831 (m), 811 (s), 789 (m), 767 (w), 747 (w), 699 (m), 674 (s), 660 (s), 633 (m)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.05$  (s, 18H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.05 (sept,  $^3J = 7.5$  Hz, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ), 7.51–7.56 (m, 2H, Ar-H), 7.68 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H, 1-H / 3-H), 7.68–7.72 (m, 1H, Ar-H), 7.81 (app d,  $^{app}J = 8.9$  Hz, 1H, Ar-H), 7.86 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H, 1-H / 3-H), 7.93 (app dd,  $^{app}J = 8.1$  Hz,  $^{app}J = 1.4$  Hz, 1H, Ar-H), 8.36 (app d,  $^{app}J = 8.6$  Hz, 1H, Ar-H) ppm.

$^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 11.6$  ( $CH(CH_3)_2$ ), 17.7 ( $CH(CH_3)_2$ ), 111.5 ( $C_q$ ), 112.4 ( $C_q$ ), 118.4 (CH), 119.4 (CH), 122.0 ( $C_q$ ), 124.3 (CH), 124.9 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH, 2 Signale), 129.1 (CH), 129.6 ( $C_q$ ), 130.9 ( $C_q$ ), 149.9 (C-5a), 159.9 (C-4) ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{24}H_{30}NO_2Si$   $[M+H]^+$  392.2040; gem. 392.2040.



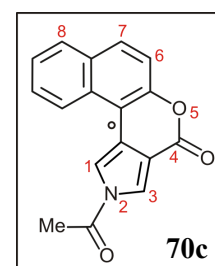
*2-Acetyl-benzo[5,6]chromeno[3,4-c]pyrrol-4(2H)-on (70c)*

Das Pyrrol **68** (250 mg, 1.06 mmol) wurde unter Argon in abs. THF vorgelegt (25 mL) und bei 0 °C KH (51.3 mg, 1.28 mmol) zugegeben. Nach 15 min entfernte man das Eisbad und rührte bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 45 min). Man versetzte die erhaltene Suspension mit Acetylchlorid (125 mg, 113  $\mu$ L, 1.59 mmol) erhitze 24 h auf 50 °C, wobei nach 18 h eine zweite Charge Acetylchlorid (125 mg, 113  $\mu$ L, 1.59 mmol) zur Reaktionsmischung gegeben wurde. Überschüssiges Acetylchlorid wurde durch Zugabe von H<sub>2</sub>O hydrolysiert und die wässrige Phase mit EtOAc extrahiert. Man wusch die organische Phase mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde mit EtOAc über Kieselgel säulenfiltriert, das Filtrat eingengt und zur Kristallisation mit *n*-Hexan überschichtet. Man erhielt **70c** (247 mg, 0.89 mmol, 84%) in Form eines weißen Feststoffs.

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 247 mg (0.89 mmol, 84%).

Schmp.: 200 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3158 (w), 3139 (w), 1722 (s), 1623 (w), 1586 (w), 1532 (w), 1512 (w), 1440 (w), 1397 (w), 1382 (w), 1369 (m), 1319 (m), 1276 (w), 1241 (m), 1214 (s), 1201 (s), 1155 (w), 1130 (m), 1092 (m), 1053 (m), 1000 (m), 947 (m), 861 (w), 808 (m), 789 (m), 768 (w), 740 (m), 725 (w), 681 (m), 669 (w), 643 (w), 629 (w), 613 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.93 (s, 3H, 2-COCH<sub>3</sub>), 7.48 (app d, <sup>app</sup>J = 8.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.58–7.59 (m, 1H, Ar-H), 7.74–7.81 (m, 1H, Ar-H), 7.99–8.07 (m, 2H, Ar-H), 8.46 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H, 1-H / 3-H), 8.54 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, 1-H / 3-H), 8.64 (app d, <sup>app</sup>J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 22.6 (2-COCH<sub>3</sub>), 109.7 (C<sub>q</sub>), 112.5 (C<sub>q</sub>), 114.8 (CH), 117.8 (CH), 120.3 (C<sub>q</sub>), 124.1 (CH), 124.7 (CH), 125.5 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (C<sub>q</sub>), 129.0 (CH), 130.1 (CH), 130.5 (C<sub>q</sub>), 150.0 (C-5a), 157.6 (2-COCH<sub>3</sub> / C-4), 169.2 (2-COCH<sub>3</sub> / C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 277 (40) [M]<sup>+</sup>, 235 (100) [M-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 207 (9), 178 (7), 151 (11), 43 (7) [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{14}H_{12}NO_3$   $[M-H]^-$  242.0823; gem. 242.0823.

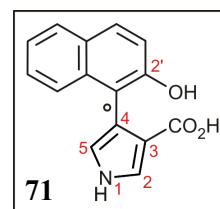
*4-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-1H-pyrrol-3-carbonsäure (71)*

In einem THF/H<sub>2</sub>O-Gemisch (1:1, 100 mL) wurden 350 mg (1.49 mmol) des Pyrrols **68** gelöst und 625 mg (14.9 mmol) LiOH·H<sub>2</sub>O zugegeben. Man rührte 18 h bei 60 °C, neutralisierte mit 2 N HCl und extrahierte die wässrige Reaktionsmischung erschöpfend mit EtOAc. Die organische Phase wurde gegen NaCl-Lösung ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Solvens abrotiert. Eine Säulenfiltration mit EtOAc über Kieselgel und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum lieferten 305 mg (1.30 mmol, 87%) des gewünschten Produkts **71**.

Hellbrauner Feststoff.

Ausbeute: 305 mg (1.30 mmol, 87%).

Schmp.: 205 °C (EtOAc).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3540 (w), 3430 (w), 3303 (w), 2920 (w), 2572 (w), 1669 (s), 1620 (m), 1595 (m), 1513 (m), 1454 (m), 1386 (m), 1368 (m), 1345 (w), 1312 (s), 1273 (w), 1235 (w), 1217 (w), 1180 (s), 1159 (s), 1134 (s), 1077 (s), 1023 (w), 970 (w), 938 (w), 894 (w), 847 (w), 811 (s), 750 (s), 720 (s), 682 (m), 651 (m)  $cm^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.71 (app t, <sup>app</sup>J = 2.3 Hz, 1H, 2-H / 5-H), 7.16 (d, <sup>4</sup>J = 8.8 Hz 1H, Ar-H), 7.17–7.26 (m, 2H, Ar-H), 7.41–7.44 (m, 1H, Ar-H), 7.52 (app dd, <sup>app</sup>J = 3.2 Hz, <sup>app</sup>J = 2.1 Hz, 1H, 2-H / 5-H), 7.67 (d, <sup>4</sup>J = 8.7 Hz 1H, Ar-H), 7.72–7.74 (m, 1H, Ar-H), 8.85 (s, 1H, NH / OH / CO<sub>2</sub>H), 11.12 (s, 1H, NH / OH / CO<sub>2</sub>H), 11.43 (s, 1H, NH / OH / CO<sub>2</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 115.7 (C<sub>q</sub>), 115.9 (C<sub>q</sub>), 117.6 (C<sub>q</sub>), 118.2 (CH), 119.9 (CH), 121.9 (CH), 124.7 (CH), 124.9 (CH), 125.3 (CH), 127.5 (2 Signale, CH), 127.8 (C<sub>q</sub>), 135.1 (C<sub>q</sub>), 152.5 (C-2'), 165.5 (3-CO<sub>2</sub>H) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 253 (13)  $[M]^{+}$ , 235 (100)  $[M-H_2O]^{+}$ , 209 (17)  $[M-CO_2]^{+}$ , 178 (13), 152 (20).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{15}H_{11}NO_3$   $[M]^{+}$  258.0526; gem. 258.0528.

CHNS C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (253.2527): ber. C 71.14, H 4.38, N 5.53; gem. C 69.76, H 4.82, N 5.19.

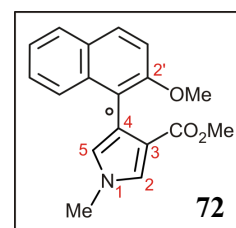
*4-(2'-Methoxynaphth-1'-yl)-1-methyl-pyrrol-3-carbonsäuremethylester (72)*

Man löste das Pyrrol **71** (406 mg, 1.60 mmol) und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.33 g, 9.60 mmol) wurden in 20 mL Aceton vorgelegt. Nach Zugabe von Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.21 g, 910 µL, 9.60 mmol) und 2 Tropfen H<sub>2</sub>O wurde die Suspension 18 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, gegen H<sub>2</sub>O sowie NaCl-Lösung ausgeschüttelt und zur Trockne eingengt. Flashchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:1) und Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan lieferten **72** (425 mg, 1.44 mmol, 90%).

Schwach orangefarbene Kristalle.

Ausbeute: 425 g (1.44 mmol, 90%).

Schmp.: 146 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3123 (w), 2997 (w), 2949 (w), 2838 (w), 1704 (s), 1619 (w), 1592 (w), 1543 (w), 1524 (w), 1506 (m), 1465 (w), 1440 (m), 1392 (w), 1365 (w), 1350 (m), 1330 (w), 1258 (s), 1234 (s), 1176 (s), 1145 (w), 1122 (w), 1092 (s), 1061 (s), 1018 (m), 975 (w), 903 (m), 861 (w), 842 (w), 808 (s), 796 (m), 748 (m), 715 (w), 700 (w), 666 (w), 640 (w), 611 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.49 (s, 3H, NCH<sub>3</sub> / 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H, NCH<sub>3</sub> / 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, NCH<sub>3</sub> / 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 6.58 (app d, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz, 1H, 2-H / 5-H), 7.26–7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.43 (app dd, <sup>app</sup>J = 2.4 Hz, <sup>app</sup>J = 0.4 Hz, 1H, 2-H / 5-H), 7.63–7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.75–7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.82 (app d, <sup>app</sup>J = 8.7 Hz, 1H, Ar-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 36.6 (NCH<sub>3</sub>), 50.42 (3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 56.72 (3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 2'-OCH<sub>3</sub>), 113.6 (CH), 115.6 (C<sub>q</sub>), 118.7 (C<sub>q</sub>), 119.2 (C<sub>q</sub>), 123.1 (CH), 123.3 (CH), 125.3 (CH), 125.8 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 128.5 (CH), 128.9 (C<sub>q</sub>), 134.5 (C<sub>q</sub>), 154.7 (C-2'), 164.7 (3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 295 (13)  $[M]^{++}$ , 235 (100)  $[M-H_2O]^{++}$ , 209 (17)  $[M-CO_2]^{++}$ , 178 (13), 152 (20).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{18}H_{18}NO_3$   $[M+H]^+$  296.1279; gem. 296.1279.

CHNS  $C_{18}H_{17}NO_3$  (295.3325): ber. C 73.20, H 5.80, N 4.74; gem. C 72.88, H 5.86, N 4.56.

#### 2.4 Versuche zur Synthese $C_4$ -symmetrischer monomerer Porphyrine mit Lacton-verbrückten $\beta$ -Arylsubstituenten

Sämtliche hier durchgeführten Cokondensationsversuche (vgl. Allgemeiner Teil, Kapitel 3.6 Tabelle 7-Tabelle 9) wurden hinsichtlich der Konzentration der Reaktionspartner, der verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel sowie im Hinblick auf Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer in Anlehnung an die in Allgemeinen Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.6) zitierten Originalvorschriften durchgeführt. Das stöchiometrische Verhältnis der Einzelbausteine wurde in der Regel entsprechend angepasst:

1. Cokondensation eines  $\beta$ -Aryl-Pyrrols mit einem  $C_1$ -Baustein (Tabelle 7):  
Pyrrol/Aldehyd = 1:1.
2. Cokondensation eines  $\beta$ -Aryl-Pyrrols mit Pyrrol und Aldehydkomponente (Tabelle 8):  
Aryl-Pyrrol/Pyrrol/Aldehyd = 1:3:4.
3. Cokondensation eines Aryl-Pyrrols mit dem Tripyrran **78** und einer  $C_1$ -Quelle (Tabelle 9):  
Aryl-Pyrrol/Tripyrran/Aldehyd = 1:1:2.

Um den Einbau der  $\beta$ -Arylkomponente zu forcieren wurde desweiteren in vielen Fällen alternativ auch ein Überschuss des  $\beta$ -Aryl-Pyrrols eingesetzt. Die Reaktionskontrolle erfolgte in allen Fällen mittels Dünnschichtchromatographie und UV-Vis-Spektroskopie. In keiner der durchgeführten Reaktionen konnten Porphyrine mit  $\beta$ -Aryl-Pyrrol-Einheiten als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Unter milden Bedingungen wurde meist das Startmaterial (Lacton-verbrücktes Aryl-Pyrrol) nahezu vollständig reisoliert. Bei drastischeren Reaktionsbedingungen (z.B. siedende Propionsäure, HBr) deuteten nicht zu eluierende Startflecken in der DC-Kontrolle auf die Bildung polymerer Nebenprodukte hin.

## 2.5 *Atrop-diastereoselektive Lactonöffnungen mit chiralen Nucleophilen*

### 2.5.1 *Lactonöffnungen mit S-Phenylethylamin (S-80)*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Lactonöffnung der Pyrrole des Typs 28 mit S-80 (AAV 3)*

Das jeweilige Lacton-verbrückte Pyrrol **28** (1.0 Äquiv.) wurde in abs. THF (10 mL je 0.30 mmol **28**) gelöst und zur Entfernung letzter Wasserspuren 30 min bei RT über Molekularsieb (3.6 Å) gerührt. Parallel legte man *S*-Phenylethylamin (*S-80*, 5.5 Äquiv.) bei 0 °C in abs. THF (ca. 5 mL je 1.65 mmol *S-80*) vor, gab langsam eine 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (5.5 Äquiv.) zu und stellte nach 30 min die jeweilige Reaktionstemperatur (RT, 0 °C, –21 °C, –78 °C) ein. Das in abs. THF gelöste Pyrrol **28** wurde auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht, zur Lösung des deprotonierten *S*-Phenylethylamins (*S-80*) getropft und das Reaktionsgemisch gerührt bis die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie und HPLC eine vollständige Umsetzung des Edukts anzeigte (Reaktionszeiten unten angegeben). Man säuerte durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl-Lösung an und extrahierte erschöpfend mit EtOAc. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Die Reinigung der erhaltenen Rohprodukte und die Bestimmung von Ausbeute und *de*-Wert sind bei den jeweiligen Einzelvorschriften beschrieben.

### *Lactonöffnung von 28b mit S-Phenylethylamin (S-80) bei Raumtemperatur*

Die Umsetzung des Pyrrols **28b** (100 mg, 0.33 mmol) mit *S*-Phenylethylamin (220 mg, 231 µL, 1.82 mmol) bei RT (Reaktionsdauer 2 h) gemäß AAV 3 lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:5 → 1:2) ein 1:1-Gemisch der beiden diastereomeren Diamide *P,S,S-82* und *M,S,S-82* (146 mg, 0.29 mmol, 88%).

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 146 mg (0.29 mmol, 88%) eines 1:1-Gemisches aus *P,S,S-82* und *M,S,S-82*.

Zur vollständigen Charakterisierung der mittels Säulenchromatographie an Kieselgel nicht trennbaren Stereoisomere wurden ca. 3-5 mg des erhaltenen Diastereomergemisches mittels HPLC an chiraler Phase (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA / H<sub>2</sub>O + 0.05% TFA 50:50, Flussrate: 1 ml/min, RT) getrennt.

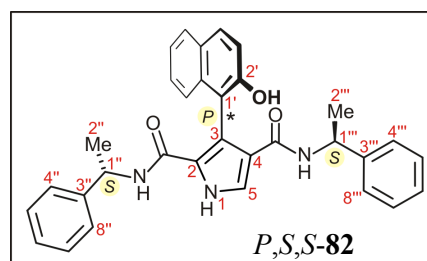
Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte anhand eines LC-UV-Chromatogramms (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA / H<sub>2</sub>O + 0.05% TFA 50:50, Flussrate: 1 ml/min, RT, Detektionswellenlänge 275 nm) des Rohgemisches (ohne Säulenchromatographie), um einer Verfälschung der ermittelten *de*-Werte z.B. durch eine eventuelle Antrennung der beiden Diastereomere bei der säulenchromatographischen Reinigung vorzubeugen. Das ermittelte Diastereomerenverhältnis wurde zudem durch die Aufnahme und Auswertung eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des Rohgemisches (Integration der Signale der entsprechenden Methylgruppen CH<sub>3</sub>-2'' und CH<sub>3</sub>-2''' der beiden Diastereomere) abgesichert.

HPLC-Rohausbeute: 98%, zugehöriger *de*-Wert: 0%.

### 3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-bis(1-phenylethyl)-1H-pyrrol-2,4-dicarbonsäureamid (**82**)

#### Charakterisierung des Diastereomers *P,S,S*-**82**

Weißer Feststoff.



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (w), 3170 (br), 2960 (w), 2924 (w), 1641 (m), 1543 (s), 1512 (s), 1450 (w), 1433 (w), 1344 (m), 1277 (m), 1240 (w), 1213 (w), 1128 (w), 1090 (w), 1016 (w), 984 (w), 943 (w), 912 (w), 864 (w), 812 (m), 754 (s), 696 (s), 633 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.89 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, 2'''-H), 0.94 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, 2''-H), 4.73 (q, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, 1'''-H), 4.76 (q, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, 1''-H), 6.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, N<sup>2</sup>H), 6.35 (d, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 6.82 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, N<sup>4</sup>H), 6.90–6.92 (m, 2H, 5''-H, 7''-H), 6.93–6.96 (m, 2H, 4'''-H, 8'''-H), 7.00–7.03 (m, 1H, 6''-H), 7.13–7.15 (m, 1H, 6'''-H), 7.16–7.22 (m, 3H, 8'-H, 5'''-H, 7'''-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H, 3'-H), 7.35–7.38 (m, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.64 (app d, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 1H, 5-H), 7.89–7.92 (m, 1H, 5'-H), 7.95 (app d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 1H, 4'-H), 10.04 (s, 1H, 2'-OH), 12.13 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 22.4$  (C-2'''), 23.2 (C-2''), 47.3 (C-1'', C-1'''), 113.1 (C-1'), 117.5 (C-3), 118.3 (C-3'), 120.3 (C-2 / C-4), 123.3 (C-6'), 124.0 (C-8'), 124.1 (C-5), 124.7 (C-2 / C-4), 124.8 (C-4'', C-8''), 125.4 (C-4''', C-8'''), 126.4 (C-6''), 126.5 (C-6'''), 127.0 (C-7'), 127.9 (C-5'), 128.0 (C-5'', C-7''), 128.2 (C-5''', C-7'''), 128.3 (C-4'a), 130.2 (C-4'), 143.6 (C-3''), 144.5 (C-3'''), 134.1 (C-8'a), 153.2 (C-2'), 159.3 (2-CONHR), 162.3 (4-CONHR) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 503 (69)  $[\text{M}]^{+}$ , 382 (35)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2]^{+}$ , 278 (49)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_9]^{+}$ , 261 (48)  $[\text{M}-2\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2]^{+}$ , 235 (18), 120 (36)  $[\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}]^{+}$ , 105 (100)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^{+}$  504.2282; gem. 504.2278.

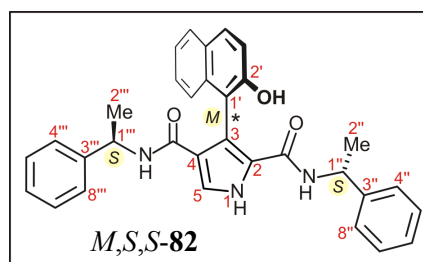
CHNS  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$  (503.5910): ber. C 76.32, H 5.80, N 8.34; gem. C 75.48, H 6.66, N 7.44.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA /  $\text{H}_2\text{O}$  + 0.05% TFA 50:50, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(P,S,S\text{-}\mathbf{82}) = 11.0$  min.

Aufgrund der aufwendigen und nur mittels HPLC an chiraler Phase möglichen Trennung der beiden Diastereomere von **82** konnten Schmelzpunkt und Drehwert von *P,S,S*-**82** im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr ermittelt werden.

#### Charakterisierung des Diastereomers *M,S,S*-**82**

Weißer Feststoff.



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3400$  (w), 3170 (br), 2960 (w), 2924 (w), 1649 (m), 1543 (s), 1511 (s), 1450 (w), 1433 (w), 1344 (m), 1277 (m), 1240 (w), 1213 (w), 1128 (w), 1087 (w), 1016 (w), 984 (w), 943 (w), 912 (w), 864 (w), 811 (m), 754 (s), 696 (s), 633 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 0.63$  (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 3H, 2''-H), 1.07 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H, 2'''-H), 4.68 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 1H, 1''-H), 4.77 (q,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, 1'''-H), 5.92 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, N<sup>2</sup>H), 6.68 (d,  $^3J = 6.2$  Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 6.77 (m, 2H, 5''-H, 7''-H), 6.84 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, N<sup>4</sup>H), 7.00–7.04 (m, 2H, 5'''-H, 7'''-H), 7.04–7.09 (m, 1H, 6'''-H), 7.15–7.22 (m, 3H, 5''-H, 6''-H, 7''-H), 7.24 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, 8'-H), 7.30 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 1H, 3'-H), 7.36–7.38

(m, 1H, 6'-H), 7.38–7.42 (m, 1H, 7'-H), 7.64 (d,  $^3J = 2.0$  Hz, 1H, 5-H), 7.93 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 1H, 5'-H), 7.95 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 1H, 4'-H), 10.05 (s, 1H, 2'-OH), 12.15 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 22.6$  (C-2''), 22.9 (C-2'''), 47.3 (C-1'''), 47.6 (C-1''), 113.0 (C-1'), 117.4 (C-3), 118.5 (C-3'), 120.4 (C-2 / C-4), 123.3 (C-6'), 123.9 (C-8'), 124.2 (C-5), 124.6 (C-2 / C-4), 125.1 (C-4'', C-8''), 125.2 (C-4''', C-8'''), 126.3 (C-6'''), 126.8 (C-6''), 127.0 (C-7'), 127.9 (C-5''', C-7'''), 128.0 (C-5'), 128.3 (C-4'a) 130.2 (C-4'), 134.0 (C-8'a), 143.6 (C-3''), 144.5 (C-3'''), 153.4 (C-2'), 159.2 (2-CONHR), 162.4 (4-CONHR) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 503 (63)  $[\text{M}]^{++}$ , 382 (32)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2]^{++}$ , 278 (48)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_9]^{++}$ , 261 (46)  $[\text{M}-2\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_2]^{++}$ , 235 (15), 120 (29)  $[\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}]^{++}$ , 105 (100)  $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9]^{++}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  504.2282; gem. 504.2276.

CHNS  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$  (503.5910): ber. C 76.32, H 5.80, N 8.34; gem. C 75.48, H 6.66, N 7.44.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA /  $\text{H}_2\text{O}$  + 0.05% TFA 50:50, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(M,S,S\text{-}\mathbf{82}) = 13.2$  min.

Aufgrund der aufwendigen und nur mittels HPLC an chiraler Phase möglichen Trennung der beiden Diastereomere von **82** konnten Schmelzpunkt und Drehwert von *P,S,S*-**82** im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr ermittelt werden.

#### *Lactonöffnung von 28b mit S-Phenylethylamin (S-80) bei 0 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28b** (100 mg, 0.33 mmol) mit *S*-Phenylethylamin (220 mg, 231  $\mu\text{L}$ , 1.82 mmol) bei 0 °C (Reaktionsdauer 5 h) gemäß AAV 3 lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:5  $\rightarrow$  1:2) ein Gemisch der beiden diastereomeren Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** (125 mg, 0.25 mmol, 75%).

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 125 mg (0.25 mmol, 75%) eines Gemisches aus *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82**.

Vollständige Charakterisierung der Diastereomere: Siehe Versuchsdurchführung bei RT.



Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Versuchsdurchführung für **28b** bei RT (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogramm und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: 89%, zugehöriger *de*-Wert: ~4% zugunsten von *M,S,S*-**82**.

#### *Lactonöffnung von 28b mit S-Phenylethylamin (S-80) bei –22 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28b** (100 mg, 0.33 mmol) mit *S*-Phenylethylamin (220 mg, 231 µL, 1.82 mmol) bei –21 °C (Reaktionsdauer 18 h) gemäß AAV 3 lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:5 → 1:2) ein Gemisch der beiden diastereomeren Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** (118 mg, 0.23 mmol, 71%).

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 118 mg (0.23 mmol, 71%) eines Gemisches aus *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82**.

Vollständige Charakterisierung: Siehe Versuchsdurchführung bei RT.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Versuchsdurchführung bei RT (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogramm und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: 80%, zugehöriger *de*-Wert: 33% zugunsten von *M,S,S*-**82**.

#### *Lactonöffnung von 28b mit S-Phenylethylamin (S-80) bei –78 °C*

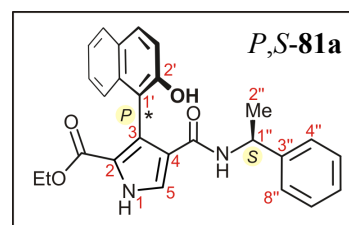
Die Umsetzung des Pyrrols **28b** (100 mg, 0.33 mmol) mit *S*-Phenylethylamin (220 mg, 231 µL, 1.82 mmol) bei –78 °C gemäß AAV 3 wurde nach 10 h abgebrochen, da ein Konstanthalten der Versuchstemperatur über Nacht nicht möglich war. Man erhielt ein Gemisch der Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** sowie der Monoamide *P,S*-**81a** und *M,S*-**81a** (weißer Feststoff).

Für eine vollständige Charakterisierung der Diamide *P,S,S-82* und *M,S,S-82*, siehe die Versuchsdurchführung bei RT. Die nur bei einer Reaktionstemperatur von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhaltenen Monoamide *P,S-81a* und *M,S-81a* wurden ausschließlich im Gemisch mit den Diamiden **82** isoliert. Der Strukturnachweis erfolgte nur anhand des  $^1\text{H}$ -Mischspektrums sowie mittels Massenspektrometrie. In Anbetracht des ohnehin unzureichenden *de*-Werts wurde auf die aufwendige Reinigung der Monoamide mittels HPLC verzichtet. Die Verbindungen *P,S-81a* und *M,S-81a* wurden folglich nicht vollständig charakterisiert.

*3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-4-((1''-phenylethyl)-carbamoyl)-1H-pyrrol-2-carbonsäureethylester (81a)*

*Charakterisierung des Diastereomers P,S-81a*

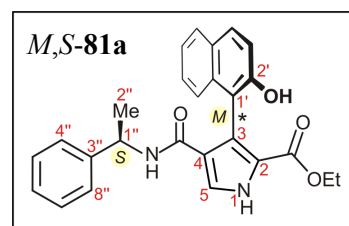
Weißer Feststoff.



HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(\text{P,S-81a}) = 7.9$  min.

*Charakterisierung des Diastereomers M,S-81a*

Weißer Feststoff.



HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(\text{M,S-81a}) = 14.7$  min.

Die Bestimmung von Rohausbeuten und erzielten *de*-Werten erfolgte anhand eines LC-UV-Chromatogramms des *Rohgemisches*, auch um einer Verfälschung der ermittelten *de*-Werte z.B. durch eine eventuelle Antrennung der beiden Diastereomere bei der säulenchromatographischen Reinigung vorzubeugen. Im Vergleich zur HPLC-Analytik der 'reinen' Diamid-Gemische erforderte die Trennung des Gemisches aus Mono- und Diamiden einen Wechsel des chromatographischen Systems: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule, Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-

Hexan 20:80, Flussrate: 1 ml/min, RT, Detektionswellenlänge 275 nm. Das ermittelte Diastereomerenverhältnis wurde anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Mischspektrums (Integration der Signale der entsprechenden Methylgruppen  $\text{CH}_3\text{-}2''$  und  $\text{CH}_3\text{-}2'''$  der vier Diastereomere) abgesichert.

HPLC-Rohausbeute der Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82**: 27%, zugehöriger *de*-Wert: 33% zugunsten von *M,S,S*-**82**.

HPLC-Rohausbeute der Monoamide *P,S*-**81a** und *M,S*-**81a**: 71%, zugehöriger *de*-Wert: 23% zugunsten von *M,S*-**81a**.

#### *Lactonöffnung von 28c mit S-Phenylethylamin (S-80) bei Raumtemperatur*

Die Umsetzung des Pyrrols **28c** (100 mg, 0.30 mmol) mit *S*-Phenylethylamin (200 mg, 210  $\mu\text{L}$ , 1.65 mmol) bei RT (Reaktionsdauer 3 h) gemäß AAV 3 lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:5  $\rightarrow$  1:2) ein 1:1-Gemisch der beiden diastereomeren Diamide *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82** (137 mg, 0.27 mmol, 91%).

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 137 mg (0.27 mmol, 91%) eines Gemisches aus *P,S,S*-**82** und *M,S,S*-**82**.

Vollständige Charakterisierung: Siehe Versuchsdurchführung mit **28b** bei RT.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Versuchsdurchführung mit **28b** bei RT (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogramm und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: 98%, zugehöriger *de*-Wert: 0%.

#### *Lactonöffnung von 28c mit S-Phenylethylamin (S-80) bei 0 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28c** (100 mg, 0.30 mmol) mit *S*-Phenylethylamin (200 mg, 210  $\mu\text{L}$ , 1.65 mmol) bei 0 °C (Reaktionsdauer 3 h) gemäß AAV 3 lieferte nach der Säulenchromatographie (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:2  $\rightarrow$  1:1) – anders als die entsprechende Um-

setzung des Ethyl-Analogons **28b** – ein Gemisch der beiden diastereomeren *Monoamide* *P,S*-**81b** und *M,S*-**81b** (111 mg, 0.24 mmol, 81%).

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 111 mg (0.24 mmol, 81%) eines Gemisches aus *P,S*-**81b** und *M,S*-**81b**.

Zur Trennung der Diastereomere war ein zweiter säulenchromatographischer Reinigungsschritt (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:5 → 1:2) erforderlich. Man erhielt – unter Produktverlust aufgrund auftretender Mischfraktionen – *P,S*-**81b** (30.1 mg, 66.0 μmol, 22%) als die schneller und *M,S*-**81b** (24.8 mg, 54.3 μmol, 18%) als die langsamer eluierende Fraktion.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte anhand von LC-UV-Chromatogrammen (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 ml/min, RT, Detektionswellenlänge 275 nm und/oder Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>, Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA / H<sub>2</sub>O + 0.05% TFA 50:50, Flussrate: 1 mL/min) des Rohgemisches, um einer Verfälschung der ermittelten *de*-Werte z.B. durch eine eventuelle Antrennung der beiden Diastereomere bei der säulenchromatographischen Reinigung vorzubeugen. Der ermittelte *de*-Wert wurde zudem durch die Aufnahme und Auswertung eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des Rohgemisches (Integration der Signale der entsprechenden Methylgruppen CH<sub>3</sub>-2'' der beiden Diastereomere) abgesichert.

HPLC-Rohausbeute: 91%, zugehöriger *de*-Wert: 8% zugunsten von *M,S*-**81b**.

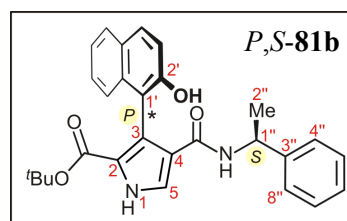
*3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-4-((1''-phenylethyl)-carbamoyl)-1H-pyrrol-2-carbonsäure-tert-butylester (81b)*

*Charakterisierung des Diastereomers P,S-81b*

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 30.1 mg (66.0 μmol, 22%).

Schmp.: 229 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



$\alpha_D^{21} = +3^\circ$  ( $c = 0.10$ , MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3406$  (w), 3277 (w), 2954 (w), 2923 (m), 2853 (w), 1691 (s), 1600 (w), 1573 (s), 1540 (w), 1515 (w), 1500 (w), 1452 (w), 1435 (w), 1402 (w), 1365 (w), 1347 (m), 1331 (w), 1292 (m), 1270 (w), 1250 (w), 1234 (w), 1209 (w), 1154 (m), 1121 (m), 1092 (w), 1011 (w), 974 (w), 941 (w), 844 (w), 811 (m), 780 (w), 747 (m), 696 (s), 685 (m), 655 (w), 631 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 0.76$  (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H, 2''-H), 0.89 (s, 9H, 2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.70 (app qui,  $^{\text{app}}J = 7.1$  Hz, 1H, 1''-H), 6.55 (app d,  $^{\text{app}}J = 7.9$  Hz, 1H, 4-CONHR), 6.84–6.89 (m, 2H, Ar-H), 7.12–7.35 (m, 7H, Ar-H), 7.60 (d,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, 5-H), 7.79–7.87 (m, 2H, Ar-H), 9.50 (s, 1H, OH), 12.21 (d,  $^3J = 1.9$  Hz, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 22.5$  (C-2''), 27.2 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 47.4 (C-1''), 79.0 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 114.5 (C<sub>q</sub>), 118.2 (CH), 120.7 (C<sub>q</sub>), 121.5 (C<sub>q</sub>), 122.4 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 124.0 (CH), 125.3 (CH), 125.5 (CH), 126.0 (CH), 126.5 (CH), 127.6 (CH), 128.0 (C<sub>q</sub>), 128.2 (CH), 128.7 (CH), 134.2 (C<sub>q</sub>), 144.2 (C<sub>q</sub>), 152.5 (C-2'), 160.1 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / 4-CONHR), 162.3 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / 4-CONHR) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 456 (18) [M]<sup>+</sup>, 400 (10) [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 279 (75), 261 (39), 235 (100), 105 (27).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M-H<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> 455.1965; gem. 455.1968.

CHNS C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (456.5329): ber. C 73.66, H 6.18, N 6.14; gem. C 72.70, H 7.36, N 5.10.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_R(P,S\text{-81b}) = 5.8$  min.

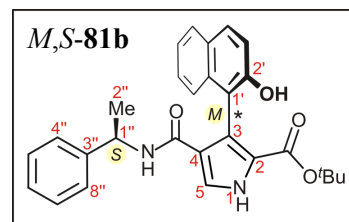
HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA / H<sub>2</sub>O + 0.05% TFA 50:50, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_R(P,S\text{-81b}) = 12.1$  min.

Charakterisierung des Diastereomers *M,S*-**81b**

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 24.8 mg (54.3  $\mu\text{mol}$ , 18%).

Schmp.: 220 °C (EtOAc/*n*-Hexan)



$\alpha_D^{21} = +69^\circ$  ( $c = 0.10$ , MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3214$  (w), 2954 (w), 2921 (m), 2851 (w), 1699 (s), 1590 (w), 1567 (s), 1539 (w), 1514 (w), 1497 (w), 1455 (w), 1435 (w), 1400 (w), 1365 (w), 1342 (w), 1329 (w), 1292 (w), 1274 (w), 1259 (w), 1239 (w), 1210 (w), 1155 (m), 1129 (m), 1088 (w), 1018 (w), 992 (w), 979 (w), 943 (w), 840 (w), 808 (s), 786 (m), 748 (m), 696 (s), 635 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 0.87$  (s, 9H, 2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.00 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 3H, 2''-H), 4.78 (app qui,  $^{\text{app}}J = 7.1$  Hz, 1H, 1''-H), 6.52 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, 4''-H, 8''-H), 6.62 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1H, 4-CONHR), 6.96 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.14–7.17 (m, 1H, Ar-H), 7.26 (d,  $^3J = 9.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.28–7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.59 (d,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, 5-H), 7.82–7.86 (m, 2H, Ar-H), 9.61 (s, 1H, 2'-OH), 12.25 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, DMSO- $d_6$ ): 23.1 (C-2''), 27.2 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 47.3 (C-1''), 79.0 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 114.8 (C<sub>q</sub>), 118.2 (CH), 120.8 (C<sub>q</sub>), 121.6 (C<sub>q</sub>), 122.5 (CH), 122.7 (C<sub>q</sub>), 124.1 (CH), 125.1 (CH), 125.6 (CH), 126.1 (CH), 126.3 (CH), 127.6 (CH), 127.9 (CH), 128.1 (C<sub>q</sub>), 128.8 (CH), 134.4 (C<sub>q</sub>), 144.2 (C<sub>q</sub>), 152.4 (C-2'), 160.1 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / 4-CONHR), 162.4 162.4 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / 4-CONHR) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 456 (19) [M]<sup>+</sup>, 400 (12) [M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 279 (75), 261 (38), 235 (100), 105 (27).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [M-H<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup> 455.1965; gem. 455.1969.

CHNS C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (456.5329): ber. C 73.66, H 6.18, N 6.14; gem. C 72.70, H 7.36, N 5.10.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_R$ (*M,S*-**81b**) = 10.7 min.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; MeCN + 0.05% TFA / H<sub>2</sub>O + 0.05% TFA 50:50, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_R$ (*M,S*-**81b**) = 16.5 min.

*Lactonöffnung von 28c mit S-Phenylethylamin (S-80) bei -22 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28c** (100 mg, 0.30 mmol) mit *S*-Phenylethylamin (200 mg, 210  $\mu$ L, 1.65 mmol) bei -22 °C (Reaktionsdauer 18 h) erfolgte gemäß AAV 3. Das nach Ausschütteln und Einengen der organischen Phase erhaltene Rohgemisch der Monoamide *P,S*-**81b** und *M,S*-**81b** wurde mittels HPLC und einer  $^1\text{H}$ -NMR-Messung analysiert. Eine weitere Reinigung der Produktmischung erfolgte nicht.

Vollständige Charakterisierung der Monoamide: Siehe Versuchsdurchführung bei 0 °C.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Umsetzung von **28c** bei 0 °C (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogrammen und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: >90%, zugehöriger *de*-Wert: 12% zugunsten von *M,S*-**81b**.

*Lactonöffnung von 28c mit S-Phenylethylamin (S-80) bei -78 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28c** (100 mg, 0.30 mmol) mit *S*-Phenylethylamin (200 mg, 210  $\mu$ L, 1.65 mmol) bei -78 °C (Reaktion abgebrochen nach 10 h) erfolgte gemäß AAV 3. Das nach Ausschütteln und Einengen der organischen Phase erhaltene Rohgemisch der Monoamide *P,S*-**81b** und *M,S*-**81b** wurde mittels HPLC und einer  $^1\text{H}$ -NMR-Messung analysiert. Die Produktmischung wurde nicht weiter aufgereinigt.

Vollständige Charakterisierung der Monoamide: Siehe Versuchsdurchführung bei 0 °C.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Umsetzung von **28c** bei 0 °C (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogrammen und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: >95%, zugehöriger *de*-Wert: 22% zugunsten von *M,S*-**81b**.

### 2.5.2 Lactonöffnungen mit *1R,2S,5R*-Menthol (*1R-83*)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Lactonöffnung der Pyrrole des Typs **28** mit *1R-83* (AAV 4)

Das jeweilige Lacton-verbrückte Pyrrol **28** (1.0 Äquiv.) wurde in abs. THF (10 mL je 0.30 mmol **28**) gelöst und zur Entfernung letzter Wasserspuren 30 min bei RT über Molekularsieb (3.6 Å) gerührt. Parallel wurde *1R*-Menthol (*1R-83*, 5.5 Äquiv.) bei 30-40 °C im Hochvakuum von Wasserspuren befreit und sodann unter Argon bei 0 °C in abs. THF (ca. 5 mL je 1.65 mmol *1R-83*) gelöst. Man gab langsam eine 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (5.5 Äquiv.) zu und stellte nach 30 min die jeweilige Reaktionstemperatur (RT, 0 °C, -21 °C, -78 °C) ein. Das in abs. THF gelöste Pyrrol **28** wurde auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht, zur Lösung des Lithiummentholats (deprotoniertes *1R-83*) getropft und das Reaktionsgemisch gerührt bis die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie und HPLC eine vollständige Umsetzung des Edukts anzeigte oder die Reaktion stagnierte (Reaktionszeiten unten angegeben). Man säuerte durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl-Lösung an und extrahierte erschöpfend mit EtOAc. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Die Reinigung der erhaltenen Rohprodukte und die Bestimmung von Ausbeute und *de*-Wert sind bei den jeweiligen Einzelvorschriften beschrieben.

#### Lactonöffnung von **28b** mit *1R,2S,5R*-Menthol (*1R-83*) bei **Raumtemperatur**

Die Umsetzung des Pyrrols **28b** (100 mg, 0.33 mmol) mit *1R-83* (284 mg, 1.82 mmol) bei RT (Reaktionsdauer 3 h) gemäß AAV 4 lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:3 → 1:1) ein Gemisch der beiden diastereomeren Mentholester *P,R-84a* und *M,R-84a* (130 mg, 0.28 mmol, 85%).

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 130 mg (0.28 mmol, 85%) eines Gemisches aus *P,R-84a* und *M,R-84a*.

Zur vollständigen Charakterisierung der mittels Säulenchromatographie an Kieselgel nicht trennbaren Stereoisomere wurden ca. 3-5 mg des erhaltenen Diastereomerengemisches mittels HPLC an chiraler Phase (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5 µ, 250 mm × 4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 ml/min, RT) getrennt.



Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte anhand eines LC-UV-Chromatogramms (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 ml/min, RT, Detektionswellenlänge 275 nm) des Rohgemisches (ohne chromatographische Reinigung), um einer Verfälschung der ermittelten *de*-Werte z.B. durch eine eventuelle Antrennung der beiden Diastereomere bei der Säulenchromatographie vorzubeugen. Das ermittelte Diastereomerenverhältnis wurde zudem durch die Aufnahme und Auswertung eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des Rohgemisches (Integration der Signale der entsprechenden Signale der 2''-Isopropyl- und 5''-Methylgruppen der beiden Diastereomere) abgesichert.

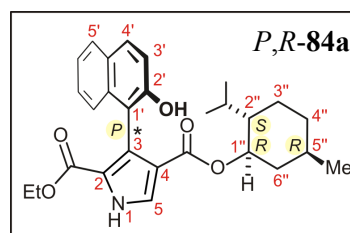
HPLC-Rohausbeute: >90%, zugehöriger *de*-Wert: 50% zugunsten von *M,R*-**84a**.

### 3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-1H-pyrrol-2,4-dicarbonsäure-2-ethyl-4-menthylester (**84a**)

#### Charakterisierung des Diastereomers *P,R*-**84a**

Weißer Feststoff.

$$\alpha_D^{21} = -52^\circ \text{ (c = 0.10, MeOH)}$$



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3253$  (w), 2958 (w), 2919 (w), 2870 (w), 1660 (s), 1594 (w), 1554 (m), 1504 (m), 1463 (w), 1427 (m), 1379 (m), 1346 (m), 1290 (s), 1276 (s), 1230 (m), 1176 (s), 1131 (w), 1124 (w), 1092 (s), 1014 (s), 982 (m), 853 (w), 804 (s), 792 (s), 756 (s), 696 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 0.29$  (d, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 3H, 2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.33 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 3H, 2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.39–0.45 (m, 1H, Menthyl-H), 0.54–0.61 (m, 2H, Menthyl-H), 0.69 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.72–0.78 (m, 1H, Menthyl-H), 0.78 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 3H, 5''-CH<sub>3</sub>), 0.80–1.35 (m, 3H, Menthyl-H), 1.47–1.53 (m, 1H, Menthyl-H), 1.67–1.73 (m, 1H, Menthyl-H), 3.81–3.86 (m, 2H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.30 (app dt, <sup>app</sup>*J* = 10.8 Hz, <sup>app</sup>*J* = 4.3 Hz, 1H, 1''-H), 7.10–7.13 (app dd, <sup>app</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>app</sup>*J* = 1.1 Hz, 1H, 8'-H), 7.14 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 1H, 3'-H), 7.14–7.21 (m, 2H, 6'-H, 7'-H, ), 7.67, (s, 1H, 5-H), 7.71 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1H, 4'-H), 7.72–7.75 (m, 1H, 5'-H), 8.96 (s, 1H, 2'-OH), 12.48 (s, 1H, NH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 13.4$  (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.5 (2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.4 (2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.9 (5''-CH<sub>3</sub>), 22.2 (C-3''), 24.7 (2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (C-5''), 33.7 (C-4''), 40.2 (C-6''), 45.9 (C-2''), 59.1 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.7 (C-1''), 115.3 (C-1'), 117.6 (C-2 / C-3 / C-4),

117.7 (C-3'), 121.6 (C-6', C-2 / C-3 / C-4), 124.0 (C-8'), 125.2 (C-7'), 125.4 (C-2 / C-3 / C-4), 127.4 (C-5'), 127.5 (C-4'), 127.6 (C-4'a), 128.0 (C-5), 134.3 (C-8'a), 152.0 (C-2'), 160.0 (2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 163.1 (4-CO<sub>2</sub>R) ppm.

MS (EI, 70 eV) = *m/z* (%): 463 (24) [M]<sup>+</sup>, 325 (100) [M-C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>+H]<sup>+</sup>, 307 (50) [M-C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OH]<sup>+</sup>, 279 (14) [M-C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 261 (73).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>NNaO<sub>5</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 486.2251; gem. 486.2253.

CHNS C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub> (463.2359): ber. C 72.55, H 7.18, N 3.02; gem. C 71.99, H 7.31, N 2.62.

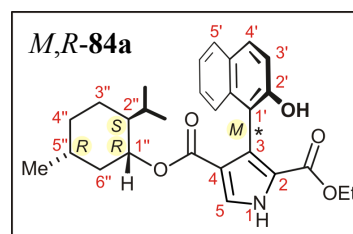
HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5 μ, 250 mm × 4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT; t<sub>R</sub>(*P,R*-**84a**) = 15.9 min.

Aufgrund der aufwendigen und nur mittels HPLC an chiraler Phase möglichen Trennung der beiden Diastereomere von **84a** konnte der Schmelzpunkt von *P,R*-**84a** im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr bestimmt werden.

#### Charakterisierung des Diastereomers *M,R*-**84a**

Weißer Feststoff.

$\alpha_D^{21} = -70.75^\circ$  (c = 0.24, MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3255$  (w), 2954 (w), 2921 (w), 2869 (w), 1656 (s), 1594 (w), 1554 (m), 1506 (m), 1467 (w), 1428 (m), 1380 (m), 1348 (m), 1290 (s), 1276 (s), 1231 (m), 1166 (s), 1127 (w), 1133 (w), 1097 (s), 1015 (s), 982 (m), 853 (w), 803 (s), 791 (s), 756 (s), 694 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = -0.05$  (app q, <sup>app</sup>*J* = 11.5 Hz, 1H, 6''-H), 0.35–0.45 (m, 2H, 2''-H, 4''-H), 0.49 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 3H, 2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.64 (app t, <sup>app</sup>*J* = 6.7 Hz, 6H, 2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5''-CH<sub>3</sub>), 0.73–0.79 (m, 1H, 3''-H), 0.80 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.15–1.19 (m, 1H, 5''-H), 1.32–1.37 (m, 1H, 3''-H), 1.37–1.42 (m, 1H, 2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.42–1.47 (m, 2H, 4''-H, 6''-H), 3.81–3.88 (m, 1H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.90–3.96 (m, 1H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.24 (app dt, <sup>app</sup>*J* = 10.8 Hz, <sup>app</sup>*J* = 4.3 Hz, 1H, 1''-H), 7.12 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1H, 3'-H), 7.12–7.16 (m, 1H, 8'-H), 7.16–7.21 (m, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.66 (s, 1H, 5-H), 7.69 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1H, 4'-H), 7.73–7.76 (m, 1H, 5'-H), 8.99 (s, 1H, 2'-OH), 12.45 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 13.7 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 16.0 (2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.7 (2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.9 (5''-CH<sub>3</sub>), 22.5 (C-3''), 25.1 (2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.6 (C-5''), 33.9 (C-4''), 39.9 (C-6''), 46.0 (C-2''), 59.4 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 71.8 (C-1''), 115.2 (C-1'), 117.7 (C-2 / C-3 / C-4), 117.9 (C-3'), 121.7 (C-6'), 121.8 (C-2 / C-3 / C-4), 125.2 (C-7'), 125.3 (C-8'), 125.4 (C-2 / C-3 / C-4), 127.4 (C-5'), 127.6 (C-4'), 127.6 (C-4'a), 127.9 (C-5), 134.6 (C-8'a), 152.0 (C-2'), 160.2 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 163.1 (4-CO<sub>2</sub>R) ppm.

MS (EI, 70 eV) =  $m/z$  (%): 463 (24) [M]<sup>+</sup>, 325 (100) [M-C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>+H]<sup>+</sup>, 307 (50) [M-C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>OH]<sup>+</sup>, 279 (14) [M-C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>, 261 (73).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>NNaO<sub>5</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 486.2251; gem. 486.2248.

CHNS C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>5</sub> (463.2359): ber. C 72.55, H 7.18, N 3.02; gem. C 71.99, H 7.31, N 2.62.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_R(M,R\text{-84a})$  = 6.5 min.

Aufgrund der aufwendigen und nur mittels HPLC an chiraler Phase möglichen Trennung der beiden Diastereomere von **84a** konnte der Schmelzpunkt von *M,R*-**84a** im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr bestimmt werden.

#### *Lactonöffnung von 28b mit 1R,2S,5R-Menthol (1R-83) bei 0 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28b** (100 mg, 0.33 mmol) mit *1R*-**83** (284 mg, 1.82 mmol) bei 0 °C (Reaktionsdauer 7 h) erfolgte gemäß AAV 4. Das nach Ausschütteln der Reaktionslösung und Einengen der organischen Phase erhaltene Rohgemisch aus Edukt (Spuren) und den Mentholestern *P,R*-**84a** und *M,R*-**84a** wurde mittels HPLC und einer <sup>1</sup>H-NMR-Messung analysiert. Eine weitere Reinigung der Produktmischung erfolgte nicht.

Vollständige Charakterisierung der Mentholester: Siehe Versuchsdurchführung bei RT.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Umsetzung von **28b** bei RT (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogramm und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: 76% (+ Spuren Edukt), zugehöriger *de*-Wert: 56% zugunsten von *M,R*-**84a**.

*Lactonöffnung von 28b mit 1R,2S,5R-Menthol (1R-83) bei -22 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28b** (100 mg, 0.33 mmol) mit *1R*-**83** (284 mg, 1.82 mmol) bei -22 °C (Reaktionsdauer 36-48 h) erfolgte gemäß AAV 4. Das nach Ausschütteln der Reaktionslösung und Einengen der organischen Phase erhaltene Rohgemisch aus Edukt und den Mentholestern *P,R*-**84a** und *M,R*-**84a** wurde mittels HPLC und einer <sup>1</sup>H-NMR-Messung analysiert. Die Produktmischung wurde nicht weiter aufgereinigt.

Vollständige Charakterisierung der Mentholester: Siehe Versuchsdurchführung bei RT.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Umsetzung von **28b** bei RT (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogramm und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: 69% (+ ~25% Edukt), zugehöriger *de*-Wert: 72% zugunsten von *M,R*-**84a**.

*Lactonöffnung von 28c mit 1R,2S,5R-Menthol (1R-83) bei Raumtemperatur*

Die Umsetzung des Pyrrols **28c** (100 mg, 0.30 mmol) mit *1R*-**83** (256 mg, 1.64 mmol) bei RT (Reaktionsdauer 3 h) gemäß AAV 4 lieferte nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:3 → 1:1) ein Gemisch der beiden diastereomeren Mentholester *P,R*-**84b** und *M,R*-**84b** (125 mg, 0.26 mmol, 85%).

Weißer Feststoff.

Ausbeute: 125 mg (0.26 mmol, 85%) eines Gemisches aus *P,R*-**84b** und *M,R*-**84b**.

Zur vollständigen Charakterisierung der mittels Säulenchromatographie an Kieselgel nicht trennbaren Stereoisomere wurden ca. 3-5 mg des erhaltenen Diastereomergemisches mittels HPLC an chiraler Phase (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 ml/min, RT) getrennt.

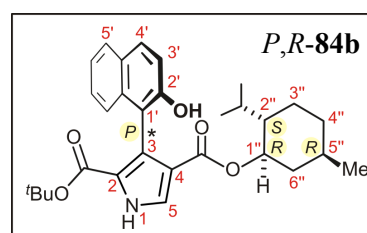
Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte anhand eines LC-UV-Chromatogramms (Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 ml/min, RT, Detektionswellenlänge 275 nm) des Rohgemisches (ohne chromatographische Reinigung), um einer Verfälschung der ermittelten *de*-Werte z.B. durch eine eventuelle Antrennung der beiden Diastereomere bei der Säulenchromatographie vorzubeugen. Das ermittelte Diastereomerenverhältnis wurde zudem durch die Aufnahme und Auswertung eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des Rohgemisches (Integration der Signale der entsprechenden Signale der 2''-Isopropyl- und 5''-Methylgruppen der beiden Diastereomere) abgesichert.

HPLC-Rohausbeute: >90%, zugehöriger *de*-Wert: 58% zugunsten von *M,R*-**84b**.

### 3-(2'-Hydroxynaphth-1'-yl)-1H-pyrrol-2,4-dicarbonsäure-2-tert-butyl-4-menthylester (**84b**)

#### Charakterisierung des Diastereomers *P,R*-**84b**

Weißer Feststoff.



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3267 (m), 2955 (m), 2924 (m), 2864 (w), 1699 (w), 1672 (s), 1599 (w), 1552 (w), 1502 (w), 1456 (w), 1414 (m), 1369 (m), 1302 (s), 1273 (m), 1234 (s), 1182 (s), 1155 (s), 1093 (w), 1036 (w), 982 (m), 849 (w), 810 (m), 787 (m), 750 (s), 708 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 3H, 2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.32 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 3H, 2''-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.39–0.45 (m, 1H, Menthyl-H), 0.54–0.63 (m, 2H, Menthyl-H), 0.79 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 3H, 5''-CH<sub>3</sub>), 0.79–0.84 (m, 1H, Menthyl-H), 0.86 (s, 9H, 2-CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.27–1.34 (m, 3H, Menthyl-H), 1.48–1.53 (m, 1H, Menthyl-H), 1.71–1.75 (m, 1H, Menthyl-

H), 4.29 (app dt,  ${}^{\text{app}}J = 10.8$  Hz,  ${}^{\text{app}}J = 4.4$  Hz, 1H, 1''-H), 7.10–7.13 (m, 1H, 8'-H), 7.14 (d,  ${}^3J = 8.6$  Hz, 1H, 3'-H), 7.14–7.22 (m, 2H, 6'-H, 7'-H), 7.64, (d,  ${}^3J = 3.3$  Hz, 1H, 5-H), 7.69 (d,  ${}^3J = 8.8$  Hz, 1H, 4'-H), 7.72–7.74 (m, 1H, 5'-H), 8.93 (s, 1H, 2'-OH), 12.33 (s, 1H, NH) ppm.

${}^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 15.6$  (2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 20.3 (2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 22.0 (5''-CH $_3$ ), 22.1 (C-3''), 24.8 (2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 27.2 (2-CO $_2$ C(CH $_3$ ) $_3$ ), 30.7 (C-5''), 33.8 (C-4''), 40.2 (C-6''), 46.0 (C-2''), 71.7 (C-1''), 79.3 (2-CO $_2$ C(CH $_3$ ) $_3$ ), 115.8 (C $_q$ ), 117.4 (C-2 / C-3 / C-4), 117.6 (C-3'), 121.6 (C-6'), 123.1 (C-2 / C-3 / C-4), 124.1 (C-8'), 124.6 (C-2 / C-3 / C-4), 125.1 (C-7'), 127.3 (C-5'), 127.4 (C-4'), 127.6 (C-4'a), 127.7 (C-5), 134.4 (C-8'a), 151.9 (C-2'), 160.1 (2-CO $_2$ C(CH $_3$ ) $_3$ ), 163.2 (4-CO $_2$ R) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 491 (6) [M] $^{+}$ , 435 (5) [M-C $_4$ H $_8$ ] $^{+}$ , 417 (2) [M-(CH $_3$ ) $_3$ COH] $^{+}$ , 391 (2) [M-C $_4$ H $_8$ -CO $_2$ ] $^{+}$ , 353 (4) [M-C $_{10}$ H $_{18}$ ] $^{+}$ , 297 (36) [M-C $_4$ H $_8$ -C $_{10}$ H $_{18}$ ] $^{+}$ , 279 (18), 261 (16), 253 (6) [M-C $_4$ H $_8$ -C $_{10}$ H $_{18}$ -CO $_2$ ] $^{+}$ , 235 (100) [M-(CH $_3$ ) $_3$ COH-CO $_2$ -C $_{10}$ H $_{18}$ ] $^{+}$ , 207 (14) [M-(CH $_3$ ) $_3$ COH-CO $_2$ -CO-C $_{10}$ H $_{18}$ ] $^{+}$ , 178 (14), 151 (15), 95 (42).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C $_{30}$ H $_{37}$ NNaO $_5$  [M+Na] $^{+}$  514.2564; gem. 514.2577.

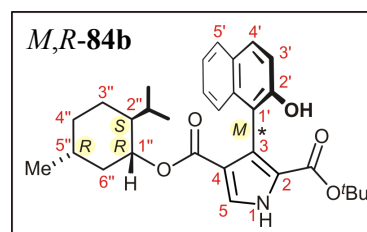
CHNS C $_{30}$ H $_{37}$ NO $_5$  (491.6185): ber. C 73.29, H 7.59, N 2.85; gem. C 73.74, H 7.69, N 2.53.

HPLC: Lux/Cellulose-1 $^{\text{®}}$ -Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}$ (*P,R*-**84b**) = 4.0 min.

Aufgrund der aufwendigen und nur mittels HPLC an chiraler Phase möglichen Trennung der beiden Diastereomere von **84a** konnten Drehwert und Schmelzpunkt von *P,R*-**84a** im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr bestimmt werden.

### Charakterisierung des Diastereomers *M,R*-**84b**

Weißer Feststoff.



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3266$  (m), 2956 (m), 2921 (m), 2865 (w), 1701 (w), 1670 (s), 1592 (w), 1548 (w), 1502 (w), 1455 (w), 1413 (m), 1362 (m), 1301 (s), 1275 (m), 1229 (s), 1180 (s), 1152 (s), 1093 (w), 1035 (w), 981 (m), 849 (w), 809 (m), 786 (m), 749 (s), 708 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 0.02 (app q,  $^{\text{app}}J$  = 11.5 Hz, 1H, 6''-H), 0.40–0.48 (m, 2H, 2''-H, 4''-H), 0.51 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz, 3H, 2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 0.65 (d,  $^3J$  = 6.6 Hz, 3H, 2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 0.66 (d,  $^3J$  = 6.0 Hz, 3H, 5''-CH $_3$ ), 0.74–0.83 (m, 1H, 3''-H), 0.95 (s, 9H, 2-CO $_2$ C(CH $_3$ ) $_3$ ), 1.17–1.20 (m, 1H, 5''-H), 1.34–1.39 (m, 1H, 3''-H), 1.42–1.50 (m, 3H, 2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ , 4''-H, 6''-H), 4.26 (app dt,  $^{\text{app}}J$  = 10.8 Hz,  $^{\text{app}}J$  = 4.2 Hz, 1H, 1''-H), 7.13 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 1H, 3'-H), 7.14–7.23 (m, 3H, 6'-H, 7'-H, 8'-H), 7.63 (d,  $^3J$  = 3.6 Hz, 1H, 5-H), 7.68 (d,  $^3J$  = 9.0 Hz, 1H, 4'-H), 7.73–7.75 (m, 1H, 5'-H), 8.94 (s, 1H, 2'-OH), 12.31 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 16.0 (2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 20.7 (2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 21.8 (5''-CH $_3$ ), 22.5 (C-3''), 25.0 (2''-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 27.3 (2-CO $_2$ C(CH $_3$ ) $_3$ ), 30.5 (C-5''), 33.7 (C-4''), 39.9 (C-6''), 46.0 (C-2''), 71.6 (C-1''), 79.2 (2-CO $_2$ C(CH $_3$ ) $_3$ ), 115.6 (C $_q$ ), 117.4 (C-2 / C-3 / C-4), 117.8 (C-3'), 121.6 (C-6'), 123.2 (C-2 / C-3 / C-4), 124.4 (C-8', C-2 / C-3 / C-4), 125.1 (C-7'), 127.3 (C-5'), 127.4 (C-4', C-5), 127.6 (C-4'a), 134.6 (C-8'a), 151.8 (C-2'), 160.1 (2-CO $_2$ C(CH $_3$ ) $_3$ ), 163.0 (4-CO $_2$ R) ppm MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 491 (6) [M] $^{++}$ , 417 (25), 297 (64), 279 (100), 261 (27), 235 (80), 95 (42), 81 (24).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 491 (6) [M] $^{++}$ , 435 (5) [M-C $_4$ H $_8$ ] $^{++}$ , 417 (2) [M-(CH $_3$ ) $_3$ COH] $^{++}$ , 391 (2) [M-C $_4$ H $_8$ -CO $_2$ ] $^{++}$ , 353 (4) [M-C $_{10}$ H $_{18}$ ] $^{++}$ , 297 (36) [M-C $_4$ H $_8$ -C $_{10}$ H $_{18}$ ] $^{++}$ , 279 (18), 261 (16), 253 (6) [M-C $_4$ H $_8$ -C $_{10}$ H $_{18}$ -CO $_2$ ] $^{++}$ , 235 (100) [M-(CH $_3$ ) $_3$ COH-CO $_2$ -C $_{10}$ H $_{18}$ ] $^{++}$ , 207 (14) [M-(CH $_3$ ) $_3$ COH-CO $_2$ -CO-C $_{10}$ H $_{18}$ ] $^{++}$ , 178 (14), 151 (15), 95 (42).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C $_{30}$ H $_{37}$ NNaO $_5$  [M+Na] $^+$  514.2564; gem. 514.2577.

CHNS C $_{30}$ H $_{37}$ NO $_5$  (491.6185): ber. C 73.29, H 7.59, N 2.85; gem. C 73.74, H 7.69, N 2.53.

HPLC: Lux/Cellulose-1 $^{\text{®}}$ -Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(M,R\text{-84b})$  = 4.9 min.

Aufgrund der aufwendigen und nur mittels HPLC an chiraler Phase möglichen Trennung der beiden Diastereomere von **84b** konnten Drehwert und Schmelzpunkt von *P,R*-**84b** im zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr bestimmt werden.

*Lactonöffnung von 28c mit 1R,2S,5R-Menthol (1R-83) bei 0 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28c** (100 mg, 0.30 mmol) mit *1R-83* (256 mg, 1.64 mmol) bei 0 °C (Reaktionsdauer 7 h) erfolgte gemäß AAV 4. Das nach Ausschütteln der Reaktionslösung und Einengen der organischen Phase erhaltene Rohgemisch aus Edukt (Spuren) und den Mentholestern *P,R-84b* und *M,R-84b* wurde mittels HPLC und einer <sup>1</sup>H-NMR-Messung analysiert. Eine weitere Reinigung der Produktmischung erfolgte nicht.

Vollständige Charakterisierung der Mentholester: Siehe Versuchsdurchführung bei RT.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Umsetzung von **28c** bei RT (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogramm und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: 84% (+ Spuren Edukt), zugehöriger *de*-Wert: 62% zugunsten von *M,R-84b*.

*Lactonöffnung von 28c mit 1R,2S,5R-Menthol (1R-83) bei -22 °C*

Die Umsetzung des Pyrrols **28c** (100 mg, 0.30 mmol) mit *1R-83* (256 mg, 1.64 mmol) bei -22 °C (Reaktionsdauer 36-48 h) erfolgte gemäß AAV 4. Das nach Ausschütteln der Reaktionslösung und Einengen der organischen Phase erhaltene Rohgemisch aus Edukt und den Mentholestern *P,R-84b* und *M,R-84b* wurde mittels HPLC und einer <sup>1</sup>H-NMR-Messung analysiert. Das Produktgemisch wurde nicht weiter aufgereinigt.

Vollständige Charakterisierung der Mentholester: Siehe Versuchsdurchführung bei RT.

Die Bestimmung von Rohausbeute und erzieltm *de*-Wert erfolgte analog der Versuchsdurchführung mit **28c** bei RT (siehe oben) anhand von LC-UV-Chromatogramm und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts.

HPLC-Rohausbeute: 72% (+ ~20% Edukt), zugehöriger *de*-Wert: 69% zugunsten von *M,R-84b*.



### 3 Synthese intrinsisch axial-chiraler $\beta,\beta'$ -Bis(tetraarylporphyrine)

#### 3.1 Darstellung $\beta$ -borylierter 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese  $\beta$ -borylierter Porphyrine des Typs **86** (AAV 5)

Unter Argon wurde das jeweilige  $\beta$ -bromierte Porphyrin **85** (1.0 Äquiv.), KOAc (10 Äquiv.) und Bis(pinacolato)diboran (2.5 Äquiv.) in Toluol (250 mL je 1.0 mmol **85**) und H<sub>2</sub>O (50 mL je 1.0 mmol **85**) vorgelegt und mit einem Argonstrom im Ultraschallbad 15 min entgast. Nach Zugabe von Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (20 mol-%) rührte man die Reaktionsmischung 3-5 h unter Rückfluss (110 °C). Nach Abkühlen auf RT versetzte man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wusch die organische Phase mit NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und H<sub>2</sub>O, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Alternativ entfernte man Base und Katalysator mittels Säulenfiltration (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dann EtOAc) und destillierte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. In beiden Fällen wurde der erhaltene Rückstand flashchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:2 → 1:0). und man erhielt das gewünschte Produkt **86**, welches aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan umkristallisiert oder umgefällt wurde.

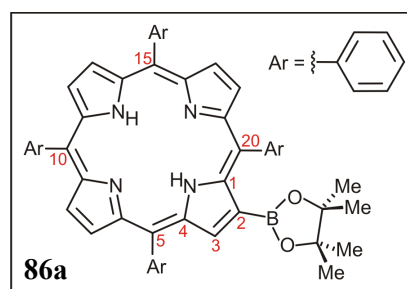
#### 2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetraarylporphyrin (**86a**)

Gemäß AAV 5 wurde **85a** (1.50 g, 2.16 mmol) mit KOAc (2.12 g, 21.6 mmol), Bis(pinacolato)diboran (1.36 g, 5.40 mmol) und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (353 mg, 0.43 mmol) in Toluol/H<sub>2</sub>O (200 mL/40 mL) umgesetzt. Man erhielt 1.12 g (1.51 mmol, 70%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86a** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 1.12 g (1.51 mmol, 70%).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 (w), 2976 (m), 2853 (w), 1474 (m), 1349 (m), 1141 (s), 1029 (s), 964 (m), 800 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.64 (s, 2H, NH), 1.20 (s, 12H, Pinacol), 7.67–7.85 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 8.15–8.31 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.65 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.74 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.78–8.86 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.14 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.3$  ( $\text{CH}_3$ , Pinacol), 83.7 ( $\text{C}_q$ , Pinacol), 119.8, 199.9, 120.1, 121.8, 126.6, 126.7, 126.8, 127.7, 127.8, 129.9, 132.1, 134.6 (2 Signale), 134.9, 136.2, 142.2, 142.3, 142.4, 143.3 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 740 (100)  $[\text{M}]^+$ , 613 (15)  $[\text{M}-\text{BPin}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{BN}_4\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  741.3401; gem. 741.3401.

CHNS  $\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{BN}_4\text{O}_2$  (740.6971): ber. C 81.08, H 5.58, N 7.56; gem. C 81.62, H 5.65, N 7.60.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 421 (5.56), 519 (4.20), 555 (3.86), 596 (3.71), 656 (3.74) nm.

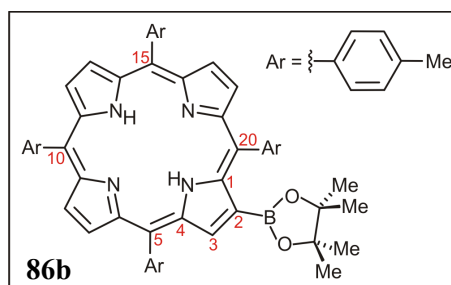
*2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetra(4-methylphenyl)-porphyrin (86b)*

Die Umsetzung von **85b** (1.50 g, 1.88 mmol) erfolgte gemäß AAV 5 mit KOAc (1.85 g, 18.8 mmol), Bis(pinacolato)diboran (1.19 g, 4.70 mmol) und  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (307 mg, 0.38 mmol) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (40 mL/8 mL). Man erhielt 974 mg (1.22 mmol, 65%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86b** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 974 mg (1.22 mmol, 65%).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3323$  (w), 2924 (m), 2854 (m), 1627 (m), 1498 (m), 1469 (m), 1350 (m), 1141 (s), 1024 (m), 966 (m), 799 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.62$  (s, 2H, NH), 1.20 (s, 12H, Pinacol), 2.65–2.76 (m, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 7.48–7.61 (m, 8H, *m*-Ar-H), 8.04–8.21 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.72 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.78 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79–8.88 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.16 (s, 1H, 3-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  ( $\text{CH}_3$ ), 21.8 ( $\text{CH}_3$ ), 22.8 ( $\text{CH}_3$ ), 25.4 ( $\text{CH}_3$ ), 83.9 ( $\text{C}_q$ , Pinacol), 119.9, 120.1, 120.3, 121.9, 127.6, 127.7, 127.9, 134.8, 134.9, 135.1, 136.5, 137.3, 137.4, 137.5, 139.4, 139.6, 139.7, 140.7 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 796 (100)  $[M]^{+}$ , 669 (12)  $[M-BPin]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{54}H_{50}BN_4O_2$   $[M+H]^{+}$  797.4058; gem. 797.4058.

CHNS  $C_{54}H_{49}BN_4O_2$  (796.8035): ber. C 81.40, H 6.20, N 7.03; gem. C 81.85, H 6.40, N 6.99.

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 420 (5.59), 518 (4.33), 552 (3.81), 594 (3.79), 649 (3.78) nm.

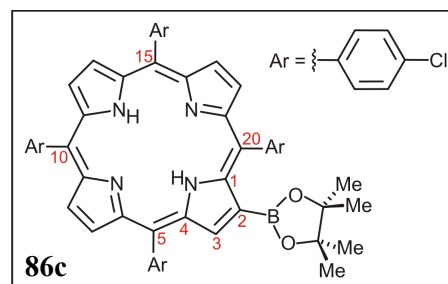
*2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetra(4-chlorophenyl)-porphyrin (86c)*

Man setzte **85c** (186 mg, 195  $\mu$ mol) nach AAV 5 mit KOAc (191 mg, 1.95 mmol), Bis(pinacolato)diboran (124 mg, 488  $\mu$ mol) und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (31.8 mg, 39.0  $\mu$ mol) im Lösungsmittel-Gemisch Toluol/H<sub>2</sub>O (50 mL/10 mL) um und erhielt 96.1 mg (108  $\mu$ mol, 56%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86c** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 96.1 mg (108  $\mu$ mol, 56%).

Schmp.: > 300 °C ( $CH_2Cl_2$ /MeOH).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3438 (w), 2933 (m), 2861 (m), 1626 (m), 1474 (m), 1089 (m), 1016 (m), 797 (s)  $cm^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.72 (s, 2H, NH), 1.27 (s, 12H, Pinacol), 7.66–7.79 (m, 8H, *m*-Ar-H), 8.09–8.19 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.69 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.75 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.77–8.85 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.14 (s, 1H, 3-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.3 (CH<sub>3</sub>, Pinacol), 84.2 (C<sub>q</sub>, Pinacol), 84.5 (C<sub>q</sub>, Pinacol), 118.8, 119.0, 119.1, 120.8, 121.1, 127.0, 127.1, 127.2, 127.3, 127.4, 127.9, 128.2, 128.4, 128.8, 129.0, 129.1, 134.4, 134.5, 134.6, 134.7, 135.0, 135.6, 135.7, 135.9, 137.2, 137.4, 137.6, 138.1, 138.3, 138.4, 140.3, 140.6, 140.7, 141.6, 145.6, 145.9, 146.3, 147.3, 149.4 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 876 (67) / 878 (100)  $[M]^{+}$ , 769 (15), 749 (10) / 751 (12)  $[M-BPin]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{50}H_{38}^{10}BCl_4N_4O_2$   $[M+H]^{+}$  876.1873; gem. 876.1873.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 422 (5.40), 520 (4.04), 554 (3.68), 594 (3.52), 654 (3.46) nm.

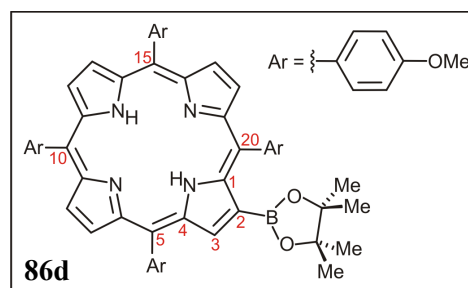
*2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetra(4-methoxyphenyl)-porphyrin (86d)*

Gemäß AAV 5 wurde **85d** (208 mg, 171  $\mu\text{mol}$ ) mit KOAc (168 mg, 1.71 mmol), Bis-(pinacolato)diboran (109 mg, 428  $\mu\text{mol}$ ) und Pd(dppf) $\text{Cl}_2$  (27.9 mg, 34.2  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL/10 mL) umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:2  $\rightarrow$  1:0, dann  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 100:1) und Umfällung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  erhielt man 94.0 mg (109  $\mu\text{mol}$ , 64%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86d** als violetten Feststoff.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 94.0 mg (109  $\mu\text{mol}$ , 64%).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3449 (w), 2942 (m), 2839 (m), 1606 (m), 1509 (m), 1247 (s), 1174 (m), 1032 (m), 798 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.61 (s, 2H, NH), 1.22–1.26 (m, 12H, Pinacol), 4.03–4.15 (m, 12H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 7.22–7.35 (m, 8H, *m*-Ar-H), 8.08–8.23 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.71 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.77 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79–8.87 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.13 (s, 1H, 3-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.7 ( $\text{CH}_3$ , Pinacol), 25.2 ( $\text{CH}_3$ , Pinacol), 55.6 (*p*- $\text{OCH}_3$ ), 55.7 (*p*- $\text{OCH}_3$ ), 55.8 (*p*- $\text{OCH}_3$ ), 55.9 (*p*- $\text{OCH}_3$ ), 83.8 ( $\text{C}_q$ , Pinacol), 84.1 ( $\text{C}_q$ , Pinacol), 112.3, 112.4, 112.5, 114.1, 114.2, 119.9, 121.5, 128.4, 128.5, 131.4, 131.5, 131.8, 134.6, 134.9, 135.0, 135.8, 135.9, 136.1, 136.2, 137.4, 159.4, 159.5, 159.6 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 860 (100)  $[\text{M}]^+$ , 845 (5)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 733 (16)  $[\text{M}-\text{BPin}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{54}\text{H}_{50}^{10}\text{BN}_4\text{O}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  860.3854; gem. 860.3854.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 426 (5.31), 524 (4.02), 562 (3.87), 597 (3.57), 658 (3.58) nm.

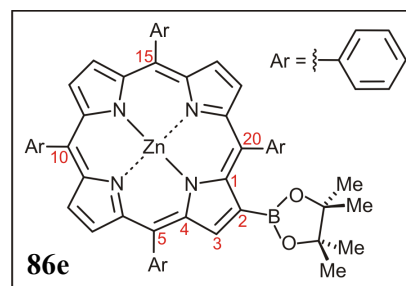
*{2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato}-Zink(II) (86e)*

Die Umsetzung von **85e** (200 mg, 264  $\mu\text{mol}$ ) erfolgte gemäß AAV 5 mit KOAc (259 mg, 2.64 mmol), Bis(pinacolato)diboran (167 mg, 660  $\mu\text{mol}$ ) und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (43.1 mg, 52.8  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/H<sub>2</sub>O (10 mL/2 mL). Man erhielt 132 mg (164  $\mu\text{mol}$ , 62%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86e** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 132 mg (164  $\mu\text{mol}$ , 62%).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (w), 2924 (w), 1525 (m), 1439 (w), 1368 (m), 1339 (s), 1255 (m), 1149 (m), 1058 (s), 1004 (s), 795 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.25 (s, 12H, Pinacol), 7.70–7.82 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 8.21–8.29 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.76 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.5 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.92–8.96 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.29 (s, 1H, 3-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.4 (CH<sub>3</sub>, Pinacol), 83.7 (C<sub>q</sub>, Pinacol), 120.8, 120.9, 121.0, 122.7, 126.3, 126.4, 126.5, 126.6, 127.4, 127.5, 127.6, 131.7, 131.9, 132.0, 134.4, 134.5, 134.6, 135.9, 141.6, 142.8, 144.0, 149.5, 150.0, 150.1, 150.2, 150.3, 150.4, 150.5, 151.0, 152.6 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 802 (100) [M]<sup>+</sup>, 675 (13) [M-BPin]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>50</sub>H<sub>39</sub><sup>10</sup>BN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn [M]<sup>+</sup> 801.2488; gem. 801.2501.

CHNS C<sub>50</sub>H<sub>39</sub>BN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn (804.0613): ber. C 74.69, H 4.89, N 6.97; gem. C 74.41, H 5.58, N 6.23.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 423 (5.55), 551 (4.18), 591 (3.59) nm.

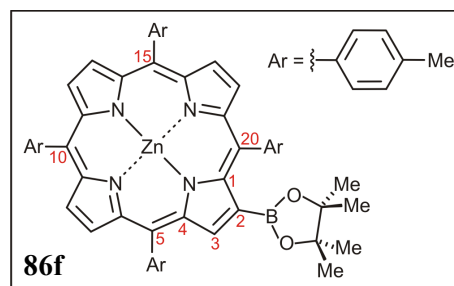
*{2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetra(4-methylphenyl)-porphyrinato}-Zink(II) (86f)*

Man setzte **85f** (250 mg, 209  $\mu\text{mol}$ ) nach AAV 5 mit KOAc (205 mg, 2.09 mmol), Bis-(pinacolato)diboran (133 mg, 523  $\mu\text{mol}$ ) und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (34.1 mg, 41.8  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/H<sub>2</sub>O (50 mL/10 mL) um und erhielt 120 mg (140  $\mu\text{mol}$ , 67%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86f** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 120 mg (140  $\mu\text{mol}$ , 67%).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2975 (m), 2917 (m), 1524 (m), 1497 (m), 1367 (m), 1336 (m), 998 (s), 797 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.25 (s, 12H, Pinacol), 2.65–2.76 (m, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>), 7.44–7.59 (m, 8H, *m*-Ar-H), 8.05–8.19 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.78 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90–8.97 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.28 (s, 1H, 3-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.6, 21.7, 21.8, 25.4, 83.9, 120.9, 121.0, 121.1, 122.8, 127.3, 127.4, 127.5, 127.6, 131.7, 131.9, 132.0, 132.1, 132.9, 134.5, 134.6, 134.8, 136.0, 137.0, 137.1, 137.2, 137.3, 140.0, 141.1, 141.3, 141.5, 149.7, 150.2, 150.3, 150.4, 150.5, 150.6, 151.2, 152.9 ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 858 (100) [M]<sup>+</sup>, 731 (19) [M-BPin]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>54</sub>H<sub>47</sub>BN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn [M]<sup>+</sup> 858.3078; gem. 858.3093.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 424 (5.63), 553 (4.23), 594 (3.66) nm.

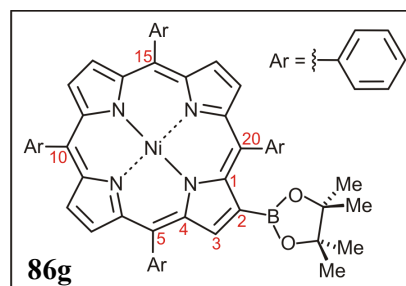
*{2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato}-Nickel(II) (86g)*

Die Umsetzung von **85g** (36.0 mg, 47.9  $\mu\text{mol}$ ) nach AAV 5 mit KOAc (47.0 mg, 479  $\mu\text{mol}$ ), Bis(pinacolato)diboran (30.6 mg, 120  $\mu\text{mol}$ ) und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (29.0 mg, 23.5  $\mu\text{mol}$ ) in

Toluol/H<sub>2</sub>O (15 mL/3 mL) lieferte 21.6 mg (27.3  $\mu$ mol, 57%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86g** als roten Feststoff.

Roter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 21.6 mg (27.3  $\mu$ mol, 57%); Lit.<sup>[588]</sup> 58%.



Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH); Lit.<sup>[588]</sup> > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2964 (m), 2923 (m), 1599 (w), 1542 (m), 1440 (m), 1377 (m), 1345 (s), 1259 (s), 1140 (m), 1008 (s), 794 (s), 618 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.15 (s, 12H, Pinacol), 7.64–7.73 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 7.98–8.08 (m, 8H, Ar-H), 8.49 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.65 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.68–8.74 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.07 (s, 1H, 3-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.2, 83.5, 118.6, 118.7, 118.8, 120.3, 126.8, 126.9, 127.6, 127.7, 127.8, 131.8, 132.0, 132.1, 132.2, 132.3, 133.0, 133.7, 133.8, 133.9, 135.2, 140.7, 140.8, 141.8, 142.0, 142.1, 142.5, 142.6, 142.7, 142.8, 142.9, 143.0, 144.1, 145.5.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 796 (100) [M]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für X+1<sup>[869]</sup> von C<sub>50</sub>H<sub>39</sub>BN<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 796.2552; gem. 796.2519.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 420 (5.20), 533 (4.08), 563sh (3.58) nm.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[588]</sup>

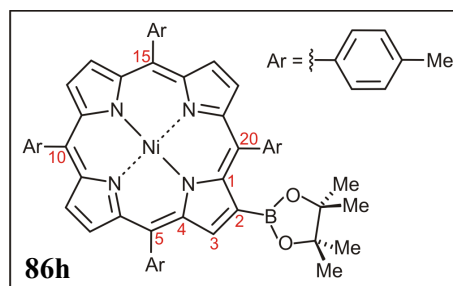
*{2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetra(4-methylphenyl)-porphyrinato}-Nickel(II) (86h)*

Gemäß AAV 5 wurde **85h** (120 mg, 144  $\mu$ mol) mit KOAc (141 mg, 1.44 mmol), Bis-(pinacolato)diboran (91.4 mg, 360  $\mu$ mol) und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (29.0 mg, 23.5  $\mu$ mol) in Toluol/H<sub>2</sub>O (40 mL/8 mL) umgesetzt und man isolierte 74.0 mg (86.4  $\mu$ mol, 60%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86h** in Form eines roten Feststoffs.

Roter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 74.0 mg (86.4  $\mu\text{mol}$ , 60%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3019$  (w), 2972 (w), 2917 (w), 1543 (w), 1508 (m), 1448 (w), 1378 (m), 1348 (s), 1142 (m), 1059 (m), 1005 (s), 799 (s).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$  (s, 12H, Pinacol), 2.58–2.68 (m, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 7.39–7.51 (m, 8H, *m*-Ar-H), 7.84–7.95 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.52 (d,  $^3J = 5.1$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.65 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.66–8.74 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.77 (s, 1H, 3-H), 9.05 (s, 1H, 3-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 25.1 ( $\text{CH}_3$ ), 83.5 ( $\text{C}_q$ , Pinacol), 118.6, 118.7, 118.8, 118.9, 120.3, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 131.7, 131.8, 131.9, 132.0, 132.1, 132.2, 132.9, 133.6, 133.7, 133.8, 133.9, 134.5, 135.2, 137.1, 137.2, 137.3, 137.4, 137.8, 137.9, 138.0, 139.3, 141.6, 142.1, 142.6, 142.7, 142.8, 142.9, 144.1, 145.7 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 852 (100)  $[\text{M}]^{++}$ , 726 (13)  $[\text{M-BPin+H}]^{++}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{54}\text{H}_{47}^{10}\text{BN}_4\text{O}_2\text{Ni}$   $[\text{M}]^{++}$  851.3176; gem. 851.3169.

CHNS  $\text{C}_{54}\text{H}_{47}\text{BN}_4\text{NiO}_2$  (853.4810): ber. C 75.99, H 5.55, N 6.56; gem. C 75.95, H 5.38, N 6.50.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 420 (5.65), 533 (4.46), 573sh nm.

*{2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato}-Kupfer(II) (86i)*

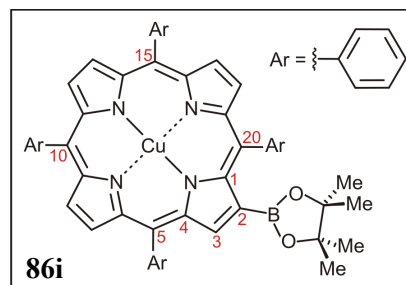
Die Umsetzung von **85i** (88.0 mg, 117  $\mu\text{mol}$ ) erfolgte gemäß AAV 5 mit KOAc (115 mg, 1.17 mmol), Bis(pinacolato)diboran (74.3 mg, 293  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  (19.1 mg, 23.4  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL/4 mL). Man erhielt 50.0 mg (62.3  $\mu\text{mol}$ , 53%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86i** in Form eines violetten Feststoffs.



Violetter, mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 50.0 mg (62.3  $\mu\text{mol}$ , 55%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ); Lit.<sup>[588]</sup>  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2965$  (m), 2924 (w), 1597 (m), 1534 (m), 1342 (s), 1260 (s), 1058 (s), 1004 (s), 849 (m), 797 (s), 747 (m), 698 (s), 660 (m).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 801 (100)  $[\text{M}]^+$ , 674 (7)  $[\text{M}-\text{BPin}]^+$ .

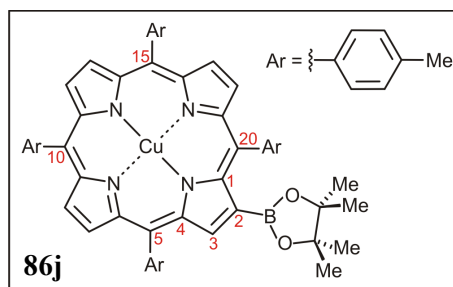
HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{50}\text{H}_{40}^{10}\text{BCuN}_4\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  801.2571; gem. 801.2556.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 418 (5.56), 543 (4.31), 578 (3.54) nm.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[588]</sup> Aufgrund ihres Paramagnetismus konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden.

*{2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetra(4-methylphenyl)-porphyrinato}-Kupfer(II) (86j)*

Nach AAV 5 setzte man **85i** (71.3 mg, 87.9  $\mu\text{mol}$ ) mit KOAc (86.2 mg, 0.88 mmol), Bis-(pinacolato)diboran (55.8 mg, 219  $\mu\text{mol}$ ) und Pd(dppf) $\text{Cl}_2$  (14.4 mg, 17.6  $\mu\text{mol}$ ) in einem Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (20 mL/4 mL) um und erhielt 37.4 mg (43.6  $\mu\text{mol}$ , 50%) des gewünschten Porphyrins **86j** als violetten Feststoff.



Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 37.4 mg (43.6  $\mu\text{mol}$ , 50%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3018$  (w), 2971 (w), 2917 (w), 1535 (m), 1502 (m), 1450 (w), 1373 (m), 1341 (s), 1311 (m), 1257 (m), 1181 (m), 1141 (m), 1058 (m), 1000 (s), 798 (s).

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 857 (100)  $[M]^{+}$ , 731 (23)  $[M-BPin+H]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{54}H_{48}^{10}BCuN_4O_2$   $[M+H]^{+}$  857.3197; gem. 857.3187.

CHNS  $C_{54}H_{47}BCuN_4O_2$  (858.3336): ber. C 75.56, H 5.52, N 6.53; gem. C 75.86, H 5.52, N 6.55.

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) = 419 (5.66), 544 (4.27), 582 (3.58) nm.

Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

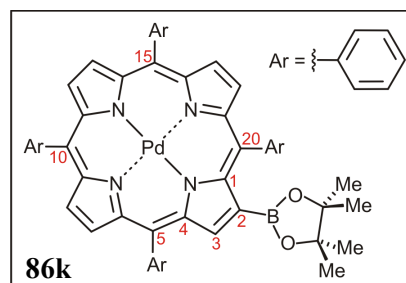
*{2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato}-Palladium(II) (86k)*

Man setzte **85k** (39.0 mg, 48.9  $\mu$ mol) nach AAV 5 mit KOAc (47.9 mg, 488  $\mu$ mol), Bis(pinacolato)diboran (31.0 mg, 122  $\mu$ mol) und Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (7.97 mg, 9.76  $\mu$ mol) in Toluol/H<sub>2</sub>O (10 mL/2 mL) um und erhielt 25.2 mg (29.8  $\mu$ mol, 61%) des  $\beta$ -borylierten Porphyrins **86k** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 25.2 mg (29.8  $\mu$ mol, 61%).

Schmp.: > 300 °C ( $CH_2Cl_2$ /MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3092 (w), 2968 (w), 2923 (w), 2873 (w), 1597 (w), 1537 (w), 1519 (w), 1441 (m), 1370 (m), 1343 (m), 1312 (m), 1261 (m), 1174 (w), 1140 (m), 1063 (s), 1043 (m), 1012 (s), 962 (w), 844 (m), 795 (s), 748 (s), 718 (s), 697 (s), 663 (s), 617 (w)  $cm^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.20 (s, 12H, Pinacol), 7.67–7.79 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 8.14–8.21 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.60 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.75 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.77 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.78 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.15 (s, 1H, 3-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.3 (CH<sub>3</sub>, Pinacol), 83.7 (C<sub>q</sub>, Pinacol), 121.4, 121.5, 121.6, 123.1, 126.5, 126.6, 126.7, 126.8, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 130.6, 130.8, 130.9,

131.1, 131.8, 134.0, 134.1, 134.3, 135.7, 140.7, 141.2, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 141.9, 142.9, 143.0, 144.0 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 844 (100)  $[M]^{+}$ , 717 (10)  $[M-BPin]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $X+4$ <sup>[870]</sup> von  $C_{50}H_{39}BN_4O_2Pd$   $[M]^{+}$  844.2219; gem. 844.2239.

CHNS  $C_{50}H_{39}BN_4O_2Pd$  (845.1013): ber. C 71.06, H 4.65, N 6.63; gem. C 70.75, H 4.49, N 6.58.

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 419 (5.39), 527 (4.32), 558 (3.49) nm.

### 3.2 Synthese intrinsisch axial-chiraler $\beta,\beta'$ -Bis(tetraarylporphyrine)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung  $\beta,\beta'$ -verknüpfter Bisporphyrine rac-1 (AAV 6)*

Boryliertes Porphyrin **86** (1.0 Äquiv.), 2-Brom-5,10,15,20-tetraarylporphyrin **85** (1.2 Äquiv.) und  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  (10 Äquiv.) wurden unter Schutzgasatmosphäre in einem Toluol/ $H_2O$ -Gemisch (5:1, 480 mL je 1.0 mmol **86**) gelöst und die Lösung durch Einleiten von Argon 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach Zugabe von  $Pd(PPh_3)_4$  (20 mol-%) erhitze man 14 h unter Rückfluss. Anschließend versetzte man das Reaktionsgemisch mit  $CH_2Cl_2$ , wusch die organische Phase mit  $NH_4Cl$ -Lösung und  $H_2O$ , trocknete über  $MgSO_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Alternativ entfernte man Base und Katalysator mittels Säulenfiltration (Kieselgel;  $CH_2Cl_2$ , dann EtOAc) und engte die Lösung zur Trockne ein. In beiden Fällen wurde der erhaltene Rückstand anschließend mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel,  $n$ -Hexan/ $CH_2Cl_2$ , 4:1  $\rightarrow$  0:1) und man erhielt das jeweilige Rohprodukt des Typs *rac-1*, welches aus  $CH_2Cl_2/MeOH$  oder  $CH_2Cl_2/n$ -Hexan umkristallisiert oder umgefällt wurde.

In manchen Fällen ist es sinnvoll, die eingesetzten Äquivalente von Boronsäure **86** und bromiertem Porphyrin **85** zu variieren, z.B. wenn einer der Reaktionspartner zur Hydrodeborylierung oder -dehalogenierung neigt. Entsprechende Abwandlungen der AAV 6 sind im Einzelfall angeführt. Die HPLC-Retentionszeiten der beiden Atrop-Enantiomere der jeweiligen Dimere des Typs **1** sind für die konfigurativen stabilen (und hier an chiraler Phase getrennten) Vertreter angegeben.

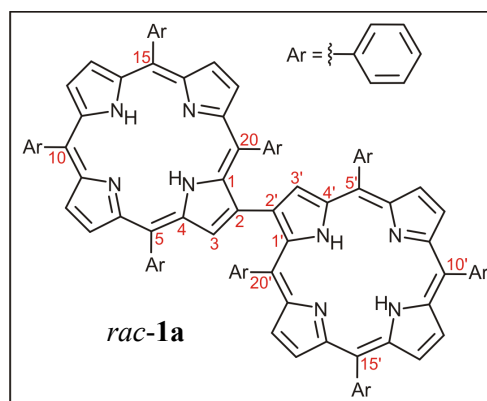
$\beta,\beta'$ -Bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) (*rac-1a*)

Gemäß AAV 6 wurden das  $\beta$ -borylierte Porphyrin **86a** (500 mg, 0.68 mmol) und das 2-Bromtetraarylporphyrin **85a** (562 mg, 0.81 mmol) mit Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (2.13 g, 6.75 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (156 mg, 135  $\mu$ mol) in Toluol/H<sub>2</sub>O (270 mL/60 mL) umgesetzt. Man erhielt 605 mg (493  $\mu$ mol, 73%) des  $\beta,\beta'$ -verknüpften Bisporphyrins *rac-1a* in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 605 mg (493  $\mu$ mol, 73%).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3439 (w), 2921 (m), 1616 (w), 1511 (m), 1461 (m), 1020 (m), 964 (m), 795 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.56 (bs, 4H, NH), 4.12 (bs, 2H, Ar-H), 5.05 (bs, 2H, Ar-H), 6.46 (bs, 2H, Ar-H), 6.72 (d, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.69–7.94 (m, 18H, Ar-H), 8.16 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.19–8.26 (m, 2H, Ar-H), 8.27–8.42 (m, 6H, Ar-H), 8.46–8.59 (m, 4H, Ar-H), 8.66 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.87 (s, 2H, 3-H), 8.95 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.97–9.01 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.02 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 119.8, 119.9, 120.0, 120.3, 123.2, 124.4, 124.9, 126.6, 126.8, 127.6, 127.7, 127.8, 130.7, 134.5, 134.6, 135.0, 139.8, 142.2, 142.4, 142.7, 145.2 ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z$  = 1226.470 [M]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>88</sub>H<sub>59</sub>N<sub>8</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1227.4857; gem. 1227.4869.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 423 (5.55), 438 (5.54), 523 (4.64), 555 (4.15), 596 (4.10), 652 (3.74) nm.

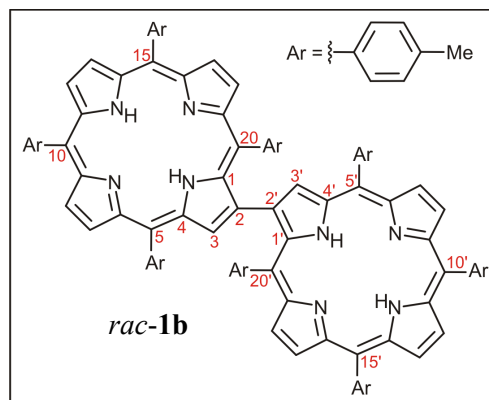
$\beta,\beta'$ -Bis[5,10,15,20-tetra(4-tolyl)porphyrin] (*rac-1b*)

Die Umsetzung von **86b** (500 mg, 0.63 mmol) und **85b** (565 mg, 0.75 mmol) erfolgte gemäß AAV 6 mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (1.98 g, 6.28 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (145 mg, 126  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (270 mL/60 mL). Man erhielt 597 mg (0.45 mmol, 71%) des  $\beta,\beta'$ -Bis(tetraarylporphyrins) *rac-1b* in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 597 mg (0.45 mmol, 71%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  (m), 2919 (m), 1621 (w), 1501 (m), 1467 (m), 1022 (m), 966 (m), 798 (s), 728 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.71$  (s, 4H, NH),  $-0.30$  (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.62–2.78 (m, 18H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 3.21 (d,  $^3J = 6.1$  Hz, 2H, Ar-H), 5.89 (d,  $^3J = 5.6$  Hz, 2H, Ar-H), 6.01 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.39–7.71 (m, 12H, Ar-H), 7.88–7.95 (m, 2H, Ar-H), 7.91 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.10 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, Ar-H), 8.42 (s, 2H, Ar-H), 8.49 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.80–8.94 (m, 10H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3, 18.5, 21.5, 21.7, 29.9, 119.7, 119.9, 120.0, 120.1, 120.5, 123.6, 125.2, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 130.9, 134.0, 134.2, 134.6, 134.7, 134.8, 135.3, 135.5, 136.7, 137.3, 137.4, 137.5, 139.5, 139.6, 140.1$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{75}\text{N}_8$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1339.6109; gem. 1339.6107.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 424 (5.48), 439 (5.43), 525 (4.54), 558 (4.12), 599 (3.99), 655 (3.74) nm.

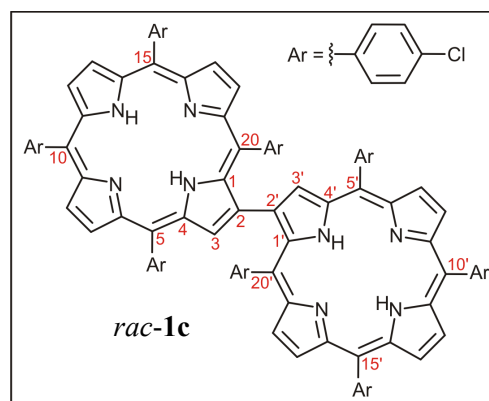
*$\beta,\beta'$ -Bis[5,10,15,20-tetra(4-chlorphenyl)porphyrin] (rac-1c)*

Man setzte das borylierte Porphyrin **86c** (155 mg, 176  $\mu\text{mol}$ ) und **85c** (176 mg, 211  $\mu\text{mol}$ ) nach AAV 6 mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (555 mg, 1.76 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (40.7 mg, 35.2  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (70 mL/14 mL) um und erhielt 185 mg (123  $\mu\text{mol}$ , 70%) des  $\beta,\beta'$ -verknüpften Porphyrin-Dimers *rac*-**1c** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 185 mg (123  $\mu\text{mol}$ , 70%).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3430$  (m), 1618 (m), 1468 (m), 1398 (m), 1089 (s), 1014 (m), 798 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.76$  (s, 4H, NH), 3.08 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 2H, Ar-H), 5.47 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, Ar-H), 6.29 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.11 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 2H, Ar-H), 7.61–7.74 (m, 4H, Ar-H), 7.77–7.98 (m, 10H, Ar-H), 7.77–7.98 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.16–8.29 (m, 8H, Ar-H), 8.48 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.59 (s, 2H, Ar-H), 8.73 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.85 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.94 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.97 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.8, 28.9, 29.0, 118.8, 119.0, 119.3, 123.0, 124.7, 127.1, 127.3, 130.8, 131.1, 134.4, 134.5, 134.6, 135.4, 135.8, 136.3, 138.0, 140.5, 141.1$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{88}\text{H}_{51}\text{Cl}_8\text{N}_8$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1499.1739; gem. 1499.1715.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 425 (5.52), 439 (5.50), 524 (4.63), 555 (4.11), 599 (4.07), 655 (3.96) nm.

 *$\beta,\beta'$ -Bis[5,10,15,20-tetra(4-methoxyphenyl)porphyrin] (rac-1d)*

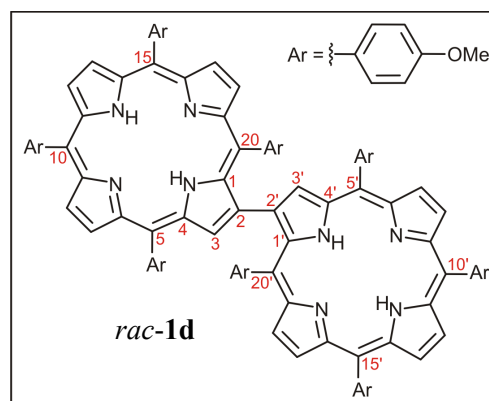
Nach AAV 6 wurden das  $\beta$ -borylierte Porphyrin **86d** (101 mg, 117  $\mu\text{mol}$ ) und das 2-Brom-tetraarylporphyrin **85d** (114 mg, 140  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (369 mg, 1.17 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (40.7 mg, 35.2  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (45 mL/9 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2:1  $\rightarrow$  0:1, dann  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$

20:1) erhielt man 112 mg (76.1  $\mu\text{mol}$ , 65%) des  $\beta,\beta'$ -verknüpften Bisporphyrins *rac-1d* als violetten Feststoff.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 112 mg (76.1  $\mu\text{mol}$ , 65%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3448$  (m), 1604 (w), 1508 (m), 1461 (m), 1244 (s), 1172 (s), 1031 (m), 964 (m), 800 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.68$  (s, 4H, NH), 0.88 (s, 6H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 2.73 (dd,  $^3J = 5.9$  Hz,  $^3J = 2.2$  Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (s, 6H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 4.12 (s, 6H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 4.14 (s, 6H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 5.73 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 5.87 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 2.1$  Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (s, 2H, Ar-H), 7.31–7.47 (m, 8H, Ar-H), 7.91 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.95 (s, 2H, Ar-H), 8.13–8.25 (m, 8H, Ar-H), 8.50 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.55 (s, 2H, Ar-H), 8.80–8.85 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (d,  $^3J = 5.2$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.93 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.96 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.8, 32.1, 52.0$  (*p*- $\text{OCH}_3$ ), 55.6 (*p*- $\text{OCH}_3$ ), 55.7 (*p*- $\text{OCH}_3$ ), 55.8 (*p*- $\text{OCH}_3$ ), 105.7, 112.2, 112.3, 112.4, 119.5, 119.6, 119.8, 131.2, 132.1, 134.8, 134.9, 135.3, 135.5, 135.6, 135.7, 135.8, 135.9, 136.1, 136.4, 140.0, 159.4, 159.5, 159.6 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_8$   $[\text{M}-\text{H}_2]^+$  1464.5468; gem. 1464.5460.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 428 (5.43), 441sh (5.35), 525 (4.52), 561 (4.16), 599 (3.97), 657 (3.81) nm.

#### *$\beta$ -[5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinyl]- $\beta'$ -[5,10,15,20-tetra(4-tolyl)porphyrin] (rac-1e)*

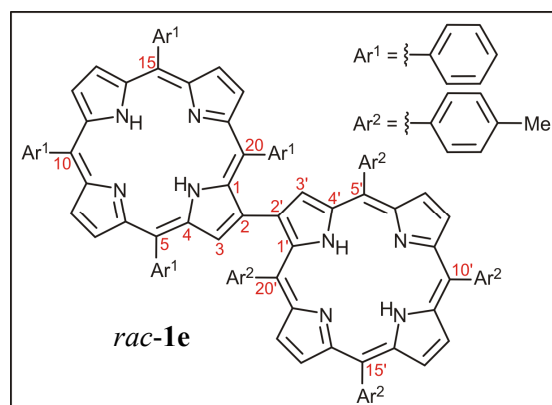
Das  $\beta$ -borylierte Porphyrin **86a** (150 mg, 203  $\mu\text{mol}$ ) und das 2-Bromtetraarylporphyrin **85b** (183 mg, 244  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemäß AAV 6 mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (640 mg, 2.03 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (46.9 mg, 40.6  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (80 mL/16 mL) umgesetzt. Man erhielt

208 mg (163  $\mu\text{mol}$ , 80%) des  $\beta,\beta'$ -verknüpften Dimers *rac-1e* in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 208 mg (163  $\mu\text{mol}$ , 80%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3430$  (m), 2912 (m), 1602 (w), 1468 (m), 1348 (m), 1181 (m), 965 (s), 797 (s), 727 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.67$  (s, 4H, NH),  $-0.47$  (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.64 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.71 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.74 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 3.28 (d,  $^3J = 6.1$  Hz, 1H, Ar-H), 3.96 (s, 1H, Ar-H), 5.13 (s, 1H, Ar-H), 5.86 (s, 1H, Ar-H), 6.11 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1H, Ar-H), 6.41 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 1H, Ar-H), 6.51 (s, 1H, Ar-H), 6.92–7.09 (m, 1H, Ar-H), 7.40 (d,  $^3J = 7.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.43–7.54 (m, 2H, Ar-H), 7.56–7.86 (m, 14H, Ar-H), 7.90 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.96 (s, 1H, Ar-H), 8.04–8.17 (m, 4H, Ar-H /  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.18–8.40 (m, 6H, Ar-H), 8.47–8.54 (m, 1H, Ar-H), 8.50 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.56 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.80–8.97 (m, 10H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.1, 14.8, 17.4, 17.6, 18.3, 20.9, 21.6, 21.7, 24.0, 28.6, 34.0, 41.0, 119.7, 119.8, 119.9, 120.0, 120.1, 120.2, 120.4, 120.5, 123.4, 123.5, 124.8, 124.9, 125.3, 126.8, 126.9, 127.4, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 130.8, 130.9, 134.0, 134.6, 134.8, 135.5, 136.6, 137.3, 137.4, 137.5, 139.4, 139.6, 140.0, 140.1, 142.4, 142.5, 142.8$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{92}\text{H}_{66}\text{N}_8$   $[\text{M}]^{++}$  1282.5405; gem. 1282.5405.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 424 (5.55), 438 (5.49), 523 (4.61), 557 (4.16), 598 (4.07), 653 (3.79) nm.



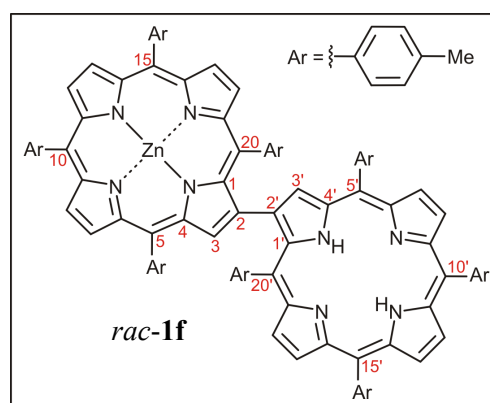
$\beta$ -[5,10,15,20-Tetra(4-tolyl)porphyrinyl]- $\beta'$ -{[5,10,15,20-tetra(4-tolyl)porphyrinato]-Zink(II)} (*rac-1f*)

Die Umsetzung von **86f** (99.0 mg, 115  $\mu\text{mol}$ ) und **85b** (103 mg, 138  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (363 mg, 1.15 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (26.6 mg, 23.0  $\mu\text{mol}$ ) nach AAV 6 in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (45 mL/9 mL) lieferte 118 mg (84.1  $\mu\text{mol}$ , 73%) des  $\beta,\beta'$ -Bis(tetraarylporphyrins) *rac-1f* als violetten Feststoff.

Violetter, mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 118 mg (84.1  $\mu\text{mol}$ , 73%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3418$  (w), 2918 (m), 1625 (w), 1468 (m), 1349 (w), 1069 (w), 999 (s), 795 (s), 699 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.72$  (s, 2H, NH),  $-0.48$  (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ),  $-0.21$  (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.62–2.78 (m, 18H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 3.04 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 3.17 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1H, Ar-H), 5.79 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 5.86 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 1H, Ar-H), 5.89 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar-H), 6.11 (d,  $^3J = 6.9$  Hz, 1H, Ar-H), 7.06 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.17 (dd,  $^3J = 7.6$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.40–7.71 (m, 12H, Ar-H), 7.77 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.85–7.93 (m, 1H, Ar-H), 7.94 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H), 8.04 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.08–8.24 (m, 8H, Ar-H), 8.39–8.49 (m, 2H, Ar-H), 8.44 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.61 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.80–8.93 (m, 5H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.97 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.00 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.03 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.05 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.1, 18.4, 21.5, 21.6, 29.7, 119.4, 119.8, 119.9, 120.1, 120.5, 121.0, 121.5, 122.3, 123.3, 124.8, 124.9, 127.2, 127.3, 127.4, 127.5, 130.8, 131.0, 131.5, 131.6, 131.7, 131.8, 132.0, 133.3, 133.8, 133.9, 134.3, 134.5, 134.6, 135.0, 135.1, 135.4, 136.5, 136.9, 137.0, 137.1, 137.2, 137.3, 139.3, 139.5, 139.9, 140.0, 140.1, 140.3, 149.1, 150.0, 150.1, 150.2, 150.3, 150.4, 151.2$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{73}\text{N}_8\text{Zn}$   $[\text{M}]^{+}$  1401.5244; gem. 1401.5238.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 426 (5.58), 439 (5.49), 523 (4.38), 557 (4.52), 597 (4.02), 654 (3.56) nm.

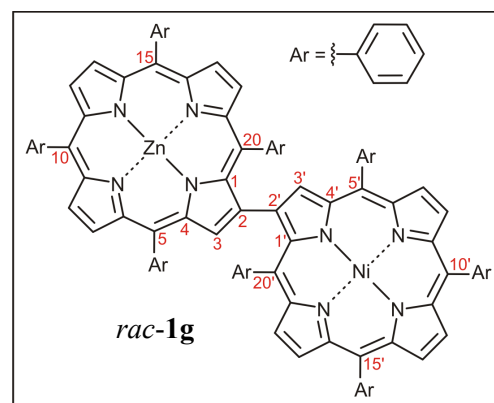
$\beta$ -[(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)-Zink(II)]- $\beta'$ -[(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)-Nickel(II)] (*rac*-**1g**)

Nach AAV 6 (stöchiometrisches Verhältnis hier leicht abgewandelt) wurden der Porphyrinylboronsäurester **86g** (126 mg, 158  $\mu\text{mol}$ ) und das  $\beta$ -bromierte Porphyrin **85e** (100 mg, 132  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (416 mg, 1.32 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (30.5 mg, 26.4  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL/10 mL) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel; *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3:1  $\rightarrow$  1:1, dann *n*-Hexan/EtOAc 10:1  $\rightarrow$  1:1) lieferte 99.6 mg (73.9  $\mu\text{mol}$ , 56%) des  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac*-**1g**.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 99.6 mg (28.9  $\mu\text{mol}$ , 56%); Lit.<sup>[588]</sup> 58%.

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ); Lit.<sup>[588]</sup>  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3021 (w), 2962 (m), 2920 (m), 1596 (m), 1439 (m), 1261 (s), 1097 (s), 1071 (s), 1014 (s), 1005 (s), 795 (s), 747 (m), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.68 (s, 1H, Ar-H), 4.40 (t,  $^3J = 7.20$  Hz, 1H, Ar-H), 4.67 (t,  $^3J = 7.44$  Hz, 1H, Ar-H), 5.32 (t,  $^3J = 7.60$  Hz, 1H, Ar-H), 6.00 (s, 1H, Ar-H), 6.09 (s, 1H, Ar-H), 6.52 (t,  $^3J = 7.08$  Hz, 1H, Ar-H), 6.62 (d,  $^3J = 7.72$  Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (s, 1H, Ar-H), 7.33 (d,  $^3J = 7.32$  Hz, 1H, Ar-H), 7.60–7.62 (m, 3H, Ar-H), 7.67–7.80 (m, 16H, Ar-H), 7.95 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.12 (s, 5H, Ar-H), 8.19 (d,  $^3J = 4.56$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.22–8.24 (m, 3H, Ar-H), 8.39–8.40 (d,  $^3J = 4.80$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.45 (d,  $^3J = 5.28$  Hz, 1H, Ar-H), 8.65 (d,  $^3J = 4.52$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d,  $^3J = 4.92$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.76–8.77 (m, 2H, Ar-H), 8.80–8.83 (m, 2H, Ar-H), 8.88 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.94 (d,  $^3J = 4.52$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.98–9.01 (m, 3H, Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3, 22.9, 29.5, 29.8, 32.1, 53.6, 117.7, 118.5, 118.8, 118.9, 119.1, 121.0, 121.1, 121.2, 121.6, 122.6, 123.8, 124.0, 124.4, 125.5, 126.5, 126.6,

126.7, 126.8, 126.9, 127.0, 127.0, 127.1, 127.2, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 130.2, 131.0, 131.3, 131.4, 131.9, 132.0, 132.1, 132.2, 132.3, 132.4, 132.5, 133.7, 133.8, 133.9, 134.4, 134.5, 134.6, 134.5, 134.6, 134.8, 135.0, 135.1, 135.2, 135.3, 138.3, 140.5, 140.8, 141.9, 141.1, 141.2, 141.5, 141.7, 141.9, 142.3, 142.4, 142.5, 142.8, 142.9, 143.0, 143.1, 143.8, 143.9, 148.7, 150.0, 150.2, 150.3, 150.4, 151.2.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{88}H_{54}N_8NiZn [M]^{*+}$  1344.3116; gem. 1344.3114.

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 424 (5.42), 552 (4.50), 557sh nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*;  $CH_2Cl_2/n$ -Hexan 40:60, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_R(P-1g)$  = 6.3 min,  $t_R(M-1g)$  = 6.9 min.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[588]</sup>

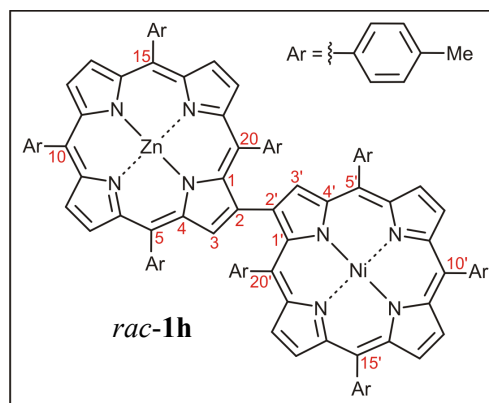
*$\beta$* -{[5,10,15,20-Tetra(4-tolyl)porphyrinato]-Zink(II)}- *$\beta'$* -{[5,10,15,20-tetra(4-tolyl)porphyrinato]-Nickel(II)} (*rac-1h*)

Man setzte **86h** (60.0 mg, 70.3  $\mu$ mol) und **85f** (68.6 mg, 84.4  $\mu$ mol) nach AAV 6 mit  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  (105 mg, 703  $\mu$ mol) und  $Pd(PPh_3)_4$  (16.2 mg, 14.1  $\mu$ mol) in Toluol/ $H_2O$  (30 mL/6 mL) um. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel; *n*-Hexan/EtOAc 5:1  $\rightarrow$  0:1, dann *n*-Hexan/ $CH_2Cl_2$  1:1) erhielt man 51.4 mg (35.2  $\mu$ mol, 50%) des  $\beta,\beta'$ -Dimers *rac-1h* als violetten Feststoff.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 51.4 mg (35.2  $\mu$ mol, 50%).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $CH_2Cl_2/MeOH$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3019 (w), 2917 (m), 2851 (w), 1655 (w), 1507 (w), 1446 (w), 1348 (w), 1261 (m), 1180 (m), 1106 (m), 1071 (m), 999 (s), 796 (s)  $cm^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.88$  (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 0.41 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.52–2.80 (m, 18H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.96 (d,  $^3J = 6.3$  Hz, 1H, Ar-H), 4.45 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 5.39 (d,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.53 (d,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.16 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H, Ar-H), 6.34 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (d,  $^3J = 6.3$  Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (dd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H, Ar-H), 7.35–7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.46 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H, Ar-H), 7.49–7.63 (m, 10H, Ar-H), 7.66 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1H, Ar-H), 7.88–8.06 (m, 4H, Ar-H), 8.07–8.24 (m, 6H, Ar-H), 8.07–8.24 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.32 (d,  $^3J = 5.1$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.41–8.48 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.62 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.69 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.77–8.82 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.86 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.93–9.06 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.7, 18.8, 21.3, 21.4, 21.5, 21.6, 21.7, 29.7, 30.9, 117.5, 118.6, 118.7, 118.8, 120.1, 120.8, 120.9, 121.1, 121.6, 124.3, 125.1, 127.1, 127.2, 127.3, 127.4, 127.5, 127.7, 130.9, 131.0, 131.5, 131.6, 131.7, 131.8, 131.9, 132.0, 132.1, 132.6, 133.5, 133.7, 133.9, 134.0, 134.1, 134.2, 134.3, 134.4, 134.5, 134.9, 135.0, 135.8, 136.9, 137.0, 137.1, 137.2, 137.3, 137.4, 137.9, 138.1, 138.3, 139.3, 139.8, 139.9, 140.1, 140.3, 141.4, 141.5, 141.9, 142.0, 142.3, 142.4, 142.5, 142.6, 144.3, 144.4, 148.9, 150.0, 150.1, 150.2, 150.3, 150.4, 150.5, 150.6, 151.0$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{NiZn} [\text{M}]^{+}$  1456.4363; gem. 1456.4369.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 425 (5.53), 555 (4.47), 596sh (3.91) nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. Phenomenex;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 40:60, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(P\text{-}\mathbf{1h}) = 8.9$  min,  $t_{\text{R}}(M\text{-}\mathbf{1h}) = 10.1$  min.

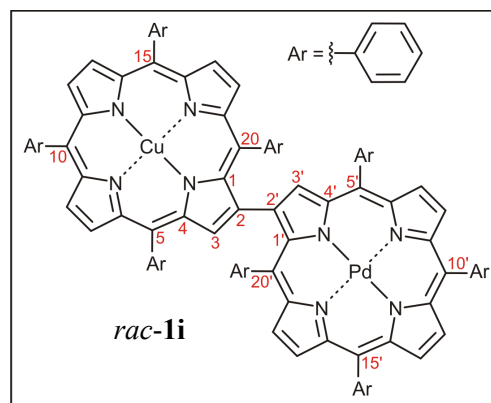
*$\beta$ -[(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)-Kupfer(II)]- $\beta'$ -[(5,10,15,20-tetraphenyl-porphyrinato)-Palladium(II)] (rac-**1i**)*

Das  $\beta$ -borylierte Porphyrin **86i** (100 mg, 125  $\mu\text{mol}$ ) und das 2-Bromtetraarylporphyrin **85k** (149 mg, 187  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemäß AAV 6 mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (394 mg, 1.25 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (28.9 mg, 25.0  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL/10 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel (*n*-Hexan/EtOAc 10:1) und anschließende Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  lieferten 23.0 mg (47.5  $\mu\text{mol}$ , 38%) des  $\beta,\beta'$ -verknüpften Bisporphyrins *rac*-**1i** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 66.2 mg (16.5  $\mu\text{mol}$ , 38%); Lit.<sup>[588]</sup> 33%.

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ); Lit.<sup>[588]</sup> > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2923$  (s), 2852 (m), 2361 (w), 2344 (w), 1598 (m), 1460 (m), 1343 (m), 1261 (w), 1071 (s), 1004 (s), 796 (s), 749 (s), 699 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{X}+8$ <sup>[871]</sup> von  $\text{C}_{88}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{PdCu}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1393.2820; gem. 1393.2814.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 421 (5.39), 429sh (5.37), 534 (4.42), 560sh nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. Phenomenex;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(\text{M-1i}) = 18.7$  min,  $t_{\text{R}}(\text{P-1i}) = 20.6$  min.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[588]</sup> Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

### 3.3 Vollständige nachträgliche Metallierung metallfreier $\beta,\beta'$ -Dimere

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Zink(II)-Insertion in metallfreie  $\beta,\beta'$ -Dimere *rac-1* (AAV 7)

Das jeweilige metallfreie Dimer *rac-1* (1.0 Äquiv.) und  $\text{ZnCl}_2$  (20 Äquiv.) wurden in DMF (5 mL je 20  $\mu\text{mol}$  *rac-1*) vorgelegt und die Reaktionsmischung 2 h auf 130 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der verbliebene Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1) gereinigt und das erhaltene Rohprodukt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  umkristallisiert oder umgefällt.

Alternativ suspendierte man das jeweilige Dimer *rac-1* (1.0 Äquiv.) und  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (20 Äquiv.) in  $\text{CHCl}_3$  und MeOH (5 mL je 204  $\mu\text{mol}$  *rac-1*) und rührte 24 h bei 40 °C. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgel säulenfiltriert ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und der erhaltene Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  umkristallisiert oder umgefällt.

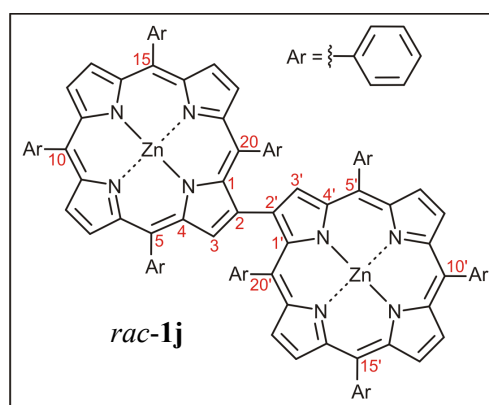
*$\beta,\beta'$ -Bis[(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)-Zink(II)] (rac-1j)*

Die Umsetzung von *rac-1a* (25.0 mg, 20.4  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{ZnCl}_2$  (55.8 mg, 408  $\mu\text{mol}$ ) in 5 mL DMF nach AAV 7 lieferte 26.5 mg (19.6  $\mu\text{mol}$ , 96%) des gewünschten metallierten Dimers *rac-1j*.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 26.5 mg (19.6  $\mu\text{mol}$ , 96%)

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3018$  (w), 2910 (m), 1608 (w), 1508 (w), 1461 (m), 1341 (m), 1183 (m), 999 (m), 798 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.85$  (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 6.57 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.61–7.85 (m, 18H, Ar-H), 8.06 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.04–8.08 (m, 2H, Ar-H), 8.11–8.50 (m, 10H, Ar-H), 8.64 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.84–9.12 (m, 10H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 28.9, 29.7, 31.6, 47.5, 69.3, 120.6, 121.0, 121.1, 121.4, 122.4, 124.0, 126.3, 126.6, 126.7, 127.4, 127.5, 131.0, 131.2, 131.8, 131.9, 132.1, 134.3, 134.4, 134.5, 134.7, 135.1, 135.5, 140.6, 142.1, 142.8, 142.9, 143.2, 148.8, 149.8, 150.0, 150.1, 150.2, 150.4, 151.3 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{88}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Zn}_2$   $[\text{M}]^{++}$  1350.3054; gem. 1350.3060.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 425 (5.54), 439 (5.52), 555 (4.65), 589sh (3.97) nm.

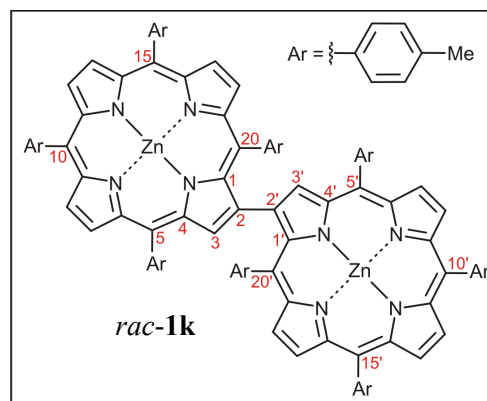
$\beta,\beta'$ -Bis{[5,10,15,20-Tetra(4-tolyl)porphyrinato]-Zink(II)} (*rac-1k*)

Nach Metallierung von *rac-1b* (35.0 mg, 26.1  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{ZnCl}_2$  (71.1 mg, 522  $\mu\text{mol}$ ) in 7 mL DMF gemäß AAV 7 erhielt man das Zn(II)-Dimer *rac-1k* (37.5 mg, 25.6  $\mu\text{mol}$ , 98%) in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 37.5 mg (25.6  $\mu\text{mol}$ , 98%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3021$  (w), 2920 (m), 1609 (w), 1510 (w), 1458 (m), 1384 (m), 1335 (m), 1180 (m), 1066 (w), 997 (m), 796 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.40$  (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.64 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.73 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.76 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.99 (dd,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 2H, Ar-H), 5.75 (dd,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, Ar-H), 5.98 (dd,  $^3J = 7.1$  Hz,  $^4J = 0.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (dd,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, Ar-H), 7.44 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, Ar-H), 7.65–7.67 (m, 6H, Ar-H), 7.67 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.90 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.89–7.94 (m, 2H, Ar-H), 8.08–8.23 (m, 8H, Ar-H), 8.46 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.56 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.96 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.00 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.03 (s, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.08 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.9, 20.7, 20.8, 20.9, 21.8, 30.4, 54.7, 119.1, 119.5, 119.6, 120.4, 122.5, 124.3, 126.8, 126.9, 127.0, 129.1, 130.2, 130.7, 130.8, 130.9, 131.1, 133.1, 133.7, 133.8, 134.3, 134.4, 136.0, 136.1, 136.2, 137.3, 139.8, 139.9, 140.2, 140.9, 147.8, 148.8, 148.9, 149.0, 149.1, 149.2, 150.2$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{71}\text{N}_8\text{Zn}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1463.4379; gem. 1463.4348.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 427 (5.46), 439sh (5.36), 557 (4.51), 593sh (3.85) nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. Phenomenex;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 40:60, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(P\text{-1k}) = 6.3$  min,  $t_{\text{R}}(M\text{-1k}) = 7.6$  min.

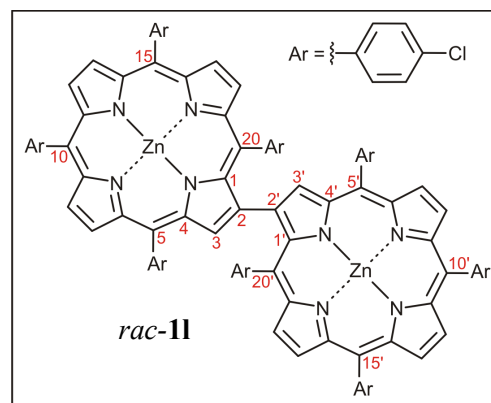
$\beta,\beta'$ -Bis{[5,10,15,20-Tetra(4-chlorphenyl)porphyrinato]-Zink(II)} (*rac-11*)

Entsprechend der AAV 7 wurden 60.0 mg (39.9  $\mu\text{mol}$ ) des metallfreien Dimers *rac-1c* in 10 mL DMF mit 109 mg (798  $\mu\text{mol}$ )  $\text{ZnCl}_2$  umgesetzt und man isolierte *rac-11* (58.5 mg, 35.9  $\mu\text{mol}$ , 90%) als violetten Feststoff.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 58.5 mg (35.9  $\mu\text{mol}$ , 90%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3045$  (w), 1637 (m), 1481 (m), 1397 (m), 1090 (s), 997 (s), 801 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.58$  (dd,  $^3J = 7.9$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, Ar-H), 6.13 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, Ar-H), 6.22 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (dd,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^4J = 2.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^4J = 2.0$  Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.76–7.87 (m, 8H, Ar-H), 7.99–8.02 (m, 2H, Ar-H), 7.97 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.14–8.28 (m, 8H, Ar-H), 8.53 (dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, 2H, Ar-H), 8.61 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.92–8.99 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.00–9.05 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3, 22.8, 28.1, 29.5, 29.9, 31.7, 32.1, 119.7, 119.9, 120.2, 120.3, 124.4, 127.0, 127.1, 127.3, 128.4, 130.5, 131.5, 131.6, 132.0, 132.1, 132.2, 134.2, 134.3, 135.5, 135.6, 135.7, 136.1, 136.3, 139.0, 141.1, 141.3, 142.0, 144.9, 148.6, 149.6, 150.1, 150.3, 150.5, 150.7$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{X}+8^{[872]}$  von  $\text{C}_{88}\text{H}_{47}\text{Cl}_8\text{N}_8\text{Zn}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1630.9937; gem. 1630.9913.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 426 (5.58), 441 (5.55), 556 (4.70), 589sh (3.97) nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. Phenomenex;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  30:70, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(P\text{-11}) = 15.3$  min,  $t_{\text{R}}(M\text{-11}) = 16.3$  min.



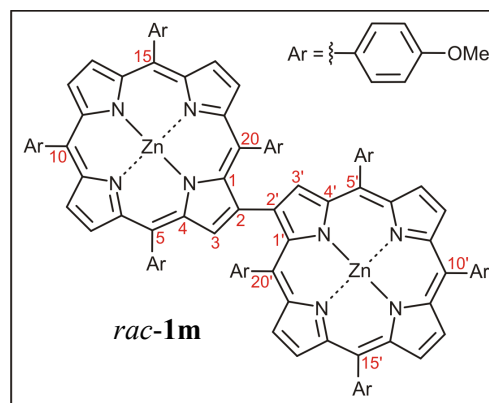
$\beta,\beta'$ -Bis{[5,10,15,20-Tetra(4-methoxyphenyl)porphyrinato]-Zink(II)} (*rac-1m*)

Die Umsetzung von *rac-1d* (10.0 mg, 6.81  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{ZnCl}_2$  (18.6 mg, 136  $\mu\text{mol}$ ) in 3 mL DMF nach AAV 7 lieferte 9.00 mg (5.64  $\mu\text{mol}$ , 89%) des gewünschten metallierten Dimers *rac-1m*.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 9.00 mg (5.64  $\mu\text{mol}$ , 89%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2965$  (w), 2924 (m), 2848 (m), 1605 (w), 1501 (m), 1462 (m), 1247 (s), 1175 (s), 1001 (m), 799 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.99$  (s, 6H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 2.96 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.7$  Hz, 2H, Ar-H), 3.97 (s, 6H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 3.98 (s, 6H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 4.09 (s, 6H, *p*- $\text{OCH}_3$ ), 5.59 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.8$  Hz, 2H, Ar-H), 6.07 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, Ar-H), 7.17–7.25 (m, 6H, Ar-H), 7.27–7.36 (m, 6H, Ar-H), 7.97 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 2.3$  Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.13–8.24 (m, 8H, Ar-H), 8.50 (dd,  $^3J = 8.6$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 2H, Ar-H), 8.61 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.96 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d,  $J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.02–9.07 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51.2, 55.6, 55.7, 55.8, 106.5, 110.5, 112.2, 112.4, 120.5, 120.7, 120.8, 121.1, 131.2, 131.7, 134.0, 135.0, 135.2, 135.6, 135.9, 136.0, 136.1, 142.5, 149.4, 150.3, 150.4, 150.5, 150.6, 150.7, 151.6, 155.5, 159.2, 159.3, 159.4$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1590.3894; gem. 1590.3867.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 429 (5.46), 442sh, 559 (4.58), 597sh (4.04) nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. Phenomenex;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 60:40, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(P\text{-1m}) = 8.4$  min,  $t_{\text{R}}(M\text{-1m}) = 10.0$  min.

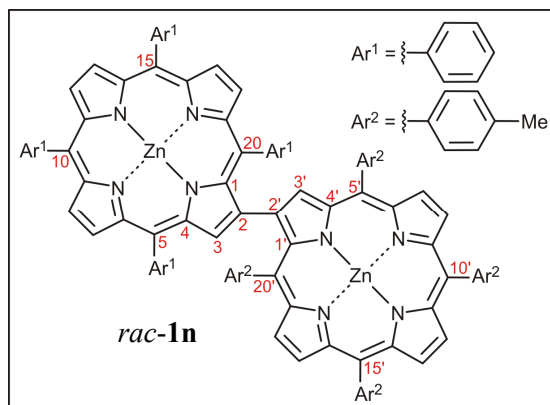
$\beta$ -{[5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato]-Zink(II)}- $\beta'$ -{[5,10,15,20-tetra(4-tolyl)porphyrinato]-Zink(II)} (*rac-1n*)

Nach Metallierung von *rac-1e* (59.0 mg, 46.0  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{ZnCl}_2$  (125 mg, 919  $\mu\text{mol}$ ) in 7 mL DMF gemäß AAV 7 erhielt man das Zn(II)-Dimer *rac-1n* (61.0 mg, 43.2  $\mu\text{mol}$ , 94%) in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 61.0 mg (43.2  $\mu\text{mol}$ , 94%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3418$  (w), 2918 (m), 1625 (w), 1468 (m), 1349 (w), 1069 (w), 999 (s), 795 (s), 699 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.50$  (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.64 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.71 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.75 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 3.14 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 1H, Ar-H), 3.76 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 1H, Ar-H), 4.83 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 5.87 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 1H, Ar-H), 6.04 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1H, Ar-H), 6.34 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, Ar-H), 6.38 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (dd,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, Ar-H), 7.38 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.45 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 1H, Ar-H), 7.56–7.85 (m, 13H, Ar-H), 7.90 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.96 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, Ar-H), 8.06 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.07–8.15 (m, 3H, Ar-H), 8.17 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, Ar-H), 8.21–8.36 (m, 5H, Ar-H), 8.39 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, Ar-H), 8.54 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 1H, Ar-H), 8.57 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.62 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91–9.08 (m, 10H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.3, 21.6, 21.7, 28.2, 28.3, 28.7, 29.9, 30.5, 120.6, 120.7, 121.1, 121.2, 121.3, 121.5, 121.7, 122.4, 122.5, 124.3, 124.4, 124.8, 126.6, 126.7, 126.8, 127.3, 127.5, 127.6, 127.7, 130.9, 131.1, 131.2, 131.3, 131.7, 131.8, 131.9, 132.0, 132.1, 132.2, 133.1, 134.0, 134.1, 134.3, 134.4, 134.5, 134.6, 134.7, 135.1, 135.4, 135.5, 137.0, 137.1, 137.2, 137.5, 140.1, 140.2, 140.5, 140.7, 142.1, 142.2, 143.0, 143.1, 143.4, 150.1, 150.2, 150.3, 150.4, 150.5, 150.6, 151.4, 151.6$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{92}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{Zn}_2$   $[\text{M}]^{++}$  1406.3675; gem. 1406.3678.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 426 (5.59), 439 (5.53), 556 (4.67), 589sh (3.94) nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 40:60, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(P\text{-}\mathbf{1n}) = 5.9$  min,  $t_{\text{R}}(M\text{-}\mathbf{1n}) = 6.4$  min.

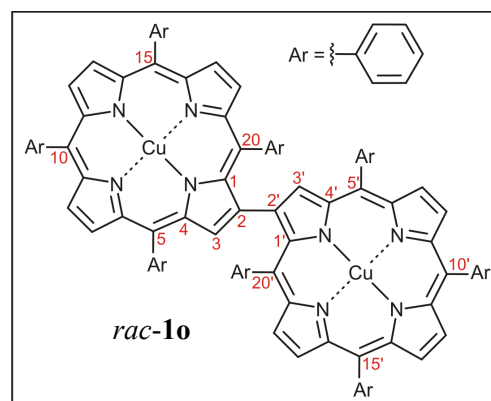
$\beta,\beta'$ -Bis{[5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II)} (*rac*-**1o**)

Das metallfreie Dimer *rac*-**1a** (60.0 mg, 48.8  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (35.5 mg, 195  $\mu\text{mol}$ ) wurden in  $\text{CHCl}_3$  vorgelegt und die Suspension 4 h bei 40 °C gerührt. Man säulenfiltrierte die Reaktionsmischung über Kieselgel, wusch mit  $\text{CHCl}_3$  nach und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhielt 60.6 mg (44.9  $\mu\text{mol}$ , 92%) des gewünschten Produkts *rac*-**1o** in Form eines violetten Feststoffs, der zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert wurde.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 60.6 mg (44.9  $\mu\text{mol}$ , 92%); Lit.<sup>[588]</sup> 78%.

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ); Lit.<sup>[588]</sup> > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3017$  (w), 2961 (m), 1594 (m), 1439 (m), 1341 (m), 1261 (s), 1068 (m), 1004 (s), 991 (s), 795 (s), 747 (m), 733 (m), 720 (m), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{88}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Cu}_2$   $[\text{M}]^{+}$  1348.3058; gem. 1348.3060.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 420 (5.47), 432 (5.43), 546 (4.56), 581 (3.89) nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(M\text{-}\mathbf{1o}) = 16.8$  min,  $t_{\text{R}}(P\text{-}\mathbf{1o}) = 18.4$  min.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[588]</sup> Aufgrund des Paramagnetismus der Verbindung konnten keine NMR-Daten erhalten werden.

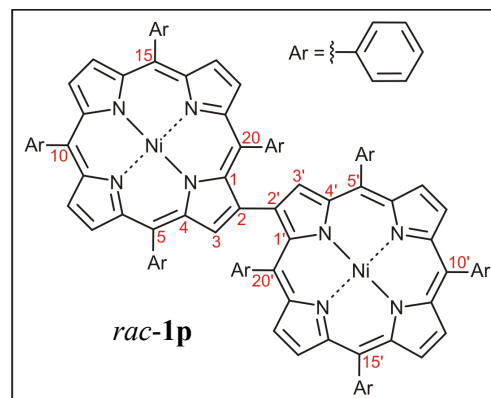
$\beta,\beta'$ -Bis{[5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II)} (*rac-1p*)

Das metallfreie Dimer *rac-1a* (50.0 mg, 40.8  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (31.4 mg, 122  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt, die Reaktionsmischung 18 h zum Sieden erhitzt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Man nahm den verbliebenen Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, säulenfiltrierte über Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und engte das Filtrat zur Trockne ein. Der erhaltene violette Feststoff wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert und ergab (49.2 mg, 36.7  $\mu\text{mol}$ , 90%) des gewünschten Produkts *rac-1p*.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 49.2 mg (36.7  $\mu\text{mol}$ , 90%); Lit.<sup>[588]</sup> 78%.

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ); Lit.<sup>[588]</sup> > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2923$  (s), 2852 (m), 1655 (w), 1597 (m), 1440 (m), 1343 (m), 1261 (w), 1071 (s), 1003 (s), 796 (s), 748 (s), 699 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.61$  (s, 2H, Ar-H), 5.13 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H, Ar-H), 6.25 (s, 2H, Ar-H), 6.34 (s, 2H, Ar-H), 7.21 (s, 2H, Ar-H), 7.60–7.67 (m, 6H, Ar-H), 7.68–7.78 (m, 12H, Ar-H), 7.96–8.04 (m, 4H, Ar-H), 8.00 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.11–8.15 (m, 8H, Ar-H), 8.48 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.72 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.75 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.82 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.84 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.4, 14.1, 14.3, 18.8, 19.4, 20.4, 22.6, 27.7, 28.9, 29.1, 29.7, 33.7, 117.9, 118.6, 118.7, 118.8, 124.0, 125.4, 126.8, 126.9, 127.0, 127.6, 127.7, 127.8, 130.0, 131.1, 131.3, 131.9, 132.0, 132.1, 132.2, 132.3, 133.6, 133.7, 133.8, 134.4, 138.1, 140.7, 140.8, 140.9, 141.6, 142.0, 142.3, 142.4, 143.2, 143.8$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{88}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{Ni}_2$   $[\text{M}]^{+}$  1338.3173; gem. 1338.3155.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 424 (5.41), 539 (4.57), 575sh nm.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[588]</sup>

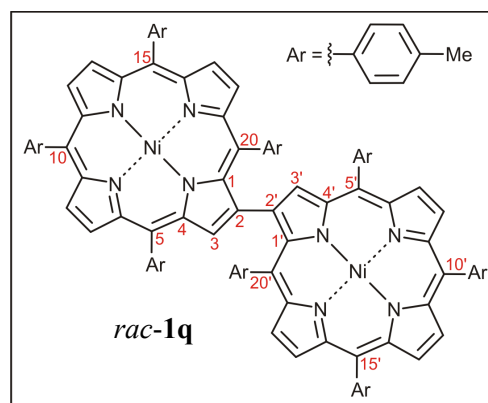
$\beta,\beta'$ -Bis{[5,10,15,20-Tetra(4-tolyl)porphyrinato]-Nickel(II)} (*rac-1q*)

Man löste das Dimer *rac-1b* (50.0 mg, 37.3  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL Toluol, versetzte mit  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (28.8 mg, 112  $\mu\text{mol}$ ) und erhitzte die Suspension 18 h unter Rückfluss. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der verbliebene Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über Kiesegel säulenfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert und man erhielt (50.4 mg, 34.7  $\mu\text{mol}$ , 93%) des gewünschten metallierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins *rac-1q*.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 50.4 mg (34.7  $\mu\text{mol}$ , 93%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2962$  (w), 2915 (w), 1505 (w), 1445 (w), 1347 (m), 1261 (s), 1179 (w), 1104 (s), 1005 (s), 797 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.01$  (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.58 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.66 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.69 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 4.51 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 2H, Ar-H), 5.87 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, Ar-H), 5.89 (d,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, Ar-H), 7.38–7.44 (m, 4H, Ar-H), 7.46–7.59 (m, 12H, Ar-H), 7.79 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.89–8.07 (m, 8H, Ar-H), 8.40 (d,  $^3J = 5.1$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.69 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79–8.81 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.93 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14.1, 18.5, 21.4, 21.5, 21.6, 22.7, 29.4, 31.9, 117.6, 118.6, 118.7, 118.8, 118.9, 119.2, 124.2, 124.4, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 131.0, 131.6, 131.8, 131.9, 132.0, 132.1, 133.0, 133.4, 133.5, 133.6, 133.9, 134.0, 134.8, 137.2, 137.3, 137.8, 138.0, 138.1, 141.0, 141.4, 141.9, 142.3, 142.4, 142.5, 142.6 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{96}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{Ni}_2$   $[\text{M}]^{++}$  1450.4425; gem. 1450.4426.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 422 (5.34), 541 (4.48), 582sh (4.06) nm.

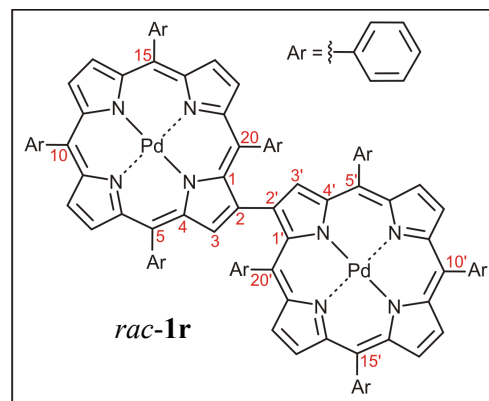
$\beta,\beta'$ -Bis{[5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato]-Palladium(II)} (*rac-1r*)

Zu einer Lösung von 30 mg (24.4  $\mu\text{mol}$ ) *rac-1a* in 50 mL Benzonitril gab man Pd(Cl<sub>2</sub>) (17.3 mg, 97.6  $\mu\text{mol}$ ) und erhitze 2 h unter Rückfluss. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand säulenfiltriert und das Rohprodukt aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert. Man erhielt 30.2 mg (21.0  $\mu\text{mol}$ , 86%) des Dimers *rac-1r* als rot-violetten Feststoff.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 30.2 mg (21.0  $\mu\text{mol}$ , 86%); Lit.<sup>[588]</sup> 90%.

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH); Lit.<sup>[588]</sup> > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2962 (w), 1597 (m), 1439 (m), 1348 (m), 1261 (s), 1074 (s), 1014 (s), 795 (s), 748 (m), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.10 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 5.13 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 6.47 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.62 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.63–7.84 (m, 18H, Ar-H), 7.99 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.10 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.16–8.18 (m, 6H, Ar-H), 8.35–8.37 (m, 2H, Ar-H), 8.39 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.50 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.76 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.84–8.87 (m, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.86 (m, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.4, 22.9, 29.5, 29.8, 29.9, 30.2, 32.1, 53.6, 121.2, 121.7, 121.8, 122.0, 123.8, 124.5, 125.4, 126.6, 126.8, 126.9, 127.0, 127.1, 127.7, 127.8, 127.9, 130.1, 130.2, 130.9, 131.0, 131.1, 131.5, 134.0, 134.1, 134.2, 134.3, 134.4, 134.5, 134.6, 134.9, 139.6, 141.2, 141.3, 141.4, 141.5, 141.6, 141.7, 141.8, 141.9, 142.0, 142.2, 143.2.

HRMS (ESI, positiv): ber. für X+7<sup>[873]</sup> von C<sub>88</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 1436.2574; gem. 1436.2577.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 430 (5.32), 531 (4.56), 562 (3.91) nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. Phenomenex; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(M\text{-1r})$  = 21.2 min,  $t_{\text{R}}(P\text{-1r})$  = 23.2 min.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[588]</sup>

### 3.4 *Synthese intrinsisch axial-chiraler $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine mit zusätzlichem Substituenten neben der Biarylachse*

#### 3.4.1 *Synthese von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen mit zusätzlicher Methylgruppe neben der Biarylachse*

##### *3-Brom-4-methyl-1-tri(iso-propyl)silyl-pyrrol (91)*

Zu einer Lösung von 3,4-Dibrom-1-tri(iso-propyl)silyl-pyrrol<sup>[455]</sup> (**40b**, 10.0 g, 26.2 mmol) in abs. THF (125 mL) tropfte man unter Argon bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  *tert*-BuLi (31.0 mL einer 1.7 M Lösung in *n*-Hexan, 52.5 mmol). Die Lösung wurde 45 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, mit MeI (8.18 g, 3.59 mL, 57.6 mmol) versetzt und die Mischung innerhalb von 2 h auf RT aufgetaut. Man gab H<sub>2</sub>O zu, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige Phase erschöpfend mit Et<sub>2</sub>O. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisierte den verbliebenen Rückstand aus *n*-Pentan um. Man erhielt das gewünschte Produkt **91** (6.55 g, 20.7 mmol, 79%) in Form weißer Kristalle.

Weißer Kristalle.

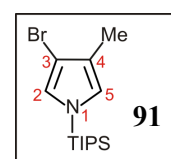
Ausbeute: 6.55 g (20.7 mmol, 79%); Lit.<sup>[625]</sup> 82%.

Schmp.: 61-62  $^{\circ}\text{C}$  (*n*-Pentan); Lit.<sup>[173]</sup> 60-62  $^{\circ}\text{C}$  (*n*-Pentan).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2947 (s), 2867 (m), 1464 (m), 1280 (s), 1101 (w), 1073 (w), 886 (m), 765 (m), 686 (m), 650 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.10 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 18H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (sep, 3H, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.04 (app d, <sup>app</sup>*J* = 1.0 Hz, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 6.49 (app dd, <sup>app</sup>*J* = 2.4 Hz, <sup>app</sup>*J* = 1.0 Hz, 1H, 5-H), 6.68 (app d, <sup>3</sup>*J* = 2.4 Hz, 1H, 2-H) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 315 (97) / 317 (100) [M]<sup>+</sup>, 272 (85) / 274 (97) [M-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 244 (30) / 246 (30), 236 (11) [M-Br]<sup>+</sup>, 231 (35) / 233 (30), 201 (17) / 203 (16), 194 (33), 178 (22), 150 (20) / 152 (18), 137 (55) / 139 (55), 108 (19), 73 (17), 59 (46).



CHNS C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>BrNSi (316.3524): ber. C 53.15, H 8.28, N 4.43; gem. C 53.57, H 8.22, N 4.38.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[173]</sup>

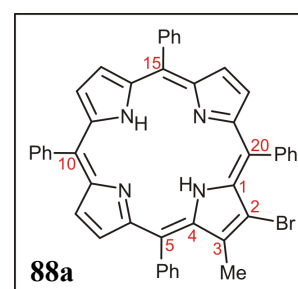
### 2-Brom-3-methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**88a**)

3-Brom-4-methyl-1-tri(*iso*-propyl)silyl-pyrrol (**91**, 2.00 g, 6.32 mmol) wurde unter Argon in 50 mL abs. THF vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF·3H<sub>2</sub>O, 1.99 g, 6.32 mmol) versetzt. Man rührte 10 min bei 0 °C, gab H<sub>2</sub>O zu und extrahierte erschöpfend mit Et<sub>2</sub>O. Die organischen Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei einer Badtemperatur unter 30 °C im Vakuum entfernt. Der verbliebene ölige Rückstand wurde unter Argon in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 L) aufgenommen. Nach Zugabe von Pyrrol (1.70 g, 1.75 mL, 25.3 mmol), Benzaldehyd (3.35 g, 3.21 mL, 31.6 mmol) und BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (0.28 g, 0.25 ml, 1.99 mmol) rührte man die Lösung unter Lichtausschluss 1 h bei RT und gab *p*-Chloranil (4.67 g, 19.0 mmol) zu und erhitze 1 h zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wurde eingengt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über Kieselgel säulenfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1) erhielt man das gewünschte Porphyrin **88a** (626 mg, 0.88 mmol, 14%) sowie (1.05 g, 1.71 mmol, 27%) TPP als Nebenprodukt. **88a** wurde nur zu analytischen Zwecken aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 626 mg (0.88 mmol, 14%); Lit.<sup>[173]</sup> 44%.

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH); Lit.<sup>[173]</sup> > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3447 (s), 3051 (w), 3020 (w), 2922 (m), 1464 (m), 1280 (s), 1101 (w), 1073 (w), 886 (m), 765 (m), 686 (m), 650 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.78 (s, 2H, NH), 2.41 (s, 3 H, 3-CH<sub>3</sub>), 7.70–7.79 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 8.12–8.23 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.72–8.82 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.



$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.8, 119.7, 120.5, 120.7, 120.9, 127.4, 127.5, 127.8, 128.0, 128.3, 128.8, 128.9, 134.6, 135.3, 135.4, 135.5, 142.3, 142.4, 143.2$  ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 706 (56) / 708 (57)  $[\text{M}]^{*+}$ , 627 (100)  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{BrN}_4$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  707.1804; gem. 707.1809.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 420 (5.42), 517 (4.19), 552 (3.69), 595 (3.66), 658 (3.57) nm.

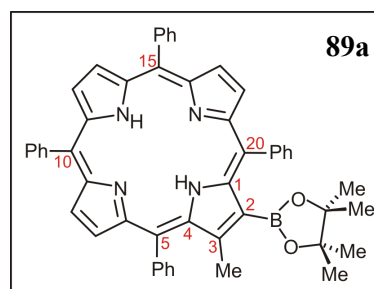
Das Porphyrin **88a** wurde zeitgleich mit A. Gehrold<sup>[625]</sup> (Ausbeute: 15%) in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von S. Rüdener<sup>[173]</sup> synthetisiert. Die vormals beschriebene Ausbeute von 44%<sup>[173]</sup> scheint für die hier verwirklichte Durchführung der Umsetzung im Gramm-Maßstab nicht repräsentativ. Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[173]</sup>

*2-(4',4',5',5'-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2'-yl)-3-methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (89a)*

Das bromierte Porphyrin **88a** (100 mg, 141  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (299 mg, 1.41 mmol) und Bis(pinacolato)diboran (89.5 mg, 353  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 30 mL abs. Toluol vorgelegt und die Suspension mittels eines Argonstroms 15 min im Ultraschallbad entgast. Man gab  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (32.6 mg, 28.2  $\mu\text{mol}$ ) zu und erhitzte 7 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch säulenfiltriert (Kieselgel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dann EtOAc) und das Lösungsmittel abdestilliert. Flashchromatographische Reinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1  $\rightarrow$  1:0) des verbliebenen Rückstands lieferte **89a** (39.4 mg, 52.2  $\mu\text{mol}$ , 37%) in Form eines violetten Feststoffs. Das Produkt wurde nur zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 39.4 mg (52.2  $\mu\text{mol}$ , 37%); Lit.<sup>[173]</sup> 32%.



Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ); Lit.<sup>[173]</sup>  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3430 (s), 2924 (s), 2852 (m), 1718 (m), 1484 (m), 1444 (m), 1373 (w), 1318 (w), 1263 (w), 1000 (w), 802 (m), 703 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.63 (s, 2H, NH), 1.20 (s, 12H, Pinacol), 2.68 (s, 3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 7.72–7.78 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 8.13–8.32 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.45–8.49 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.67–8.71 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.75–8.79 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.82–8.86 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 26.9, 28.9, 32.1, 86.6, 129.7, 130.1, 130.3, 130.4, 130.6, 130.8, 130.9, 131.5, 132.1, 132.2, 132.3, 132.5, 133.3, 135.9, 141.0, 142.0, 142.2, 143.9, 162.3 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 755 (48)  $[\text{M}]^{++}$ , 627 (100)  $[\text{M-BPin}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{51}\text{H}_{44}^{10}\text{BN}_4\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  754.3588; gem. 754.3595.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 420 (5.41), 518 (3.84), 553 (3.42), 594 (3.38), 651 (3.12) nm.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[173]</sup>

#### *2-[3-Methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinyl]-2'-[5,10,15,20-tetraphenylporphyrin] (rac-94)*

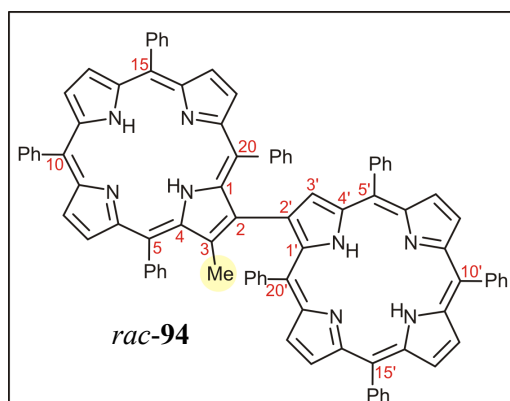
2-Brom-3-methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**88a**, 31.0 mg, 43.8  $\mu\text{mol}$ ), das borylierte Porphyrin **86a** (48.7 mg, 65.7  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (138 mg, 438  $\mu\text{mol}$ ) wurden unter Schutzgasatmosphäre in einem Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (15 mL/3 mL) gelöst und die Lösung durch Einleiten von Argon 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach Zugabe von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (10.1 mg, 8.67  $\mu\text{mol}$ ) erhitzte man 14 h unter Rückfluss. Nach erneuter Zugabe von **86a** (14 mg, 19.8  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (10.1 mg, 8.67  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (69.1 mg, 219  $\mu\text{mol}$ ) wurde weitere 24 h refluxiert und das Reaktionsgemisch nach Abkühlen auf RT mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Man wusch die organische Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - und  $\text{NaCl}$ -Lösung, trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Alternativ entfernte man Base und Katalysator mittels Säulenfiltration (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und engte die Lösung zur Trockne ein. In beiden Fällen wurde der erhaltene Rückstand anschließend mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1  $\rightarrow$  1:0, dann  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ,

100:1  $\rightarrow$  10:1, dann  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 100:1  $\rightarrow$  10:1) und das erhaltene Rohprodukt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  umkristallisiert. Man erhielt das *rac*-**94** 47.0 mg (37.9  $\mu\text{mol}$ , 60%) in Form blauvioletter Nadeln.

Blauviolette Nadeln.

Ausbeute: 47.0 mg (37.9  $\mu\text{mol}$ , 60%).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3296$  (w), 3052 (w), 3021 (w), 2921 (w), 2850 (w), 1596 (m), 1552 (w), 1469 (m), 1439 (m), 1347 (m), 1276 (w), 1216 (w), 1175 (w), 1154 (w), 1070 (m), 1029 (m), 1001 (m), 982 (m), 962 (s), 876 (w), 846 (w), 796 (s), 747 (s), 719 (s), 696 (s), 658 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.75$  (s, 4H, NH), 2.36 (s, 3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.93 (s, 1H, Ar-H), 3.91 (s, 1H, Ar-H), 3.93 (s, 1H, Ar-H), 5.56 (s, 1H, Ar-H), 5.80 (s, 2H, Ar-H), 6.15 (s, 1H, Ar-H), 6.71 (s, 1H, Ar-H), 6.91 (s, 1H, Ar-H), 7.39 (s, 1H, Ar-H), 7.59–7.94 (m, 19H, Ar-H), 7.99 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.05 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 1H, Ar-H), 8.08–8.14 (m, 2H, Ar-H), 8.16–8.26 (m, 4H, Ar-H), 8.32 (s, 1H, Ar-H), 8.38–8.45 (m, 3H, Ar-H /  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.46–8.56 (m, 3H, Ar-H /  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.72 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.76 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.80–8.90 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.4$  (3- $\text{CH}_3$ ), 18.8, 118.9, 119.3, 119.9, 120.0 (2 Signale), 120.2, 122.1, 123.1, 123.3, 123.9, 124.8, 125.3, 126.5, 126.7 (2 Signale), 126.8 (2 Signale), 127.0, 127.5 (2 Signale), 127.6, 127.7 (2 Signale), 128.0, 129.6, 130.3, 132.2, 133.3, 134.3, 134.4, 134.5 (3 Signale), 134.7, 134.8, 135.0, 135.5, 138.9, 140.8, 142.1, 142.2, 142.3, 142.9 ppm.

MS (MALDI, positiv): 1240.505  $[\text{M}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{89}\text{H}_{61}\text{N}_8$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1241.5014; gem. 1241.5016.

CHNS  $\text{C}_{89}\text{H}_{60}\text{N}_8$  (1240.4941): ber. C 86.10, H 4.87, N 9.03; gem. C 85.58, H 5.10, N 8.78.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 422 (5.51), 438 (5.48), 523 (4.57), 556 (4.08), 596 (4.04), 649 (3.72) nm.

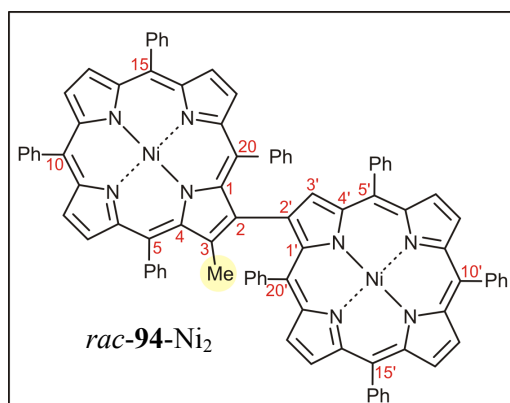
*2-{\{3-Methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato\}-Nickel(II)}-2'-{\{5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato\}-Nickel(II)} (rac-94-Ni<sub>2</sub>)*

Das metallfreie Dimer *rac-94* (18.8 mg, 15.1  $\mu\text{mol}$ ) wurde zusammen mit  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (11.7 mg, 45.5  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (10 mL) vorgelegt und 24 h bei 120 °C gerührt. Man filtrierte über Kieselgel, wusch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhielt 19.3 mg (14.3  $\mu\text{mol}$ , 94%) des gewünschten Produkts *rac-94-Ni<sub>2</sub>*, welches zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert wurde. Alternativ wurde *rac-94-Ni<sub>2</sub>* für die Analytik mittels Recycling-GPC gereinigt.

Violettes Feststoff.

Ausbeute: 19.3 mg (14.3  $\mu\text{mol}$ , 94%).

Schmp.: 275 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3119$  (w), 3022 (w), 2968 (w), 2921 (m), 2848 (w), 1716 (w), 1694 (w), 1598 (m), 1490 (w), 1440 (m), 1346 (m), 1260 (m), 1229 (w), 1175 (w), 1071 (m), 1007 (s), 951 (w), 835 (w), 793 (s), 746 (s), 715 (m), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.40$  (s, 3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 4.29 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.3$  Hz, 1H, Ar-H), 4.33 (s, 1H, Ar-H), 5.03 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.6$  Hz, 1H, Ar-H), 5.16 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.4$  Hz, 1H, Ar-H), 5.80 (s, 1H, Ar-H), 5.86 (s, 1H, Ar-H), 6.36 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.4$  Hz, 1H, Ar-H), 6.44 (s, 1H, Ar-H), 7.05 (s, 1H, Ar-H), 7.15 (s, 1H, Ar-H), 7.59–7.76 (m, 18H, *m,p*-Ar-H), 7.89 (d,  $^3J = 1.6$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.89 (d,  $^3J = 1.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.96 (s, 5H, *o*-Ar-H), 8.08–8.13 (m, 7H, *o*-Ar-H), 8.41 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.42 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.50 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.68 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.73–8.76 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79–8.83 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.8$  (3- $\text{CH}_3$ ), 116.9 (CH), 117.6 (CH), 117.7 (CH), 118.4 (CH), 118.5 (CH), 118.8 (CH), 118.9 (CH), 123.8 (CH), 123.9 (CH), 125.1 (CH), 125.3 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH, 2 Signale), 127.0 (CH, 2 Signale), 127.6 (CH, 2 Signale), 127.7 (CH, 2 Signale), 127.8 (CH), 131.4 (CH), 131.6 (CH, 2 Signale), 131.8 (CH), 132.0 (CH, 3 Signale), 132.1 (CH, 2 Signale), 132.2 (CH), 132.3 (CH), 133.6 (CH, 2 Signale), 133.7 (CH), 133.8 (CH, 2 Signale), 135.7 (CH), 138.0 ( $\text{C}_q$ ), 138.4 ( $\text{C}_q$ ), 139.9 ( $\text{C}_q$ ), 140.6 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale),

140.8 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 140.9 (C<sub>q</sub>), 141.2 (C<sub>q</sub>), 141.3 (C<sub>q</sub>), 141.5 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 141.6 (C<sub>q</sub>), 141.8 (C<sub>q</sub>), 141.9 (C<sub>q</sub>), 142.0 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 142.1 (C<sub>q</sub>), 142.2 (C<sub>q</sub>, 3 Signale), 142.3 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 143.1 (C<sub>q</sub>), 143.2 (C<sub>q</sub>) ppm.

MS (MALDI, positiv): 1352.309 [M]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>89</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>Ni<sub>2</sub> [M]<sup>++</sup> 1352.3329; gem. 1352.3328.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 423 (5.36), 541 (4.49), 574sh (4.07) nm.

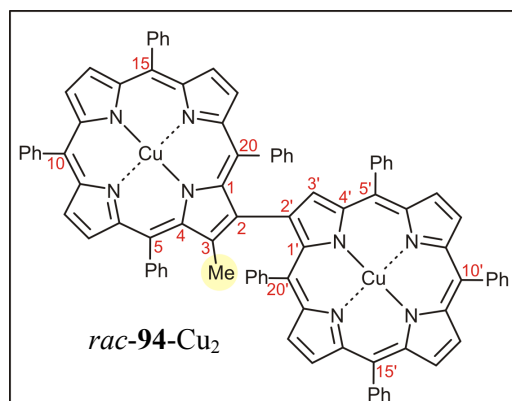
*2-{[3-Methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II)}-2'-{[5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II)}* (*rac-94-Cu<sub>2</sub>*)

In 5 mL CHCl<sub>3</sub> wurden 6.00 mg (4.83  $\mu$ mol) *rac-94* vorgelegt und 18 h bei RT gerührt. Man wusch die Reaktionsmischung mit H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und engte die organische Phase zur Trockne ein. Umkristallisation des Rückstands aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH lieferte 6.00 mg (4.40  $\mu$ mol, 91%) des metallierten Dimers *rac-94-Cu<sub>2</sub>*.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 6.00 mg (4.40  $\mu$ mol, 91%).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3045 (w), 3026 (w), 2920 (m), 2869 (w), 1813 (w), 1597 (w), 1488 (w), 1440 (m), 1341 (m), 1260 (w), 1175 (w), 1071 (m), 1003 (s), 795 (s), 748 (s), 720 (m), 699 (s) cm<sup>-1</sup>.

MS (MALDI, positiv): 1362.327 [M]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>89</sub>H<sub>56</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>8</sub> [M]<sup>++</sup> 1362.3215; gem. 1362.3221.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 420 (5.59), 433 (5.55), 548 (4.67), 579sh (4.05) nm.

Aufgrund ihres Paramagnetismus konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden.

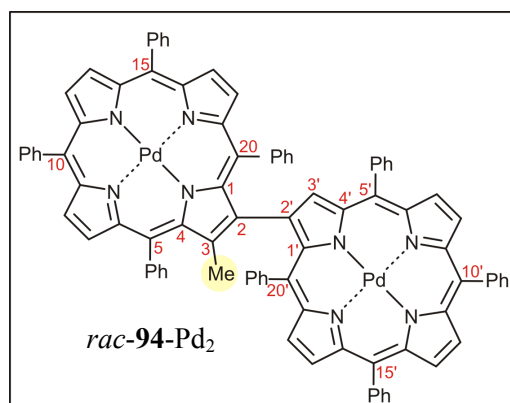
*2-{[3-Methyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Palladium(II)}-2'-{[5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Palladium(II)}* (*rac-94-Pd<sub>2</sub>*)

Das  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin *rac-94* (24.0 mg, 19.3  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Benzonitril (30 mL) gelöst und nach Zugabe von  $\text{PdCl}_2$  (13.7 mg, 77.2  $\mu\text{mol}$ ) 18 h bei 150 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und über Kieselgel säulenfiltriert. Man erhielt das gewünschte Produkt *rac-94-Pd<sub>2</sub>* (24.7 mg, 17.0  $\mu\text{mol}$ , 88%) in Form eines violetten Feststoffs. Dieser wurde nur zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert. Alternativ reinigte man *rac-94-Pd<sub>2</sub>* für die Analytik mittels Recycling-GPC.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 24.7 mg (17.0  $\mu\text{mol}$ , 88%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3121 (w), 3023 (w), 2919 (m), 2849 (m), 1764 (w), 1597 (m), 1488 (w), 1440 (m), 1347 (m), 1293 (w), 1261 (w), 1214 (w), 1175 (w), 1072 (m), 1011 (s), 835 (w), 795 (s), 747 (s), 718 (m), 698 (s), 665 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.46 (s, 3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 3.69–3.73 (m, 1H, Ar-H), 3.96 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 4.83 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 5.37 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 6.17 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.22 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.34 (app dt,  $^{\text{app}}J$  = 7.4 Hz,  $^{\text{app}}J$  = 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.61 (app dt,  $^{\text{app}}J$  = 7.4 Hz,  $^{\text{app}}J$  = 1.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.10 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.63–7.84 (m, 18H, *m,p*-Ar-H), 7.85 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.92 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.00 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 7.6 Hz, 1H, *o*-Ar-H), 8.08–8.13 (m, 2H, *o*-Ar-H), 8.13–8.21 (m, 5H, *o*-Ar-H), 8.30 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 7.7 Hz, 1H, *o*-Ar-H), 8.36–8.43 (m, 3H, *o*-Ar-H), 8.46 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.47 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.63 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.69 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.81–8.84 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.84–8.88 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.6$  (3- $\text{CH}_3$ ), 120.2 (CH), 120.9 (CH), 121.0 (CH), 121.3 (CH), 121.5 (CH), 121.7 (CH, 2 Signale), 121.9 (CH), 123.3 (CH), 123.7 (CH), 124.5 (CH), 124.8 (CH), 125.1 (CH), 126.5 (CH), 126.6 (CH, 2 Signale), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.3 (CH), 127.6 (CH, 2 Signale), 127.7 (CH, 2 Signale), 127.9 (CH), 129.2 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 130.1 (CH), 130.2 (CH), 130.4 (CH), 130.4 (CH), 130.7 (CH), 130.8 (CH), 130.9 (CH), 131.0 (CH, 2 Signale), 131.3 (CH, 2 Signale), 132.1 (CH), 132.7 (CH), 133.5 (CH), 134.0 (CH, 2 Signale), 134.1 (CH, 3 Signale), 134.2 (CH), 134.4 (CH), 134.5 (CH), 135.6 (CH), 139.1 ( $\text{C}_q$ ), 139.2 ( $\text{C}_q$ ), 140.2 ( $\text{C}_q$ ), 140.6 ( $\text{C}_q$ ), 140.8 ( $\text{C}_q$ ), 140.9 ( $\text{C}_q$ ), 141.1 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 141.2 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 141.3 ( $\text{C}_q$ ), 141.4 ( $\text{C}_q$ ), 141.5 ( $\text{C}_q$ ), 141.6 ( $\text{C}_q$ ), 141.7 ( $\text{C}_q$ ), 141.8 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 141.9 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 142.2 ( $\text{C}_q$ ), 142.8 ( $\text{C}_q$ ), 143.1 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 143.3 ( $\text{C}_q$ ) ppm.

MS (MALDI, positiv): 1450.248  $[\text{M}]^{*+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{X}+10^{[874]}$  von  $\text{C}_{89}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Pd}_2$   $[\text{M}]^{*+}$  1450.2731; gem. 1450.2751.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 425 (5.43), 430 (5.44), 531 (4.68), 561 (4.02) nm.

### 3.4.2 Versuche zur Synthese von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen mit 'ortho'-Methoxygruppe

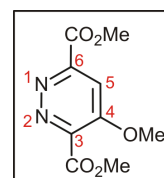
#### 4-Methoxy-1,2-diazin-3,6-dicarbonsäuredimethylester

In 1,4-Dioxan (20 mL) wurde 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäuredimethylester<sup>[626]</sup> (1.00 g, 5.05 mmol) vorgelegt und frisch destilliertes 1,1-Dimethoxyethen (534 mg, 6.06 mmol) langsam zugetropft. Nach 21 h Rühren bei RT entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum. Der ölige Rückstand wurde bei  $-20$  °C aus EtOAc umkristallisiert und man erhielt 1.09 g (4.80 mmol, 95%) des 4-Methoxy-1,2-diazin-3,6-dicarbonsäuredimethylesters in Form eines hellgelben Feststoffs.

Hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 1.09 mg (4.80 mmol, 95%); Lit.<sup>[626,875]</sup> 65%.

Schmp.: 87 °C (EtOAc); Lit.<sup>[875]</sup> 104 °C (MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 (w), 1745 (s), 1725 (s), 1565 (m), 1444 (m), 1406 (m), 1378 (w), 1304 (s), 1280 (m), 1237 (s), 1195 (s), 1121 (s), 1018 (s), 959 (s), 917 (m), 883 (m), 827 (m), 799 (m), 782 (s), 732 (w), 700 (w), 617 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.03 (s, 3H, 3- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 6- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.04 (s, 3H, 3- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 6- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.08 (s, 3H, 4- $\text{OCH}_3$ ), 7.74 (s, 1H, 5-H) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 226 (8)  $[\text{M}]^{++}$ , 195 (21)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$ , 168 (69)  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{CH}_3+\text{H}]^+$ , 138 (12), 125 (7), 109 (100)  $[\text{M}-2\text{CO}_2\text{CH}_3+\text{H}]^+$ , 83 (14), 59 (21).

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[626,875]</sup>

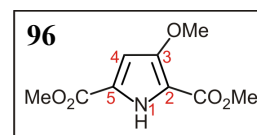
### *3-Methoxy-1H-pyrrol-2,5-dicarbonsäuredimethylester (96)*

In Eisessig (30 mL) wurde 1.00 g (4.42 mmol) des 4-Methoxy-1,2-diazin-3,6-dicarbonsäuredimethylesters und frisch aktivierter Zn-Staub (2.89 g, 44.2 mmol) vorgelegt und 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe einer zweiten Charge Zn-Staub (2.89 g, 44.2 mmol) beließ man die Reaktionsmischung 18 h bei RT im Ultraschallbad. Man filtrierte die Suspension über Celite, wusch den Filterkuchen mit Eisessig (~10 mL) und  $\text{Et}_2\text{O}$  nach und stellte den pH-Wert des Filtrats mit wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung auf 10 ein. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase erschöpfend mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Man trocknete die vereinigten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Phasen über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbliebene Rückstand wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  säulenfiltriert, nach Entfernen des Lösungsmittels bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aus  $\text{EtOAc}$  umkristallisiert und man erhielt **96** (547 mg, 2.56 mmol, 58%) in Form eines hellgelben Feststoffs.

Hellgelber Feststoff.

Ausbeute: 547 mg (2.56 mmol, 58%); Lit.<sup>[626,875]</sup> 67%.

Schmp.:  $120\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{EtOAc}$ ); Lit.<sup>[875]</sup>  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3280 (m), 3001 (w), 2956 (w), 1714 (s), 1674 (s), 1564 (m), 1511 (s), 1491 (w), 1427 (s), 1350 (w), 1274 (s), 1218 (s), 1123 (s), 1095 (s), 1025 (s), 1004 (s), 962 (s), 933 (m), 823 (w), 796 (m), 773 (s), 755 (s), 688 (s), 653 (w), 606 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.88$  (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 3-OCH<sub>3</sub> / 5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 3-OCH<sub>3</sub> / 5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 3-OCH<sub>3</sub> / 5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.52 (d,  $^4J = 4.4$  Hz, 4-H), 9.39 (s, 1H, NH) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 213 (100)  $[\text{M}]^{++}$ , 181 (24)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^{++}$ , 153 (38)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^{++}$ , 150 (51), 123 (32)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^{++}$ , 53 (11).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NNaO}_5$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  236.0529; gem. 236.0530.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[626,875]</sup>

### *3-Brom-4-methoxy-1H-pyrrol-2,5-dicarbonsäuredimethylester (97)*

Bei 0 °C wurde das Pyrrol **96** (500 mg, 2.35 mmol) in MeCN (50 mL) vorgelegt und  $\text{CuBr}_2$  (5.24 g, 23.5 mmol) zugegeben. Nach 1 h bei 0 °C wurde die Reaktionsmischung auf RT erwärmt, weitere 5 h gerührt und  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Die Lösung extrahierte man mit  $\text{Et}_2\text{O}$ , trocknete die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Solvens im Vakuum. Der verbliebene Rückstand wurde mittels Flashchromatographie (Kieselgel, EtOAc) gereinigt und man erhielt **97** (416 mg, 1.95 mmol, 83%) als beigen Feststoff.

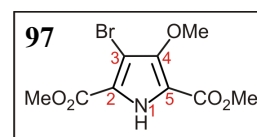
Beiger Feststoff.

Ausbeute: 416 mg (1.95 mmol, 83%).

Schmp.: 134 °C (EtOAc).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3268$  (m), 2958 (w), 2855 (w), 1699 (s), 1553 (w), 1502 (m), 1440 (m), 1425 (m), 1267 (s), 1242 (s), 1119 (m), 1030 (m), 999 (s), 962 (m), 938 (w), 800 (w), 780 (w), 731 (m), 715 (m), 660 (w), 613 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.92$  (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-OCH<sub>3</sub> / 5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-OCH<sub>3</sub> / 5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.94 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 4-OCH<sub>3</sub> / 5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.47 (s, 1H, NH) ppm.



$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 52.2$  (2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 62.7 (3- $\text{OCH}_3$ ), 97.5 (C-3), 114.9 (C<sub>q</sub>), 120.4 (C<sub>q</sub>), 149.4 (C<sub>q</sub>), 159.4 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 159.6 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 291 (100) / 293 (99)  $[\text{M}]^{++}$ , 259 (74) / 260 (73)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^{++}$ , 244 (28) / 246 (27), 231 (50) / 233 (44)  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^{++}$ , 228 (58) / 230 (52), 216 (12), 201 (40) / 203 (32), 131 (29) / 133 (27), 122 (16), 78 (13), 59 (25), 45 (14).

CHNS  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrNO}_5$  (292.0834): ber. C 37.01, H 3.45, N 4.80; gem. C 36.48, H 3.55, N 4.81.

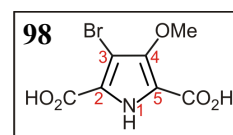
### 3-Brom-4-methoxy-1H-pyrrol-2,5-dicarbonsäure (**98**)

Das Pyrrol **97** (500 mg, 1.71 mmol) wurde in THF (40 mL) vorgelegt, mit 2.5 M NaOH-Lösung (7.00 mL) versetzt und 24 h bei 70 °C gerührt. Nach Erkalten auf RT wurde die Reaktionsmischung mit 1 M HCl neutralisiert und erschöpfend mit EtOAc extrahiert. Die organische Phase trocknete man über  $\text{MgSO}_4$ , destillierte das Solvens im Vakuum ab und erhielt **98** (280 mg, 1.06 mmol, 62%) als beigen Feststoff. Dieser wurde zu analytischen Zwecken aus EtOAc/*n*-Hexan umkristallisiert.

Beiger Feststoff.

Ausbeute: 280 mg (1.06 mmol, 62%).

Schmp.: 147 °C (EtOAc/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3495$  (br), 2917 (w), 1656 (s), 1561 (s), 1506 (s), 1410 (m), 1241 (s), 1134 (s), 1012 (m), 808 (m), 777 (s), 652 (s), 610 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 3.77$  (s, 3H, 4- $\text{OCH}_3$ ), 12.05 (s, 1H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 62.0$  (4- $\text{OCH}_3$ ), 96.0 (C-3), 115.8 (C-2 / C-5), 120.7 (C-2 / C-5), 148.5 (C-4), 159.9 (2- $\text{CO}_2\text{H}$  / 5- $\text{CO}_2\text{H}$ ), 160.1 (2- $\text{CO}_2\text{H}$  / 5- $\text{CO}_2\text{H}$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 263 (67) / 265 (67)  $[\text{M}]^{++}$ , 245 (100) / 247 (97)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^{++}$ , 230 (37) / 232 (33)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3]^{++}$ , 219 (88), 201 (97) / 203 (93)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2]^{++}$ , 186 (50) / 188 (51)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_3]^{++}$ , 160 (9), 131 (35) / 133 (33), 122 (10), 91 (11), 53 (19), 44 (60)  $[\text{CO}_2]^{++}$ .

### 3.4.3 Regioselektive Halogenierung von 2-Aminoporphyrinen in 3-Position

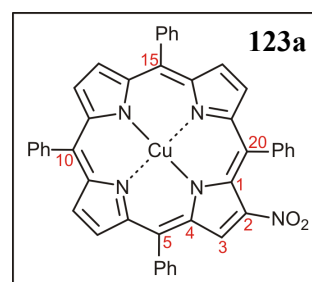
#### [2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (**123a**)

5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (2.00 g, 3.25 mmol) wurde in  $\text{CHCl}_3$  (1.5 L) vorgelegt und die Lösung mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2.50 g, 10.3 mmol) und Essigsäureanhydrid (140 mL) versetzt. Anschließend rührte man 46 h bei RT. Man engte die Lösung auf ca. 500 mL ein, neutralisierte im Eisbad durch Zugabe von 2 M NaOH, verdünnte mit  $\text{H}_2\text{O}$  und nahm die organische Phase ab. Letztere wurde gründlich mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde flashchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3/n$ -Hexan, 3:1) gereinigt man erhielt das gewünschte Produkt **123a** (1.99 g, 2.76 mmol, 85%), welches zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan umkristallisiert wurde.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 1.99 g (2.76 mmol, 85%); Lit.<sup>[628]</sup> 86%.

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3059$  (w), 1514 (m), 1493 (m), 1441 (m), 1374 (w), 1339 (m), 1156 (w), 1113 (w), 1072 (w), 1004 (m), 994 (m), 845 (w), 796 (s), 752 (s), 734 (s), 720 (s), 699 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 720 (100)  $[\text{M}]^{++}$ , 690 (54)  $[\text{M}-\text{NO}]^{++}$ , 674 (37)  $[\text{M}-\text{NO}_2]^{++}$ , 597 (26), 519 (7), 337 (20), 299 (30), 260 (10).

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[628]</sup> Da **123a** paramagnetisch ist, konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden.

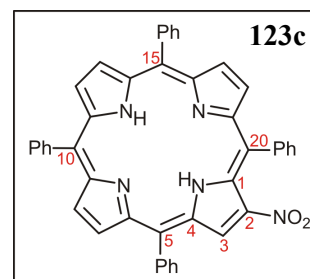
#### 2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**123c**)

[2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (**123a**, 1.29 g, 1.79 mmol) legte man in  $\text{CHCl}_3$  (90 mL) vor und versetzte die Lösung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (11 mL) und TFA (11 mL).

Die tiefgrüne Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt. Man stellte den pH-Wert mit wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung auf 10 ein und trennte die  $\text{CHCl}_3$ -Phase ab. Die organische Phase wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt das gewünschte 2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**123c**, 1.13 g, 1.72 mmol, 96%) als violetten Feststoff, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan umkristallisiert wurde.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 1.13 g (1.72 mmol, 96%).



Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan); Lit.<sup>[627]</sup>  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3054$  (w), 1596 (w), 1518 (m), 1474 (m), 1440 (m), 1344 (m), 1221 (w), 1176 (m), 1155 (m), 1096 (w), 1072 (m), 1000 (s), 962 (s), 877 (w), 846 (m), 797 (s), 718 (s), 698 (s), 657 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.59$  (s, 2H, NH), 7.68–7.86 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 8.17–8.32 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.71–8.76 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88–8.93 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.96 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.03 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.06 (s, 1H, 3-Pyrrol-H) ppm.

MS (MALDI, positiv): 659.132  $[\text{M}]^{*+}$ .

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[627]</sup>

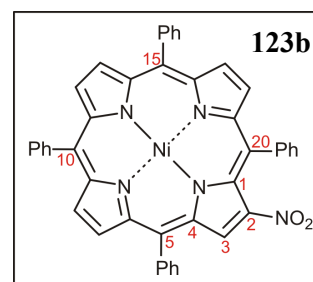
#### [2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (**123b**)

2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (1.00 g, 1.52 mmol) wurde in 1,2-Dichlorethan (120 mL) vorgelegt,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (582 mg, 2.28 mmol) zugegeben und 3 d (Reaktionskontrolle mittels UV-Spektroskopie) bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Die Reaktionsmischung wurde eingengt und säulenfiltriert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Den erhaltenen violetten Feststoff kristallisierte man aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  um und erhielt 1.01 g (1.41 mmol, 93%) des Nickel(II)-Komplexes **123b**.

Mikrokristalliner violetter Feststoff.

Ausbeute: 1.01 g (1.41 mmol, 93%).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH); Lit.<sup>[631]</sup> > 350 °C (CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 1597 (w), 1574 (w), 1523 (s), 1460 (m), 1441 (m), 1344 (s), 1176 (m), 1159 (m), 1113 (m), 1070 (m), 1005 (s), 924 (m), 843 (m), 791 (s), 741 (s), 696 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.58–7.77 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 7.92–8.07 (m, 8H, *o*-Ar-H), 8.62–8.69 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.70–8.74 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.99 (s, 1H, 3-H) ppm.

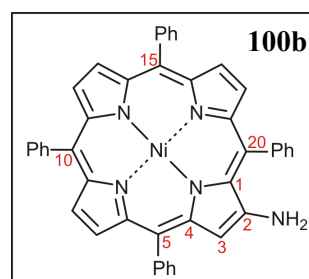
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 715 (76) [M]<sup>++</sup>, 685 (100) [M-NO]<sup>++</sup>, 669 (50) [M-NO<sub>2</sub>]<sup>++</sup>, 592 (31), 514 (9), 334 (41), 296 (52), 258 (9).

MS (MALDI, positiv): 715.156 [M]<sup>++</sup>.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[630,631,876]</sup>

#### [2-Amino-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (**100b**)

In CHCl<sub>3</sub> (20 mL) wurde der Nickel(II)-Komplex **123b** (200 mg, 279  $\mu$ mol) und Zinnstaub (2.8 g, 20.2 mmol) vorgelegt. Nach Zugabe von konz. HCl (10 mL) beließ man das Reaktionsgemisch 2 h im Ultraschallbad und filtrierte die Suspension schließlich über einen Büchnertrichter. Das Filtrat wurde mit H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 184 mg (268  $\mu$ mol, 96%) des Aminoporphyrins **100b**, welches zu analytischen Zwecken aus CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan umkristallisiert wurde.



Violetter Feststoff.

Ausbeute: 184 mg (274  $\mu$ mol, 96%); Lit.<sup>[876]</sup> 80%.

Schmp.: > 300 °C (CHCl<sub>3</sub>/*n*-Hexan); Lit.<sup>[876]</sup> > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3467 (w), 3373 (w), 3053 (w), 2922 (w), 1614 (m), 1595 (m), 1522 (m), 1439 (m), 1350 (m), 1259 (m), 1176 (m), 1068 (m), 1005 (s), 787 (s), 746 (s), 700 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.21 (s, 2H, NH), 7.61 (s, 1H, 3-H), 7.62–7.75 (m, 12H, Ar-H), 7.91–8.02 (m, 8H, Ar-H), 8.54 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.61 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.63–8.70 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

MS (MALDI, positiv): 685.178 [M]<sup>+</sup>.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[876]</sup> Der Nickel(II)-Komplex **100b** ist in Lösung sowie als Feststoff deutlich stabiler als das entsprechende metallfreie 2-Aminoporphyrin **100a**. Nach wenigen Tagen Lagerung lassen sich dennoch mittels DC und <sup>1</sup>H-NMR Anzeichen für eine Zersetzung feststellen. **100b** wurde daher in der Regel für sämtliche Folgereaktionen frisch präpariert und sofort weiter umgesetzt.

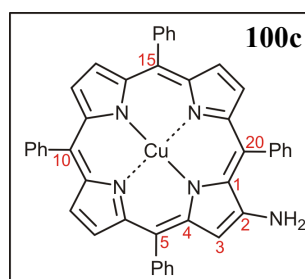
#### [2-Amino-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (**100c**)

Das Kupfer(II)-Porphyrin **123a** (200 mg, 277  $\mu$ mol) wurde in CHCl<sub>3</sub> gelöst, Zinnstaub (2.8 g, 20.2 mmol) zugegeben und die Suspension nach Zugabe von konz. HCl (10 mL) 4 h im Ultraschallbad durchmengt. Man filtrierte über einen Büchnertrichter, wusch das Filtrat mit H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung und trocknete über MgSO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man **100c** (186 mg, 269  $\mu$ mol, 96%) als violetten Feststoff. Dieser wurde zu analytischen Zwecken aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 186 mg (269  $\mu$ mol, 97%); Lit.<sup>[628]</sup> 80%.

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3087 (w), 1592 (w), 1535 (w), 1469 (w), 1396 (w), 1354 (w), 1311 (w), 1250 (s), 1227 (m), 1147 (s), 1028 (s), 1003 (m), 951 (w), 928 (w), 833 (w), 793 (w), 752 (m), 700 (m), 633 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

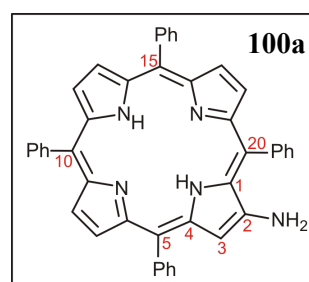
MS (MALDI, positiv): 690.173  $[\text{M}]^{*+}$ .

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[628]</sup> Da **100c** paramagnetisch ist, konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden. Der Kupfer(II)-Komplex **100c** ist in Lösung sowie als Feststoff deutlich stabiler als das entsprechende metallfreie 2-Aminoporphyrin **100a**. Nach wenigen Tagen Lagerung lassen sich dennoch mittels DC und  $^1\text{H}$ -NMR Anzeichen für eine Zersetzung feststellen. **100c** wurde daher in der Regel für sämtliche Folgereaktionen frisch präpariert und sofort weiter umgesetzt.

#### 2-Amino-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**100a**)

Das metallfreie 2-Aminoporphyrin **100a** wurde ausgehend von **100c** durch Demetallierung mit TFA und 1,3-Propandithiol nach einer Synthesevorschrift von Hombrecher *et al.*<sup>[628]</sup> dargestellt. Aufgrund seiner hohen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit<sup>[627,628]</sup> konnte **100a** nicht charakterisiert werden und das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung für die Versuche zur regioselektiven Bromierung eingesetzt.

Violetter Feststoff.



#### [2-Amino-3-brom-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (**88d**)

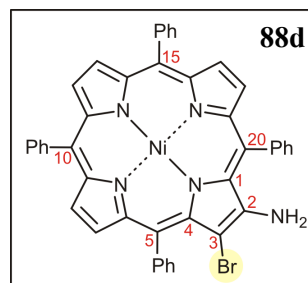
Man legte das Nickel(II)-Aminoporphyrin **100b** (150.0 mg, 219  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  (20 mL) vor, kühlte auf 0  $^\circ\text{C}$  und versetzte mit *N*-Bromsuccinimid (NBS, 40.8 mg, 229  $\mu\text{mol}$ ). Die Lösung wurde 15 min bei 0  $^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und erhielt 163 mg (212  $\mu\text{mol}$ , 97%) des gewünschten Produkts **88d** in Form

eines violetten Feststoffs. Dieser wurde zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert. Alternativ wurde **88d** in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen und das bei der Reaktion gebildete Succinimid durch Filtration abgetrennt.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 163 mg (212  $\mu\text{mol}$ , 97%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3486$  (w), 3383 (w), 3053 (w), 3022 (w), 2957 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1613 (m), 1597 (m), 1517 (w), 1439 (m), 1348 (m), 1259 (m), 1175 (m), 1068 (m), 1005 (s), 962 (m), 789 (s), 745 (s), 712 (s), 694 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.47$  (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.58–7.75 (m, 12H, Ar-H), 7.82–7.86 (m, 2H, Ar-H), 7.91–7.94 (m, 2H, Ar-H), 7.96–8.00 (m, 4H, Ar-H), 8.54 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.62–8.67 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.70 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, DMSO):  $\delta = 95.6$ , 114.5, 115.7, 118.8, 120.0, 126.9 (CH, 3 Signale), 127.7 (CH), 127.8 (CH, 2 Signale), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 130.1, 130.8 (CH), 131.6 (CH), 131.8 (CH), 131.9 (CH), 132.2 (CH), 132.5 (CH, 2 Signale), 133.5 (CH), 133.6 (CH), 133.9 (CH), 136.7, 139.5, 139.9, 140.5, 141.0, 141.6, 141.7, 142.4, 142.5, 144.0, 151.0 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 763 (2) / 765 (3)  $[\text{M}]^{++}$ , 685 (100)  $[\text{M}-\text{Br}+\text{H}]^{++}$ , 670 (10)  $[\text{NiTPP}]^{++}$ , 607 (15), 592 (8), 531 (5), 343 (18), 304 (19), 295 (21), 265 (10).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{BrN}_5\text{Ni}$   $[\text{M}]^{++}$  763.0876; gem. 763.0889.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 415 (5.19), 537 (4.01), 583sh (3.75) nm.

Die Regioselektivität bei der Einführung des Bromatoms in direkter Nachbarschaft zur Aminofunktion wurde durch Aufnahme und Auswertung eines vollständigen 2D-NMR-Datensatzes (COSY, ROESY, HMBC, HSQC), insbesondere auf Grundlage des COSY-Spektrums nachgewiesen. **88d** ist bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  lagerbar, neigt aber v.a. in Lösung zur Zersetzung (DC-Kontrolle). Die Verbindung wurde daher für Folgeumsetzungen meist frisch hergestellt und/oder direkt vor Verwendung flashchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  1:1) gereinigt.



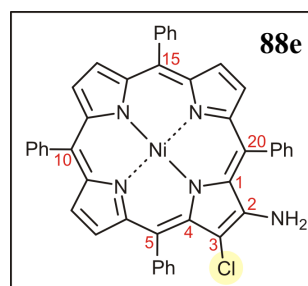
*[2-Amino-3-chlor-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (88e)*

Bei 0 °C legte man [2-Amino-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (50.0 mg, 72.8  $\mu\text{mol}$ ) in 15 mL  $\text{CHCl}_3$  vor und gab *N*-Chlorsuccinimid (NCS, 10.2 mg, 76.5  $\mu\text{mol}$ ) zu. Nach 15 min wurde die Reaktion durch Zugabe von Aceton (1 mL) abgebrochen. Die Lösung wurde über Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  säulenfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff (**88e**, 39.9 mg, 55.4  $\mu\text{mol}$ , 76%) aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert. Alternativ wurde **88e** in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen und das bei der Reaktion gebildete Succinimid durch Filtration abgetrennt.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 39.9 mg (55.4  $\mu\text{mol}$ , 76%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3311$  (br), 3053 (w), 2952 (m), 2917 (s), 2849 (m), 1730 (m), 1615 (m), 1597 (w), 1517 (w), 1455 (m), 1376 (m), 1348 (w), 1264 (m), 1177 (m), 1102 (w), 1068 (w), 1046 (w), 1006 (s), 834 (w), 791 (m), 738 (s), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.31$  (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.57–7.75 (m, 12H, Ar-H), 7.82–7.87 (m, 2H, Ar-H), 7.90–7.95 (m, 2H, Ar-H), 7.95–8.01 (m, 4H, Ar-H), 8.55 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.63–8.69 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.70 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 108.5$  ( $\text{C}_q$ ), 114.2 ( $\text{C}_q$ ), 116.0 ( $\text{C}_q$ ), 118.8 ( $\text{C}_q$ ), 120.1 ( $\text{C}_q$ ), 126.8 (CH), 126.9 (CH, 2 Signale), 127.7 (CH,  $\text{C}_q$ ), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 128.8 (CH), 129.7 ( $\text{C}_q$ ), 130.7 (CH), 131.6 (CH), 131.9 (CH), 132.2 (CH), 132.3 (CH), 132.6 (CH), 133.4 (CH), 133.5 (CH), 133.6 (CH), 136.4 ( $\text{C}_q$ ), 139.5 ( $\text{C}_q$ ), 139.9 ( $\text{C}_q$ ), 140.5 ( $\text{C}_q$ ), 141.0 ( $\text{C}_q$ ), 141.6 ( $\text{C}_q$ ), 141.7 ( $\text{C}_q$ ), 142.4 ( $\text{C}_q$ ), 142.6 ( $\text{C}_q$ ), 144.0 ( $\text{C}_q$ ), 148.6 ( $\text{C}_q$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 719 (14) / 721 (12)  $[\text{M}]^{++}$ , 685 (100)  $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^{++}$ , 670 (14)  $[\text{NiTPP}]^{++}$ , 607 (9), 592 (4), 531 (2), 343 (14), 304 (10), 295 (9), 265 (7).

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ClN}_5\text{Ni}$   $[\text{M}]^{++}$  719.1381; gem. 719.1381.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 415 (5.27), 537 (4.08), 584 (3.80) nm.

Die Regioselektivität bei der Einführung des Bromatoms in direkter Nachbarschaft zur Aminofunktion wurde durch Aufnahme und Auswertung eines vollständigen 2D-NMR-Datensatzes (COSY, ROESY, HMBC, HSQC), insbesondere auf Grundlage des COSY-Spektrums nachgewiesen. **88e** ist bei 0 °C lagerbar, neigt aber v.a. in Lösung zur Zersetzung (DC-Kontrolle). Die Verbindung wurde daher für Folgeumsetzungen meist frisch hergestellt oder vor Verwendung flashchromatographisch (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:1) gereinigt.

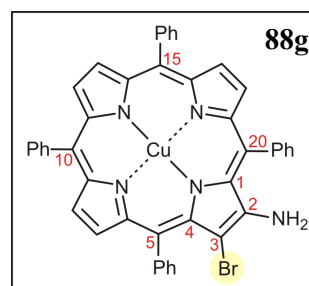
*[2-Amino-3-brom-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (88g)*

Man löste den Kupfer(II)-Komplex **100c** (50 mg, 72.3  $\mu$ mol) in CHCl<sub>3</sub> (5 mL) und gab bei 0 °C NBS (13.5 mg, 75.9  $\mu$ mol) zu. Die Lösung wurde bei 0 °C gerührt bis die DC-Kontrolle eine vollständige Umsetzung des Edukts anzeigte (ca. 15 min) und die Reaktion durch Zugabe von 1 mL Aceton gestoppt. Man filtrierte über Kieselgel, wusch mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach und engte das Filtrat zur Trockne ein. Der erhaltene Feststoff wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert und man erhielt 52.3 mg (68.0  $\mu$ mol, 94%) des gewünschten bromierten Porphyrins **88g**. Alternativ wurde das nach der Säulenfiltration erhaltene Rohprodukt in CCl<sub>4</sub> aufgenommen und das bei der Reaktion gebildete Succinimid durch Filtration abgetrennt.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 52.3 mg (68.0  $\mu$ mol, 94%).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3475 (w), 3364 (w), 3050 (w), 3021 (w), 2959 (w), 2922 (w), 2851 (w), 1718 (w), 1606 (m), 1598 (m), 1487 (m), 1441 (m), 1342 (w), 1259 (m), 1175 (w), 1070 (s), 1003 (s), 953 (m), 793 (s), 747 (s), 699 (s) cm<sup>-1</sup>.

MS (MALDI, positiv): 768.046 / 770.080 [M]<sup>+</sup>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 414 (5.13), 545 (4.04), 593 (3.73) nm.

Augrund ihres Paramagnetismus konnten keine NMR-Daten der Verbindung **88g** erhalten werden. **88g** kann bei 0 °C gelagert werden, neigt aber v.a. in Lösung zur Zersetzung (DC-Kontrolle). Die Verbindung wurde daher für Folgeumsetzungen frisch hergestellt oder direkt vor Verwendung flashchromatographisch (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:1) aufgereinigt.

## 4 Synthesestrategien zur Darstellung von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen in enantiomerenreiner Form

### 4.1 Komplexierung von $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen durch einen Diaminliganden

#### 4.1.1 Probenvorbereitung für die Co-NMR-Messungen

Man löste 134.2 mg (18.6  $\mu\text{mol}$ ) 1,8-Diaminooctan in 50 mL  $\text{CDCl}_3$ . Anschließend wurden im NMR-Röhrchen 8.80 mg (6.50  $\mu\text{mol}$ ) des Zink(II)-Dimers *rac-1j* mit 0.34 mL der Diamin-Stammlösung versetzt, die Probe mit  $\text{CDCl}_3$  auf 0.60 mL aufgefüllt und 15 min im Ultraschallbad belassen. Die so erhaltene 1:1-Mischlösung aus Dimer und Diamin wurde NMR-spektroskopisch vermessen. Für die Co-NMR-Experimente der Referenzverbindungen (*rac-1p* und [5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato]-Zink(II)) wurde analog verfahren. In allen Fällen betrug somit die Endkonzentration der Probenlösungen ca. 0.01 mmol/mL.

#### 4.1.2 Ermittlung der Diamin-Bisporphyrin-Stöchiometrie durch Job's-plot-Analyse

Zur Herstellung der Stammlösung des Bisporphyrins wurden 3.87 mg ( $2.86 \cdot 10^{-3}$  mmol) *rac-1j* in 1000 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Die Stammlösung von 1,8-Diaminooctan erhielt man durch Lösen von 0.39 mg ( $2.70 \cdot 10^{-3}$  mmol) des Diamins in 946 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zur Ermittlung der Komplexstöchiometrie wurde nach der Job's-Plot-Technik<sup>[723-725]</sup> verfahren. Hierzu wurden die beiden Stammlösungen in den Verhältnissen 20:0, 19:1, 18:2, ..., 2:18, 1:19, 0:20 gemischt und die Absorption der 20 erhaltenen Mischlösungen bei einer Detektionswellenlänge von 425 nm UV-spektroskopisch gemessen. Die Endkonzentration der Probenlösungen betrug im Rahmen der Messreihe  $2.86 \cdot 10^{-6}$  mol/L.

### 4.2 Versuche zum stereoselektiven Aufbau der Porphyrin-Porphyrin-Achse durch atrop-enantioselektive Suzuki-Kupplung

Die im Allgemeinen Teil beschriebenen Versuche zur atrop-enantioselektiven Suzuki-Kupplung (Kapitel 5.2) wurden in Anlehnung an die AAV 6 unter Verwendung der in Tabelle 23 angeführten Katalysator/Ligand-Systeme mit dem bromierten Porphyrin **85e** (10-20 mg) und der Porphyrinylboronsäure **86e** durchgeführt. Details zu den Reaktionsbedingungen sind Tabelle 23 zu entnehmen. Die Ausbeute wurde mittels DC (falls keine Umsetzung) und/oder HPLC abgeschätzt. Die Ermittlung des *ee*-Werts der Reaktionsprodukte erfolgte mittels

HPLC an chiraler Phase unter den für die  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine etablierten Standardbedingungen: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 40:60, Flussrate: 1 mL/min, RT).

### 4.3 Versuche zur atrop-diastereoselektiven Biaryl-Kupplung mit Hilfe einer chiralen Brückeneinheit

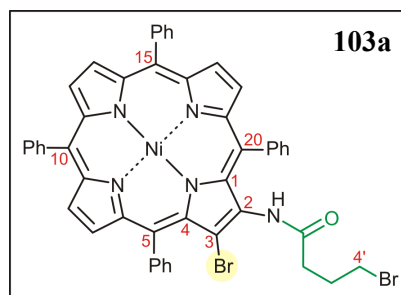
#### [2-(4'-Brombutanamido)-3-brom-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (**103a**)

Unter Argon wurde 4-Brombutansäurechlorid (397 mg, 247  $\mu$ L, 2.16 mmol) in abs. THF (5 mL) vorgelegt. Das Aminobromporphyrin **88d** (161 mg, 216  $\mu$ mol) löste man in 10 mL abs. THF, gab Pyridin (34.2 mg, 33.0  $\mu$ L, 432  $\mu$ mol) zu und tropfte die erhaltene Mischung innerhalb von 1 h bei RT zum Säurechlorid. Das Reaktionsgemisch wurde 13 h bei RT gerührt, gegen NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und erhielt nach Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:3) des verbliebenen Rückstands das gewünschte Produkt **103a** (56 mg, 61.2  $\mu$ mol, 28%) in Form eines violetten Feststoffs.

Rotvioletter Feststoff.

Ausbeute: 56.0 mg (61.2  $\mu$ mol, 28%).

Schmp.: 275 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 2922 (m), 2852 (m), 1695 (m), 1597 (w), 1441 (m), 1346 (m), 1196 (m), 1070 (m), 1011 (s), 904 (m), 835 (w), 793 (m), 725 (s), 698 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.01–2.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.11–2.20 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 3.53 (t, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 7.57–7.75 (m, 12H, Ar-H), 7.81–7.92 (m, 4H, Ar-H), 7.94–8.01 (m, 4H, Ar-H), 8.58–8.78 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z$  = 911.055 / 913.069 / 915.081 [M]<sup>++</sup>.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 417 (5.41), 537 (4.31), 560 (3.24) nm.

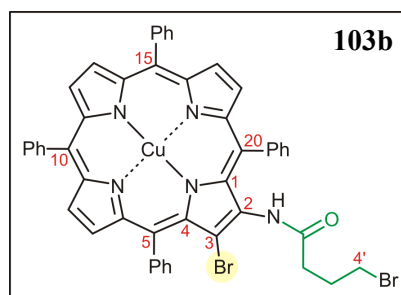
*[2-(4'-Brombutanamido)-3-brom-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (103b)*

4-Brombutansäurechlorid (96.2 mg, 60.0  $\mu\text{L}$ , 519  $\mu\text{mol}$ ) wurde unter Argon bei RT in 2 mL abs. THF vorgelegt. Man versetzte portionsweise innerhalb von 1 h mit einer Lösung von **88g** (40.0 mg, 51.9  $\mu\text{mol}$ ) in abs. THF (2 mL) und Pyridin (8.23 mg, 8.41  $\mu\text{L}$ , 104  $\mu\text{mol}$ ). Die Reaktionsmischung wurde 13 h bei RT gerührt, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:2) des Rückstands lieferten das funktionalisierte Aminoporphyrin **103b** (25.4 mg, 27.6  $\mu\text{mol}$ , 53%).

Rotvioletter Feststoff.

Ausbeute: 25.4 mg (27.6  $\mu\text{mol}$ , 53%).

Schmp.: 269–273  $^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3653$  (w), 3388 (w), 3051 (w), 1691 (m), 1595 (w), 1483 (m), 1439 (m), 1339 (m), 1176 (m), 1068 (m), 1003 (s), 881 (w), 831 (w), 795 (s), 748 (s), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 914.076 / 916.083 / 918.085$   $[\text{M}]^{++}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 419 (5.56), 541 (4.37), 578 (3.74) nm.

Da **103b** paramagnetisch ist, konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden.

*[2-(4'-Brombutanamido)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (103c)*

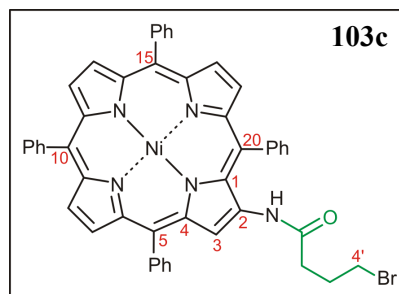
Unter Argon wurde 4-Brombutansäurechlorid (2.96 g, 1.85 mL, 16.1 mmol) in abs. THF (20 mL) vorgelegt. Das in 50 mL abs. THF gelöste Aminoporphyrin **100b** (1.11 g, 1.61 mmol) tropfte man bei RT zusammen mit Pyridin (255 mg, 260  $\mu\text{L}$ , 3.22 mmol) innerhalb von 1 h zur Lösung des Säurechlorids. Man rührte 13 h bei RT, schüttelte gegen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  aus, trocknete die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:2) des verbliebenen Rückstands lieferte das gewünschte Produkt **103c** (56.0 mg, 61.2  $\mu\text{mol}$ ,

28%) als violetten Feststoff, welcher zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert wurde.

Rotvioletter Feststoff.

Ausbeute: 530 mg (0.69 mmol, 43%).

Schmp.: 263-266 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3410$  (w), 3053 (w), 1693 (m), 1596 (w), 1514 (s), 1440 (m), 1349 (m), 1201 (w), 1176 (m), 1156 (w), 1071 (m), 1005 (s), 833 (w), 791 (s), 749 (s), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.07\text{--}2.13$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.13–2.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.48 (t,  $^3J = 6.1$  Hz, 2H,  $\text{OCCH}_2$ ), 7.63–7.72 (m, 11H, Ar-H), 7.80–7.88 (m, 2H, Ar-H), 7.94–8.05 (m, 7H, Ar-H), 8.60 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.66 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.68–8.72 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.21 (s, 1H, 3-Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.0$  ( $\text{CH}_2$ ), 33.4 ( $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{CH}_2$ ), 115.2 ( $\text{C}_q$ ), 118.4 ( $\text{C}_q$ ), 119.2 ( $\text{C}_q$ ), 119.9 ( $\text{C}_q$ ), 120.5 ( $\text{C}_q$ ), 127.0 (CH), 127.1 (CH), 127.2 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH, 2 Signale), 128.7 (CH), 129.5 (CH), 131.4 (CH), 132.0 (CH), 132.2 (CH), 132.3 (CH), 132.4 (CH), 132.6 (CH), 132.8 (CH), 132.9 (CH), 133.7 ( $\text{C}_q$ ), 133.8 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 139.3 ( $\text{C}_q$ ), 139.6 ( $\text{C}_q$ ), 140.7 ( $\text{C}_q$ ), 140.8 (2 Signale), 141.9 ( $\text{C}_q$ ), 142.0 ( $\text{C}_q$ ), 142.3 ( $\text{C}_q$ ), 142.6 ( $\text{C}_q$ ), 143.0 ( $\text{C}_q$ ), 143.2 ( $\text{C}_q$ ), 168.5 ( $\text{C}_q$ ) ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 833.129 / 835.151$  [ $\text{M}$ ] $^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{BrN}_5\text{NiO}$  [ $\text{M}$ ] $^{+}$  833.1295; gem. 833.1275.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 416 (5.33), 533 (4.25), 556sh (2.97) nm.

#### [2-(4'-Brombutanamido)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (**103d**)

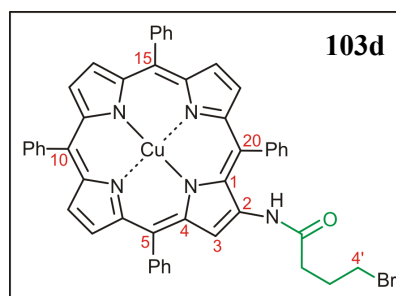
4-Brombutansäurechlorid (106 mg, 66.2  $\mu\text{L}$ , 579  $\mu\text{mol}$ ) wurde unter Argon bei RT in 2 mL abs. THF vorgelegt. Man versetzte portionsweise innerhalb von 1 h mit einer Lösung des Kupfer(II)-Komplexes **100c** (40.0 mg, 57.9  $\mu\text{mol}$ ) in abs. THF (2 mL) und Pyridin (9.18 mg, 9.38  $\mu\text{L}$ , 116  $\mu\text{mol}$ ). Die Reaktionsmischung wurde 13 h bei RT gerührt, mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des

Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:2) des Rückstands erhielt man 30.6 mg (36.4  $\mu\text{mol}$ , 63%) des gewünschten Produkts **103d**.

Rotvioletter Feststoff.

Ausbeute: 30.6 mg (36.4  $\mu\text{mol}$ , 63%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3410 (w), 3020 (w), 1700 (m), 1594 (w), 1518 (s), 1489 (m), 1440 (m), 1345 (m), 1276 (m), 1260 (m), 1203 (m), 1183 (m), 1072 (m), 1003 (s), 993 (s), 832 (w), 798 (s), 759 (s), 750 (s), 700 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (MALDI, positiv):  $m/z$  = 838.118 / 840.161  $[\text{M}]^{*+}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 418 (5.49), 542 (4.32), 578sh (3.78) nm.

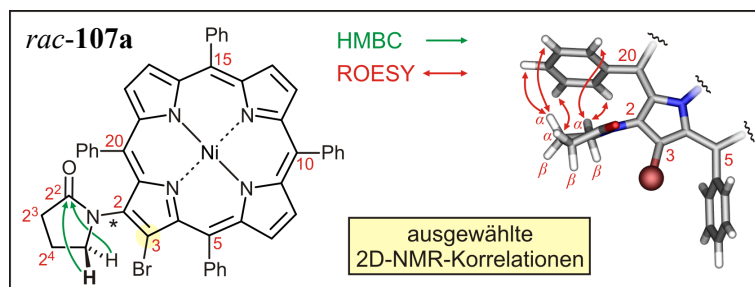
Da **103d** paramagnetisch ist, konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden.

Bei den Synthesen der Aminoporphyrine mit Butansäureamid-Seitenketten **103a-d** erhielt man als 'Nebenprodukte' (Ausbeuten bis ~50%) Porphyrin-Derivate des Typs *rac*-**107** mit einer  $\gamma$ -Lactamfunktionalität in  $\beta$ -Position. In einer Testreaktion wurde ein Vertreter dieser Substanzklasse (*rac*-**107a**) gezielt dargestellt und dessen Konstitution zur Bestätigung der Struktur dieser (in der Regel nur massenspektrometrisch und *per* DC nachgewiesenen) Nebenprodukte mittels 2D-NMR-Spektroskopie vollständig aufgeklärt (vgl. hierzu auch Tabelle 25 und Diskussion der Strukturaufklärung im Allgemeinen Teil, Kapitel 5.3).

*[3-Brom-2-(2'-oxopyrrolidin-1'-yl)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (rac-107a)*

Das Porphyrin **103a** mit Amidseitenkette (10.0 mg, 10.9  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Aceton vorgelegt und die Lösung nach Zugabe von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (35.6 mg, 109  $\mu\text{mol}$ ) 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wusch man mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$ , trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und engte

die organische Phase zur Trockne ein. Die säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ergab 6.72 mg (8.07  $\mu\text{mol}$ , 74%) des  $\gamma$ -Lactams *rac*-**107a**.



Rotvioletter Feststoff.

Ausbeute: 6.72 mg (8.07  $\mu\text{mol}$ , 74%).

Schmp.: 269–273 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3654 (w), 3053 (w), 2922 (w), 1691 (m), 1595 (w), 1487 (w), 1441 (w), 1400 (m), 1348 (m), 1275 (m), 1200 (w), 1174 (w), 1072 (m), 1007 (s), 962 (w), 906 (m), 835 (w), 795 (s), 723 (s), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.36–1.44 (m, 1H,  $2^4\text{-H}_\alpha$ ), 1.91–1.97 (m, 1H,  $2^4\text{-H}_\beta$ ), 1.99–2.05 (m, 1H,  $2^3\text{-H}_\alpha$ ), 2.34–2.42 (m, 1H,  $2^3\text{-H}_\beta$ ), 3.26–3.33 (m, 1H,  $2^5\text{-H}_\alpha$ ), 3.81–3.88 (m, 1H,  $2^5\text{-H}_\beta$ ), 7.52–7.70 (m, 14H, Ar-H), 7.96 (bs, 5H, Ar-H), 8.20 (bs, 1H, Ar-H), 8.52 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.61 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.63 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.67–8.71 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.76 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 18.4 ( $\text{C-}2^4$ ), 30.7 ( $\text{C-}2^3$ ), 49.9 ( $\text{C-}2^5$ ), 116.2 ( $\text{C}_q$ ), 118.1 ( $\text{C}_q$ ), 118.6 ( $\text{C}_q$ ), 119.2 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 119.4 ( $\text{C}_q$ ), 119.5 ( $\text{C}_q$ ), 120.0 ( $\text{C}_q$ ), 126.2 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH, 2 Signale), 127.9 (CH, 2 Signale), 128.2 (CH), 132.4 (CH), 132.7 (CH), 132.8 (CH), 133.0 (CH), 133.3 (CH), 133.4 (CH), 133.6 (CH, 2 Signale), 133.7 (CH), 134.4 ( $\text{C}_q$ ), 139.4 ( $\text{C}_q$ ), 139.5 ( $\text{C}_q$ ), 140.1 ( $\text{C}_q$ ), 140.2 ( $\text{C}_q$ ), 141.8 ( $\text{C}_q$ ), 142.8 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 142.9 ( $\text{C}_q$ , 3 Signale), 143.0 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 143.1 ( $\text{C}_q$ ), 175.3 ( $\text{C-}2^2$ ) ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z$  = 831.105 / 833.116  $[\text{M}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{BrN}_5\text{NiO}$   $[\text{M}]^{++}$  831.1138; gem. 831.1140.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 421 (5.36), 537 (4.23), 567sh (3.83) nm.

HPLC: Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*; Isopropanol/*n*-Hexan 40:60, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(\mathbf{107a})$  = 12.2 min,  $t_{\text{R}}(\mathbf{ent-107a})$  = 14.1 min.



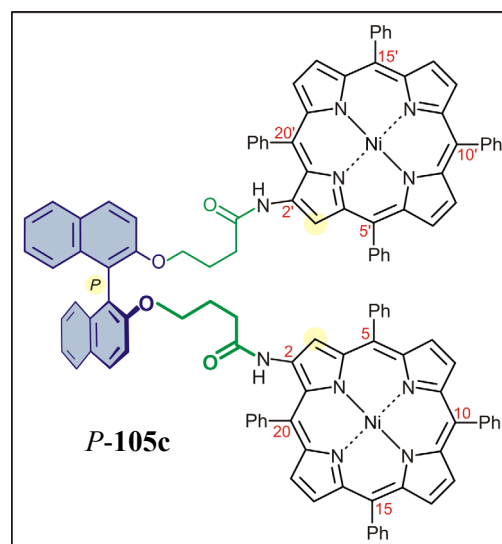
*BINOL-verbrücktes Aminoporphyrin-Dimer P-105c*

Unter Argon wurde das Disäurechlorid *P-104* (90 mg, 0.20 mmol) in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) vorgelegt und mit einem Tropfen DMF und Oxalylchlorid (499 mg, 0.34 mL, 3.93 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und nahm den erhaltenen Rückstand in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf. Das Aminoporphyrin **100b** (97.1 mg, 0.20 mmol) und abs. Pyridin (62.0 mg, 60  $\mu\text{L}$ , 0.78 mmol) wurden in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (13 mL) gelöst und binnen 1 h die Lösung des Disäurechlorids zugetropft. Man rührte 20 h bei RT, wusch mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  und trocknete die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$ . Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dann  $\text{EtOAc}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:10) gereinigt. Man erhielt *P-105c* (17 mg, 9.80  $\mu\text{mol}$ , 5%) als violetten Feststoff, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan umkristallisiert wurde. Daneben wurden ca. 50% des Startmaterials **100b** reisoliert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 17 mg (9.80  $\mu\text{mol}$ , 5%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan).



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.54\text{-}1.62$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.62\text{-}1.76$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.90\text{-}4.07$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $7.11\text{-}7.19$  (m, 6H, Ar-H),  $7.27\text{-}7.30$  (m, 2H, Ar-H),  $7.38\text{-}7.48$  (m, 8H, Ar-H),  $7.59\text{-}7.71$  (m, 10H, Ar-H),  $7.71\text{-}7.76$  (m, 2H, Ar-H),  $7.78\text{-}7.87$  (m, 6H, Ar-H),  $7.92\text{-}8.02$  (m, 12H, Ar-H),  $8.52$  (d,  $3J = 5.0$  Hz, Pyrrol-H),  $8.62\text{-}8.74$  (m, 10H, Pyrrol-H),  $9.12$  (s, 2H, 3-Pyrrol-H) ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 1792.488$   $[\text{M}]^{*+}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 416 (5.17), 533 (4.08), 564sh (3.79) nm.

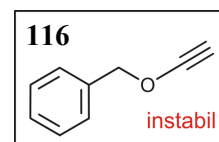
Das Porphyrin **100b** konnte im zeitlichen Rahmen der Arbeit nicht mehr vollständig charakterisiert werden.

#### 4.4 Versuche zur atrop-divergenten $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin-Synthese unter Anwendung des Lacton-Konzepts

##### 4.4.1 Versuche zur Darstellung eines axial-chiralen $\beta,\beta'$ -Bispyrrol-Fragments

###### Benzylethinylether (**116**)

Benzyl-(1,2-*trans*-dichlorvinyl)-ether<sup>[759]</sup> (**115**, 1.02 g, 5.02 mmol) und TMEDA (1.20 g, 1.50 mL, 10.0 mmol) wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Argon in abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  vorgelegt und die klare Lösung portionsweise mit *n*-BuLi (6.25 mL, 10.0 mmol, 1.6 M in Lösung *n*-Hexan) versetzt. Man rührte 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , erwärmte auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und rührte weitere 30 min. Zu der nun rötlichen Reaktionsmischung gab man bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  6 mL eines Pentan/EtOH-Gemisches (10% EtOH in Pentan), ließ auf RT kommen und schüttelte die organische Phase gegen  $\text{H}_2\text{O}$ , halbgesättigte NaCl-Lösung, gesättigte NaCl-Lösung und erneut gegen  $\text{H}_2\text{O}$  aus. Man trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel bei einer Badtemperatur von  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vakuum. Der verbliebene ölige Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation ( $40\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $5\cdot 10^{-2}$  mbar) aufgereinigt und man erhielt das gewünschte Alkin **116** (378 mg, 2.86 mmol, 57%) als blassgelbe Flüssigkeit.



Blassgelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 378 mg (2.86 mmol, 57%); Lit.<sup>[759]</sup> 60%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.57$  (s, 1H, Alkin-H), 5.03 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 7.41 (app s, 5H, Ar-H) ppm.

Das hoch instabile terminale Alkin **116** wurde nicht näher charakterisiert und sofort weiter umgesetzt. Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[759]</sup>

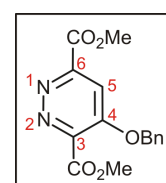
*4-Benzyloxy-1,2-diazin-3,6-dicarbonsäuredimethylester*

1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäuredimethylester<sup>[626]</sup> (300 mg, 1.52 mmol) wurde unter Argon in abs. 1,4-Dioxan (10 mL) vorgelegt und frisch präparierter Benzylethinylether (**116**, 501 mg, 3.78 mmol) langsam zugetropft. Nach 21 h Rühren bei RT entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und erhielt einen öligen Feststoff, der bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mehrfach mit abs. Et<sub>2</sub>O gewaschen wurde. Zu analytischen Zwecken kristallisierte man das erhaltene Diazin (342 mg, 1.14 mmol, 75%) aus EtOAc/*n*-Hexan um.

Oranger Feststoff.

Ausbeute: 1.14 g (3.79 mmol, 75%); Lit.<sup>[626,875]</sup> 82%.

Schmp.:  $118\text{ }^{\circ}\text{C}$  (EtOAc/*n*-Hexan); Lit.<sup>[875]</sup>  $126\text{--}127\text{ }^{\circ}\text{C}$  (MeOH).



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.04$  (s, 3H, 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 6-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $4.08$  (s, 3H, 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> / 6-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  $5.32$  (s, 2H, 4-OCH<sub>2</sub>Ph),  $7.35\text{--}7.47$  (m, 5H, Ar-H),  $7.78$  (s, 1H, 5-H) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 302 (5) [M]<sup>+</sup>, 243 (4) [M-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 211 (3) [M-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 65 (10).

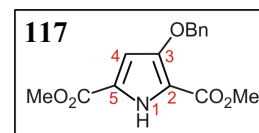
Die erhaltenen spektroskopischen und physikalischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[626,875]</sup>

*3-Benzyloxy-1H-pyrrol-2,5-dicarbonsäuredimethylester (117)*

In Eisessig (20 mL) wurden 4-Benzyloxy-1,2-diazin-3,6-dicarbonsäuredimethylester (610 mg, 2.02 mmol) und frisch aktivierter Zn-Staub (1.38 g, 21.1 mmol) vorgelegt. Nach 3 h Rühren bei RT gab man ein zweite Charge Zn-Staub (1.38 g, 21.1 mmol) zu und beließ die Reaktion 18 h bei RT im Ultraschallbad. Die Reaktionsmischung wurde über Celite abfiltriert, mit Eisessig (~5 mL) und Et<sub>2</sub>O nachgewaschen. Der pH-Wert wurde mit NH<sub>3</sub>-Lösung auf 10 eingestellt, die Mischung mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Flashchromatographische Reinigung (Kieselgel, EtOAc/*n*-Hexan, 1:3) lieferte einen beigen Feststoff.

Beiger Feststoff.

Ausbeute: 344 mg (1.19 mmol, 59%); Lit.<sup>[626,875]</sup> 62%.



Schmp.: 149 °C (EtOAc/*n*-Hexan). Lit.<sup>[875]</sup> 162 °C (MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3301 (m), 3010 (w), 2961 (w), 2924 (w), 1713 (s), 1667 (s), 1562 (m), 1504 (m), 1488 (m), 1451 (w), 1433 (m), 1380 (w), 1341 (w), 1281 (s), 1259 (s), 1220 (s), 1162 (w), 1094 (s), 1006 (s), 957 (s), 931 (w), 916 (w), 863 (m), 795 (s), 776 (s), 762 (s), 726 (s), 696 (s), 630 (w), 619 (w), 607 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.85 (s, 3H, 2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.89 (s, 3H, 2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 5.12 (s, 2H, 3- $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 6.48 (d,  $^4J$  = 3.0 Hz, 1H, 4-H), 7.27–7.33 (m, 1H, *p*-Ar-H), 7.33–7.39 (m, 2H, *m*-Ar-H), 7.40–7.45 (m, 2H, *o*-Ar-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 51.7 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 52.0 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 72.9 (3- $\text{OCH}_2\text{R}$ ), 101.7 (C-4), 111.8 ( $\text{C}_q$ ), 122.7 ( $\text{C}_q$ ), 127.0 (CH), 127.9 (CH), 128.5 (CH), 136.6 ( $\text{C}_q$ ), 150.8 (C-3), 160.4 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 160.5 (2- $\text{CO}_2\text{CH}_3$  / 5- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 289 (16)  $[\text{M}]^{+}$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_5$   $[\text{M}+\text{H}]^{+}$  290.1023; gem. 290.1024.

Die erhaltenen spektroskopischen und physikalischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[626,875]</sup> Ein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Schlüsselintermediats **117** war vormals nicht publiziert worden.

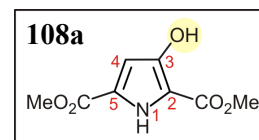
### *3-Hydroxy-1H-pyrrol-2,5-dicarbon säuredimethylester (108a)*

Das Benzyl-geschützte Hydroxypyrrol **117** (100 mg, 346  $\mu\text{mol}$ ) und 10-proz. Pd/C (8 mg) wurden in MeOH (30 mL) vorgelegt und unter einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre (2 bar) 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung filtrierte man über Celite, wusch mit EtOAc nach und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum bei einer Badtemperatur von weniger als 30 °C. Der erhaltene beige Feststoff (**108a**, 68.2 mg, 342  $\mu\text{mol}$ , 99%) wurde nur zu analytischen Zwecken aus  $\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert.

Beiger Feststoff.

Ausbeute: 68.2 mg (342  $\mu\text{mol}$ , 99%).

Schmp.: 135 °C (Et<sub>2</sub>O).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3383 (w), 3301 (m), 3133 (w), 2960 (w), 2853 (w), 1707 (s), 1667 (s), 1560 (s), 1517 (w), 1496 (m), 1455 (m), 1440 (m), 1288 (br), 1257 (s), 1239 (s), 1195 (s), 1146 (s), 1119 (s), 1084 (s), 951 (m), 935 (m), 827 (s), 817 (m), 797 (m), 775 (s), 761 (m), 705 (s), 661 (s), 632 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

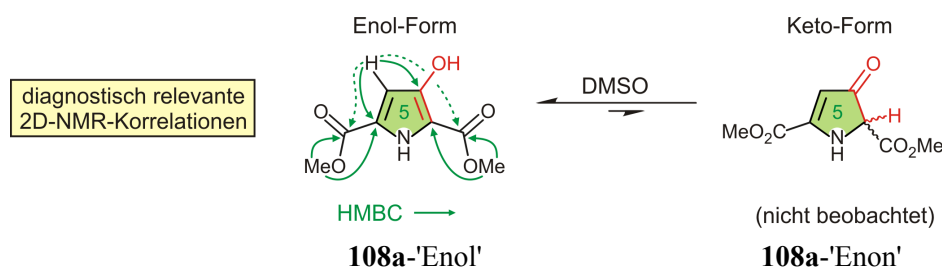
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.73 (s, 3H, 2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H, 5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.26 (s, 1H, 4-H), 10.54 (s, 1H, NH / OH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 50.8 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 51.5 (5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 102.9 (C-4), 110.6 (C-2), 123.3 (C-5), 149.9 (C-3), 160.2 (5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 160.6 (2-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 199 (67) [M]<sup>+</sup>, 167 (90) [M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>, 135 (100), 53 (17).

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NNaO<sub>5</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 222.0373; gem. 222.0373.

Um die Konstitution des Schlüsselintermediats zusätzlich abzusichern wurden für eine Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale von T. Bruhn in unserer Gruppe NMR-Berechnungen (B3LYP/aug-ccp VDZ//B3LYP/def2-TZVPP, COSMO-Lösungsmittelfeld: DMSO)<sup>[482-486,877,878]</sup> durchgeführt. In Kombination mit der Aufnahme eines vollständigen 2D-NMR-Datensatzes (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) konnte das erhaltene Produkt eindeutig als das gewünschte Hydroxypyrrol identifiziert werden. Dieses lag (zumindest im verwendeten NMR-Lösungsmittel DMSO) ausschließlich in Form des für die Veresterung benötigten 'phenolischen Tautomers' **108a**-'Enol' vor.



**Tabelle E1** Vergleich der experimentell ermittelten Kohlenstoffresonanzen von 108a-'Enol' mit berechneten Werten.

Position	$\delta_c$ [ppm] gemessen	$\delta_c$ [ppm] berechnet
2	110.6	111.7
3	149.9	155.9
4	102.9	100.1
5	123.3	126.3
2-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	50.8	52.1
5-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	51.5	53.3
2-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	160.6	165.6
5-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	160.2	164.3

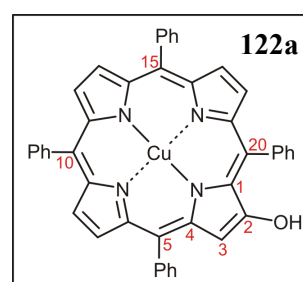
#### 4.4.2 Darstellung von 2-Hydroxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinen für die atrop-divergente $\beta,\beta'$ -Bisporphyrin-Synthese nach dem Lacton-Konzept

##### [2-Hydroxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (**122a**)

Unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluss legte man NaH (197 mg, 8.21 mmol) in abs. DMSO (95 mL) vor und rührte die Lösung 45 min bei 75 °C. Nach Zugabe von Benzaldehydoxim (740 mg, 6.10 mmol) wurde auf 60 °C gekühlt. Man versetzte mit [2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (**123a**, 110 mg, 153  $\mu$ mol), rührte 45 min bei 60 °C und ließ die Reaktionsmischung auf RT erkalten. Nach Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde gegen NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Den erhaltenen Rückstand reinigte man säulenchromatographisch (Lichtausschluss; Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 3:1) und erhielt 58.3 mg (84.2  $\mu$ mol, 55%) des Hydroxyporphyrins **122a** als rotvioletten Feststoff. Dieser wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan umkristallisiert.

Rotvioletter Feststoff.

Ausbeute: 58.3 mg (84.2  $\mu$ mol, 55%); Lit.<sup>[637]</sup> 93%.



Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan); Lit.<sup>[637]</sup> > 350 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan).

MS (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 691 (100)  $[M]^{++}$ , 675 (11)  $[M-OH]^+$ .

MS (MALDI, positiv):  $m/z$  = 691.159  $[M]^{++}$ .

MS (MALDI, negativ):  $m/z$  = 690.141  $[M-H]^-$ .

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[637]</sup> Da **122a** paramagnetisch ist, konnte kein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden. Die Verbindung neigt zur Zersetzung und wurde daher unter Lichtausschluss bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

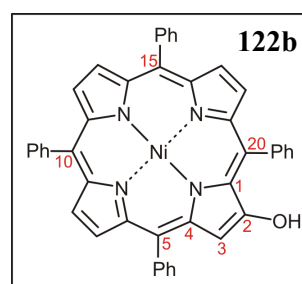
#### [2-Hydroxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (**122b**)

Die Darstellung erfolgte analog der Synthese des Kupfer(II)-Komplexes **122a** hier mit dem Nitroporphyrin **123b** (10 mg, 0.14 mmol), Benzaldehydoxim (223 mg, 1.84 mmol) und NaH (48.0 mg, 2.00 mmol) in 50 mL abs. DMSO. Nach Säulenchromatographie (Lichtausschluss; Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  = 3/1) und Umkristallisation aus ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ) erhielt man **122b** (9.00 mg, 13.1  $\mu\text{mol}$ , 9%) in Form eines rotviolettten Feststoffs.

Rotvioletter Feststoff.

Ausbeute: 9.00 mg (13.1  $\mu\text{mol}$ , 9%); Lit.<sup>[637]</sup> 60%.

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ); Lit.<sup>[637]</sup>  $> 350\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3054 (w), 3021 (w), 2856 (w), 1584 (w), 1523 (w), 1491 (w), 1440 (m), 1375 (w), 1350 (m), 1309 (w), 1276 (w), 1211 (w), 1176 (m), 1109 (w), 1070 (m), 1048 (w), 1006 (s), 947 (w), 898 (m), 847 (w), 835 (w), 789 (s), 749 (s), 698 (s), 613 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.66–7.75 (m, 12H,  $m,p\text{-Ar-H}$ ), 7.93–8.02 (m, 8H,  $o\text{-Ar-H}$ ), 8.59–8.63 (m, 4H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.69–8.72 (m, 2H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.98 (s, 1H, 3-H) ppm.

MS (EI, 70eV):  $m/z$  (%) = 686 (100)  $[M]^{++}$ , 343 (12).

MS (MALDI, positiv):  $m/z$ : 686.171  $[M]^{++}$ .

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 413 (5.25), 530 (4.10), 564 (3.65) nm.

Die erhaltenen NMR-Daten stimmen nicht mit den Literaturdaten<sup>[637]</sup> überein, obwohl die MALDI- und EI-MS-Untersuchungen die erwartete Masse lieferten. Aufgrund dieser Tatsache und da **122b** ohnehin nur in schlecht reproduzierbaren Ausbeuten und im 10-mg-Maßstab erhalten werden konnte, wurden mit **122b** keine weiteren Umsetzungen durchgeführt.

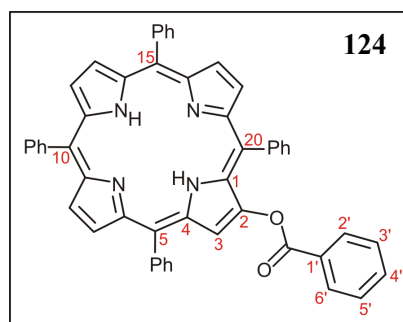
### 2-Benzoyloxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**125**)

In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Callot *et al.*<sup>[760]</sup> wurde 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**124**, 1.50 g, 2.44 mmol) in Chlorbenzol (60 mL) zum Sieden erhitzt. Innerhalb von 5 min gab man portionsweise Dibenzoylperoxid (1.25 g, 5.16 mmol) zu und rührte 1.5 h bei 120 °C. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Den erhaltenen Rückstand reinigte man säulenchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  = 1:1  $\rightarrow$  3:1) und erhielt 520 mg (0.71 mmol, 29%) des gewünschten Produkts **125**. Letzteres wurde für die Analytik aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  umkristallisiert. Neben **125** wurden bei der Reaktion auch ca. 50% des eingesetzten TPP (**124**) reisoliert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 520 mg (0.71 mmol, 29%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3331 (w), 3054 (w), 2921 (w), 1731 (s), 1473 (w), 1439 (w), 1240 (s), 1128 (s), 1050 (s), 795 (s), 702 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.74 (s, 2H, NH), 7.30 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.8 Hz, 1H, 20<sup>4</sup>-H), 7.43 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.8 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.48 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.8 Hz, 2H, 20<sup>3</sup>-H, 20<sup>5</sup>-H), 7.63 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.8 Hz, 1H, 4'-H), 7.74–7.80 (m, 9H, *m,p*-Ar-H), 7.80–7.86 (m, 2H, 2'-H, 6'-H), 8.15 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 6.6 Hz, 2H, 20<sup>2</sup>-H, 20<sup>6</sup>-H), 8.22–8.26 (m, 2H, 15<sup>2</sup>-H, 15<sup>6</sup>-H), 8.26–8.28 (m, 2H, 10<sup>2</sup>-H, 10<sup>6</sup>-H), 8.28–8.33 (m, 2H, 5<sup>2</sup>-H, 5<sup>6</sup>-H), 8.66 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 18-H), 8.73 (s, 1H, 3-H), 8.84 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 2H, 12-H, 13-H), 8.87 (d,  $^3J$  = 5.4 Hz, 1H, 17-H), 8.93 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 7-H), 8.95 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 8-H) ppm.



$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.3$  (C-20), 120.4 (C-10), 120.5 (C-5), 120.6 (C-15), 122.6 (C-3), 126.7 (CH, 2 Signale), 126.8 (C-20<sup>3</sup>, C-20<sup>5</sup>), 127.5 (C-20<sup>4</sup>), 127.7 (CH, 2 Signale), 127.8 (C-3', C-5'), 127.9 (CH), 128.9 (C-1'), 129.3, 130.3 (C-2', C-6'), 133.1, 133.3 (C-20<sup>2</sup>, C-20<sup>6</sup>, C-4'), 133.4, 134.5 (C-5<sup>2</sup>, C-5<sup>6</sup>, C-10<sup>2</sup>, C-10<sup>6</sup>, C-15<sup>2</sup>, C-15<sup>6</sup>), 134.6 (2 Signale), 141.2 (C-20<sup>1</sup>), 141.9 (C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup>), 142.1 (C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup>), 142.2 (C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup>), 164.8 (1'-CO<sub>2</sub>R) ppm.

MS (EI, 70eV):  $m/z$  (%): 735 (100)  $[\text{M}]^{++}$ , 629 (23), 601 (26), 105 (18).

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 734.276$   $[\text{M}]^{++}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{51}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_2$   $[\text{M}]^{++}$  735.2755; gem. 735.2755.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 418 (5.55), 515 (4.27), 550 (3.85), 590 (3.81), 646 (3.70) nm.

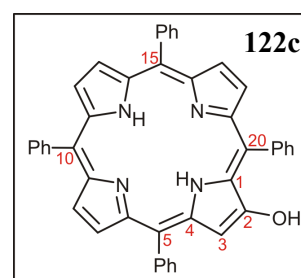
Die Struktur des 2-Benzoyloxyporphyrins **125** wurde durch Aufnahme und Auswertung eines vollständigen 2D-NMR-Datensatzes (COSY, ROESY, HMBC, HSQC) lückenlos aufgeklärt. Die Verbindung ist stabil und problemlos lagerbar.

#### Freisetzung von 2-Hydroxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**122c**)

2-Benzoyloxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**125**, 300 mg, 408  $\mu\text{mol}$ ) wurde in einem Ethanol/THF-Gemisch (45 mL/60 mL) zum Sieden erhitzt und anschließend mit feinpulverigem NaOH (300 mg, 7.50 mmol) versetzt. Die erhaltene tiefgrüne Lösung wurde 20 min refluxiert und anschließend mit einem Eisbad auf 5 °C gekühlt. Nach Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) wurde die Reaktionslösung mit 0.5 M HCl (13.0 mL, 7.50 mmol) neutralisiert. Anschließend schüttelte man gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und NaCl-Lösung aus, trocknete die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel bei einer Badtemperatur unter 30 °C im Vakuum. Der erhaltene violette Feststoff (**122c**, 244 mg, 388  $\mu\text{mol}$ , 95%) wurde sofort für entsprechende Folgeumsetzungen verwendet.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 244 mg (388  $\mu\text{mol}$ , 95%).



Aufgrund seiner hohen Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit wurde **122c** nicht unmittelbar charakterisiert. Der Strukturnachweis wurde aber indirekt durch die lückenlose Aufklärung der Folgeprodukte von **122c** (**133a-c**, **e** und **133g**) mittels 2D-NMR-Spektroskopie erbracht.

#### 4.4.3 2-Carboxyporphyrine und regioselektiv 2,3-difunktionalisierte Monoporphyrine

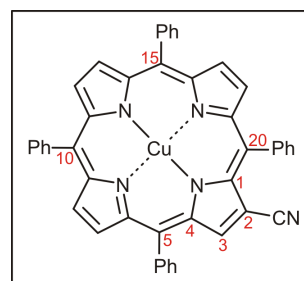
##### [2-Cyano-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II)

Unter Argon wurde 2-Brom-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (2.00 g, 2.88 mmol) und CuCN (775 mg, 8.65 mmol) in Chinolin (150 mL) vorgelegt und 20 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT filtrierte man die Reaktionslösung über Kieselgel ab, wusch die organische Phase mit 10-proz. HCl und H<sub>2</sub>O, trocknete über MgSO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1, dann CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc, 10:1) lieferte den gewünschten Kupfer(II)-Komplex (1.31 g, 1.87 mmol, 65%).

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 1.31 g (1.87 mmol, 65%); Lit.<sup>[760]</sup> 98%.

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3053 (w), 2922 (w), 1567 (w), 1576 (w), 1535 (w), 1510 (w), 1489 (w), 1440 (m), 1341 (s), 1297 (w), 1233 (w), 1195 (w), 1147 (m), 1071 (m), 1019 (w), 1004 (s), 995 (s), 927 (w), 845 (w), 796 (s), 737 (m), 720 (s), 699 (s), 678 (m), 620 (w), 611 (w) cm<sup>-1</sup>.

MS (MALDI, positiv): 700.106 [M]<sup>+</sup>.

Die Verbindung war vor der hier durchgeführten Synthese literaturbekannt, allerdings waren vormals keine analytischen Daten publiziert worden.<sup>[760]</sup> Da **120** paramagnetisch ist, konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden.

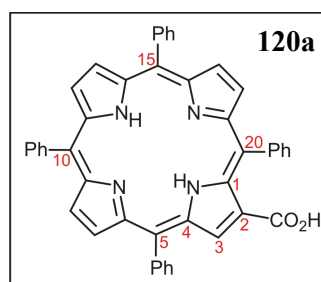
*5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-2-carbonsäure (120a)*

[2-Cyano-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Kupfer(II) (285 mg, 406  $\mu\text{mol}$ ) wurde in HOAc (250 mL) und 48-proz. HBr (150 mL) vorgelegt und 4 d zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT gab man  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzu, wusch gründlich mit  $\text{H}_2\text{O}$  bis die organische Phase wieder eine gleichbleibend rotviolette Farbe aufwies und trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan umkristallisiert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 1.80 g (2.74 mmol, 95%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3328$  (w), 3052 (w), 1685 (s), 1596 (w), 1566 (w), 1474 (m), 1441 (m), 1391 (w), 1347 (w), 1290 (w), 1250 (w), 1179 (w), 1156 (w), 1146 (s), 1091 (w), 1072 (w), 1051 (w), 1032 (w), 980 (m), 963 (m), 878 (w), 850 (w), 796 (s), 697 (s), 619 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.66\text{--}7.85$  (m, 12H, Ar-H), 8.18–8.32 (m, 8H, Ar-H), 8.74–8.78 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.94 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.99 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.15 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

MS (MALDI, positiv): 658.012  $[\text{M}]^{++}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  659.2442; gem. 659.2440.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 422 (5.56), 521 (4.30), 556 (4.02), 598 (3.96), 656 (3.99) nm.

Das Porphyrin **120a** ist in der Literatur zweimal erwähnt,<sup>[579,879]</sup> jeweils ohne eine Angabe analytischer Daten.

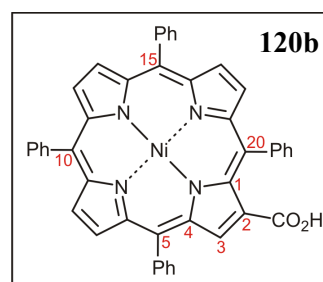
*[5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato-Nickel(II)]-2-carbonsäure (120b)*

In Toluol (30 mL) legte man die Porphyrin-2-carbonsäure **120a** (130 mg, 197  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (55.8 mg, 217  $\mu\text{mol}$ ) vor und erhitzte die Reaktionsmischung 18 h unter Rückfluss. Nach Erkalten auf RT filtrierte man die Reaktionsmischung über ein Kieselgelbett ab und wusch mit EtOAc nach. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und man erhielt einen violetten Feststoff. Umkristallisation des Rohprodukts aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  lieferte **120b** (121 mg, 169  $\mu\text{mol}$ , 86%).

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 121 mg (169  $\mu\text{mol}$ , 86%).

Schmp.: 195 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3054$  (w), 2923 (m), 2851 (w), 1694 (m), 1599 (w), 1551 (w), 1442 (m), 1351 (m), 1260 (m), 1177 (w), 1100 (w), 1073 (m), 1039 (w), 1009 (s), 836 (w), 796 (s), 751 (s), 701 (s), 604 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.65\text{--}7.74$  (m, 12H, Ar-H), 7.78–8.06 (m, 8H, Ar-H), 8.76–8.71 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.72–8.77 (2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.07 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

MS (MALDI, positiv): 714.074  $[\text{M}]^{++}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{NiO}_2$   $[\text{M}]^{++}$  714.1560; gem. 714.1576.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 421 (5.23), 534 (4.07), 572sh (3.63) nm.

Die erhaltenen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein. In der Originalpublikation war **120b** allerdings ausschließlich mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert worden.

*2,3-Dibromo-12-nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (127)*

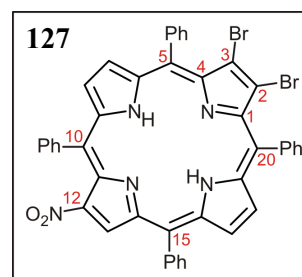
Man legte 2-Nitro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**123c**, 1.00 g, 1.52 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (150 mL) vor, gab NBS (540 mg, 3.03 mmol) zu und erhitzte die Lösung 24 h unter Rück-

fluss. Nach erneuter Zugabe von NBS (270 mg, 1.52 mmol) wurde weitere 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf RT filtrierte man das Reaktionsgemisch über Aluminiumoxid (neutral, Stufe III), wusch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach und engte das Filtrat im Vakuum ein. Der erhaltene Rückstand wurde durch wiederholte Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  gereinigt und man erhielt 967 mg (1.18 mmol, 78%) des dibromierten Nitroporphyrins **127**.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 967 mg (1.18 mmol, 78%); Lit.<sup>[636]</sup> 82%

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ); Lit.<sup>[636]</sup>  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3053$  (w), 2956 (w), 2916 (w), 2850 (w), 1730 (w), 1523 (w), 1469 (w), 1442 (w), 1420 (w), 1340 (w), 1264 (s), 1218 (w), 1195 (w), 1178 (w), 1100 (w), 1047 (w), 1021 (w), 1001 (w), 983 (w), 944 (w), 895 (w), 846 (w), 802 (w), 733 (s), 702 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.66$  (s, 1H, NH),  $-2.62$  (s, 1H, NH), 7.71–7.83 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 8.13–8.19 (m, 4H, *o*-Ar-H), 8.20–8.24 (m, 2H, *o*-Ar-H), 8.26–8.30 (m, 2H, *o*-Ar-H), 8.78–8.80 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.82–8.86 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.97 (s, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

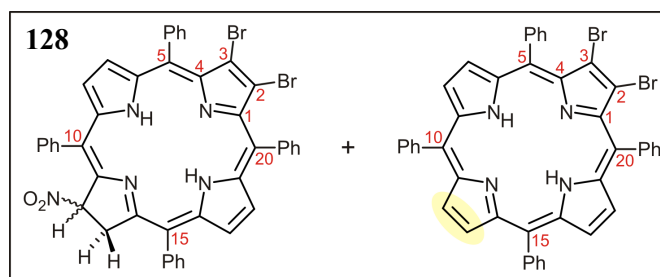
MS (MALDI, positiv): 815.034 / 817.053 / 819.088  $[\text{M}]^{++}$ .

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[636]</sup>

### *2,3-Dibromo-12-nitro-12,13-dihydro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (128)*

Eine Lösung des Dibromoporphyrins **127** (991 mg, 1.21 mmol) in 60 mL THF wurde unter Argon bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $\text{NaBH}_4$  (82.5 mg, 2.18 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren erwärmte man die Lösung auf RT und rührte weitere 24 h. Nach Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde die organische Phase abgetrennt, letztere mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung wurde eingeeengt und säulenfiltriert (Aluminiumoxid, neutral, Stufe III;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Das nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rohprodukt 805 mg (982  $\mu\text{mol}$ ,

~81%) enthielt neben dem Chlorin **128** – anders als in der Literatur<sup>[636]</sup> beschrieben – auch 2,3-Dibromo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (vgl. Grafik, aus einer Rearomatisierung durch HNO<sub>2</sub>-Abspaltung unter Bedingungen der Reaktion und/oder Aufarbeitung). Dieses Gemisch wurde in der Regel aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert und dann zu dem gemeinsamen Produkt **129** umgesetzt. Nur zu Zwecken der Analytik reinigte man das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1) und Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH und erhielt analytisch reines **128** (605 mg, 0.74 mmol, 61%) als violetten Feststoff.



Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 605 mg, 0.74 mmol, 61%; Lit.<sup>[636]</sup> 84%.

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH); Lit.<sup>[636]</sup> > 300 °C (–HNO<sub>2</sub> bei ca. 80 °C).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3054 (w), 2923 (m), 2851 (w), 1694 (m), 1599 (w), 1551 (w), 1442 (m), 1351 (m), 1260 (m), 1177 (w), 1100 (w), 1073 (m), 1039 (w), 1009 (s), 836 (w), 796 (s), 751 (s), 701 (s), 604 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –1.75 (s, 1H, NH), –1.68 (s, 1H, NH), 4.48 (app dd, <sup>app</sup>J = 18.5 Hz, <sup>app</sup>J = 2.2 Hz, 1H, 12-H / 13-H), 4.71 (app dd, <sup>app</sup>J = 18.4 Hz, <sup>app</sup>J = 9.4 Hz, 1H, 12-H / 13-H), 7.16 (app dd, <sup>app</sup>J = 7.5 Hz, <sup>app</sup>J = 1.9 Hz, 1H, 12-H / 13-H), 7.60–7.81 (m, 14H, *o,m,p*-Ar-H), 7.95–8.00 (m, 2H, *o*-Ar-H), 8.05 (app d, <sup>app</sup>J = 6.6 Hz, 4H, *o*-Ar-H), 8.17–8.27 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.57–8.67 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

MS (MALDI, positiv): 772.073 [M–HNO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[636]</sup>

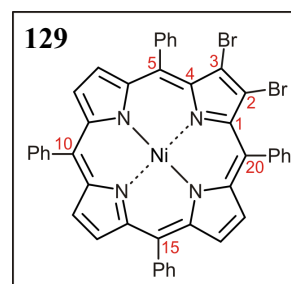
*[2,3-Dibromo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (129)*

Ein Gemisch aus dem Chlorin **128** und 2,3-Dibromo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (673 mg, ~821  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (1.69 g, 6.57 mmol) wurde in Toluol (135 mL) gelöst und 22 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT filtrierte man die Reaktionsmischung über Kieselgel, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisierte den erhaltenen Feststoff aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  um.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 538 mg (649  $\mu\text{mol}$ , ~79%); Lit.<sup>[636]</sup> 83%.

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ); Lit.<sup>[636]</sup> > 300 °C.



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 3023 (w), 2962 (w), 2924 (w), 2852 (w), 1598 (m), 1523 (w), 1484 (w), 1441 (w), 1369 (w), 1342 (m), 1261 (m), 1176 (w), 1157 (w), 1103 (m), 1088 (m), 1072 (m), 1046 (m), 1011 (s), 879 (w), 795 (s), 750 (s), 717 (m), 699 (s), 658 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.59–7.71 (m, 12H, *m,p*-Ar-H), 7.84 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 6.9 Hz, 4H, *o*-Ar-H), 7.97 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 7.3 Hz, 4H, *o*-Ar-H), 8.61 (d,  $^3J$  = 5.0 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.68 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

Die erhaltenen physikalischen und spektroskopischen Daten stimmten mit den Angaben in der Literatur überein.<sup>[636]</sup>

*[2-Brom-3-cyano-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (130)*

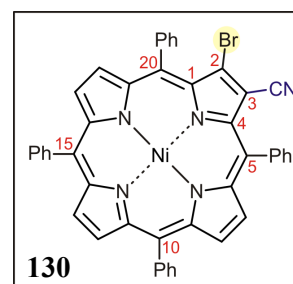
[2,3-Dibrom-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato]-Nickel(II) (228 mg, 275  $\mu\text{mol}$ ) löste man in Chinolin (11 mL) und erhitze auf 160 °C. Nach Zugabe von  $\text{CuCN}$  (542 mg, 6.05 mmol) heizte man die Reaktionsmischung innerhalb von 15-30 min auf 200 °C und rührte weitere 30 min. Die Reaktion wurde dabei in engen Zeitabständen dünnschichtchromatographisch verfolgt ( $R_f(\mathbf{129}) = 0.72$ ,  $R_f(\mathbf{130}) = 0.47$ ,  $R_f(\text{Dicyano-Nebenprodukt}) = 0.13$ ) und durch rasches Abkühlen im Eisbad sofort beendet, sobald die Menge des gewünschten 2-Brom-3-cyanoporphyrin **130** auf Kosten des ebenfalls gebildeten 2,3-Dicyanoporphyrins augenscheinlich abnahm (nach ca. 15-30 min). Man filtrierte die Suspension bei RT über einen Büchner-

trichter, wusch die organische Phase man mit 10-proz. HCl und H<sub>2</sub>O, trocknete über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde flashchromatographisch (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gereinigt und man erhielt (neben Edukt und dem 2,3-Dicyanoporphyrin) 102 mg (132  $\mu$ mol, 48%) des gewünschten monobromierten Produkts **130**. Der erhaltene Feststoff wurde nur zu analytischen Zwecken aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert oder mittels Recycling-GPC aufgereinigt.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 102 mg (132  $\mu$ mol, 48%).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3006 (w), 2989 (w), 1597 (w), 1492 (w), 1475 (w), 1440 (w), 1344 (m), 1276 (s), 1260 (s), 1196 (w), 1176 (w), 1146 (w), 1093 (w), 1066 (m), 1008 (s), 955 (w), 833 (w), 795 (m), 750 (s), 696 (s), 620 (w) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.63–7.75 (m, 11H, *m,p*-Ar-H), 7.81–7.87 (m, 2H, *o*-Ar-H, 1H, *p*-Ar-H), 7.93–7.98 (m, 6H, *o*-Ar-H), 8.62 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.67 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.69–8.72 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.76 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.1 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.80 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 113.9 (C<sub>q</sub>), 117.4 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 119.7 (C<sub>q</sub>), 120.2 (C<sub>q</sub>), 127.1 (CH, 2 Signale), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (C<sub>q</sub>), 128.1 (CH, 2 Signale), 128.5 (CH), 128.6 (CH), 129.5 (CH), 132.4 (CH), 133.3 (CH), 133.4 (CH, 2 Signale), 133.6 (CH, 3 Signale), 133.7 (CH), 134.1 (CH), 134.3 (CH), 138.4 (C<sub>q</sub>), 138.6 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 139.6 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 142.8 (C<sub>q</sub>), 143.4 (C<sub>q</sub>), 143.7 (C<sub>q</sub>), 144.2 (C<sub>q</sub>), 144.5 (C<sub>q</sub>), 144.6 (C<sub>q</sub>) ppm.

MS (MALDI, positiv): 773.077 / 775.092 [M]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>45</sub>H<sub>26</sub>BrN<sub>5</sub>Ni [M]<sup>+</sup> 773.0720; gem. 773.0720.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 427 (5.33), 543 (4.09), 582 (4.03) nm.

Die hoch regioselektive Einführung der Cyanogruppe an Position 3 wurde durch Aufnahme und Auswertung eines vollständigen 2D-NMR-Datensatzes (COSY, ROESY, HMBC, HSQC) bestätigt.

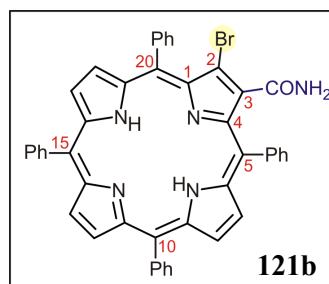


*2-Brom-3-carbamoyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (121b)*

Das difunktionelle Porphyrin **130** (60 mg, 77.4  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 40-proz. HBr (25 mL) und AcOH (45 mL) gelöst und die Reaktionsmischung 42 h bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT gab man  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu und schüttelte die abgetrennte organische Phase gegen  $\text{H}_2\text{O}$  neutral. Abschließend wusch man mit NaCl-Lösung, trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde flashchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1, dann EtOAc/*n*-Hexan, 4:1) gereinigt und das Rohprodukt umkristallisiert ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ). Man erhielt so 26.8 mg (36.4  $\mu\text{mol}$ , 47%) des Säureamids **121b** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 26.8 mg (36.4  $\mu\text{mol}$ , 47%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.98$  (s, 2H, NH), 5.74 (s, 1H, NH), 6.26 (s, 1H, NH), 7.48–7.55 (m, 2H, *m/p*-Ar-H), 7.55–7.78 (m, 10H, *m,p*-Ar-H), 7.97 (app d,  $^{\text{app}}J = 6.7$  Hz, 2H, *o*-Ar-H), 8.01–8.12 (m, 6H, *o*-Ar-H, ), 8.56 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.62–8.75 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

MS (MALDI, positiv): 735.133 / 737.168  $[\text{M}]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{BrN}_5\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^{+}$  736.1707; gem. 736.1712.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 424 (5.49), 521 (4.20), 557 (3.69), 599 (3.69), 668 (3.92) nm.

Die Verbindung konnte im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vollständig charakterisiert werden (kein IR-Spektrum, kein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum). Entsprechend der hochaufgelösten Masse (HRMS-ESI) handelt es sich bei dem Produkt aber zweifelsfrei um das hier gezeigte Säureamid **121b** und nicht um das ursprünglich anvisierte Porphyrin mit Carboxylgruppe (**121a**, vgl. Schema 32, Kapitel 5.4.2 im Allgemeinen Teil).

## 4.4.4 Veresterung von Hydroxyporphyrinen ('Monoporphyrin-Modellsubstrate')

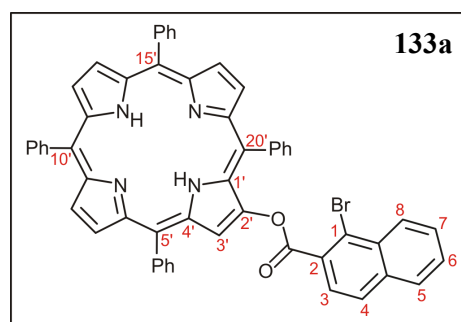
2-Brom-1-naphthoesäure-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-ester (**133a**)

2-Benzoyloxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin **125** (500 mg, 680  $\mu\text{mol}$ ) wurde in einem EtOH/THF-Gemisch (25 mL/100 mL) vorgelegt, zum Sieden erhitzt und feinpulvriges NaOH (490 mg, 12.2 mmol) zugegeben. Die Lösung rührte man 20-30 min unter Rückfluss und kühlte mit einem Eisbad auf 5 °C. Nach Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde das Reaktionsgemisch mit 0.5 M HCl (24.4 mL, 12.2 mmol) neutralisiert. Die organische Phase schüttelte man gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und NaCl-Lösung aus, trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernte das Solvens im Vakuum. Der erhaltene violette Feststoff (**122c**) wurde unter Argon in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 mL) aufgenommen, mit 1-Brom-2-naphthoesäure (205 mg, 817  $\mu\text{mol}$ ), DCC (168 mg, 817  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (16.6 mg, 136  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 15 h bei RT gerührt. Die Lösung wurde eingengt, auf 0 °C gekühlt und der ausgefallene Harnstoff abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum reinigte man das erhaltene Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1) und erhielt 464 mg (538  $\mu\text{mol}$ , 79%) des gewünschten Porphyrins **133a**. Dieses wurde zu analytischen Zwecken aus ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ) umkristallisiert.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 464 mg (538  $\mu\text{mol}$ , 79%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3321 (w), 3054 (w), 3022 (w), 2922 (w), 2852 (w), 1752 (m), 1596 (m), 1576 (w), 1554 (m), 1493 (w), 1471 (w), 1440 (m), 1399 (w), 1350 (m), 1322 (m), 1262 (m), 1224 (m), 1201 (m), 1158 (s), 1127 (s), 1088 (s), 1031 (w), 1001 (m), 979 (m), 963 (s), 905 (m), 876 (w), 825 (w), 798 (s), 727 (s), 698 (s), 657 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.80 (s, 2H, NH), 6.83 (app tt,  $^{\text{app}}J$  = 7.6 Hz,  $^{\text{app}}J$  = 1.2 Hz, 1H,  $20^{4'}$ -H), 7.30 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.8 Hz, 2H,  $20^{3'}$ -H,  $20^{5'}$ -H), 7.53 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.63–7.74 (m, 3H, Ar-H), 7.75–7.85 (m, 9H, *m,p*-Ar'-H), 7.87 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 8.11 (app dd,  $^{\text{app}}J$  = 8.1 Hz,  $^{\text{app}}J$  = 1.2 Hz, 2H, *o*-Ar'-H), 8.24–8.33 (m, 4H, *o*-Ar'-H), 8.34–8.39 (m, 2H, *o*-Ar'-H), 8.58 (app d,  $^{\text{app}}J$  = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 8.74 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.85–8.93 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.99 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.3$  ( $\text{C}_q$ ), 120.4 ( $\text{C}_q$ ), 120.6 ( $\text{C}_q$ ), 120.7 ( $\text{C}_q$ ), 121.9 (CH), 124.6 ( $\text{C}_q$ ), 126.5 (CH), 126.7 (CH, 2 Signale), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 128.0 (CH), 128.1 (CH), 128.4 (CH), 128.9 (CH), 129.0 ( $\text{C}_q$ ), 132.4 ( $\text{C}_q$ ), 132.9 (CH), 133.2 (CH), 134.0 (CH), 134.1 (CH), 134.2 (CH), 134.5 (CH), 134.6 (CH), 135.5 ( $\text{C}_q$ ), 141.1 ( $\text{C}_q$ ), 141.9 ( $\text{C}_q$ ), 142.1 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 862 (8) / 864 (9)  $[\text{M}]^{+}$ , 632 (100), 601 (12), 576 (19), 499 (12), 249 (10), 232 (18) / 234 (16)  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrCO}]^{+}$ , 126 (16).

MS (MALDI, positiv): 862.049 / 864.088  $[\text{M}]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{55}\text{H}_{36}\text{BrN}_4\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^{+}$  863.2016; gem. 863.2006.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 419 (5.52), 516 (4.20), 550 (3.70), 591 (3.68), 645 (3.51) nm.

Die Konstitution der Modellverbindung **133a** wurde durch Aufnahme und Auswertung von 2D-NMR-Spektren (COSY, ROESY, HMBC, HSQC) abgesichert.

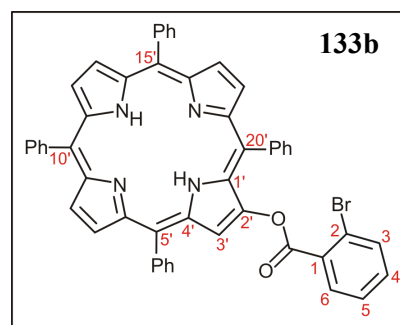
#### *2-Brombenzoesäure-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-ester (133b)*

In THF (70 mL) und EtOH (17.5 mL) wurde das geschützte Hydroxyporphyrin **125** (350 mg, 476  $\mu\text{mol}$ ) vorgelegt, zum Sieden erhitzt und feinpulvriges NaOH (343 mg, 8.57 mmol) zugegeben. Die Lösung rührte man 20-30 min unter Rückfluss und kühlte mit einem Eisbad auf 5 °C. Man neutralisierte durch Zugabe von 0.5 N HCl (17.1 mL, 8.57 mmol) versetzte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und nahm die organische Phase ab. Letztere wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  und NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und zur Trockne eingengt (Badtemperatur < 30 °C). Der verbliebene Feststoff (**122c**) wurde sofort unter Argon in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70 mL) aufgenommen, mit 2-Brombenzoesäure (115 mg, 572  $\mu\text{mol}$ ), DCC (118 mg, 572  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (11.6 mg, 95.3  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und die Lösung 15 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde eingengt und der ausgefallene Di(cyclohexyl)harnstoff bei 0 °C abfiltriert. Man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und reinigte den erhaltenen Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1). Dies lieferte 322 mg (395  $\mu\text{mol}$ , 83%) des Modellsystems **133b** als violetten Feststoff, der nur zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert wurde.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 322 mg (395  $\mu\text{mol}$ , 83%).

Schmp.: 297 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3326 (w), 3055 (w), 3024 (w), 2954 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1753 (m), 1596 (m), 1559 (w), 1509 (w), 1471 (m), 1440 (m), 1401 (w), 1350 (m), 1267 (m), 1229 (s), 1201 (m), 1160 (s), 1130 (s), 1072 (s), 1015 (m), 1002 (m), 980 (m), 964 (s), 877 (w), 799 (s), 724 (s), 700 (s), 657 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.77 (s, 2H, NH), 7.12–7.17 (m, 1H, 20<sup>4'</sup>-H), 7.31 (app dt, <sup>app</sup> $J$  = 7.6 Hz, <sup>app</sup> $J$  = 1.3 Hz, 1H, 3-H / 6-H), 7.36–7.45 (m, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 7.36–7.45 (m, 1H, 3-H / 6-H), 7.62 (app dd, <sup>app</sup> $J$  = 7.6 Hz, <sup>app</sup> $J$  = 1.7 Hz, 1H, 4-H / 5-H), 7.72 (app dd, <sup>app</sup> $J$  = 8.1 Hz, <sup>app</sup> $J$  = 1.2 Hz, 1H, 4-H / 5-H), 7.73–7.83 (m, 9H, *m,p*-Ar'-H), 8.07–8.12 (m, 2H, *o*-Ar'-H), 8.21–8.32 (m, 6H, *o*-Ar'-H), 8.68 (d, <sup>3</sup> $J$  = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.74 (s, 1H, 3-H), 8.81 (d, <sup>3</sup> $J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.83 (d, <sup>3</sup> $J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.86 (d, <sup>3</sup> $J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91 (d, <sup>3</sup> $J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.94 (d, <sup>3</sup> $J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 118.2 ( $\text{C}_q$ ), 120.4 ( $\text{C}_q$ ), 120.6 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 122.3 ( $\text{C}_q$ ), 123.0 ( $\text{C}_q$ ), 126.6 (CH), 126.7 (CH, 2 Signale), 127.0 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 129.2 ( $\text{C}_q$ ), 129.7 ( $\text{C}_q$ ), 132.6 (CH), 133.0 (CH), 133.1 (CH), 134.5 (CH, 2 Signale), 134.6 (CH), 141.2 ( $\text{C}_q$ ), 141.9 ( $\text{C}_q$ ), 142.1 ( $\text{C}_q$ ), 151.7 ( $\text{C}_q$ ), 162.8 (1-CO<sub>2</sub>R) ppm.

MS (MALDI, positiv): 812.177 / 814.174 [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{BrN}_4\text{O}_2$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> 813.1860; gem. 813.1860.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 419 (5.63), 516 (4.30), 551 (3.83), 591 (3.67), 647 (3.67) nm.

Die Konstitution der Modellverbindung **133b** wurde durch Aufnahme und Auswertung von 2D-NMR-Spektren (COSY, ROESY, HMBC, HSQC) abgesichert.

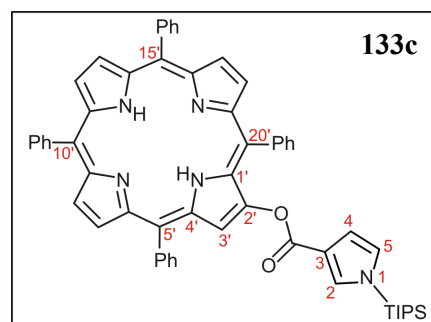
*l*-Tri(iso-propyl)silyl-pyrrol-3-carbonsäure-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-ester  
(**133c**)

2-Benzoyloxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**125**, 100 mg, 136  $\mu\text{mol}$ ) wurde in einem Ethanol/THF-Gemisch (15 mL/20 mL) zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von feinpulvrigem NaOH (100 mg, 2.50 mmol) rührte man die tiefgrüne Lösung 20 min unter Rückfluss und kühlte anschließend mit einem Eisbad auf 5 °C. Man versetzte die Lösung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (~15 mL) und neutralisierte mit 0.5 M HCl (5.00 mL, 2.50 mmol). Anschließend wurde gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und NaCl-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbliebene violette Feststoff wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit dem TIPS-geschützten Pyrrol **41a** (51.0 mg, 191  $\mu\text{mol}$ ), DCC (54.0 mg, 203  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (23.0 mg, 188  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 6 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum reinigte man den Rückstand säulenchromatographisch auf (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und erhielt einen violetten Feststoff (**133c**, 61.0 mg, 69.3  $\mu\text{mol}$ , 51%).

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 61.0 mg (69.3  $\mu\text{mol}$ , 51%).

Schmp.: 190 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3323 (w), 3052 (w), 3020 (w), 2918 (w), 2866 (w), 1733 (m), 1529 (w), 1469 (w), 1440 (w), 1322 (w), 1261 (w), 1201 (w), 1161 (m), 1103 (s), 1001 (m), 963 (m), 944 (m), 921 (m), 880 (m), 797 (s), 745 (s), 722 (s), 698 (s), 658 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.74 (s, 2H, NH), 1.21 (d,  $^3J$  = 7.2 Hz, 18H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.50 (sep,  $^3J$  = 7.6 Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.56 (dd,  $^3J$  = 2.8 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1H, 4-H), 6.71 (dd,  $^3J$  = 2.8 Hz,  $^4J$  = 2.2 Hz, 1H, 5-H), 7.35–7.37 (m, 1H, 20<sup>4'</sup>-H), 7.38 (dd,  $^4J$  = 2.0 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.49–7.54 (m, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 7.74–7.82 (m, 9H, *m,p*-Ar'-H), 8.15–8.18 (m, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 8.24–8.31 (m, 6H, 5<sup>2'</sup>-H, 5<sup>6'</sup>-H, 10<sup>2'</sup>-H, 10<sup>6'</sup>-H, 15<sup>2'</sup>-H, 15<sup>6'</sup>-H), 8.62 (s, 1H, 3'-H), 8.70 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 18'-H), 8.83–8.88 (m, 3H, 12'-H, 13'-H, 17'-H), 8.91 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 8'-H), 8.93 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 7'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 112.6 (C-4), 117.2 (C-3), 118.6 (C-20'), 120.2 (C-5, C-10'), 120.5 (C-15'), 122.6 (C-3'), 124.4 (C-5), 126.6 (C-20<sup>3'</sup>, C-20<sup>5'</sup>), 126.7 (CH, 2 Signale), 127.3 (CH), 127.7 (CH, 3 Signale), 129.4 (C-17'), 129.5 (C-

7'), 129.7 (C-18'), 129.9 (C-8'), 130.9 (C-2), 132.5, 133.3 (C-20<sup>2'</sup>, C-20<sup>6'</sup>), 134.5 (CH, 2 Signale), 134.6 (CH), 141.1 (C-20<sup>1'</sup>), 142.0 (C-5<sup>1'</sup> / C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup>), 142.2 (C-5<sup>1'</sup> / C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup>), 142.3 (C-5<sup>1'</sup> / C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup>), 163.1 (3-CO<sub>2</sub>R) ppm.

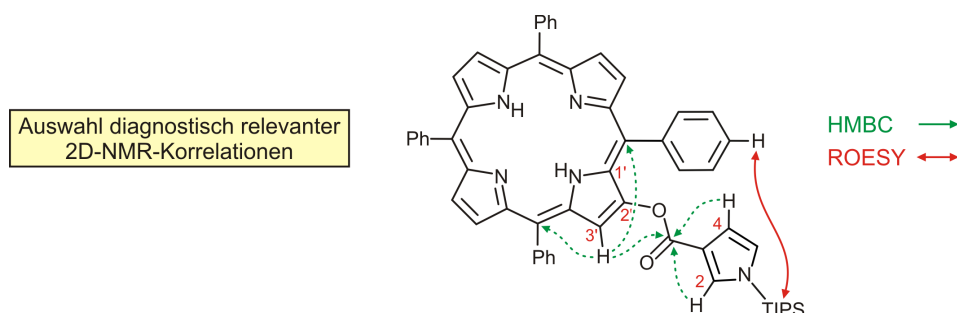
MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 879 (29) [M]<sup>++</sup>, 785 (100), 629 (56) [TPP-O]<sup>+</sup>, 250 (45) [M-(TPP-O)]<sup>+</sup>.

MS (MALDI, positiv):  $m/z$  = 879.391 [M]<sup>++</sup>.

HRMS (ESI, positiv) ber. für C<sub>58</sub>H<sub>54</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 880.4041; gem. 880.4042.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 418 (5.59), 515 (4.30), 549 (3.87), 591 (3.83), 646 (3.68) nm.

Die Struktur der Modellverbindung **133c** wurde durch Aufnahme und Auswertung von 2D-NMR-Spektren (COSY, ROESY, HMBC, HSQC) lückenlos aufgeklärt.



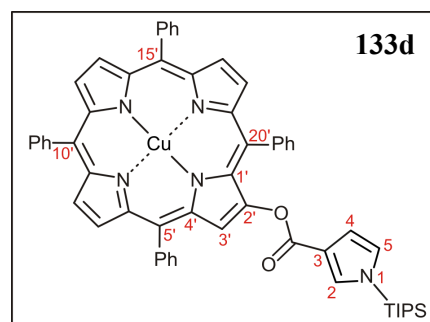
*l*-Tri(iso-propyl)silyl-pyrrol-3-carbonsäure-[(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato)-Kupfer(II)]-ester (**133d**)

In abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) legte man unter Argon das Hydroxy-substituierte Metalloporphyrin **122a** (32.0 mg, 46.0  $\mu$ mol), die Pyrrol-3-carbonsäure **41a** (14.8 mg, 55.2  $\mu$ mol), DCC (14.7 mg, 55.2  $\mu$ mol) und DMAP (1.12 mg, 9.20  $\mu$ mol) vor. Nach 5 h Rühren bei RT gab man erneut **41a** (7.40 mg, 27.6  $\mu$ mol), DCC (7.35 mg, 27.6  $\mu$ mol) und DMAP (1.12 mg, 9.20  $\mu$ mol) zu. Man rührte weitere 24 h bei RT, filtrierte die Reaktionslösung über Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und befreite im Vakuum vom Lösungsmittel. Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan = 2/1) des Rückstands lieferte **133d** (18.2 mg, 19.3  $\mu$ mol, 42%) als rotvioletten Feststoff.

Rotvioletter Feststoff.

Ausbeute: 18.2 mg (19.3  $\mu\text{mol}$ , 42%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR:  $\tilde{\nu} = 3050$  (w), 2952 (w), 2865 (w), 1738 (s), 1598 (w), 1166 (s), 1114 (s), 1003 (s), 994 (s), 924 (s), 796 (s), 744 (s), 695 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 940.233$   $[\text{M}]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{58}\text{H}_{51}\text{CuN}_5\text{NaO}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  963.3000; gem. 963.3000.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 415 (5.66), 539 (4.32), 573sh (3.42) nm.

Aufgrund ihres Paramagnetismus konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden.

#### *4-Brom-1-tri(iso-propyl)silyl-pyrrol-3-carbonsäure-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-ester (133e)*

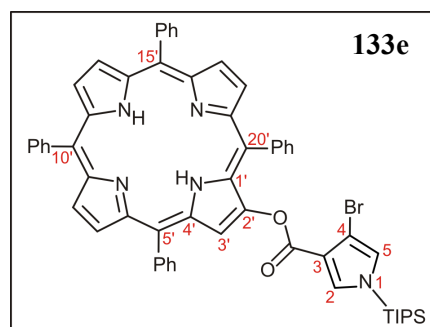
Das geschützte Hydroxyporphyrin **125** (300 mg, 408  $\mu\text{mol}$ ) wurde in einem EtOH/THF-Gemisch (45 mL/60 mL) vorgelegt, zum Sieden erhitzt und feinpulvriges NaOH (300 mg, 7.50 mmol) zugegeben. Man rührte 20 min unter Rückfluss und kühlte die Lösung auf  $5\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach Zugabe von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde die Reaktionslösung mit 0.5 M HCl (15.0 mL, 7.50 mmol) neutralisiert. Man schüttelte die organische Phase gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und NaCl-Lösung aus, trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum (Badtemperatur  $< 30\text{ }^\circ\text{C}$ ). Der verbliebene Feststoff wurde in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) aufgenommen, mit 4-Brom-1-tri(iso-propyl)silyl-pyrrol-3-carbonsäure (**41b**, 94.3 mg, 272  $\mu\text{mol}$ ), DCC (120 mg, 449  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (10.0 mg, 81.6  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 15 h bei RT gerührt. Nach erneuter Zugabe von **41b** (28.3 mg, 81.6  $\mu\text{mol}$ ), DCC (120 mg, 449  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (10.0 mg, 81.6  $\mu\text{mol}$ ) rührte man weitere 50 h, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum, reinigte den Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 2:1  $\rightarrow$  1:0) und erhielt einen violetten Feststoff. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  lieferte **133e** (100 mg, 104  $\mu\text{mol}$ , 26%). Bei der

Säulenchromatographie erhielt man außerdem das TIPS-geschützte Analogon des Hydroxyporphyrins **122c** (70.0 mg, 88.9  $\mu\text{mol}$ , 22% bezogen auf **125**) als Nebenprodukt.

Dunkelvioletter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 100 mg (104  $\mu\text{mol}$ , 26%).

Schmp.: 269–276 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3318$  (w), 2942 (w), 2866 (w), 1743 (s), 1595 (w), 1518 (w), 1471 (w), 1440 (w), 1159 (m), 1127 (s), 1072 (s), 976 (s), 959 (s), 798 (s), 755 (s), 732 (s), 697 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.79$  (s, 2H, NH), 1.21 (d,  $^3J = 7.2$  Hz, 18H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.52 (sep,  $^3J = 7.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.80 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, 2-H), 7.24 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 1H, 5-H), 7.28 (m, 1H, 20<sup>4'</sup>-H), 7.47–7.50 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.8$  Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 7.72–7.80 (m, 9H, 5<sup>3'</sup>-H, 5<sup>4'</sup>-H, 5<sup>5'</sup>-H, 10<sup>3'</sup>-H, 10<sup>4'</sup>-H, 10<sup>5'</sup>-H, 15<sup>3'</sup>-H, 15<sup>4'</sup>-H, 15<sup>5'</sup>-H), 8.12 (app dd,  $^{\text{app}}J = 8.4$  Hz,  $^{\text{app}}J = 1.2$  Hz, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 8.21–8.27 (m, 6H, 5<sup>2'</sup>-H, 5<sup>6'</sup>-H, 10<sup>2'</sup>-H, 10<sup>6'</sup>-H, 15<sup>2'</sup>-H, 15<sup>6'</sup>-H), 8.52 (s, 1H, 3'-H), 8.68 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H, 18'-H), 8.81 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H, 12'-H, 13'-H), 8.83 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H, 17'-H), 8.88 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H, 7'-H), 8.91 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H, 8'-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.5$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 99.9 (C-3), 115.4 (C-4), 118.5 (C-20'), 120.2 (C-10'), 120.3 (C-5'), 120.5 (C-15'), 123.1 (C-3'), 125.5 (C-2), 126.5 (C-20<sup>3'</sup>, C-20<sup>5'</sup>), 126.6, 126.7 (2 Signale), 126.9 (C-20<sup>4'</sup>), 127.0, 127.2, 127.7 (2 Signale), 128.1, 128.2, 129.2 (C-17'), 129.3 (C-7'), 129.6 (C-18'), 129.7 (C-8'), 131.5 (C-5), 132.7 (C-12', C-13'), 133.3 (C-20<sup>2'</sup>, C-20<sup>6'</sup>), 134.1, 134.5, 134.6, 138.1, 140.8 (C-5<sup>1'</sup> / C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup> / C-20<sup>1'</sup>), 142.0 (C-5<sup>1'</sup> / C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup> / C-20<sup>1'</sup>), 142.2 (C-5<sup>1'</sup> / C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup> / C-20<sup>1'</sup>, 2 Signale), 161.4 (3-CO<sub>2</sub>R) ppm.

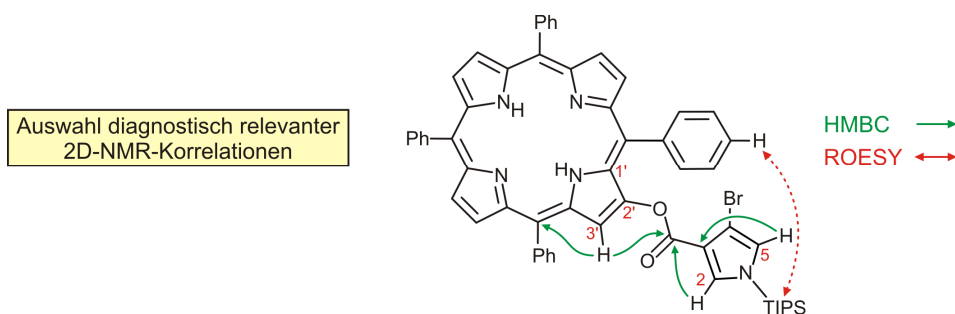
MS (MALDI, positiv):  $m/z = 957.346 / 959.350$   $[\text{M}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{58}\text{H}_{53}\text{BrN}_5\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  958.3146; gem. 958.3147.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 418 (5.57), 515 (4.23), 550 (3.74), 590 (3.71), 645 (3.52) nm.

Die Struktur der Modellverbindung **133e** wurde durch Aufnahme und Auswertung von 2D-NMR-Spektren (COSY, ROESY, HMBC, HSQC) lückenlos aufgeklärt.





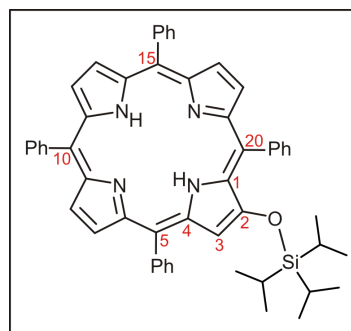
*O*-Tri(*iso*-propyl)silyl-2-hydroxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin

Bei der oben beschriebenen Veresterung erhielt man das TIPS-geschützte Analogon des Hydroxyporphyrins **122c** (70.0 mg, 88.9  $\mu\text{mol}$ , 22% bezogen auf **125**) als Nebenprodukt. Dieses wurde zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  umkristallisiert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 70.0 mg (88.9  $\mu\text{mol}$ , 22%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3315 (w), 3054 (w), 3020 (w), 2923 (w), 2864 (w), 1577 (w), 1557 (w), 1537 (m), 1509 (w), 1459 (m), 1440 (m), 1349 (w), 1325 (w), 1276 (s), 1260 (s), 1210 (w), 1173 (s), 1137 (m), 1071 (m), 1001 (m), 964 (s), 932 (w), 879 (m), 850 (m), 796 (s), 749 (s), 697 (s), 659 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.79 (s, 2H, NH), 1.05 (d,  $^3J$  = 7.2 Hz, 18H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.29 (sep,  $^3J$  = 7.5 Hz, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.62-7.68 (m, 3H,  $20^3\text{-H}$ ,  $20^4\text{-H}$ ,  $20^5\text{-H}$ ), 7.71-7.78 (m, 9H,  $5^3\text{-H}$ ,  $5^4\text{-H}$ ,  $5^5\text{-H}$ ,  $10^3\text{-H}$ ,  $10^4\text{-H}$ ,  $10^5\text{-H}$ ,  $15^3\text{-H}$ ,  $15^4\text{-H}$ ,  $15^5\text{-H}$ ), 7.84 (s, 1H, 3-H), 8.07-8.09 (m, 2H,  $20^2\text{-H}$ ,  $20^6\text{-H}$ ), 8.17-8.23 (m, 6H,  $5^2\text{-H}$ ,  $5^6\text{-H}$ ,  $10^2\text{-H}$ ,  $10^6\text{-H}$ ,  $15^2\text{-H}$ ,  $15^6\text{-H}$ ,  $20^2\text{-H}$ ,  $20^6\text{-H}$ ), 8.52 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 18-H), 8.74 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 17-H), 8.78 (app s, 2H, 12-H, 13-H), 8.80 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 7-H), 8.83 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H, 8-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 112.4 (C-3), 117.8 (C-5), 118.3 (C-20), 119.7 (C-10), 121.0 (C-15), 126.5 (C- $20^3$ , C- $20^5$ , 3 Signale), 126.7, 127.0 (C- $20^4$ ), 127.6 (C- $5^4$ , C- $10^4$ , C- $15^4$ ), 130.1 (C-17, C-18), 130.4 (C-8), 130.5 (C-7), 131.1 (C-12, C-13), 133.3 (C- $20^2$ , C- $20^6$ ), 134.3 (C- $5^2$ , C- $5^6$ ), 134.4 (C- $15^2$ , C- $15^6$ ), 134.6 (C- $10^2$ , C-

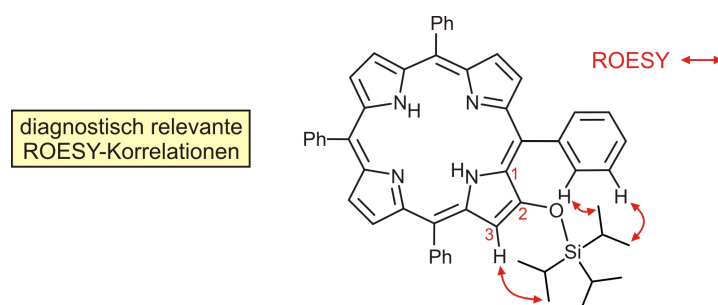
$10^6$ ), 142.0 (C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup> / C-20<sup>1</sup>, 2 Signale), 142.4 (C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup> / C-20<sup>1</sup>), 142.8 (C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup> / C-20<sup>1</sup>) ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 786.382$  [M]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>53</sub>H<sub>51</sub>N<sub>4</sub>OSi [M+H]<sup>+</sup> 787.3827; gem. 787.3827.

UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 420 (5.38), 516 (5.21), 550 (3.70), 591 (3.74), 651 (3.67) nm.

Die Struktur dieses nicht literaturbekannten Nebenprodukts wurde durch Aufnahme und Auswertung von 2D-NMR-Spektren (COSY, ROESY, HMBC, HSQC) in Kombination mit den Ergebnissen der massenspektrometrischen Messungen (HRMS-ESI) aufgeklärt.



#### 4.4.5 Porphyrin-Dimere mit Esterverknüpfung

##### *5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-2-carbonsäure-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-ester (133f)*

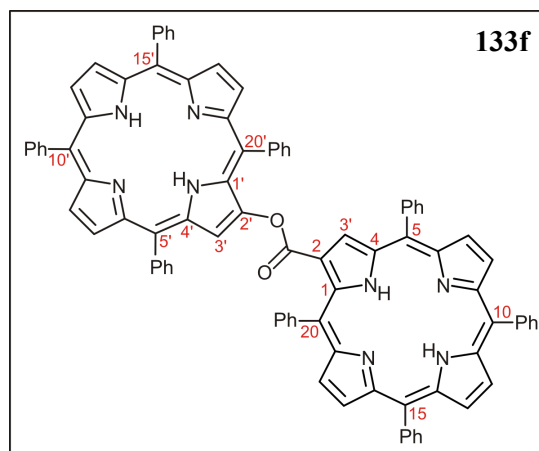
In einem Gemisch aus 10 mL EtOH und 40 mL THF wurde 2-Benzoyloxy-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**125**, 210 mg, 286  $\mu$ mol) vorgelegt, zum Sieden erhitzt und feinpulvriges NaOH (206 mg, 5.14 mmol) zugegeben. Die Lösung rührte man 20 min unter Rückfluss und kühlte dann auf 5 °C. Nach Zugabe von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit 0.5 M HCl (10.3 mL, 5.14 mmol) neutralisiert. Die organische Phase wurde abgenommen, mit H<sub>2</sub>O und NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Solvens bei einer Badtemperatur unter 30 °C im Vakuum entfernt. Den verbliebenen violetten Feststoff löste man unter Argon in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL), versetzte mit der Porphyrin-2-carbonsäure **120a** (225 mg, 343  $\mu$ mol), DCC (70.8 mg, 343  $\mu$ mol) und DMAP (6.98 mg, 57.2  $\mu$ mol) und rührte 15 h bei RT. Man kühlte auf 0 °C, entfernte den ausgefallenen Harnstoff durch Filtration und engte das Filtrat zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1 →

1:0) gereinigt. Man erhielt 211 mg (166  $\mu\text{mol}$ , 58%) des gewünschten Produkts **133f**, welches nur für die Analytik durch Umkristallisation ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) oder mittels Recycling-GPC weiter aufgereinigt wurde.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 211 mg (166  $\mu\text{mol}$ , 58%).

Schmp.:  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3328$  (w), 3053 (w), 1740 (m), 1596 (w), 1551 (w), 1491 (w), 1471 (w), 1440 (m), 1349 (w), 1276 (m), 1228 (w), 1176 (w), 1154 (m), 1122 (w), 1074 (w), 1020 (m), 980 (m), 963 (m), 911 (w), 837 (w), 797 (s), 749 (s), 720 (s), 698 (s), 643 (m), 618 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.84$  (s, 2H, NH),  $-2.46$  (s, 2H, NH), 4.95 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.3$  Hz, 1H, Ar-H), 5.84 (app t,  $^{\text{app}}J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.19–7.28 (m, 3H, Ar-H), 7.59–7.61 (2H, Ar-H), 7.67–7.74 (m, 3H, Ar-H), 7.76–7.82 (m, 7H, Ar-H), 7.82–7.85 (m, 3H, Ar-H), 7.88–7.93 (m, 3H, Ar-H), 7.94–7.97 (m, 3H, Ar-H), 8.14–8.17 (m, 2H, Ar-H), 8.21–8.24 (m, 2H, Ar-H), 8.25–8.29 (m, 4H, Ar-H), 8.31–8.35 (m, 3H, Ar-H), 8.37–8.40 (m, 2H, Ar-H), 8.44–8.47 (m, 3H, Ar-H), 8.67 (d,  $^3J = 5.2$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.78 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.80–8.87 (m, 5H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.95 (s, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.08 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.3$  ( $\text{C}_q$ ), 120.2 ( $\text{C}_q$ , 2 Signale), 120.3 ( $\text{C}_q$ ), 120.4, 120.5 ( $\text{C}_q$ ), 121.1 ( $\text{C}_q$ ), 121.9 ( $\text{C}_q$ ), 125.2 (CH), 125.6 (CH), 126.6 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH, 2 Signale), 126.9 (CH, 2 Signale), 127.1 (CH), 127.6 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH, 2 Signale), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 132.3 (CH), 134.4 (CH), 134.6 (CH, 2 Signale), 134.7 (CH), 134.8 (CH), 135.3 (CH), 136.1 (CH), 140.5 ( $\text{C}_q$ ), 141.8 ( $\text{C}_q$ ), 141.9 ( $\text{C}_q$ ), 142.0 ( $\text{C}_q$ , 3 Signale), 142.1 ( $\text{C}_q$ ), 142.4 ( $\text{C}_q$ ), 163.9 ( $\text{C}_q$ ) ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 1271.530$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv) ber. für  $\text{C}_{89}\text{H}_{59}\text{N}_8\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1271.4756; gem. 1271.4755.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 418sh (5.35), 430 (5.46), 519 (4.31), 552 (3.78), 595 (3.71), 655 (3.63) nm.

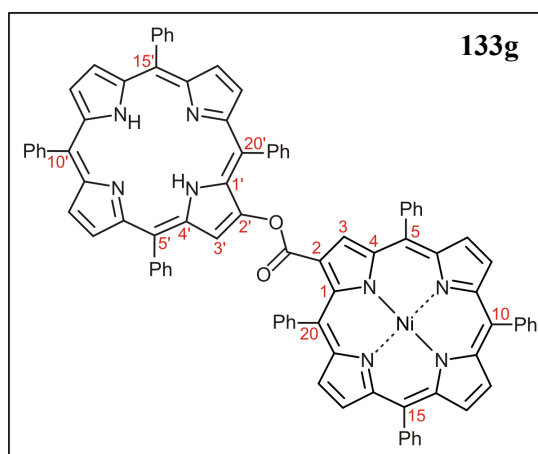
[5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato-Nickel(II)]-2-carbonsäure-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-ester (**133g**)

In einem Ethanol/THF-Gemisch (11 mL/15 mL) wurde das 2-Benzoyloxyporphyrin **125** (69.3 mg, 94.4  $\mu\text{mol}$ ) vorgelegt, zum Sieden erhitzt und fein gemörserte NaOH (70.0 mg, 1.75 mmol) zugegeben. Die tiefgrüne Lösung rührte man 20 min unter Rückfluss. Es wurde auf 5 °C gekühlt,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben und das Reaktionsgemisch mit 0.5 M HCl (3.50 mL, 1.75 mmol) neutralisiert. Man schüttelte die organische Phase gegen  $\text{H}_2\text{O}$  und NaCl-Lösung aus, trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und befreite vom Lösungsmittel. Der Rückstand wurde in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) aufgenommen, mit der metallierten Porphyrin-2-carbonsäure **120b** (48.0 mg, 67.1  $\mu\text{mol}$ ), DCC (27.6 mg, 104  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (2.50 mg, 20.5  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 15 h bei RT gerührt. Nach erneuter Zugabe von DCC (27.6 mg, 104  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (10.0 mg, 81.6  $\mu\text{mol}$ ) rührte man weitere 48 h, entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und reinigte das Rohgemisch säulenchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 3:1  $\rightarrow$  1:0). Dies lieferte **133g** (50.0 mg, 37.7  $\mu\text{mol}$ , 56%) als violetten Feststoff, der zu analytischen Zwecken aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  umkristallisiert wurde.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 50.0 mg (37.7  $\mu\text{mol}$ , 56%).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3006 (w), 2922 (w), 1737 (m), 1597 (w), 1574 (w), 1547 (w), 1492 (w), 1440 (w), 1377 (w), 1351 (w), 1318 (w), 1276 (m), 1260 (m), 1216 (w), 1196 (w), 1153 (w), 1124 (m), 1074 (w), 1043 (w), 1019 (w), 1005 (m), 954 (w), 913 (w), 795 (m), 750 (s), 716 (m), 696 (s), 653 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.88 (s, 2H, NH), 5.28 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.8 Hz, 1H,  $20^4\text{-H}$ ), 6.03 (app t,  $^{\text{app}}J$  = 7.8 Hz, 2H,  $20^3\text{-H}$ ,  $20^5\text{-H}$ ), 7.10–7.18 (m, 3H,  $20^3\text{-H}$ ,  $20^4\text{-H}$ ,  $20^5\text{-H}$ ), 7.57 (app dd,  $^{\text{app}}J$  = 7.8 Hz,  $^{\text{app}}J$  = 1.2 Hz, 2H,  $20^2\text{-H}$ ,  $20^6\text{-H}$ ), 7.67–7.82 (m, 18H, *m,p*-Ar-H), 7.91–7.94 (m, 3H,  $5^3\text{-H}$ ,  $5^4\text{-H}$ ,  $5^5\text{-H}$ ), 7.96–7.99 (m, 2H,  $20^2\text{-H}$ ,  $20^6\text{-H}$ ), 8.02–8.07 (m, 2H,  $15^2\text{-H}$ ,  $15^6\text{-H}$ ), 8.10–8.13 (m, 2H,  $10^2\text{-H}$ ,  $10^6\text{-H}$ ), 8.13–8.16 (m, 2H,  $15^2\text{-H}$ ,  $15^6\text{-H}$ ), 8.18–8.21 (m, 2H,  $5^2\text{-H}$ ,  $5^6\text{-H}$ ), 8.22–8.25 (m, 2H,  $10^2\text{-H}$ ,  $10^6\text{-H}$ ), 8.33–8.38 (m, 2H,  $5^2\text{-H}$ ,  $5^6\text{-H}$ ),

8.57 (app d,  $^{\text{app}}J = 4.8$  Hz, 1H, 18-H), 8.67 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H, 17-H, 17'-H), 8.76 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H, 13H, 13'-H), 8.78–8.81 (m, 2H, 12-H, 8-H, 12'-H), 8.83 (s, 1H, 3-H), 8.86 (d,  $^3J = 5.4$  Hz, 1H, 7-H), 8.92 (app dd,  $^{\text{app}}J = 6.6$  Hz,  $^{\text{app}}J = 4.8$  Hz, 2H, 7'-H, 8'-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 117.2, 118.2$  (C-20'), 119.1 (C-15), 119.4 (C-10, 2 Signale), 119.5 (C-20), 120.2 (C-10'), 120.3 (C-5'), 120.5 (C-15'), 120.6 (C-5), 121.2, 121.4, 122.5, 123.1, 125.4 (C-20<sup>3'</sup>, C-20<sup>5'</sup>), 125.9 (C-20<sup>4'</sup>), 126.5 (C-10<sup>3'</sup> / C-10<sup>5'</sup> / C-15<sup>3'</sup> / C-15<sup>5'</sup> / C-5<sup>3</sup> / C-5<sup>5</sup> / C-10<sup>3</sup> / C-10<sup>5</sup> / C-15<sup>3</sup> / C-15<sup>5</sup>), 126.7 (C-10<sup>3'</sup> / C-10<sup>5'</sup> / C-15<sup>3'</sup> / C-15<sup>5'</sup> / C-5<sup>3</sup> / C-5<sup>5</sup> / C-10<sup>3</sup> / C-10<sup>5</sup> / C-15<sup>3</sup> / C-15<sup>5</sup>), 126.8 (C-5<sup>3'</sup>, C-5<sup>5'</sup>), 126.9 (C-20<sup>3</sup>, C-20<sup>5</sup>), 127.0 (C-10<sup>4'</sup> / C-15<sup>4'</sup> / C-5<sup>4'</sup> / C-10<sup>4</sup> / C-15<sup>4</sup>), 127.1 (2 Signale), 127.3 (C-5<sup>4'</sup> / C-10<sup>4'</sup> / C-5<sup>4</sup> / C-10<sup>4</sup> / C-15<sup>4</sup>), 127.7 (C-15<sup>4'</sup>, C-10<sup>4'</sup>), 127.8 (C-20<sup>4</sup>), 127.9 (C-15<sup>4</sup>, C-10<sup>4</sup>), 128.0 (2 Signale), 128.2 (C-5<sup>4</sup>, C-5<sup>4'</sup>), 128.4, 129.5, 130.0, 132.3 (C-20<sup>2'</sup>, C-20<sup>6'</sup>, C-17, C-8), 132.4, 132.5 (C-8' / C-13' / C-13), 132.8 (C-7, C-8' / C-12' / C-12 / C-13' / C-13, 2 Signale), 133.5 (C-18' / C-18), 133.6, 133.8 (C-15<sup>2</sup>, C-15<sup>6</sup>, C-10<sup>2</sup>, C-10<sup>6</sup>, C-10<sup>2'</sup> / C-10<sup>6'</sup> / C-15<sup>2'</sup> / C-15<sup>6'</sup> / C-5<sup>2</sup> / C-5<sup>6</sup> / C-10<sup>2</sup> / C-10<sup>6</sup> / C-15<sup>2</sup> / C-15<sup>6</sup>, 3 Signale), 134.2 (C-5<sup>2</sup>, C-5<sup>6</sup>, C-5<sup>2'</sup>, C-5<sup>6'</sup>), 134.4 (C-15<sup>2'</sup>, C-15<sup>6'</sup>), 134.5 (2 Signale; C-10<sup>2'</sup>, C-10<sup>6'</sup>, C-10<sup>2'</sup> / C-10<sup>6'</sup> / C-15<sup>2'</sup> / C-15<sup>6'</sup> / C-5<sup>2</sup> / C-5<sup>6</sup> / C-10<sup>2</sup> / C-10<sup>6</sup> / C-15<sup>2</sup> / C-15<sup>6</sup>), 134.6 (2 Signale), 134.6 (C-20<sup>2</sup>, C-20<sup>6</sup>), 134.7 (C-20<sup>2</sup>, C-20<sup>6</sup>), 136.3 (C-3), 139.1, 139.7, 140.3 (C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup> / C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup>), 140.5 (C-20<sup>1'</sup>, C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup> / C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup>), 140.8 (C-20<sup>1</sup>), 142.0 (C-10<sup>1'</sup> / C-15<sup>1'</sup> / C-5<sup>1</sup> / C-10<sup>1</sup> / C-15<sup>1</sup>), 142.1, 142.4 (C-5<sup>1'</sup>), 142.6, 143.2, 143.4, 143.6, 143.7, 143.8, 144.2, 144.3, 162.7 (2-CO<sub>2</sub>R) ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 1328.422$  [M]<sup>++</sup>, 697.1977 [NiTPPCO]<sup>+</sup>, 630.290 [TPPOH]<sup>++</sup>.

MS (MALDI, positiv, linear):  $m/z = 1328.248$  [M]<sup>++</sup>.

HRMS (ESI, positiv) ber. für C<sub>89</sub>H<sub>57</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1327.3953; gem. 1327.3945.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 422 (5.44), 427 (5.45), 518 (4.30), 540sh (4.17), 588 (3.88), 646 (3.39) nm.

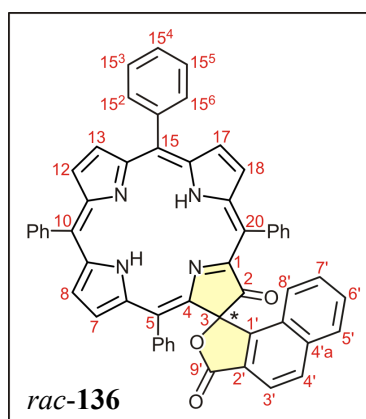
Die Konstitution von **133g** wurde mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren (COSY, ROESY, HMBC, HSQC) ermittelt. Die Auswertung dieser Daten ergab die obige Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Einzelresonanzen.

#### 4.4.6 Versuch zur intramolekularen C,C-Kupplung am Modellsystem und Isolierung eines chiralen Spiroporphyrinoids

Das Porphyrin **133a** mit Naphthoesäure-Seitenkette (60.0 mg, 69.5  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (3.12 mg, 13.9  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{PPh}_3$  (7.29 mg, 27.8  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{NaOAc}$  (57.0 mg, 695  $\mu\text{mol}$ ) wurden unter Argon vorgelegt und bei 40 °C 30 min getempert. Man gab abs. *N,N*-Dimethylacetamid (DMA, 40 mL) zu und rührte die Lösung 72 h bei 130 °C. Nach Abkühlen auf RT versetzte man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , schüttelte die organische Phase gegen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl}$ -Lösung aus, trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1  $\rightarrow$  1:0, dann EtOAc) gereinigt. Dabei erhielt man neben verschiedenen nicht identifizierbaren Reaktionsprodukten die literaturbekannten Porpholactone **135a**<sup>[766,767]</sup> (11.9 mg, 18.8  $\mu\text{mol}$ , 27%) und **135b**<sup>[768]</sup> (4.00 mg, 5.43  $\mu\text{mol}$ , 8%). Daneben erhielt man eine tiefgrüne Fraktion ( $R_f \sim 0.21$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1). Entfernen des Lösungsmittels lieferte einen violetten Feststoff. Für die Struktur dieser Verbindung wurde basierend auf den hier gewonnenen Daten (2D-NMR-Spektroskopie, UV-Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie) das chirale Spiroporphyrinoid *rac*-**136** vorgeschlagen (vgl. hierzu die ausführliche Diskussion im Allgemeinen Teil, Kapitel 5.4.2).

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 9.10 mg (11.4  $\mu\text{mol}$ , 16%).



HRMS (ESI, positiv) ber. für  $\text{C}_{55}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  799.2704; gem. 799.2689.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = ... nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. Phenomenex;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 70:30, Flussrate: 1 mL/min, RT;  $t_R(\mathbf{136}) = 13.2$  min,  $t_R(\text{ent-}\mathbf{136}) = 14.0$  min.

Die Verbindung neigt zur Zersetzung (DC,  $^1\text{H-NMR}$ ) und wurde daher bei  $-20$  °C gelagert.

**Tabelle E2.** NMR-Daten des Spiroporphyrinoids *rac*-**136**. Eingeklammerte Positionsnummern bezeichnen *schwache* Korrelationen (Pos. = Positionsnummer).

Pos.	$^1\text{H}$ [ppm] / $J$ [Hz]	$^{13}\text{C}$ [ppm]	HMBC <sup>a</sup>	COSY <sup>a</sup>	ROESY <sup>a</sup>
1					
2		196.1			
3		87.6			
4					
5		116.0			
5 <sup>1</sup>		136.5			
5 <sup>2</sup>	6.01–6.03 / <i>m</i>	131.9	5, 5 <sup>4</sup> , 5 <sup>6</sup>	5 <sup>3</sup> , (5 <sup>4</sup> ), (5 <sup>5</sup> ), 5 <sup>6</sup>	7
5 <sup>3</sup>	6.46–6.49 / <i>m</i>	125.4	5 <sup>1</sup> , 5 <sup>5</sup>	5 <sup>2</sup> , 5 <sup>4</sup> , (5 <sup>5</sup> ), (5 <sup>6</sup> )	
5 <sup>4</sup>	7.24–7.27 / <i>m</i>	127.8	5 <sup>2</sup> , 5 <sup>6</sup>	(5 <sup>2</sup> ), 5 <sup>3</sup> , 5 <sup>5</sup> , (5 <sup>6</sup> )	
5 <sup>5</sup>	7.49–7.52 / <i>m</i>	127.1	5 <sup>1</sup> , 5 <sup>3</sup>	(5 <sup>2</sup> ), (5 <sup>3</sup> ), 5 <sup>4</sup> , 5 <sup>6</sup>	
5 <sup>6</sup>	8.00–8.03 / <i>m</i>	133.2	5 <sup>2</sup> , 5 <sup>4</sup>	5 <sup>2</sup> , 5 <sup>4</sup> , 5 <sup>5</sup>	
6		145.8/139.5			
7	7.96 / <i>d</i> (4.9)	129.2	6, 8, 9	8	5 <sup>2</sup> , (5 <sup>6</sup> )
8	8.42 / <i>d</i> (4.9)	132.8	6, 7, 9, 10	7	10 <sup>2</sup> , 10 <sup>6</sup>
9		145.8/139.5			
10		125.9			
10 <sup>1</sup>		140.5			
10 <sup>2</sup>	7.97–7.99 / <i>m</i>	133.4	(10), 10 <sup>4</sup> , 10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup> , (10 <sup>6</sup> )	8, 12
10 <sup>3</sup>	7.66–7.71 / <i>m</i>	127.0	10 <sup>1</sup> , 10 <sup>5</sup>	10 <sup>2</sup> , 10 <sup>4</sup> , 10 <sup>6</sup>	
10 <sup>4</sup>	7.71–7.74 / <i>m</i>	128.2	10 <sup>1</sup> , 10 <sup>5</sup> , 10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup> , 10 <sup>5</sup>	
10 <sup>5</sup>	7.66–7.71 / <i>m</i>	127.0	10 <sup>1</sup> , 10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup> , 10 <sup>6</sup>	
10 <sup>6</sup>	8.05 / <i>d</i> (7.0)	133.32	(10), 10 <sup>2</sup> , 10 <sup>4</sup>	(10 <sup>2</sup> ), 10 <sup>5</sup>	8, 12
11		141.8/140.5			
12	8.54 / <i>d</i> (4.9)	129.7	(10), 11, 13, 14	13	10 <sup>2</sup> , 10 <sup>6</sup>
13	8.57 / <i>d</i> (4.9)	130.3	11, 12, 14, (15)	12	15 <sup>2</sup> , 15 <sup>6</sup>

**Tabelle E2.** NMR-Daten des Spiroporphyrinoids *rac*-**136** (Fortsetzung).

Pos.	$^1\text{H}$ [ppm] / $J$ [Hz]	$^{13}\text{C}$ [ppm]	HMBC <sup>a</sup>	COSY <sup>a</sup>	ROESY <sup>a</sup>
13	8.57 / <i>d</i> (4.9)	130.3	11, 12, 14, (15)	12	15 <sup>2</sup> , 15 <sup>6</sup>
14		141.8/140.5			
15		128.1			
15 <sup>1</sup>		140.5			
15 <sup>2</sup>	8.14 / <i>app t</i> (1.9, 6.8)	133.3	15 <sup>4</sup> , 15 <sup>6</sup>	15 <sup>3</sup> , (15 <sup>6</sup> )	13, 17
15 <sup>3</sup>	7.74–7.78 / <i>m</i>	127.1	15 <sup>1</sup> , 15 <sup>5</sup>	15 <sup>2</sup>	
15 <sup>4</sup>	7.74–7.78 / <i>m</i>	128.3	15 <sup>2</sup> , 15 <sup>6</sup>	15 <sup>5</sup>	
15 <sup>5</sup>	7.71–7.74 / <i>m</i>	127.0	15 <sup>1</sup> , 15 <sup>3</sup>	15 <sup>4</sup> , 15 <sup>6</sup>	
15 <sup>6</sup>	8.00–8.03 / <i>m</i>	133.3	15 <sup>2</sup> , 15 <sup>4</sup>	15 <sup>2</sup> , 15 <sup>5</sup>	13, 17
16		139.4/144.6			
17	8.56 / <i>d</i> (4.9)	131.8	(15), 16, 18, 19	18	15 <sup>2</sup> , 15 <sup>6</sup>
18	8.34 / <i>d</i> (4.8)	129.4	16, 17, 19, (20)	17	20 <sup>2</sup> , 20 <sup>6</sup>
19		139.4/144.6			
20		119.1			
20 <sup>1</sup>		139.2			
20 <sup>2</sup>	7.59–7.63 / <i>m</i>	131.3	20, 20 <sup>4</sup> , 20 <sup>6</sup>	20 <sup>3</sup>	8'
20 <sup>3</sup>	7.41 / <i>app dt</i> (1.1, 7.5)	127.3	20 <sup>1</sup> , 20 <sup>5</sup>	20 <sup>2</sup> , 20 <sup>4</sup>	
20 <sup>4</sup>	7.56 / <i>app tt</i> (1.3, 7.6)	127.7	20 <sup>2</sup> , 20 <sup>6</sup>	20 <sup>3</sup> , 20 <sup>5</sup> , (20 <sup>6</sup> )	
20 <sup>5</sup>	7.59–7.63 / <i>m</i>	127.4	20 <sup>1</sup> , 20 <sup>3</sup>	20 <sup>4</sup> , 20 <sup>6</sup>	
20 <sup>6</sup>	7.80 / <i>app dt</i> (1.4, 7.5)	132.1	(20), 20 <sup>2</sup> , 20 <sup>4</sup>	(20 <sup>4</sup> ), 20 <sup>5</sup>	18
1'		146.2			
2'		124.7			
3'	7.57	121.0	1', (2'), 4'a, (8'a), 9'	4'	
4'	7.85	130.5	(1'), 2', (4'a), 5', 8'a, 9'	3', (5'), (8')	
4'a		136.1			
5'	7.88	129.3	4', (4'a), 7', 8'a	(4'), 6', (7'), (8')	



**Tabelle E2.** NMR-Daten des Spiroporphyrinoids *rac-136* (Fortsetzung).

Pos.	$^1\text{H}$ [ppm] / $J$ [Hz]	$^{13}\text{C}$ [ppm]	HMBC <sup>a</sup>	COSY <sup>a</sup>	ROESY <sup>a</sup>
6'	7.33–7.36 / <i>m</i>	128.7	4'a, 8'	5', 7', (8')	
7'	6.64–6.67 / <i>m</i>	128.0	5', 8'a	(5'), 6', 8'	
8'	6.29 / <i>app d</i> (0.9, 8.5)	122.2	1', 4'a, 6', (8'a)	(4'), (5'), 6', 7'	20 <sup>2</sup> , 5 <sup>2</sup>
8'a		126.4			
9'		170.0			

<sup>a</sup>Eingeklammerte Positionsnummern geben *schwache* Korrelationen der wechselwirkenden Partner an.

## 5 Synthese von Multiporphyrinen mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung

### 5.1 Synthese nicht literaturbekannter monomerer Porphyrin-Bausteine

#### 5-Phenyl-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin

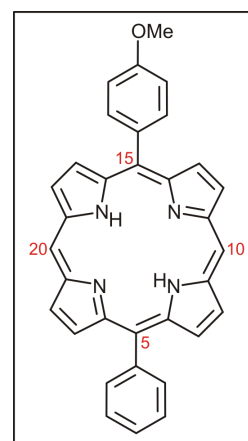
Benzaldehyd (440 mg, 421  $\mu$ L, 4.15 mmol), 4-Methoxybenzaldehyd (500  $\mu$ L, 4.15 mmol) und Dipyrromethan<sup>[625,743]</sup> (1.21 g, 8.30 mmol) wurden in 2 L CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und die Lösung durch Einleiten von Argon 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach Zugabe von TFA (129 mL, 1.66 mmol) rührte man 18 h bei RT unter Lichtausschluss. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Suspension von DDQ (2.36 g, 10.4 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) versetzt, nochmals 1 h gerührt und anschließend Triethylamin (6 mL) zugegeben. Die Lösung wurde eingengt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über Kieselgel säulenfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Nach Säulenchromatographie des Rückstands (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1) erhielt man das gewünschte Produkt (411 mg, 0.84 mmol, 20%) als zweite eluierende Fraktion sowie 5,15-Diphenylporphyrin (218 mg, 0.47 mmol, 11%) und Spuren 5,15-Di-(4-methoxyphenyl)-porphyrin. 5-Phenyl-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan umkristallisiert.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 411 mg (0.84 mmol, 20%); Lit.<sup>[880]</sup> 16%.

R<sub>f</sub> = 0.45 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3288 (w), 3109 (w), 2974 (w), 2923 (w), 2848 (w), 1601 (w), 1573 (w), 1504 (w), 1493 (w), 1441 (w), 1408 (m), 1275 (w), 1240 (s), 1173 (s), 1144 (m), 1105 (w), 1051 (w), 1024 (w), 985 (w), 953 (s), 847 (s), 785 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.08 (s, 2H, NH), 4.13 (s, 3H, 15<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 7.33-7.38 (m, 2H, 15<sup>3</sup>-H / 15<sup>5</sup>-H), 7.78-7.84 (m, 2H, 5<sup>3</sup>-H / 5<sup>5</sup>-H / 5<sup>4</sup>-H), 8.17-8.23 (m, 2H, 15<sup>2</sup>-H / 15<sup>6</sup>-H), 8.25-8.31 (m, 2H, 5<sup>2</sup>-H / 5<sup>6</sup>-H), 9.08 (d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.12 (d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.38-9.41 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 10.31 (s, 2H, 10-H / 20-H).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 492 (100) [M]<sup>++</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>33</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 493.2028; gem. 493.2027.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 408 (5.62), 503 (4.28), 538 (3.85), 578 (3.80), 631 (3.38) nm.

5-Phenyl-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin war in der Literatur zweimal beschrieben, *bis dato* jedoch nur unzureichend charakterisiert worden.<sup>[880,881]</sup>

#### 5-Hexyl-10-phenyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin

5-Phenyl-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (100 mg, 0.20 mmol) wurden in THF (50 mL) vorgelegt und auf -20 °C gekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe einer 2.3 M Lösung von Hexyllithium in *n*-Hexan (1.74 mL, 4.00 mmol) rührte man die rotbraune Lösung 30 min bei -20 °, entfernte das Kältebad und rührte weitere 30 min. Die Lösung wurde mit THF/H<sub>2</sub>O (5 mL/5 mL) versetzt. Nach 10 min bei RT gab man DDQ (454 mg, 2.00 mmol) zum nun grünen Reaktionsgemisch und rührte bis die Farbe zurück nach rotviolett umgeschlagen war (~20 min). Man säulenfiltrierte mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über Kieselgel und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1) erhielt man 5-Hexyl-10-phenyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (68 mg, 118  $\mu$ mol, 59%) in Form eines violetten Feststoffs, der aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert wurde.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

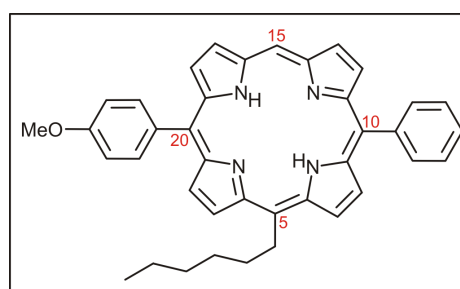
Ausbeute: 68 mg (118  $\mu$ mol, 59%).

R<sub>f</sub> = 0.29 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: 242 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3311 (w), 2954 (w), 2916 (m), 2852 (m), 1599 (w), 1572 (w), 1508 (w), 1460 (m), 1402 (w), 1335 (w), 1242 (s), 1174 (m), 1151 (w), 1103 (w), 1053 (w), 1024 (m), 957 (m), 922 (w), 847 (m), 787 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.97 (s, 2H, NH), 0.93 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, 5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.35–1.45 (m, 2H, 5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.47–1.58 (m, 2H, 5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.83 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.8 Hz, 2H, 5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.57 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.8 Hz, 2H, 5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 4.13 (s, 3H, 20<sup>4</sup>-



OCH<sub>3</sub>), 5.08 (t,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H, 5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 7.30–7.35 (m, 2H, 20<sup>3</sup>-H, 20<sup>5</sup>-H), 7.75–7.82 (m, 3H, 10<sup>3</sup>-H, 10<sup>5</sup>-H, 10<sup>4</sup>-H), 8.12–8.17 (m, 2H, 20<sup>2</sup>-H, 20<sup>6</sup>-H), 8.21–8.26 (m, 2H, 10<sup>2</sup>-H, 10<sup>6</sup>-H), 8.93–8.97 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.98–9.02 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.24–9.28 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.53–9.56 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 10.09 (s, 1H, 15-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.1$  (5-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 22.7 (5-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 30.3 (5-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 31.9 (5-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 35.9 (5-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 39.0 (5-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 55.6 (20<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 103.9 (CH), 112.3 (CH), 118.8 (C<sub>q</sub>), 118.9 (C<sub>q</sub>), 121.1 (C<sub>q</sub>), 126.7 (CH), 127.6 (CH), 128.1 (C<sub>q</sub>), 131.1 (C<sub>q</sub>), 134.4 (CH), 134.6 (CH), 135.6 (CH), 142.1 (C<sub>q</sub>), 146.3 (C<sub>q</sub>), 159.4 (C<sub>q</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 576 (100) [M]<sup>+</sup>, 505 (78) [M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>39</sub>H<sub>37</sub>N<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 577.2962; gem. 577.2962.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 413 (5.49), 511 (4.01), 547 (3.65), 588 (3.80), 643 (3.38) nm.

#### 5-Brom-10-phenyl-15-hexyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (**137i**)

Man löste das 5-Hexyl-10-phenyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (46.0 mg, 79.8  $\mu$ mol) in CHCl<sub>3</sub> (20 mL), versetzte mit Pyridin (0.02 mL) und kühlte die Lösung auf 0 °C. Nach Zugabe von NBS (18.5 mg, 104  $\mu$ mol) wurde das Reaktionsgemisch 30 min bei 0 °C gerührt, anschließend über Kieselgel filtriert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1) und Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH lieferten 48.6 mg (74.2  $\mu$ mol, 93%) des bromierten Porphyrins **137i**.

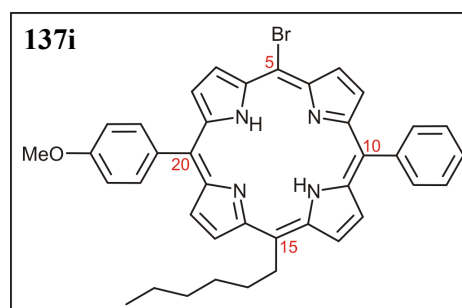
Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 48.6 mg (74.2  $\mu$ mol, 93%).

R<sub>f</sub> = 0.33 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: 202 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3317$  (w), 2951 (w), 2922 (m), 2852 (m), 1604 (w), 1570 (w), 1510 (w), 1466 (m), 1348 (w), 1246 (s), 1174 (m), 1034 (w), 1101 (w), 978 (w), 962 (m), 924 (w), 845 (w), 793 (s) cm<sup>-1</sup>.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.69$  (s, 2H, NH), 0.93 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H,  $15^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.36–1.43 (m, 2H,  $15^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.44–1.54 (m, 2H,  $15^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.77 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 2H,  $15^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.49 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.7$  Hz, 2H,  $15^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 4.10 (s, 3H,  $20^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 4.86 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H,  $15^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 7.28 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H,  $20^3$ -H,  $20^5$ -H), 7.72–7.83 (m, 3H,  $10^3$ -H,  $10^5$ -H,  $10^4$ -H), 8.06 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H,  $20^2$ -H,  $20^6$ -H), 8.15–8.19 (m, 2H,  $10^2$ -H,  $10^6$ -H), 8.81–8.90 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.38 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.59 (d,  $^3J = 8.4$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  ( $15$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.6 ( $15$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.2 ( $15$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $15$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.4 ( $15$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 38.7 ( $15$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 55.5 ( $20^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 101.8 ( $\text{C}_q$ ), 112.2 (CH), 120.0 ( $\text{C}_q$ ), 120.1 ( $\text{C}_q$ ), 121.5 ( $\text{C}_q$ ), 126.6 (CH), 127.8 (CH), 131.8 ( $\text{C}_q$ ), 134.3 ( $\text{C}_q$ ), 134.4 ( $\text{C}_q$ ), 135.5 ( $\text{C}_q$ ), 142.0 ( $\text{C}_q$ ), 159.5 ( $\text{C}_q$ ) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 654 (6) / 656 (5)  $[\text{M}]^{*+}$ , 576 (100)  $[\text{M}-\text{Br}+\text{H}]^+$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{BrN}_4\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  655.2067; gem. 655.2066.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 421 (5.35), 520 (4.06), 556 (3.87), 599 (3.61), 656 (3.65) nm.

### 5,15-Dibrom-10-hexyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (**138b**)

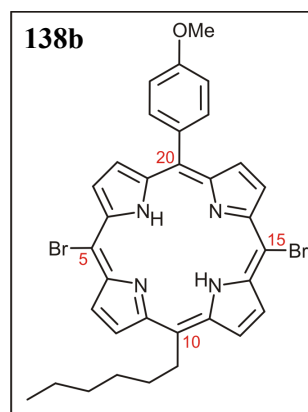
Bei 0 °C versetzte man eine Lösung von 5-Hexyl-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin<sup>[867]</sup> (100 mg, 200  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CHCl}_3$ /Pyridin (50 mL/0.05 mL) unter kräftigem Rühren mit NBS (78.3 mg, 440  $\mu\text{mol}$ ). Nach 20 min wurde das Reaktionsgemisch säulenfiltriert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und im Vakuum zur Trockne eingengt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan, 1:1) und Umkristallisation des Rohprodukts aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH erhielt man **138b** (130 mg, 198  $\mu\text{mol}$ , 99%) in Form violetter Nadeln.

Violette Nadeln.

Ausbeute: 130 mg (198  $\mu\text{mol}$ , 99%).

$R_f = 0.38$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3317 (w), 2952 (m), 2922 (s), 2851 (m), 1603 (m), 1509 (m), 1464 (s), 1440 (m), 1335 (m), 1241 (s), 1172 (s), 1148 (w), 1104 (m), 1056 (w), 1030 (m), 962 (s), 923 (m), 845 (m), 784 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -3.16 (s, 2H, NH), 0.93 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 3H,  $10^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.32–1.42 (m, 2H,  $10^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.42–1.51 (m, 2H,  $10^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.71 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.3$  Hz, 2H,  $10^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.33 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.7$  Hz, 2H,  $10^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 4.11 (s, 3H,  $20^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 4.57 (t,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H,  $10^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 7.27 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H,  $20^3$ -H,  $20^5$ -H), 8.02 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 2H,  $20^2$ -H,  $20^6$ -H), 8.78 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.18 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.50–9.54 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3 ( $10^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.8 ( $10^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.3 ( $10^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $10^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.4 ( $10^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 38.9 ( $10^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 55.8 ( $20^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 103.3, 112.5, 120.5, 121.7, 133.8, 135.7, 159.8 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 656 (5) / 658 (9) / 660 (6)  $[\text{M}]^{+}$ , 577 (8) / 579 (9)  $[\text{M}-\text{Br}]^{+}$  500 (100)  $[\text{M}-2\text{Br}+\text{H}]^{+}$ , 429 (92)  $[\text{M}-\text{Br}-\text{C}_5\text{H}_{11}+\text{H}]^{+}$ .

HRMS (MALDI, positiv): ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^{+}$  657.087; gem. 657.089.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 422 (5.47), 523 (4.09), 559 (4.03), 605 (3.67), 663 (3.89) nm.

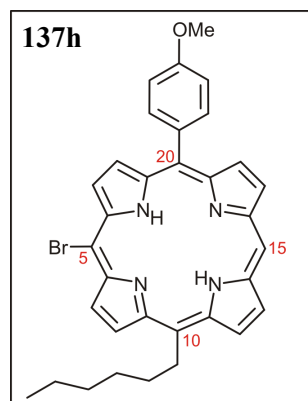
#### 5-Brom-10-hexyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (**137h**)

In  $\text{CHCl}_3$ /Pyridin (50 mL/0.05 mL) wurde 5-Hexyl-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin<sup>[867]</sup> (100 mg, 200  $\mu\text{mol}$ ) vorgelegt. Man kühlte die Lösung, gab NBS (37.3 mg, 210  $\mu\text{mol}$ ) zu und rührte 20 min bei 0 °C. Das Reaktionsgemisch wurde säulenfiltriert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1) erhielt man das dibromierte Porphyrin **138b** (28.0 mg, 42.5  $\mu\text{mol}$ , 21%) als erste und das Monobromporphyrin **137h** (76.3 mg, 132  $\mu\text{mol}$ , 66%) als zweite eluierende Fraktion. Das Produkt **137h** wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 76.3 mg (132  $\mu\text{mol}$ , 66%).

$R_f$  = 0.19 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1).



Schmp.: 206 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3304 (w), 2952 (m), 2919 (m), 2848 (w), 1604 (w), 1505 (m), 1454 (s), 1403 (m), 1290 (m), 1241 (s), 1173 (s), 1147 (m), 1107 (m), 1055 (w), 1032 (m), 962 (m), 955 (s), 845 (s), 785 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.21 (s, 1H, NH), -3.10 (s, 1H, NH), 0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, 10<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.35–1.44 (m, 2H, 10<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.45–1.55 (m, 2H, 10<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.76 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.6 Hz, 2H, 10<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.45 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.6 Hz, 2H, 10<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 4.11 (s, 3H, 20<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 4.79 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, 10<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, 20<sup>3</sup>-H, 20<sup>5</sup>-H), 8.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, 20<sup>2</sup>-H, 20<sup>6</sup>-H), 8.91 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.12–9.23 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.34–9.41 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.69 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.73 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.97 (s, 1H, 15-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.3 (10<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 22.9 (10<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 30.3 (10<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 32.0 (10<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 35.0 (10<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 38.8 (10<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 55.7 (20<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 103.2, 105.0, 112.6, 119.3, 120.5, 128.4, 128.5, 131.3, 131.5, 132.8, 132.6, 132.7, 133.8, 135.8, 145.5, 147.2, 147.9, 159.6 ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 578 (14) / 580 (15) [M]<sup>++</sup>, 500 (100) [M-Br+H]<sup>++</sup>, 429 (95) [M-Br-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>+H]<sup>+</sup>.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>BrN<sub>4</sub>O [M+H]<sup>+</sup> 579.1754; gem. 579.1754.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 416 (5.71), 514 (4.33), 549 (3.94), 592 (3.87), 647 (3.86) nm.

## 5.2 Synthese von Porphyrin-Dimeren mit *meso*, $\beta'$ -Verknüpfung

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Bisporphyrine 2 (AAV 8)

Ein  $\beta$ -boryliertes *meso*-Tetraarylporphyrin **86** (1.0 Äquiv.), ein einfach *meso*-bromierter Porphyrin-Baustein **137** (0.7–1.5 Äquiv.) und Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (10 Äquiv.) wurden unter Schutzgas in Toluol (200 mL pro 1.0 mmol **5**) und H<sub>2</sub>O (40 mL pro 1.0 mmol **5**) vorgelegt und die Lösung mittels eines Argonstromes 15 min im Ultraschallbad entgast. Man gab Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (20 mol-%) zu und erhitzte 20 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel säulenfiltriert und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen. Nach Ein-

engen des Filtrats reinigte man das Rohgemisch säulenchromatographisch (Kieselgel, meist  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1) und kristallisierte oder fällte das gewonnene Produkt schließlich aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  um.

Die Synthesen erfolgten somit in enger Anlehnung an die Darstellungen der  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine nach AAV 6. Da im Falle der *meso*, $\beta'$ -Dimere der (teils hoch unsymmetrische) bromierte Kupplungspartner jedoch häufig synthetisch schwieriger zugänglich war als die – nach der hier etablierten Methodik nun effizient im 500-mg-Maßstab verfügbaren –  $\beta$ -borylierten Porphyrine **86**, wurden die Bromporphyrine **137** hier oft auch im Unterschuss eingesetzt. Desweiteren kann es auch aus anderen Gründen als der synthetischen Verfügbarkeit sinnvoll sein, die eingesetzten Äquivalente und/oder das stöchiometrische Verhältnis der Kupplungsbausteine **86** und **137** zu variieren, z.B. wenn einer der Reaktionspartner zur Hydrodeborylierung oder -halogenierung neigt. Entsprechende Abwandlungen der AAV 8 sind im Einzelfall angeführt. Unabhängig davon, welcher der beiden Bausteine im Überschuss eingesetzt wurde, erzielte man bei den C,C-Kupplungen in der Regel gute bis exzellente Ausbeuten.

#### 5,10,15-Triphenyl-20-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrin (**2a**)

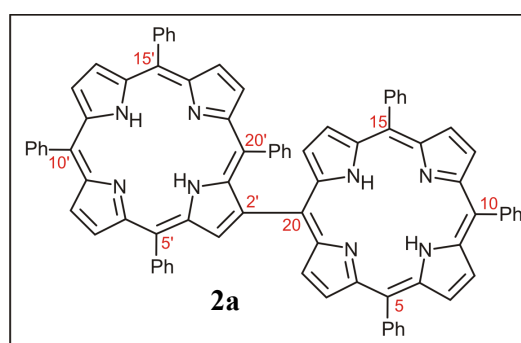
Gemäß AAV 8 wurden 5-Brom-10,15,20-triphenylporphyrin (**137a**, 164 mg, 266  $\mu\text{mol}$ ) und  $\beta$ -boryliertes TPP (**86a**, 295 mg, 398  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (839 mg, 2.66 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (61.5 mg, 53.2  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL/10 mL) umgesetzt. Man erhielt 199 mg (173  $\mu\text{mol}$ , 65%) des  $\beta$ ,*meso*-verknüpften Bisporphyrins **2a** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 199 mg (173  $\mu\text{mol}$ , 65%).

$R_f = 0.14$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).





IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3313 (w), 3053 (m), 2920 (m), 2851 (w), 1595 (m), 1556 (w), 1471 (m), 1439 (m), 1347 (m), 1173 (m), 1071 (m), 1001 (m), 979 (m), 962 (s), 796 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.80 (s, 2H, NH), -2.34 (s, 2H, NH), 4.05 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 1H,  $20^{4\prime}$ -H), 4.75 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 2H,  $20^{3\prime}$ -H,  $20^{5\prime}$ -H), 6.89 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 2H,  $20^{2\prime}$ -H,  $20^{6\prime}$ -H), 7.62–7.85 (m, 18H, Ar-H), 8.14–8.18 (m, 2H, Ar-H), 8.19–8.24 (m, 3H, Ar-H), 8.19–8.24 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.29–8.36 (m, 4H, Ar-H), 8.37–8.42 (m, 1H, Ar-H), 8.44–8.49 (m, 2H, Ar-H), 8.59 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.63 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.66 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.83–8.89 (m, 5H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.98 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.69 (s, 1H,  $3'$ -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 120.2, 120.4 (2 Signale), 120.5, 122.2, 122.4, 124.1, 126.8, 126.9 (2 Signale), 127.0, 127.7, 127.8 (2 Signale), 127.9, 128.0, 132.2, 134.5, 134.6, 134.7, 134.8 (2 Signale), 134.9 (2 Signale), 139.1, 142.1, 142.3, 142.4, 142.6 (2 Signale) ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{82}\text{H}_{54}\text{N}_8$   $[\text{M}]^{++}$  1150.4466; gem. 1150.4466.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 422 (5.72), 441 (5.73), 522 (4.79), 559 (4.31), 597 (4.15), 654 (3.61) nm.

[5,10,15-Triphenyl-20-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrinato]-Zink(II) (**2b**)

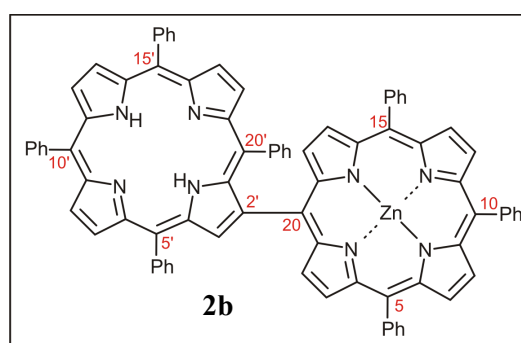
Man setzte [5-Brom-10,15,20-triphenylporphyrinato]-Zink(II)<sup>[882]</sup> (**137b**, 83.6 mg, 123  $\mu\text{mol}$ ), den Porphyrinylboronsäureester **86a** (70.0 mg, 94.5  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (388 mg, 1.23 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (21.8 mg, 18.9  $\mu\text{mol}$ ) nach AAV 8 in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL/6 mL) um und erhielt 66.6 mg (54.5  $\mu\text{mol}$ , 58%) des dimeren Porphyrins **2b** als violetten Feststoff.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 66.6 mg (54.5  $\mu\text{mol}$ , 58%).

$R_f = 0.17$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3318 (w), 3054 (m), 3025 (w), 2924 (m), 2852 (w), 1597 (m), 1487 (m), 1471 (w), 1440 (m), 1339 (m), 1264 (w), 1177 (m), 1070 (m), 1002 (s), 986 (m), 965 (m), 797 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.38 (s, 2H, NH), 3.71 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 1H,  $20^{\text{4t}}\text{-H}$ ), 4.52 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 2H,  $20^{\text{3t}}\text{-H}$ ,  $20^{\text{5t}}\text{-H}$ ), 6.70 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 7.4$  Hz, 2H,  $20^{\text{2t}}\text{-H}$ ,  $20^{\text{6t}}\text{-H}$ ), 7.62–7.85 (m, 19H, Ar-H), 8.07 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.15–8.20 (m, 3H, Ar-H), 8.21–8.26 (m, 1H, Ar-H), 8.28–8.37 (m, 4H, Ar-H), 8.37–8.41 (m, 1H, Ar-H), 8.47–8.52 (m, 2H, Ar-H), 8.58 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.72 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.78 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.85 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.96–9.04 (m, 5H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.78 (s, 1H,  $3'\text{-H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 120.4, 120.5, 120.9, 121.3, 121.5, 121.9, 122.2, 123.1, 126.7, 126.8, 126.9, 127.0, 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 131.8, 131.9, 132.0, 132.1, 132.6, 134.5 (2 Signale), 134.6, 134.7, 134.8, 135.0, 139.2, 142.1, 142.3, 142.7, 143.0, 143.1, 149.9, 150.3, 150.4, 151.7 ppm.

HRMS (MALDI, positiv): ber. für  $\text{C}_{82}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Zn} [\text{M}]^{++}$  1212.363; gem. 1212.361.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{82}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Zn} [\text{M}]^{++}$  1212.3601; gem. 1212.3609.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 423 (5.47), 441 (5.44), 519 (4.42), 557 (4.45), 597 (4.04), 649 (3.09) nm.

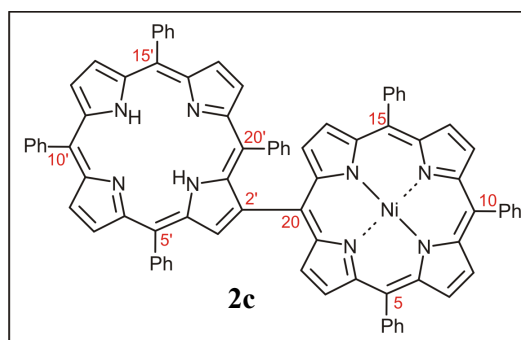
### [5,10,15-Triphenyl-20-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrinato]-Nickel(II) (**2c**)

Die Umsetzung von [5-Brom-10,15,20-triphenylporphyrinato]-Nickel(II)<sup>[882]</sup> (**137b**, 55.0 mg, 81.6  $\mu\text{mol}$ ) und  $\beta$ -boryliertem TPP **86a** (50.0 mg, 67.5  $\mu\text{mol}$ ) erfolgte gemäß AAV 8 mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (214 mg, 675  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (15.7 mg, 13.6  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL/4 mL). Man erhielt 54.1 mg (44.8  $\mu\text{mol}$ , 66%) des gewünschten Produkts **2c** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 54.1 mg (44.8  $\mu\text{mol}$ , 66%).

$R_f = 0.28$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).



Schmp.: 298 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3317 (w), 3052 (m), 3023 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1597 (m), 1490 (w), 1470 (m), 1440 (m), 1349 (m), 1260 (m), 1175 (m), 1071 (m), 1002 (s), 987 (m), 964 (s), 795 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.41 (s, 2H, NH), 4.60 (app t, <sup>app</sup>*J* ~ 7.4 Hz, 1H, 20<sup>4i</sup>-H), 5.11 (app t, <sup>app</sup>*J* ~ 7.4 Hz, 2H, 20<sup>3i</sup>-H, 20<sup>5i</sup>-H), 6.81 (app d, <sup>app</sup>*J* ~ 7.2 Hz, 2H, 20<sup>2i</sup>-H, 20<sup>6i</sup>-H), 7.61–7.85 (m, 18H, Ar-H), 7.99–8.22 (m, 7H, Ar-H), 7.99–8.22 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.23 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 1H, Ar-H), 8.2.7–8.33 (m, 2H, Ar-H), 8.46 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 8.53 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.52 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.64 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.75–8.82 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.84 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.4 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.89 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.97 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.4 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.5 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.68 (s, 1H, 3'-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 119.3, 119.5, 120.3, 120.5, 120.9, 122.0, 123.0, 125.2, 126.7, 126.8, 126.9, 127.0, 127.1, 127.2, 127.7, 127.8, 127.9, 131.8, 131.9, 132.0, 132.5, 133.9, 134.0, 134.6, 134.7, 134.8, 135.0, 138.8, 141.4, 141.5, 142.1, 142.3, 142.6, 142.7, 143.0, 143.1, 144.2 ppm.

HRMS (MALDI, positiv): ber. für C<sub>82</sub>H<sub>53</sub>N<sub>8</sub>Ni [M+H]<sup>+</sup> 1207.376; gem. 1207.375.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>82</sub>H<sub>53</sub>N<sub>8</sub>Ni [M+H]<sup>+</sup> 1207.3741; gem. 1207.3736.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 420 (5.48), 436 (5.37), 525 (4.44), 550sh (4.17), 593 (3.99), 649 (3.06) nm.

#### *5,10,15-Trihexyl-20-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrin (2d)*

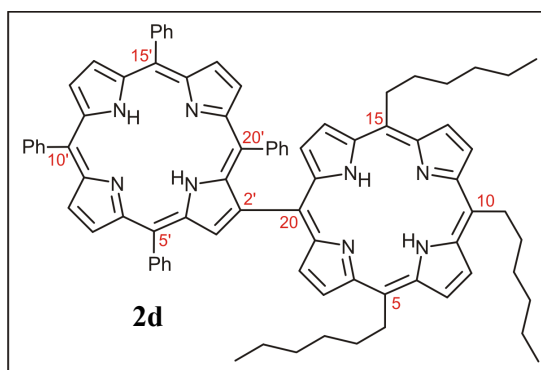
Nach AAV 8 wurden 5-Brom-10,15,20-trihexylporphyrin (**137d**, 51.9 mg, 81.0  $\mu$ mol),  $\beta$ -boryliertes TPP **86a** (50.0 mg, 67.5  $\mu$ mol), Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (214 mg, 675  $\mu$ mol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (15.7 mg, 13.6  $\mu$ mol) in Toluol/H<sub>2</sub>O (20 mL/4 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 2:1 → 1:1) erhielt man 39.6 mg (33.7  $\mu$ mol, 50%) des Bisporphyrins **2d** als violetten Feststoff.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 39.6 mg (33.7  $\mu$ mol, 50%).

$R_f$  = 0.65 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1).

Schmp.: 169 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3311 (w), 3056 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1596 (m), 1563 (w), 1466 (m), 1439 (m), 1346 (m), 1167 (m), 1071 (m), 1001 (m), 980 (m), 964 (s), 914 (m), 789 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.67 (s, 2H, NH), -2.31 (s, 2H, NH), 0.92 (t,  $^3J$  = 7.2 Hz, 6H,  $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ,  $15^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.04 (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H,  $10^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.34–1.55 (m, 4H,  $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.46–1.56 (m, 6H,  $10^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.65 (app qui,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.6 Hz, 2H,  $10^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.79 (app qui,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.6 Hz, 4H,  $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.96 (app qui,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.5 Hz, 2H,  $10^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.54 (app qui,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.6 Hz, 4H,  $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.69 (app qui,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.6 Hz, 2H,  $10^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 3.93 (app t,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.7 Hz, 1H,  $20^{4'}$ -H), 4.63 (app d,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.7 Hz, 2H,  $20^{3'}$ -H,  $20^{5'}$ -H), 4.92 (t,  $^3J$  = 7.9 Hz, 4H,  $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 5.04 (t,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H,  $10^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 6.82 (app d,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.2 Hz, 2H,  $20^{2'}$ -H,  $20^{6'}$ -H), 7.62–7.68 (m, 1H, Ar-H), 7.69–7.78 (m, 5H, Ar-H), 7.79–7.87 (m, 3H, Ar-H), 8.19–8.26 (m, 2H, Ar-H), 8.19–8.26 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.33–8.37 (m, 2H, Ar-H), 8.49–8.52 (m, 2H, Ar-H), 8.62 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.65 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.95 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.04 (d,  $^3J$  = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.14 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.52 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.57 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.68 (s, 1H,  $3'$ -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3 ( $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ,  $15^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $10^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 23.0 ( $10^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.7 ( $10^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $10^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.5 ( $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 36.1 ( $10^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.0 ( $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.2 ( $10^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 119.3, 119.4, 120.3, 120.4, 120.9, 122.3, 122.4, 124.0, 126.8, 126.9, 127.0, 127.8, 127.9, 128.0, 131.4, 131.9, 134.7, 134.9, 138.9, 142.2, 142.4, 142.6 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{82}\text{H}_{79}\text{N}_8$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1175.6422; gem. 1175.6422.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 422 (5.38), 440 (5.35), 523 (4.44), 564 (4.12), 595 (4.02), 649sh (3.77), 666 (3.91) nm.

*5,15-Diphenyl-10-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrin (2e)*

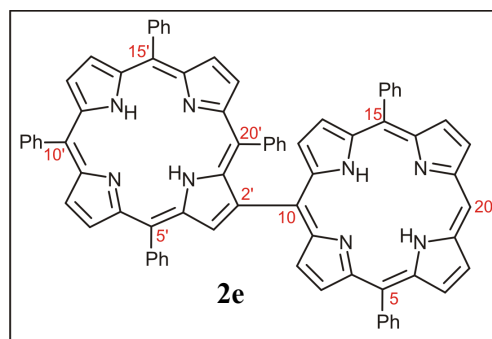
Die Umsetzung von 5-Brom-10,20-diphenylporphyrin (**137e**, 100.0 mg, 185  $\mu$ mol), **86a** (205 mg, 277  $\mu$ mol), Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (584 mg, 1.85 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (42.8 mg, 37.0  $\mu$ mol) in Toluol/H<sub>2</sub>O (40 mL/8 mL) nach AAV 8 lieferte 129 mg (120  $\mu$ mol, 65%) des dimeren Porphyrins **2e** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 129 mg (120  $\mu$ mol, 65%).

R<sub>f</sub> = 0.17 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3297 (w), 3052 (m), 2918 (m), 1594 (m), 1555 (w), 1471 (m), 1439 (m), 1403 (m), 1346 (m), 1171 (w), 1153 (m), 1068 (m), 1000 (m), 960 (s), 789 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -3.00 (s, 2H, NH), -2.34 (s, 2H, NH), 3.85–3.89 (m, 1H, 20<sup>4'</sup>-H), 4.60 (app t, <sup>app</sup>*J* ~ 7.6 Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 6.79–6.82 (m, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 7.61–7.66 (m, 1H, Ar-H), 7.67–7.85 (m, 14H, Ar-H), 8.17–8.22 (m, 4H, Ar-H), 8.17–8.22 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.31–8.34 (m, 2H, Ar-H), 8.37 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.46–8.49 (m, 2H, Ar-H), 8.63 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.66 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.72 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.87 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.99 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.02 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.04 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.36 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.72 (s, 1H, 3'-H), 10.22 (s, 1H, 20-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 104.9, 119.9, 120.4, 120.5, 121.0, 122.2, 122.3, 123.9, 126.7, 126.8, 126.9 (2 Signale), 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 130.5, 131.2, 132.0, 134.7, 134.8, 134.9, 135.0 (2 Signale), 139.0, 142.0, 142.1, 142.3, 142.6, 142.7, 143.0, 143.1, 144.2 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>76</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub> [M]<sup>++</sup> 1074.4153; gem. 1074.4153.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 419 (5.57), 436 (5.48), 520 (4.68), 552 (4.32), 594 (4.25), 645 (3.98) nm.

*5,15-Diphenyl-10-[5',10',15',20'-tetra(4'-chlorophenyl)-porphyrin-2'-yl]-porphyrin (2f)*

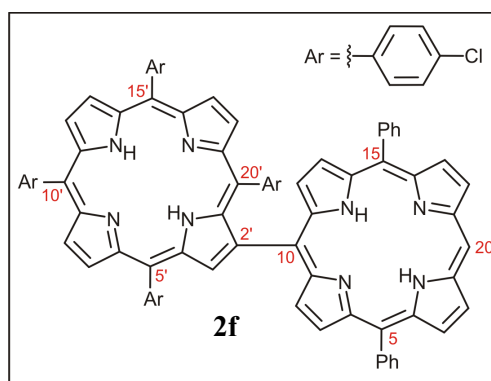
Das  $\beta$ -borylierte Porphyrin **86b** (101 mg, 115  $\mu$ mol) und 5-Brom-10,20-diphenylporphyrin (**137e**, 48.0 mg, 88.7  $\mu$ mol) wurden gemäß AAV 8 mit Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (279 mg, 887  $\mu$ mol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (20.3 mg, 17.6  $\mu$ mol, 20 mol-%) in Toluol/H<sub>2</sub>O (20 mL/4 mL) umgesetzt. Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:1) lieferte das *meso*, $\beta'$ -Bisporphyrin **2f** (51.0 mg, 42.0  $\mu$ mol, 48%) in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 51.0 mg (42.0  $\mu$ mol, 48%).

R<sub>f</sub> = 0.12 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3311 (w), 3049 (m), 2921 (m), 2852 (w), 1596 (w), 1557 (w), 1470 (m), 1438 (w), 1366 (w), 1261 (w), 1174 (m), 1089 (m), 1013 (m), 981 (m), 962 (s), 794 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.92 (s, 2H, NH), -2.48 (s, 2H, NH), 4.18 (app d, <sup>app</sup>*J* ~ 8.1 Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 6.34 (app d, <sup>app</sup>*J* ~ 8.0 Hz, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 7.67–7.83 (m, 12H, Ar-H), 8.04 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.06–8.09 (m, 2H, Ar-H), 8.17 (app d, <sup>app</sup>*J* ~ 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 8.20–8.24 (m, 2H, Ar-H), 8.39 (app d, <sup>3</sup>*J* ~ 7.4 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.41–8.45 (m, 2H, Ar-H), 8.55 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.62 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.65 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.83 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.98 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01–9.05 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.38 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.81 (s, 1H, 3'-H), 10.24 (s, 1H, 20-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 105.3, 119.2, 119.3, 199.9, 120.0, 120.9, 122.2, 126.9, 127.0, 127.1, 127.3, 127.4, 127.8, 130.4, 130.5 (2 Signale), 131.4, 131.6, 132.0, 134.5, 134.7 (2 Signale), 134.7, 134.9, 135.6, 135.8, 135.9, 136.9, 140.3, 140.5, 140.8, 142.0 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>76</sub>H<sub>47</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1211.2672; gem. 1211.2672.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 420 (5.32), 437 (5.28), 518 (4.41), 554 (4.01), 595 (3.97), 648 (3.91) nm.

*5,10,15-Triphenyl-20-[(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato)-Zink(II)]-porphyrinato-Nickel(II) (2g)*

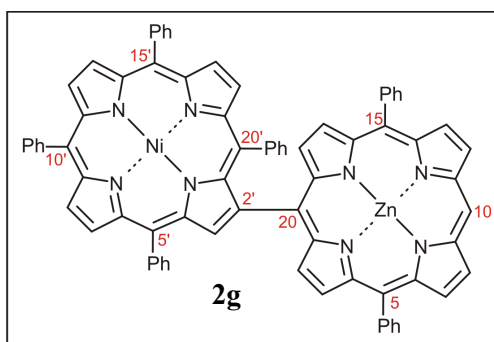
Nach AAV 8 wurden der bromierte Zink-Komplex **137f** (77.9 mg, 129  $\mu$ mol), das  $\beta$ -borylierte Nickel(II)-Porphyrin **86g** (154 mg, 193  $\mu$ mol), Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (400 mg, 1.27 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (29.3 mg, 25.4  $\mu$ mol) in Toluol/H<sub>2</sub>O (50 mL/10 mL) umgesetzt. Nach standardmäßiger Aufarbeitung erhielt man 137 mg (115  $\mu$ mol, 89%) des Bisporphyrins **2g** als violetten Feststoff.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 137 mg (115  $\mu$ mol, 89%).

R<sub>f</sub> = 0.48 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3052 (w), 2920 (w), 2849 (w), 1596 (m), 1522 (w), 1488 (w), 1439 (m), 1380 (w), 1348 (m), 1327 (w), 1314 (w), 1175 (w), 1154 (w), 1062 (m), 1003 (s), 993 (s), 904 (m), 848 (w), 818 (m), 793 (s), 717 (s), 697 (s), 654 (m) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.48 (app tt, <sup>app</sup>J = 7.2 Hz, <sup>app</sup>J = 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 1.22–4.32 (app t, <sup>app</sup>J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.35 (app dd, <sup>app</sup>J = 7.8 Hz, <sup>app</sup>J = 1.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.58–7.68 (m, 6H, Ar-H), 7.72–7.82 (m, 9H, Ar-H), 7.95 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 7.98–8.01 (m, 2H, Ar-H), 8.12–8.15 (m, 2H, Ar-H), 8.19–8.22 (m, 2H, Ar-H), 8.28–8.32 (m, 2H, Ar-H), 8.36–8.40 (m, 2H, Ar-H), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.78–8.80 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.82–8.85 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.94 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.13 (d, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.42 (d, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.78 (s, 1H, 10-H), 10.26 (s, 1H, 3'-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 106.0 (CH), 117.4 (C<sub>q</sub>), 118.9 (C<sub>q</sub>), 119.0 (C<sub>q</sub>), 119.4 (C<sub>q</sub>), 120.5 (C<sub>q</sub>), 120.9 (C<sub>q</sub>), 121.9 (CH), 126.6 (CH, 2 Signale), 126.9 (CH), 127.0 (CH, 2 Signale), 127.4 (CH), 127.8 (CH, 2 Signale), 130.5 (CH), 131.6 (CH), 131.8 (CH), 132.4

(CH), 132.6 (CH, 4 Signale), 133.8 (CH), 133.9 (CH), 134.5 (CH), 134.6 (CH), 137.7 (CH, C<sub>q</sub>), 139.8 (C<sub>q</sub>), 140.6 (C<sub>q</sub>), 140.7 (C<sub>q</sub>), 142.5 (C<sub>q</sub>), 142.6 (C<sub>q</sub>), 142.7 (C<sub>q</sub>), 142.8 (C<sub>q</sub>), 142.9 (C<sub>q</sub>), 143.1 (C<sub>q</sub>), 143.9 (C<sub>q</sub>), 144.4 (C<sub>q</sub>), 146.8 (C<sub>q</sub>), 149.7 (C<sub>q</sub>, 2 Signale), 150.2 (C<sub>q</sub>), 151.1 (C<sub>q</sub>) ppm.

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 1192.253 [M]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>76</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub>NiZn [M]<sup>+</sup> 1192.2485; gem. 1192.2485.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 421 (5.42), 435sh (5.36), 532sh (4.43), 549 (4.54), 592 (3.89) nm.

rte Zink-Komplex **137f** (77.9 mg, 129  $\mu$ mol), das  $\beta$ -borylierte Nickel(II)-Porphyrin **86g** (154 mg, 193  $\mu$ mol), Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (400 mg, 1.27 mmol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (29.3 mg, 25.4  $\mu$ mol) in Toluol/H<sub>2</sub>O (50 mL/10 mL) umgesetzt. Nach standardmäßiger Aufarbeitung erhielt man 137 mg (115  $\mu$ mol, 89%) des Bisporphyrins **2g** als

*5-Phenyl-10,20-bis-(3,5-di-tert-butylphenyl)-15-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrin (2h)*

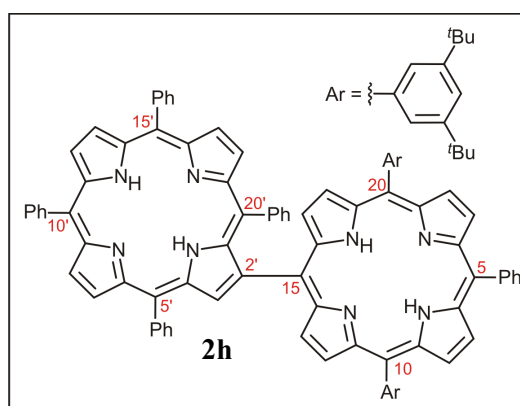
Man setzte 5-Brom-10,20-bis-(3,5-di-tert-butylphenyl)-15-phenyl-porphyrin (**137g**, 49.7 mg, 59.1  $\mu$ mol),  $\beta$ -boryliertes TPP **86a** (36.7 mg, 49.5  $\mu$ mol), Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (154 mg, 49.5  $\mu$ mol), und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8.49 mg, 7.35  $\mu$ mol, 20 mol-%) nach AAV 8 in Toluol/H<sub>2</sub>O (20 mL/4 mL) um und erhielt 55.2 mg (40.1  $\mu$ mol, 81%) des dimeren Porphyrins **2h** nach Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:2) als violetten Feststoff.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 55.2 mg (40.1  $\mu$ mol, 81%).

R<sub>f</sub> = 0.84 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:2).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).





IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3313 (w), 3056 (w), 2953 (m), 2924 (w), 2863 (w), 1593 (m), 1558 (w), 1472 (m), 1440 (m), 1361 (m), 1349 (m), 1247 (m), 1174 (w), 1072 (m), 1001 (m), 980 (m), 965 (s), 915 (m), 789 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.74 (s, 2H, NH), -2.34 (s, 2H, NH), 1.49 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.55 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.08 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.5$  Hz, 1H,  $20^{4\prime}\text{-H}$ ), 4.77 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 2H,  $20^{3\prime}\text{-H}$ ,  $20^{5\prime}\text{-H}$ ), 6.92 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 2H,  $20^{2\prime}\text{-H}$ ,  $20^{6\prime}\text{-H}$ ), 7.61–7.88 (m, 14H, Ar-H), 8.05–8.09 (m, 2H, Ar-H), 8.17–8.26 (m, 5H, Ar-H), 8.17–8.26 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.31–8.36 (m, 2H, Ar-H), 8.38–8.44 (m, 1H, Ar-H), 8.46–8.52 (m, 2H, Ar-H), 8.62–8.70 (m, 5H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 4.7$  Hz, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.93 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 4.7$  Hz, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.99 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.03 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.74 (s, 1H,  $3'\text{-H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 31.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 119.9, 120.0, 120.5, 120.9, 121.1, 121.8, 122.2, 122.4, 124.1, 126.8, 126.9, 127.0, 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 130.0, 130.1, 132.1, 134.5, 134.7, 134.8, 134.9, 135.0, 139.0, 141.4, 142.1, 142.3, 142.6, 142.8, 148.8, 148.9 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{98}\text{H}_{87}\text{N}_8$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1375.7048; gem. 1375.7048.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 420 (5.32), 441 (5.23), 522 (4.39), 561 (4.09), 598 (4.04), 656 (3.95) nm.

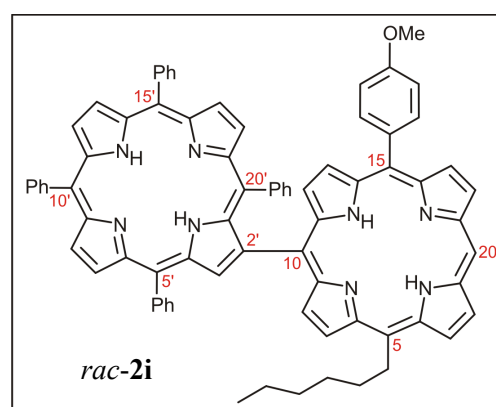
#### 5-Hexyl-10-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (*rac*-**2i**)

Die Umsetzung von 5-Brom-10-hexyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (**137h**, 56.3 mg, 97.2  $\mu\text{mol}$ ) und **86a** (60.0 mg, 81.0  $\mu\text{mol}$ ) erfolgte gemäß AAV 8 mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (256 mg, 810  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (18.7 mg, 16.2  $\mu\text{mol}$ , 20 mol-%) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL/4 mL). Man erhielt 76.0 mg (68.3  $\mu\text{mol}$ , 84%) des Porphyrin-Dimers *rac*-**2i** in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 76.0 mg (68.3  $\mu\text{mol}$ , 84%).

$R_f$  = 0.25 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).



Schmp.: 236 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3309 (w), 3052 (w), 2923 (m), 2853 (m), 1597 (m), 1574 (w), 1507 (m), 1465 (m), 1439 (m), 1405 (w), 1339 (w), 1244 (m), 1173 (m), 1070 (m), 1032 (m), 1001 (m), 980 (m), 962 (s), 792 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.88 (s, 1H, NH), -2.84 (s, 1H, NH), -2.24 (s, 2H, NH), 0.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, 5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.38–1.48 (m, 2H, 5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.51–1.60 (m, 2H, 5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.83 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.6 Hz, 2H, 5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.61 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.4 Hz, 2H, 5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 3.86 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.5 Hz, 1H, 20<sup>4'</sup>-H), 4.04 (s, 3H, 15<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 4.52–4.63 (m, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 4.93–5.06 (m, 2H, 5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 6.79–6.89 (m, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 7.26 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.64–7.70 (m, 1H, Ar-H), 7.71–7.79 (m, 5H, Ar-H), 7.83–7.90 (m, 3H, Ar-H), 8.11 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 8.21–8.33 (m, 3H, Ar-H), 8.21–8.33 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.35–8.42 (m, 2H, Ar-H), 8.51–8.58 (m, 2H, Ar-H), 8.69 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.74–8.80 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.94 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.99 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.06 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.24 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.33 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.40 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.61 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.80 (s, 1H, 3'-H), 10.13 (s, 1H, 20-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.3 (5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 22.9 (5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 30.4 (5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 32.1 (5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 35.2 (5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 39.0 (5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 55.6 (15<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 104.4, 112.5 (2 Signale), 118.9, 120.3, 120.4, 120.5, 121.0, 122.2, 123.9, 126.8, 126.9, 127.0, 127.3, 127.8, 127.9, 128.0, 128.2, 130.3, 130.9, 131.1, 131.6, 131.8, 131.9, 132.1, 132.3, 134.3, 134.7, 134.9, 135.0, 135.7, 135.9, 138.9, 142.1, 142.3, 142.6, 159.4 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>77</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>O [M]<sup>+</sup> 1112.4885; gem. 1112.4884.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 420 (5.72), 438 (5.71), 521 (4.92), 556 (4.47), 595 (4.39), 651 (4.06) nm.

*5-Hexyl-10-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato-Zink(II)]-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (rac-2j)*

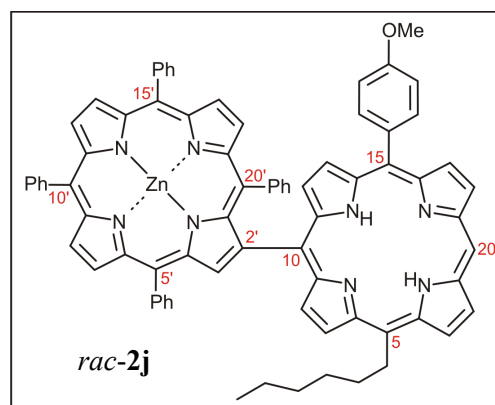
Die Umsetzung von 5-Brom-10-hexyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (**137h**, 91.6 mg, 158  $\mu\text{mol}$ ) mit **86e** (106 mg, 132  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (416 mg, 1.32 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (30.5 mg, 26.4  $\mu\text{mol}$ , 20 mol-%) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL/10 mL) gemäß AAV 8 lieferte nach Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 3:2) das dimere Porphyrin *rac-2j* (128 mg, 109  $\mu\text{mol}$ , 82%) als violetten Feststoff.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 128 mg (109  $\mu\text{mol}$ , 82%).

$R_f = 0.32$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 2:1).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3304$  (w), 3054 (w), 2954 (w), 2922 (m), 2852 (w), 1598 (m), 1506 (w), 1484 (m), 1440 (m), 1404 (w), 1339 (m), 1245 (s), 1173 (m), 1070 (m), 1004 (s), 995 (m), 963 (m), 920 (w), 791 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.93$  (s, 1H, NH),  $-2.89$  (s, 1H, NH), 0.89 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H,  $5^6\text{-Hexyl-CH}_3$ ), 1.31–1.42 (m, 2H,  $5^5\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 1.45–1.55 (m, 2H,  $5^4\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 1.79 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 2H,  $5^3\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 2.57 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.4$  Hz, 2H,  $5^2\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 3.75 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.5$  Hz, 1H,  $20^{4\prime}\text{-H}$ ), 4.04 (s, 3H,  $15^4\text{-OCH}_3$ ), 4.45 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.4$  Hz, 2H,  $20^{3\prime}\text{-H}$ ,  $20^{5\prime}\text{-H}$ ), 4.50 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.4$  Hz, 2H,  $20^{3\prime}\text{-H}$ ,  $20^{5\prime}\text{-H}$ ), 4.99 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.8$  Hz, 2H,  $5^1\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 6.73 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.3$  Hz, 2H,  $20^{2\prime}\text{-H}$ ,  $20^{6\prime}\text{-H}$ ), 7.20–7.32 (m, 2H, Ar-H), 7.59–7.65 (m, 1H, Ar-H), 7.66–7.75 (m, 5H, Ar-H), 7.79–7.86 (m, 3H, Ar-H), 8.07 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 1H, Ar-H), 8.16–8.28 (m, 3H, Ar-H), 8.16–8.28 (m, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.30–8.36 (m, 2H, Ar-H), 8.44–8.52 (m, 2H, Ar-H), 8.62 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.65–8.73 (m, 3H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.98 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.99–9.03 (m, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.09 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.12 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.20 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.32 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.41 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.60 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.85 (s, 1H,  $3^1\text{-H}$ ), 10.12 (s, 1H, 20-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  ( $5^6\text{-Hexyl-CH}_3$ ), 22.9 ( $5^5\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 30.4 ( $5^4\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 32.1 ( $5^3\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 35.2 ( $5^2\text{-Hexyl-CH}_2$ ), 39.0 ( $5^1\text{-Hexyl-CH}_3$ ), 55.7 ( $15^4\text{-$

OCH<sub>3</sub>), 104.2, 112.5 (2 Signale), 116.7, 118.8, 120.2, 121.4, 121.6, 121.8, 122.0, 123.4, 123.6, 126.7, 126.8, 127.6 (2 Signale), 127.8, 130.9, 131.1, 131.5, 131.6, 131.8, 132.3, 132.5, 132.6, 134.4, 134.5, 134.8, 134.9, 135.7, 135.9, 139.0, 139.7, 142.8, 143.0, 143.1, 146.4, 147.2, 150.5, 150.6, 150.7, 151.1, 151.7, 159.4 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>77</sub>H<sub>58</sub>N<sub>8</sub>OZn [M]<sup>+</sup> 1174.4020; gem. 1174.4020.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 421 (5.42), 439 (5.34), 520 (4.22), 553 (4.44), 594 (3.86), 653 (3.39) nm.

*5-Hexyl-10-phenyl-15-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-20-(4-methoxy-phenyl)-porphyrin (rac-2k)*

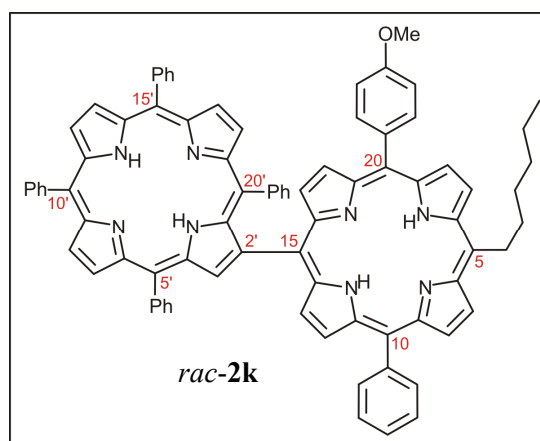
Die Umsetzung von 5-Brom-10-phenyl-15-hexyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (**137i**, 30.0 mg, 45.8  $\mu$ mol) und  $\beta$ -boryliertem TPP **86a** (50.8 mg, 68.6  $\mu$ mol) erfolgte gemäß AAV 8 mit Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (144 mg, 458  $\mu$ mol) und Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10.6 mg, 9.16  $\mu$ mol, 20 mol-%) in Toluol/H<sub>2</sub>O (20 mL/4 mL). Man erhielt 40.3 mg (33.9  $\mu$ mol, 74%) des gewünschten Produkts *rac-2k* nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 2:1) in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 40.3 mg (33.9  $\mu$ mol, 74%).

R<sub>f</sub> = 0.39 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 2:1).

Schmp.: 230 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3314 (w), 2922 (m), 2852 (m), 1725 (m), 1599 (w), 1508 (w), 1462 (m), 1439 (m), 1348 (w), 1246 (s), 1174 (m), 1072 (m), 1033 (w), 1004 (s), 996 (m), 962 (m), 795 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.70 (s, 2H, NH), -2.30 (s, 2H, NH), 1.02 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 3H, 5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.22–1.44 (m, 2H, 5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.45–1.65 (m, 2H, 5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.85–2.05 (m, 2H, 5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.69 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.4 Hz, 2H, 5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 4.05–4.10 (m, 1H, 20<sup>4</sup>-H), 4.06 (s, 3H, 20<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 4.75–4.83 (m, 2H, 20<sup>3</sup>-H, 20<sup>5</sup>-H), 5.07 (app t, <sup>app</sup>J ~ 8.1 Hz, 2H, 5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 6.93 (app d, <sup>app</sup>J ~ 8.0 Hz, 2H, 20<sup>2</sup>-H, 20<sup>6</sup>-H), 7.22–7.34 (m, 2H,

Ar-H), 7.63–7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.68–7.79 (m, 8H, Ar-H), 7.81–7.86 (m, 3H, Ar-H), 8.06–8.13 (m, 1H, Ar-H), 8.16–8.28 (m, 3H, Ar-H), 8.16–8.28 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.31–8.38 (m, 3H, Ar-H), 8.46–8.50 (m, 2H, Ar-H), 8.57 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.59–8.65 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.66 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.89 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91–8.96 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.98–9.02 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.03 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.53 (d,  $^3J = 4.5$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.70 (s, 1H, 3'-H) ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $C_{83}H_{65}N_8O$   $[M+H]^+$  1189.5281; gem. 1189.5285.

UV-Vis ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 422 (5.33), 438 (5.34), 522 (4.34), 561 (4.03), 598 (3.91), 658 (3.70) nm.

### 5.3 Vollständige Metallierungen *meso*, $\beta'$ -verknüpfter Bisporphyrine

#### 5,10,15-Triphenyl-20-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato-Zink(II)]-porphyrinato-Zink(II) (**2I**)

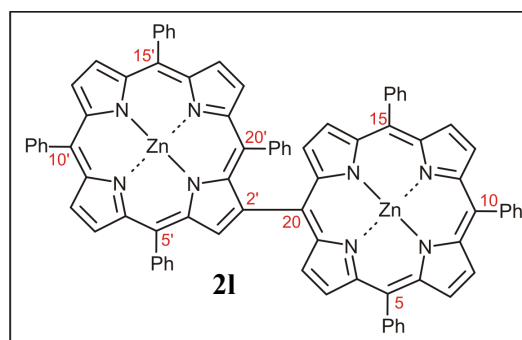
Das dimere Porphyrin **2a** (19.0 mg, 16.5  $\mu$ mol) und  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  (36.2 mg, 165  $\mu$ mol) wurden in einem Gemisch aus  $CHCl_3$  (10 mL) und MeOH (2 mL) gelöst, 15 h bei RT gerührt und anschließend säulenfiltriert (Kieselgel,  $CH_2Cl_2$ ). Man entfernte das Lösungsmittel im Vakuum und erhielt **2I** (20.2 mg, 15.8  $\mu$ mol, 96%) nach Umkristallisation des Rohprodukts aus  $CH_2Cl_2/MeOH$  in Form violetter Kristalle.

Violette Nadeln.

Ausbeute: 20.2 mg (15.8  $\mu$ mol, 96%).

$R_f = 0.39$  ( $CH_2Cl_2/n$ -Hexan, 1:1).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $CH_2Cl_2/MeOH$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3055$  (w), 2924 (m), 2852 (w), 1601 (m), 1538 (w), 1491 (w), 1439 (m), 1339 (m), 1295 (w), 1178 (w), 1069 (s), 1001 (s), 993 (s), 794 (s)  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.66$ – $3.73$  (m, 1H, 20<sup>4'</sup>-H), 4.51 (app t,  $^{app}J \sim 7.8$  Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 6.69–6.74 (m, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 7.64–7.78 (m, 13H, Ar-H), 7.79–7.88 (m,

5H, Ar-H), 8.15 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.17–8.22 (m, 4H, Ar-H), 8.23–8.27 (m, 1H, Ar-H), 8.31–8.38 (m, 4H, Ar-H), 8.39–8.44 (m, 1H, Ar-H), 8.49–8.54 (m, 2H, Ar-H), 8.69 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.73 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.79 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.96–9.04 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.10 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.14 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.95 (s, 1H, 3'-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118.1, 121.2, 121.4, 121.5, 121.6, 121.8, 122.0, 122.9, 123.1, 125.0, 126.6, 126.7$  (2 Signale),  $126.8$  (2 Signale),  $127.5, 127.6, 127.7$  (2 Signale),  $127.8, 128.4, 128.7, 131.5, 131.7, 131.9$  (2 Signale),  $132.3, 132.4, 132.5, 132.7, 134.5$  (2 Signale),  $134.6, 134.7, 134.9, 138.2, 140.1, 142.9, 143.0, 143.1, 143.2, 146.2, 147.4, 149.9, 150.3, 150.4, 150.5$  (2 Signale),  $150.6, 150.7, 151.1, 151.6, 151.8, 152.2$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{82}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{Zn}_2$   $[\text{M}]^{++}$  1274.2736; gem. 1274.2736.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 423 (5.44), 443 (5.37), 557 (4.62), 595 (4.07) nm.

*5,10,15-Triphenyl-20-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato-Nickel(II)]-porphyrinato-Nickel(II) (2m)*

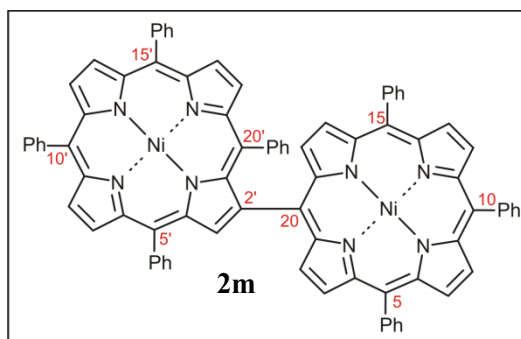
Das Bisporphyrin **2a** (19.0 mg, 16.5  $\mu\text{mol}$ ) wurde mit  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (10.6 mg, 41.0  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (10 mL) vorgelegt und die Lösung 24 h refluxiert. Man filtrierte das Reaktionsgemisch über Kieselgel, wusch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert und man erhielt **2m** (19.7 mg, 15.5  $\mu\text{mol}$ , 94%).

Rotviolette Nadeln.

Ausbeute: 19.7 mg (15.5  $\mu\text{mol}$ , 94%).

$R_f = 0.51$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).

Schmp.: 288  $^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3053$  (w), 2959 (w), 2922 (m), 2852 (w), 1598 (w), 1545 (w), 1491 (w), 1460 (w), 1440 (m), 1349 (m), 1296 (w), 1270 (s), 1177 (w), 1071 (s), 1002 (s), 818 (m), 794 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.47\text{--}4.53$  (m, 1H,  $20^{4\prime}\text{-H}$ ), 5.04 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.9$  Hz, 2H,  $20^{3\prime}\text{-H}$ ,  $20^{5\prime}\text{-H}$ ), 6.48–6.53 (m, 2H,  $20^{2\prime}\text{-H}$ ,  $20^{6\prime}\text{-H}$ ), 7.59–7.69 (m, 13H, Ar-H), 7.70–7.77 (m, 6H, Ar-H), 7.95–7.99 (m, 2H, Ar-H), 8.00–8.16 (m, 7H, Ar-H), 8.00–8.16 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.21–8.25 (m, 2H, Ar-H), 8.49 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.52 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.62 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.74–8.81 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.85 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.63 (s, 1H,  $3^{\prime}\text{-H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 115.3, 119.0, 199.2, 199.3, 119.4, 119.5, 120.6, 123.1, 125.1, 126.9, 127.0$  (2 Signale),  $127.2$  (2 Signale),  $127.8, 127.9$  (2 Signale),  $128.0, 131.0, 131.7, 131.8, 131.9, 132.6$  (2 Signale),  $132.7, 132.8, 133.0, 133.8, 133.9, 134.0, 134.1, 137.5, 138.3, 140.1, 140.8, 140.9, 141.0, 141.3, 141.4, 142.6, 142.8$  (2 Signale),  $142.9, 143.0$  (2 Signale),  $143.1$  (2 Signale),  $143.5, 144.1, 144.7$  ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{82}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{Ni}_2$   $[\text{M}]^{++}$  1262.2860; gem. 1262.2860.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 421 (5.38), 435 (5.36), 536 (4.58), 567 (3.93) nm.

*5,10,15-Triphenyl-20-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato-Kupfer(II)]-porphyrinato-Kupfer(II) (2n)*

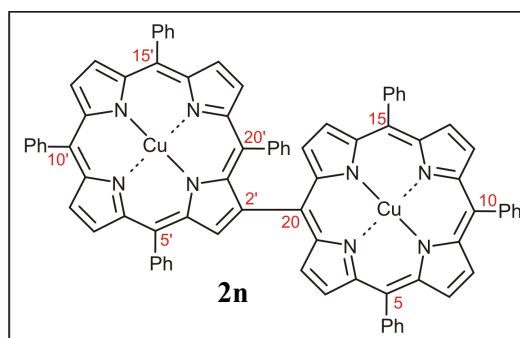
Man löste **2a** (10.0 mg, 8.68  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (6.31 mg, 34.7  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (10 mL/2 mL) und rührte 12 h bei RT. Das Reaktionsgemisch wurde säulenfiltriert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und zur Trockne eingengt. Umkristallisation des erhaltenen Feststoffs aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  lieferte 10.8 mg (8.51  $\mu\text{mol}$ , 98%) des gewünschten Produkts **2n**.

Violette Nadeln.

Ausbeute: 10.8 mg (8.51  $\mu\text{mol}$ , 98%).

$R_f = 0.61$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3056$  (w), 3028 (w), 2957 (w), 2922 (m), 2853 (w), 1600 (m), 1498 (w), 1440 (m), 1341 (m), 1298 (w), 1201 (w), 1178 (w), 1164 (w), 1069 (s), 995 (s), 792 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{82}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{N}_8$   $[\text{M}]^{++}$  1272.2745; gem. 1272.2745.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 419 (5.43), 437 (5.39), 547 (4.64), 586sh (3.98) nm.

Da **2n** paramagnetisch ist, konnten keine NMR-Daten der Verbindung erhalten werden.

*5,10,15-Trihexyl-20-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2-ato-Zink(II)]-porphyrinato-Zink(II) (2o)*

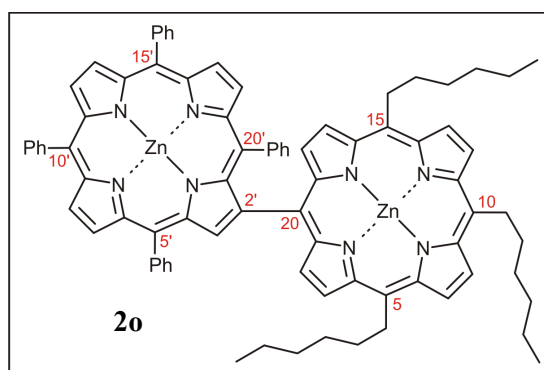
Das Porphyrin-Dimer **2d** (20.0 mg, 17.0  $\mu$ mol) wurde mit Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (37.3 mg, 170  $\mu$ mol) in CHCl<sub>3</sub> (10 mL) und MeOH (2 mL) 12 h bei RT gerührt, über Kieselgel säulenfiltriert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Nach Umkristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) erhielt man das metallierte Bisporphyrin **2o** (20.6 mg, 15.8  $\mu$ mol, 93%) in Form violetter Kristalle.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 20.6 mg (15.8  $\mu$ mol, 93%).

R<sub>f</sub> = 0.47 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: 156 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2953 (w), 2919 (m), 2850 (w), 1596 (w), 1523 (w), 1484 (w), 1463 (w), 1440 (m), 1337 (m), 1260 (m), 1175 (w), 1071 (s), 1003 (s), 1000 (s), 818 (m), 787 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 6H, 5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>, 15<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.04 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, 10<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.35–1.44 (m, 4H, 5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>, 15<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.47–1.57 (m, 6H, 10<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>, 5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>, 15<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.65 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.8 Hz, 2H, 10<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.81 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.7 Hz, 4H, 5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>, 15<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.99 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.6 Hz, 2H, 10<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.51–2.62 (m, 4H, 5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>, 15<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.65–2.76 (m, 2H, 10<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 3.48 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.4 Hz, 1H, 20<sup>4</sup>-H), 4.33 (app d, <sup>app</sup>J ~ 7.6 Hz, 2H, 20<sup>3</sup>-H, 20<sup>5</sup>-H), 4.94 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.6 Hz, 4H, 5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>, 15<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 5.05 (app t, <sup>app</sup>J ~ 8.0 Hz, 2H, 10<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 6.56–6.61 (m, 2H, 20<sup>2</sup>-H, 20<sup>6</sup>-H), 7.62–7.78 (m, 6H, Ar-H), 7.79–7.85 (m, 3H, Ar-H), 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.16–8.20 (m, 2H, Ar-H), 8.31–8.36 (m, 2H, Ar-H), 8.51–8.56 (m, 2H, Ar-H), 8.67 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.97 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -



Pyrrol-H), 9.02 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.10 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.14 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.24 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.61 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.64 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.92 (s, 1H, 3'-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  ( $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ,  $15^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $10^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 23.0 ( $10^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.5 ( $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.8 ( $10^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.2 ( $10^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.8 ( $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 36.2 ( $10^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.2 ( $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ,  $15^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.3 ( $10^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 115.9, 120.4, 120.5, 121.4, 121.5, 121.8, 121.9, 122.8, 123.2, 126.6, 126.7, 126.8, 127.6 (2 Signale), 127.7, 131.3, 131.4, 132.2, 132.4 (2 Signale), 132.6, 134.5, 134.6, 134.7, 134.9, 137.7, 139.8, 142.8, 143.0, 143.2, 146.8, 147.6, 149.2, 149.5, 149.9, 150.3, 150.4, 150.5, 150.6, 151.0, 151.1, 151.6, 152.2 ppm.

HRMS (MALDI, positiv): ber. für  $\text{C}_{82}\text{H}_{74}\text{N}_8\text{Zn}_2$   $[\text{M}]^{++}$  1298.468; gem. 1298.464.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 423 (5.15), 443 (5.04), 557 (4.21), 605 (3.84) nm.

*5,15-Diphenyl-10-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato-nickel(II)]-porphyrinato-nickel(II) (2p)*

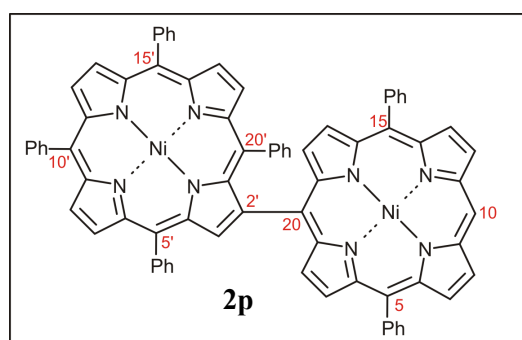
$\text{Ni}(\text{acac})_2$  (25.7 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ) und **2e** (43.0 mg, 40.0  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und die Lösung 24 h unter Rückfluss erhitzt. Man säulenfiltrierte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über Kieselgel, destillierte das Lösungsmittel ab und erhielt **2p** (46.6 mg, 39.2  $\mu\text{mol}$ , 98%) nach Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  als mikrokristallinen Feststoff.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 46.6 mg (39.2  $\mu\text{mol}$ , 98%).

$R_f = 0.30$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1).

Schmp.: 236  $^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3061$  (w), 3029 (w), 2920 (m), 2852 (w), 1597 (w), 1558 (w), 1491 (w), 1441 (m), 1337 (m), 1398 (w), 1346 (m), 1301 (w), 1157 (w), 1068 (m), 1001 (s), 841 (w), 791 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.39$  (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.4$  Hz, 1H,  $20^{4\prime}\text{-H}$ ), 4.93 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.7$  Hz, 2H,  $20^{3\prime}\text{-Ar-H}$ ,  $20^{5\prime}\text{-H}$ ), 6.44 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 7.0$  Hz, 2H,  $20^{2\prime}\text{-H}$ ,  $20^{6\prime}\text{-H}$ ), 7.15–7.23 (m, 3H, Ar-H), 7.27–7.31 (m, 1H, Ar-H), 7.59–7.76 (m, 14H, Ar-H), 7.95–8.01 (m, 2H, Ar-H), 8.02–8.13 (m, 3H, Ar-H), 8.02–8.13 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.21–8.27 (m, 2H, Ar-H), 8.48 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.57 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.67 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.77 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.80 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.86 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.92 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.17 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.66 (s, 1H,  $3'\text{-H}$ ), 9.88 (s, 1H,  $20\text{-H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 114.8$ , 115.7, 119.1 (2 Signale), 119.2, 119.5, 120.6, 123.0, 125.0, 125.5, 126.9, 127.0, 127.2 (2 Signale), 127.8, 127.9, 128.0, 128.4, 129.2, 130.9, 131.7, 131.9 (2 Signale), 132.3, 132.6, 132.7, 132.8, 132.9, 133.8, 133.9, 134.0, 137.4, 138.3, 140.0, 140.8, 140.9, 141.0, 141.4, 142.7, 142.8 (2 Signale), 142.9, 143.0 (2 Signale), 143.1, 144.9 ppm.

HRMS (MALDI, positiv): ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ni}_2$   $[\text{M}]^{+}$  1186.255; gem. 1186.254.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{Ni}_2$   $[\text{M}]^{+}$  1186.2552; gem. 1186.2539.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 419 (5.27), 430sh (5.24), 533 (4.54), 564 (4.16) nm.

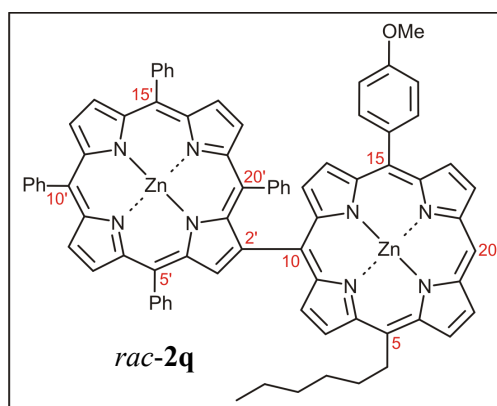
*5-Hexyl-10-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato-Zink(II)]-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrinato-Zink(II) (rac-2q)*

Das metallfreie Dimer *rac-2i* (30.0 mg, 26.9  $\mu\text{mol}$ ) wurde in  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (10 mL/2 mL) 12 h bei RT mit  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (118 mg, 539  $\mu\text{mol}$ ) gerührt. Filtration des Rohgemisches über Kieselgel, Nachwaschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  lieferten *rac-2q* (31.5 mg, 25.4  $\mu\text{mol}$ , 94%) in Form violetter Kristalle.

Violette Kristalle.

Ausbeute: 31.5 mg (25.4  $\mu\text{mol}$ , 94%).

$R_f = 0.77$  (EtOAc/*n*-Hexan, 1:3).



Schmp.: 248 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3035 (w), 2956 (w), 2921 (m), 2851 (w), 1597 (w), 1520 (w), 1505 (m), 1486 (w), 1461 (w), 1439 (m), 1337 (m), 1312 (w), 1287 (w), 1243 (m), 1173 (m), 1064 (m), 1002 (s), 847 (m), 818 (m), 791 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, 5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.34–1.43 (m, 2H, 5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.46–1.56 (m, 2H, 5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.80 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.4 Hz, 2H, 5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.49–2.60 (m, 2H, 5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 3.34 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.5 Hz, 1H, 20<sup>4'</sup>-H), 3.99 (s, 3H, 15<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 4.18 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.4 Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 4.26 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.2 Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 4.81–4.93 (m, 2H, 5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 6.50–6.56 (m, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 7.17–7.27 (m, 2H, Ar-H), 7.63–7.77 (m, 6H, Ar-H), 7.80–7.87 (m, 3H, Ar-H), 8.06 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.10 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.16–8.22 (m, 2H, Ar-H), 8.24 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, Ar-H), 8.31–8.38 (m, 2H, Ar-H), 8.56 (app d, <sup>app</sup>J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 8.66 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.72 (d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.76 (d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.80 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.98 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.03 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.09–9.14 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.16 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.21 (d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.35–9.40 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.59 (d, <sup>3</sup>J = 4.6 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 10.01 (s, 1H, 3'-H), 10.10 (s, 1H, 20-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.3 (5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 22.9 (5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 30.5 (5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 32.1 (5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 35.6 (5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 39.3 (5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 55.6 (15<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 105.4, 112.1, 112.2, 117.6, 120.0, 121.7, 122.6, 126.6, 126.8, 127.6, 127.7 (2 Signale), 128.5, 129.3, 131.2, 131.4 (2 Signale), 131.7 (2 Signale), 132.2, 132.4, 132.5 (2 Signale), 132.8, 134.5, 134.7, 135.4, 135.6 (2 Signale), 137.8, 139.8, 142.8, 143.0, 143.2, 146.6, 147.5, 149.2, 149.5, 150.1, 150.2, 150.5, 150.7, 152.3, 159.2 ppm.

HRMS (MALDI, positiv): ber. für C<sub>77</sub>H<sub>56</sub>N<sub>8</sub>OZn<sub>2</sub> [M]<sup>++</sup> 1236.316; gem. 1236.317.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 422 (5.00), 440 (4.91), 554 (4.18), 593 (3.62) nm.

## 5.4 Funktionalisierungen am Bisporphyrin-Gerüst

### 5.4.1 Bromierung in einer 'freien' *meso*-Position

#### 5-Bromo-10,20-diphenyl-15-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrin (**139a**)

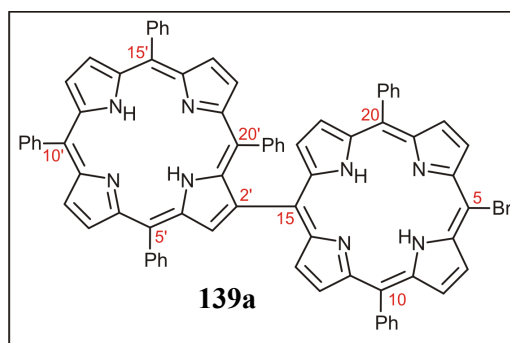
Das dimere Porphyrin **2e** (60.0 mg, 55.8  $\mu\text{mol}$ ) wurde in  $\text{CHCl}_3$  (30 mL) gelöst, Pyridin (0.1 mL) zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von NBS (10.9 mg, 61.4  $\mu\text{mol}$ ) rührte man 30 min bei 0 °C, filtrierte das Reaktionsgemisch über Kieselgel, wusch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach und engte das Filtrat zur Trockne ein. Säulenchromatographie an Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1) lieferte das bromierte Dimer **139a** (63.0 mg, 54.6  $\mu\text{mol}$ , 98%) als violetten Feststoff, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert wurde.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 63.0 mg (54.6  $\mu\text{mol}$ , 98%).

$R_f = 0.18$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3301$  (w), 3064 (w), 3019 (w), 1596 (m), 1556 (w), 1474 (m), 1439 (m), 1348 (m), 1249 (w), 1175 (w), 1152 (m), 1071 (m), 1000 (m), 980 (m), 962 (s), 792 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.68$  (s, 2H, NH),  $-2.26$  (s, 2H, NH), 4.07–4.13 (m, 1H,  $20^{4\prime}\text{-H}$ ), 4.81 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.7$  Hz, 2H,  $20^{3\prime}\text{-H}$ ,  $20^{5\prime}\text{-H}$ ), 6.92–6.97 (m, 2H,  $20^{2\prime}\text{-H}$ ,  $20^{6\prime}\text{-H}$ ), 7.65–7.71 (m, 1H, Ar-H), 7.72–7.82 (m, 11H, Ar-H), 7.83–7.88 (m, 3H, Ar-H), 8.19 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 6.9$  Hz, 2H, Ar-H), 8.24–8.28 (m, 2H, Ar-H), 8.29 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.35–8.41 (m, 4H, Ar-H), 8.51–8.56 (m, 2H, Ar-H), 8.63 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.69–8.75 (m, 3H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.93 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 8.96–9.01 (m, 3H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.06 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.10 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.75 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta\text{-Pyrrol-H}$ ), 9.78 (s, 1H,  $3'\text{-H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 103.0$ , 120.5, 120.6, 121.0, 121.1, 122.1, 122.5, 124.2, 126.8, 126.9 (2 Signale), 127.0, 127.9 (2 Signale), 128.0, 132.3, 134.7 (2 Signale), 134.8, 135.0, 139.1, 142.0, 142.1, 142.3, 142.6 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{50}\text{BrN}_8$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1153.3336; gem. 1153.3337.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 422 (5.47), 440 (5.51), 523 (4.61), 563 (4.31), 600 (4.15), 659 (3.97) nm.

*5-Bromo-10,20-diphenyl-15-[5',10',15',20'-tetra(4'-chlorophenyl)porphyrin-2'-yl]-porphyrin (139b)*

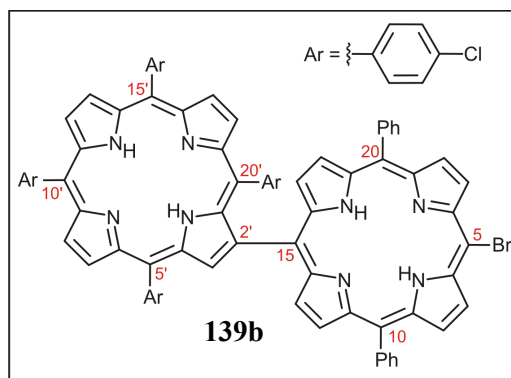
Eine Lösung des Bisporphyrens **2f** (52.0 mg, 42.9  $\mu$ mol) in 30 mL CHCl<sub>3</sub> wurde bei 0 °C mit 0.1 mL Pyridin und NBS (8.40 mg, 47.2  $\mu$ mol) versetzt und 30 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde säulenfiltriert (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und das Filtrat zur Trockne eingengt. Nach flashchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1) des Rückstands erhielt man das gewünschte Produkt **139b** (45.6 mg, 35.3  $\mu$ mol, 82%) als violetten Feststoff. Dieser wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 45.6 mg (35.3  $\mu$ mol, 82%).

R<sub>f</sub> = 0.21 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3312 (w), 3049 (m), 2921 (m), 2853 (w), 1597 (w), 1555 (w), 1471 (m), 1439 (w), 1366 (w), 1263 (w), 1174 (m), 1089 (m), 1015 (m), 980 (m), 962 (s), 794 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.65 (s, 2H, NH), -2.44 (s, 2H, NH), 4.35 (app d, <sup>app</sup>*J* ~ 8.3 Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 6.48 (app d, <sup>app</sup>*J* ~ 7.8 Hz, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 7.67–7.84 (m, 12H, Ar-H), 8.06–8.11 (m, 2H, Ar-H), 8.12–8.17 (m, 3H, Ar-H), 8.12–8.17 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.20–8.25 (m, 2H, Ar-H), 8.36 (app d, <sup>app</sup>*J* ~ 6.2 Hz, 2H, Ar-H), 8.41–8.46 (m, 2H, Ar-H), 8.55–8.59 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.60 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.84 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.89 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91–8.94 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.00 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.05 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.71 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.9 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.79 (s, 1H, 3'-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 103.5, 119.3 (2 Signale), 120.0, 120.8, 121.2, 121.1, 122.4, 126.9, 127.1, 127.3, 127.4, 128.0, 130.6, 132.3, 134.6, 134.7 (2 Signale), 135.6, 135.8, 135.9, 137.1, 140.3, 140.4, 140.8, 142.0 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>76</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>4</sub>BrN<sub>8</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1289.1783; gem. 1289.1787.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 423 (5.38), 441 (5.36), 523 (4.52), 563 (4.21), 600 (4.09), 662 (3.95) nm.

*5-Bromo-10-hexyl-15-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrinato-Zink(II)]-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (rac-139c)*

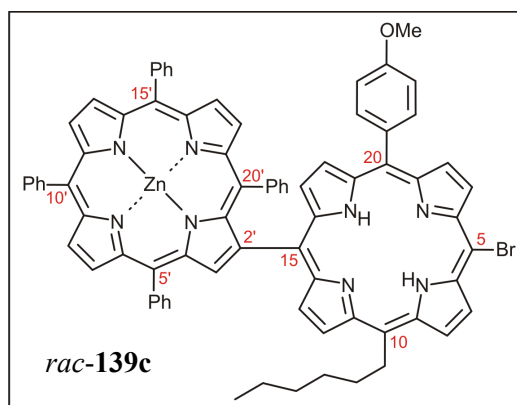
Man legte das monometallierte Dimer *rac-2j* (70.0 mg, 59.5  $\mu\text{mol}$ ) bei 0 °C in 30 mL CHCl<sub>3</sub>, gab Pyridin (0.1 mL) und NBS (11.7 mg, 65.5  $\mu\text{mol}$ ) zu und rührte die Lösung 30 min. Nach einer Säulenfiltration über Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Entfernen des Solvens im Vakuum wurde der verbliebene Rückstand flashchromatografiert (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1) und man erhielt einen violetten Feststoff (*rac-139c*, 69.4 mg, 55.3  $\mu\text{mol}$ , 93%). Dieser wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 69.4 mg (55.3  $\mu\text{mol}$ , 93%).

R<sub>f</sub> = 0.35 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: 206 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3314 (w), 3052 (w), 2925 (m), 2853 (w), 1597 (m), 1507 (m), 1475 (s), 1439 (s), 1336 (m), 1244 (s), 1174 (s), 1154 (m), 1069 (m), 1003 (s), 994 (s), 962 (s), 792 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.71 (s, 2H, NH), 0.92 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, 10<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.33–1.43 (m, 2H, 10<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.45–1.55 (m, 2H, 10<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.77 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.4 Hz, 2H, 10<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.47–2.59 (m, 2H, 10<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 3.92 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.7 Hz, 1H, 20<sup>4</sup>-H), 3.96 (s, 3H, 20<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 4.56–4.62 (m, 2H, 20<sup>3</sup>-H, 20<sup>5</sup>-H), 4.63–4.68 (m, 2H, 20<sup>3</sup>-H, 20<sup>5</sup>-H), 4.87 (t, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, 10<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 6.77–6.85 (m, 2H, 20<sup>2</sup>-H, 20<sup>6</sup>-H), 7.12–7.26 (m, 2H, Ar-H), 7.60–7.75 (m, 6H, Ar-H), 7.78–7.86 (m, 3H, Ar-H), 8.00 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 8.15–8.25 (m, 3H, Ar-H), 8.29 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.45–8.52 (m, 2H, Ar-H), 8.54 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.60–8.65 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.75 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.02 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.05 (d, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.11–9.14 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H),

9.15 (d,  $^3J = 4.4$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.49 (d,  $^3J = 5.1$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.66 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.75 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.88 (s, 1H, 3'-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  ( $10^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $10^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $10^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.0 ( $10^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.5 ( $10^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.1 ( $10^1$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 55.6 ( $20^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 102.4, 112.4 (2 Signale), 117.4, 120.1, 121.4, 121.5, 121.6, 121.8, 122.2, 123.2, 123.8, 126.7, 126.8 (2 Signale), 127.7 (2 Signale), 127.8, 131.6, 131.8, 132.0, 132.4, 132.5, 132.6, 134.3, 134.5, 134.7, 134.9, 135.6 (2 Signale), 135.7, 139.0, 139.8, 142.8, 142.9, 143.0, 145.6, 147.2, 150.6, 150.7, 150.8, 151.1, 151.6, 159.4 ppm.

HRMS (MALDI, positiv): ber. für  $\text{C}_{77}\text{H}_{58}\text{BrN}_8\text{OZn}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1253.327; gem. 1253.321.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{77}\text{H}_{58}\text{BrN}_8\text{OZn}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1253.3203; gem. 1253.3185.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 423 (5.52), 443 (5.53), 529sh (4.25), 552 (4.53), 566sh (4.45), 607sh (3.79), 667 (3.81) nm.

#### 5.4.2 Nucleophile Addition einer Organolithiumverbindung an ein *meso*, $\beta'$ -Bisporphyrin

##### *5-Hexyl-10-phenyl-15-(4-methoxyphenyl)-20-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrin (rac-2r)*

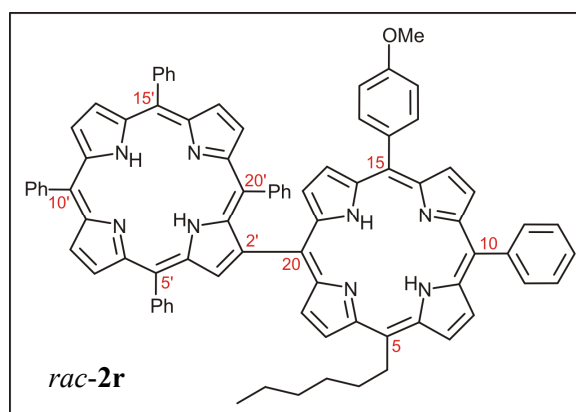
Das Porphyrin-Dimer *rac-2i* (47.0 mg, 42.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde unter Argon in abs. THF (20 mL) gelöst und bei 0 °C innerhalb von 10 min eine 1.8 M Lösung von Phenyllithium in Di-*n*-butylether (35.5 mg, 0.23 mL, 422  $\mu\text{mol}$ ) zugetropft. Man entfernte das Kältebad, rührte weitere 20 min und erhitze das Reaktionsgemisch anschließend für 45 min auf 40 °C. Nach Zugabe eines THF/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisches (0.5 mL/0.5 mL) bei 0 °C, ließ man die nun tiefgrüne Lösung innerhalb von 20 min auf RT kommen, versetzte mit einer Suspension von DDQ (47.7 mg, 21.0  $\mu\text{mol}$ ) in THF (1 mL) und rührte bis die Farbe der Lösung zurück nach rotbraun umgeschlagen war (~20 min). Das Reaktionsgemisch wurde säulenfiltriert (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und das Filtrat zur Trockne eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan, 1:1) und Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Hexan lieferten *rac-2r* (21.5 mg, 18.1  $\mu\text{mol}$ , 43%) in Form eines violetten, mikrokristallinen Feststoffs.

Violetter mikrokristalliner Feststoff.

Ausbeute: 21.5 mg (18.1  $\mu$ mol, 43%).

$R_f$  = 0.25 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1).

Schmp.: 285 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3310 (w), 3048 (w), 2922 (m), 2853 (w), 1599 (m), 1574 (w), 1506 (w), 1469 (m), 1436 (m), 1331 (w), 1289 (w), 1245 (m), 1175 (m), 1070 (m), 1034 (m), 1001 (m), 981 (m), 963 (s), 795 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.73 (s, 2H, NH), -2.31 (s, 2H, NH), 0.92 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 3H,  $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.35–1.43 (m, 2H,  $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.48–1.55 (m, 2H,  $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.77–1.85 (m, 2H,  $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.55–2.62 (m, 2H,  $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 3.99–4.03 (m, 1H,  $20^4$ -H), 4.04 (s, 3H,  $15^4$ -OCH $_3$ ), 4.67 (app t,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.4 Hz, 2H,  $20^3$ -H,  $20^5$ -H), 4.71 (app t,  $^{\text{app}}J$  ~ 7.4 Hz, 2H,  $20^3$ -H,  $20^5$ -H), 4.95–5.02 (m, 2H,  $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 6.85–6.90 (m, 2H,  $20^2$ -H,  $20^6$ -H), 7.23 (app d,  $^{\text{app}}J$  ~ 8.0 Hz, 2H,  $15^3$ -H,  $15^5$ -H), 7.28 (app d,  $^{\text{app}}J$  ~ 8.0 Hz, 2H,  $15^3$ -H,  $15^5$ -H), 7.63–7.68 (m, 1H, Ar-H), 7.69–7.80 (m, 6H, Ar-H), 7.81–7.86 (m, 5H, Ar-H), 8.02–8.11 (m, 2H, Ar-H), 8.19–8.26 (m, 3H, Ar-H), 8.19–8.26 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.32–8.37 (m, 2H, Ar-H), 8.39–8.43 (m, 1H, Ar-H), 8.48–8.53 (m, 2H, Ar-H), 8.61 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.64–8.68 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.83 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.86 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.92–8.96 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.04 (d,  $^3J$  = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.23 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.49 (d,  $^3J$  = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.72 (s, 1H,  $3^1$ -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3 ( $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.6 ( $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.1 ( $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $15^4$ -OCH $_3$ ), 112.3, 112.4, 119.4, 119.5, 120.4, 120.5, 120.8, 121.0, 122.2, 122.4 (2 Signale), 124.1 (2 Signale), 126.8 (2 Signale), 126.9, 127.0, 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 132.0, 132.1, 134.5, 134.6, 134.7, 134.8, 135.0, 135.6, 135.8, 139.0, 142.1, 142.3, 142.6, 142.9, 159.4 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{83}\text{H}_{65}\text{N}_8\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1189.5276; gem. 1189.5276.



UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 421 (5.48), 441 (5.48), 522 (4.67), 562 (4.43), 598 (4.37), 660 (4.31) nm.

#### 5.4.3 O-Demethylierung eines Dimers mit Methoxygruppe und Synthese des Mosheresters

##### 5-Hexyl-15-(4-hydroxyphenyl)-10-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrin (*rac*-**2s**)

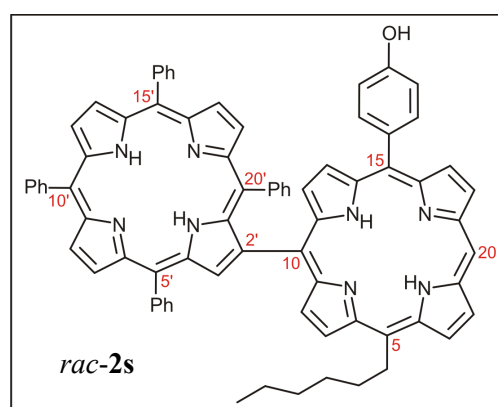
Zu 20 mg (18.0  $\mu$ mol) des Bisporphyrins *rac*-**2i** in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gab man unter Argon bei 0 °C eine 1 M Lösung von BBr<sub>3</sub> in abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (180  $\mu$ L, 180  $\mu$ mol) und rührte 1 h. Man entfernte das Eisbad, rührte weitere 2 h bei RT und stoppte die Reaktion durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Die organische Phase wurde mit 0.5 M NaOH und H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Solvens im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dann EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:100) lieferte das Hydroxyporphyrin *rac*-**2s** (16.0 mg, 14.6  $\mu$ mol, 81%), welches zu analytischen Zwecken aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert wurde.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 16.0 mg (14.6  $\mu$ mol, 81%).

R<sub>f</sub> = 0.78 (EtOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:100).

Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3311 (w), 3056 (w), 3033 (w), 2951 (w), 2924 (m), 2852 (m), 1597 (m), 1578 (w), 1507 (m), 1472 (m), 1441 (m), 1353 (w), 1246 (m), 1174 (m), 1081 (m), 1032 (m), 1002 (m), 983 (m), 964 (s), 798 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.93 (s, 2H, NH), -2.31 (s, 2H, NH), 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, 5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.34–1.43 (m, 2H, 5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.46–1.58 (m, 2H, 5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.75–1.86 (m, 2H, 5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.51–2.63 (m, 2H, 5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 3.79 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.5 Hz, 1H, 20<sup>4</sup>-H), 4.46–4.56 (m, 2H, 20<sup>3</sup>-H, 20<sup>5</sup>-H), 4.93–5.04 (m, 2H, 5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 6.74 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.7 Hz, 2H, 20<sup>2</sup>-H, 20<sup>6</sup>-H), 7.00 (app d, <sup>app</sup>J ~ 6.9 Hz, 2H, 15<sup>3</sup>-H, 15<sup>5</sup>-H), 7.08 (app d, <sup>app</sup>J ~ 7.1 Hz, 1H, 15<sup>3</sup>-H, 15<sup>5</sup>-H), 7.58–7.75 (m, 6H, Ar-H), 7.80–7.87 (m, 3H, Ar-H), 7.96 (d, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 8.10–8.17 (m, 1H, Ar-H), 8.10–8.17 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.18–8.24 (m, 2H, Ar-H), 8.30–8.37 (m, 2H, Ar-H), 8.42–8.54 (m, 2H, Ar-H), 8.58–8.64 (m,

2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.66 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.72 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.93 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.96–9.05 (m, 3H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.21 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.29 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.39 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.60 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.71 (s, 1H, 3'-H), 10.11 (s, 1H, 20-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  ( $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.2 ( $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.1 ( $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 104.4, 113.9 (2 Signale), 118.8, 120.3, 120.4, 120.5, 121.0, 122.2 (2 Signale), 123.9, 126.8, 126.9, 127.0, 127.8, 127.9, 128.0, 131.7, 131.9, 134.3, 134.7, 134.9, 135.0, 135.8, 136.0, 142.1, 142.3, 142.6, 155.4 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{59}\text{N}_8\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1099.4806; gem. 1099.4806.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 419 (5.40), 437 (5.34), 521 (4.49), 555 (4.08), 595 (4.00), 650 (3.72) nm.

HPLC: Chirex<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm), Fa. *Phenomenex*;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan 80:20, Flussrate: 0.7 mL/min, RT;  $t_{\text{R}}(\text{M-2s}) = 21.7$  min,  $t_{\text{R}}(\text{P-2s}) = 24.1$  min.

### *R*-Mosheranalogon von *rac*-2s (2t)

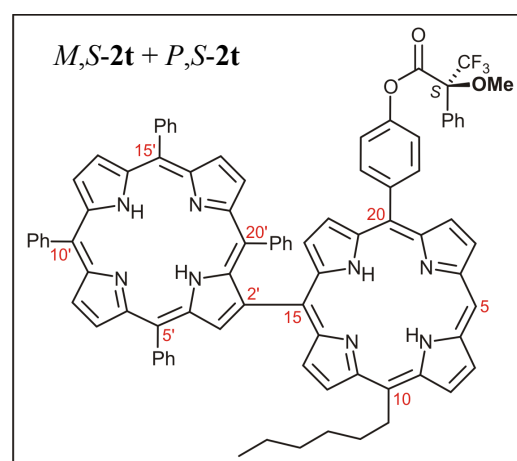
Das Hydroxy-substituierte Dimer *rac*-2s (5.50 mg, 5.00  $\mu\text{mol}$ ) wurde zusammen mit zwei Tropfen  $\text{NEt}_3$  in 5 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt, bei RT mit *R*-Moshersäurechlorid (12.8 mg, 9.45  $\mu\text{L}$ , 50.0  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Man schüttelte gegen 0.5 N HCl,  $\text{NaHCO}_3$ - und NaCl-Lösung aus, trocknete über  $\text{MgSO}_4$  und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wurde flashchromatographisch (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1) gereinigt. Man erhielt 2t (6.45 mg, 4.91  $\mu\text{mol}$ , 98%) als violetten Feststoff.

Violetter Feststoff.

Ausbeute: 6.45 mg (4.91  $\mu\text{mol}$ , 98%).

MS (MALDI, positiv):  $m/z = 1314.440$   $[\text{M}]^{+}$ .

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{86}\text{H}_{66}\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_3$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1315.5205; gem. 1315.5205.



Das Dimer **2t** wurde ausschließlich für Versuche zur Trennung der beiden Diastereomere *M,S*-**2t** und *P,S*-**2t** an chiraler Phase eingesetzt und aufgrund der geringen Substanzmenge nicht weiter charakterisiert. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Rohspektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) zeigte keine Anzeichen einer diastereotopen Aufspaltung der Protonensignale.

## 5.5 *Synthese trimerer Porphyrine mit meso*, $\beta'$ -Verknüpfung

### 5.5.1 Metallfreie und metallierte konstitutionell symmetrische *meso*, $\beta'$ -Triporphyrine

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung konstitutionell symmetrischer Triporphyrine 3 mit meso*, $\beta'$ -Verknüpfung (AAV 9)

Ein 5,15-dibromiertes Diarylporphyrin **138** (1 Äquiv.), ein  $\beta$ -boryliertes TAP **86** (2.5 Äquiv.) und  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (20 Äquiv.) wurden unter Schutzgas in Toluol (~40 mL je 100  $\mu\text{mol}$  **138**) und  $\text{H}_2\text{O}$  (~8 mL je 100  $\mu\text{mol}$  **138**) vorgelegt und die Lösung durch Einleiten von Argon 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach Zugabe von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (20 mol-%) erhitzte man 24 h zum Sieden und säulenfiltrierte anschließend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über Kieselgel. Einengen des Reaktionsgemisches lieferte das jeweilige Triporphyrin als Gemisch zweier Diastereomere (*cis*- und *trans*-Form). Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, meist 1:1) gereinigt und man erhielt das *trans*-Isomer *trans*-**3** als erste und das *cis*-Isomer *cis*-**3** als zweite eluierende Trimer-Bande. Beide Verbindungen wurden jeweils aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert oder wahlweise mittels Recycling-GPC für analytische Zwecke aufgereinigt.

### *5,15-Diphenyl-10,20-bis-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-porphyrin (3a)*

Gemäß AAV 9 wurden 5,15-Dibrom-10,20-diphenylporphyrin (**138a**, 84 mg, 135  $\mu\text{mol}$ ) und  $\beta$ -boryliertes TPP **86a** (250 mg, 338  $\mu\text{mol}$ ) mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (852 g, 1.35 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (31.2 mg, 27.0  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL/10 mL) umgesetzt und aufgereinigt. Man erhielt 118 mg (70.2  $\mu\text{mol}$ , 52%) des *cis*-Isomers *cis*-**3a** und 60.9 mg (36.1  $\mu\text{mol}$ , 27%) der *trans*-Verbindung *trans*-**3a** in Form violetter Feststoffe.

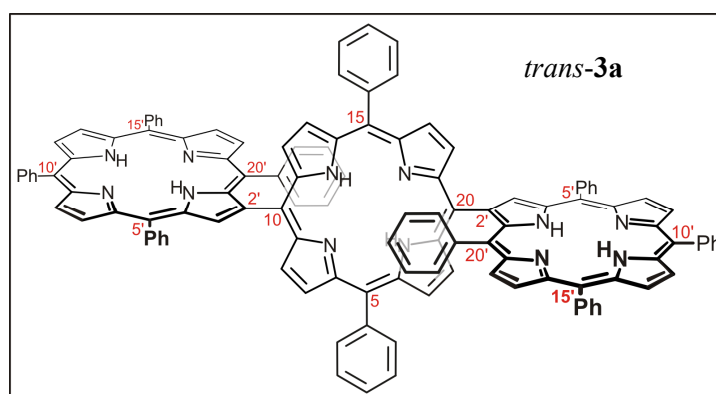
Charakterisierung des *trans*-Diastereomers *trans*-**3a**

Violetter Feststoff.

Ausb.: 118 mg (70.2  $\mu$ mol, 52%).

$R_f$  = 0.19 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1).

Schmp.: > 300 °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3310 (w), 3054 (m), 2922 (m), 1597 (m), 1559 (w), 1472 (m), 1439 (m), 1347 (m), 1244 (m), 1172 (m), 1072 (m), 1032 (m), 1001 (m), 979 (m), 962 (s), 793 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.83 (s, 2H, NH, zentraler Makrocyclus), -2.33 (s, 4H, NH, äußere Makrocyclen), 4.00 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 1H,  $20^{4'}$ -H,  $20^{4''}$ -H), 4.68 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.4$  Hz, 4H,  $20^{3'}$ -H,  $20^{5'}$ -H,  $20^{3''}$ -H,  $20^{5''}$ -H), 6.86 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 6.9$  Hz, 4H,  $20^{2'}$ -H,  $20^{6'}$ -H,  $20^{2''}$ -H,  $20^{6''}$ -H), 7.65–7.78 (m, 18H, Ar-H), 7.80–7.86 (m, 6H, Ar-H), 8.18–8.23 (m, 4H, Ar-H), 8.18–8.23 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.24–8.28 (m, 4H, Ar-H), 8.30–8.35 (m, 4H, Ar-H), 8.49–8.53 (m, 4H, Ar-H), 8.59 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.63 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.66 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.86 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.98 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.03 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.83 (s, 2H,  $3'$ -H,  $3''$ -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 116.1, 120.2, 120.3, 120.4, 120.7, 122.1, 122.2 (2 Signale), 124.0, 126.6 (2 Signale), 126.7, 126.8, 127.5, 127.6, 127.7 (2 Signale), 127.8, 131.9, 134.5 (2 Signale), 134.7, 134.8, 138.7, 142.0, 142.2, 142.4, 142.6 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{120}\text{H}_{79}\text{N}_{12}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1686.6545; gem. 1686.6545.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 419 (5.57), 455 (5.50), 522 (4.85), 574sh (4.43), 594 (4.49), 650 (4.10), 666 (4.10) nm.

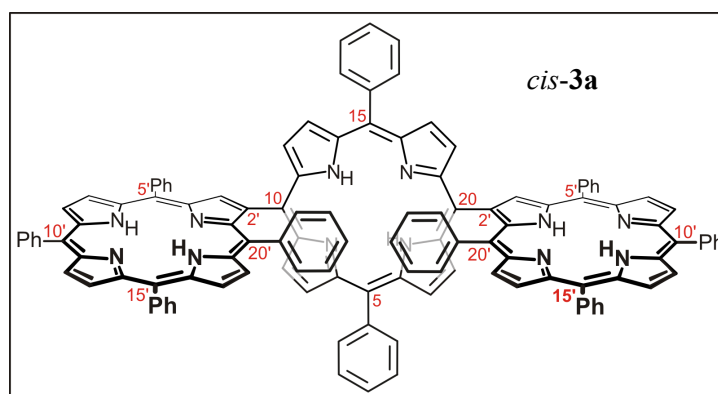
Charakterisierung des *cis*-Diastereomers *cis*-**3a**

Violetter Feststoff.

Ausb.: 60.9 mg (36.1  $\mu$ mol, 27%).

$R_f = 0.09$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3315$  (w), 3054 (w), 2920 (m), 2850 (w), 1596 (m), 1559 (w), 1472 (m), 1440 (m), 1347 (m), 1259 (m), 1176 (m), 1071 (m), 1030 (w), 1001 (m), 979 (m), 962 (s), 796 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.86$  (s, 2H, NH, zentraler Makrocyclus),  $-2.29$  (s, 4H, NH, äußere Makrocyclen), 4.85 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.7$  Hz, 2H,  $20^{4'}$ -H,  $20^{4''}$ -H), 5.26–5.38 (m, 4H,  $20^{3'}$ -H,  $20^{5'}$ -H,  $20^{3''}$ -H,  $20^{5''}$ -H), 7.24 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 6.8$  Hz, 4H,  $20^{2'}$ -H,  $20^{6'}$ -H,  $20^{2''}$ -H,  $20^{6''}$ -H), 7.58–7.70 (m, 10H, Ar-H), 7.71–7.80 (m, 8H, Ar-H), 7.81–7.86 (m, 6H, Ar-H), 8.15 (d,  $^3J = 7.4$  Hz, 2H, Ar-H), 8.22–8.29 (m, 4H, Ar-H), 8.30–8.36 (m, 4H, Ar-H), 8.37–8.46 (m, 6H, Ar-H), 8.37–8.46 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.58 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.64 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.73 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.90 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.93 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.98 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.01 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.61 (s, 2H,  $3'$ -H,  $3''$ -H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 116.1, 120.4, 120.5, 121.0, 122.1, 122.8, 124.3, 126.7, 126.8, 126.9$  (2 Signale), 127.0, 127.7, 127.9 (2 Signale), 128.0, 133.0, 134.7, 134.8, 134.9, 139.8, 142.1, 142.4, 142.5 (2 Signale) ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{120}\text{H}_{79}\text{N}_{12}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1686.6545; gem. 1686.6546.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 419 (5.54), 454 (5.45), 521 (4.79), 574sh (4.36), 595 (4.52), 650 (4.01), 664 (4.02) nm.

Die Konstitution beider Diastereomere (*trans*-**3a** und *cis*-**3a**) wurde durch ausführliche 2D-NMR-Untersuchungen aufgeklärt und so insbesondere auch die relative Stereostruktur (wie hier gezeigt) zugewiesen (vgl. hierzu die ausführliche Diskussion im Allgemeinen Teil, Kapitel 6.7–6.9).

*5-Hexyl-10,20-bis-(5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-yl)-15-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (3b)*

Die Umsetzung von 5,15-Dibrom-10-hexyl-20-(4-methoxyphenyl)-porphyrin (**138b**, 81.0 mg, 123  $\mu\text{mol}$ ) und **86a** (228 mg, 308  $\mu\text{mol}$ ) erfolgte gemäß AAV 9 mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (971 mg, 3.08 mmol) und  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (53.0 mg, 46.2  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$  (50 mL/10 mL). Mittels säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:2  $\rightarrow$  1:0) und anschließende Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  wurden 88.7 mg (51.4  $\mu\text{mol}$ , 42%) *trans*-**3b** sowie 60.7 mg (35.2  $\mu\text{mol}$ , 29%) des *cis*-Isomers *cis*-**3b** isoliert.

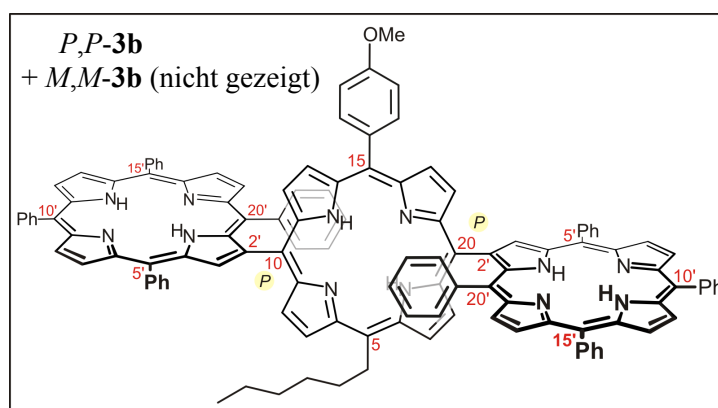
*Charakterisierung des trans-Diastereomers trans-3b*

Violetter Feststoff.

Ausb.: 88.7 mg (51.4  $\mu\text{mol}$ , 42%).

$R_f = 0.19$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3307$  (w), 3054 (w), 2923 (m), 2852 (w), 1597 (m), 1559 (w), 1508 (w), 1472 (m), 1440 (m), 1347 (m), 1244 (m), 1173 (m), 1072 (m), 1033 (w), 1001 (m), 979 (m), 964 (s), 796 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.75$  (s, 2H, NH, zentraler Makrocycclus),  $-2.29$  (s, 4H, NH, äußere Makrocyclen), 0.88 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H,  $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.31–1.42 (m, 2H,  $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.46–1.56 (m, 2H,  $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.78 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.2$  Hz, 2H,  $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.52–2.66 (m, 2H,  $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 3.96 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.9$  Hz, 2H,  $20^{4'}$ -H,  $20^{4''}$ -H), 3.99 (s, 3H,  $15^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 4.58–4.68 (m, 4H,  $20^{3'}$ -H,  $20^{5'}$ -H,  $20^{3''}$ -H,  $20^{5''}$ -H), 4.89–5.03 (m, 2H,  $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 6.80–6.89 (m, 4H,  $20^{2'}$ -H,  $20^{6'}$ -H,  $20^{2''}$ -H,  $20^{6''}$ -H), 7.23 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 8.6$  Hz, 2H,  $15^3$ -H,  $15^5$ -H), 7.68–7.82 (m, 12H, Ar-H), 7.83–7.89 (m, 6H, Ar-H), 8.18 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H,  $15^2$ -H,  $15^6$ -H), 8.21–8.28 (m, 4H, Ar-H), 8.21–8.28 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.32–8.40 (m, 4H, Ar-H), 8.52–8.61 (m, 4H, Ar-H), 8.64 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.66 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.68–8.75 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.91 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H),

8.95 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.04 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.08 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.24 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.87 (s, 2H, 3'-H, 3''-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  ( $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.5 ( $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.2 ( $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 55.6 ( $15^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 112.3, 119.4, 120.4, 120.5, 120.8, 120.9, 122.3, 122.4, 124.2, 126.7, 126.9 (2 Signale), 127.7, 127.8, 127.9, 128.0, 131.8, 132.0, 134.7, 134.9, 135.0, 135.6, 138.8, 142.2, 142.4, 142.8, 159.3 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{121}\text{H}_{89}\text{N}_{12}\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1725.7282; gem. 1725.7285.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 419 (5.69), 455 (5.57), 521 (4.97), 575sh (4.66), 593 (4.72), 650 (4.44), 673 (4.47) nm.

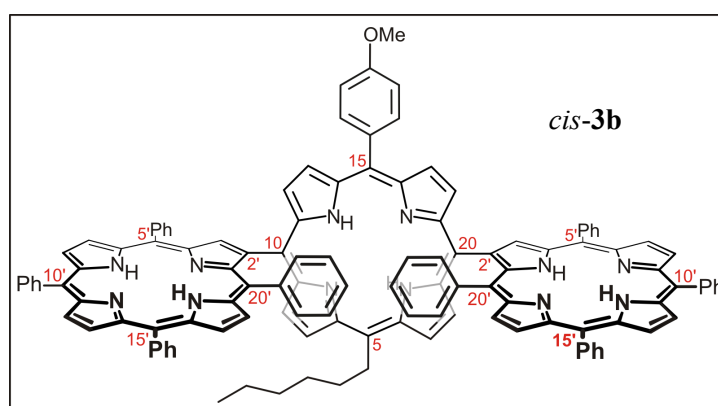
#### Charakterisierung des *cis*-Diastereomers *cis*-**3b**

Violetter Feststoff.

Ausb.: 60.7 mg (35.2  $\mu\text{mol}$ , 29%).

$R_f = 0.09$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).

Schmp.:  $> 300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3310$  (w), 3054 (w), 2922 (m), 2851 (w), 1597 (m), 1558 (w), 1508 (w), 1470 (m), 1440 (m), 1346 (m), 1244 (m), 1173 (m), 1071 (m), 1031 (w), 1001 (m), 980 (m), 963 (s), 793 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.76$  (s, 2H, NH, zentraler Makrocyclus),  $-2.22$  (s, 4H, NH, äußere Makrocyclen), 0.91 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H,  $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.35–1.43 (m, 2H,  $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.46–1.56 (m, 2H,  $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.52 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.7$  Hz, 2H,  $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.54–2.63 (m, 2H,  $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 4.00 (s, 3H,  $15^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 4.66 (app t,  $^{\text{app}}J \sim 7.6$  Hz, 2H,  $20^4$ -H,  $20^4$ '-H), 4.91–4.97 (m, 2H,  $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 5.25–5.29 (m, 4H,  $20^3$ -H,  $20^5$ -H,  $20^3$ '-H,  $20^5$ '-H), 5.30–5.37 (m, 4H,  $20^3$ -H,  $20^5$ -H,  $20^3$ '-H,  $20^5$ '-H), 7.18 (app d,  $^{\text{app}}J \sim 8.5$  Hz, 2H,  $15^3$ -H,  $15^5$ -H), 7.23–7.28 (m, 4H,  $20^3$ -H,  $20^5$ -H,  $20^3$ '-H,  $20^5$ '-H), 7.27–7.31 (m, 2H,  $15^3$ -H,  $15^5$ -H), 7.58–7.63 (m, 2H, Ar-H), 7.64–7.70 (m, 4H, Ar-H), 7.75–7.81 (m, 6H, Ar-H), 7.83–7.89 (m, 6H, Ar-H), 8.06 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H,  $15^2$ -H,  $15^6$ -H), 8.26–8.32 (m, 5H, Ar-H),

8.34–8.39 (m, 4H, Ar-H), 8.42 (d,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.44–8.50 (m, 4H, Ar-H), 8.59 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.63 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.77 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.94 (d,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.97 (d,  $^3J = 4.8$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.00–9.07 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.22 (d,  $^3J = 4.9$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.63 (s, 2H, 3'-H, 3''-H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  ( $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.5 ( $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.1 ( $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 55.6 ( $15^4$ -O $\text{CH}_3$ ), 112.3, 112.5, 119.6, 120.5 (2 Signale), 120.7, 121.0, 122.2, 122.8 (2 Signale), 124.4, 126.9 (2 Signale), 127.0, 127.8, 127.9, 128.0, 131.9, 132.8, 132.9, 134.7, 134.9 (2 Signale), 135.7, 138.8, 139.8, 142.2, 142.4, 142.6, 159.4 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{121}\text{H}_{89}\text{N}_{12}\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1725.7282; gem. 1725.7284.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 420 (5.58), 456 (5.47), 521 (4.78), 576sh (4.29), 593 (4.38), 652 (3.80), 669 (3.93) nm.

Die Konstitution beider Diastereomere (*trans*-**3b** und *cis*-**3b**) wurde durch ausführliche 2D-NMR-Untersuchungen aufgeklärt und so insbesondere auch die relative Stereostruktur (wie hier gezeigt) zugewiesen (vgl. hierzu die Diskussion im Allgemeinen Teil, Kapitel 6.7–6.9).

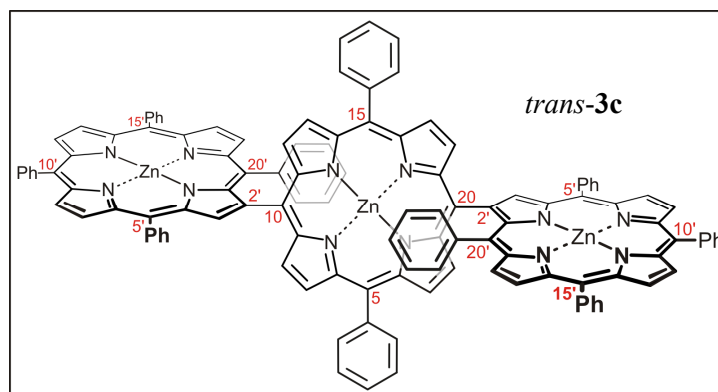
*5,15-Diphenyl-10,20-bis-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato-Zink(II)]-porphyrinato-Zink(II)* (*trans*-**3c**)

Das Triporphyrin *trans*-**3a** (47.0 mg, 27.8  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (122 mg, 55.7  $\mu\text{mol}$ ) wurden in  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (20 mL/4 mL) vorgelegt und die Lösung 24 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde säulenfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umgefällt. Man erhielt *trans*-**3c** (49.4 mg, 26.3  $\mu\text{mol}$ , 94%) in Form eines violetten Feststoffs.

Violetter Feststoff.

Ausb.: 49.4 mg (26.3  $\mu\text{mol}$ , 94%).

$R_f = 0.40$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, 1:1).





Schmp.: > 300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3078 (w), 3053 (m), 2920 (m), 1598 (m), 1556 (w), 1475 (m), 1432 (m), 1327 (m), 1258 (m), 1170 (m), 1161 (w), 1066 (m), 1001 (m), 994 (s), 820 (w), 794 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 4.34 (app t, <sup>app</sup>*J* ~ 7.6 Hz, 2H, 20<sup>4'</sup>-H, 20<sup>4''</sup>-H), 5.03 (app t, <sup>app</sup>*J* ~ 7.7 Hz, 4H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H, 20<sup>3''</sup>-H, 20<sup>5''</sup>-H), 7.13–7.16 (m, 4H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H, 20<sup>2''</sup>-H, 20<sup>6''</sup>-H), 7.60–7.70 (m, 18H, Ar-H), 7.78–7.82 (m, 6H, Ar-H), 8.19–8.23 (m, 4H, Ar-H), 8.19–8.23 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.24–8.27 (m, 4H, Ar-H), 8.29–8.32 (m, 4H, Ar-H), 8.45–8.47 (m, 4H, Ar-H), 8.58 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.62 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.5 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.72 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.85 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.88 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.6 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.94 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.4 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.96 (d, <sup>3</sup>*J* = 4.4 Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.55 (s, 2H, 3'-H, 3''-H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, THF-d<sub>8</sub>):  $\delta$  = 119.2, 121.6, 121.7, 121.8, 122.0, 123.3, 124.1, 127.3, 127.4 (2 Signale), 127.5, 128.0, 128.2 (2 Signale), 131.7, 131.8, 132.4, 132.5, 133.0 (2 Signale), 133.9, 135.5, 135.6, 135.7, 135.9, 141.0, 142.2, 144.9 (2 Signale), 145.1, 147.9, 148.0, 150.5, 151.2, 151.3 (2 Signale), 151.4, 151.7, 152.6, 152.7, 152.9 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für X+6<sup>[883]</sup> von C<sub>120</sub>H<sub>72</sub>N<sub>12</sub>Zn<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1878.3855; gem. 1878.3859.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 420 (5.70), 460 (5.58), 555 (4.92), 557sh (4.88), 608 (4.42) nm.

### 5.5.2 Ein konstitutionell hochgradig unsymmetrisches *meso*, $\beta'$ -Triporphyrin

#### 5-Hexyl-10-[5',10',15',20'-tetraphenylporphyrin-2'-ato-Zink(II)]-15-(4-methoxyphenyl)-20-[5'',10'',15'',20''-tetra(4''-tolyl)-porphyrinato-Nickel(II)]-porphyrin (**3d**)

Das *meso*-bromierte Bisorphyrin *rac*-**2j** (60.0 mg, 47.8  $\mu$ mol), das  $\beta$ -borylierte Metalloporphyrin **86h** (61.2 mg, 71.6  $\mu$ mol) und Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (151 mg, 478  $\mu$ mol) wurden unter Schutzgas in Toluol (20 mL) und H<sub>2</sub>O (4 mL) vorgelegt und die Lösung durch Einleiten von Argon 15 min im Ultraschallbad entgast. Nach Zugabe von Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (11.1 mg, 9.60  $\mu$ mol) erhitzte man 24 h zum Sieden und säulenfiltrierte nach Abkühlen auf RT mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über

Kieselgel. Die Aufreinigung des erhaltenen *cis/trans*-Rohgemisches mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:2 → 1:1) lieferte das *trans*-Diastereomer *trans*-**3d** (26.0 mg, 13.7  $\mu$ mol, 28%) als schneller und das *cis*-Isomer *cis*-**3d** (7.50 mg, 3.94  $\mu$ mol, 8%) als langsamer eluierende Trimer-Bande. Zu analytischen Zwecken wurden beide Diastereomere aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH umkristallisiert.

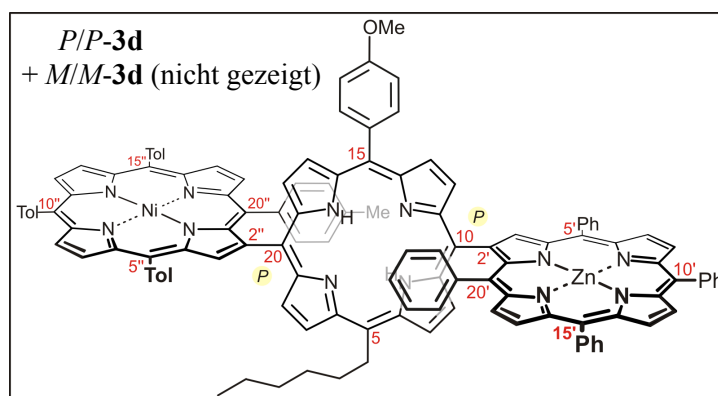
#### Charakterisierung des *trans*-Diastereomers *trans*-**3d**

Violetter Feststoff.

Ausb.: 26.0 mg (13.7  $\mu$ mol, 28%).

R<sub>f</sub> = 0.14 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan, 1:1).

Schmp.: >300 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).



IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3317 (w), 3024 (w), 2952 (w), 2920 (m), 2856 (w), 1597 (m), 1504 (m), 1466 (m), 1345 (w), 1298 (w), 1174 (m), 1167 (w), 1078 (m), 1031 (w), 1003 (m), 980 (m), 794 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2.77 (s, 2H, NH), -1.30 (s, 3H, 20<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H, 5<sup>6</sup>-Hexyl-CH<sub>3</sub>), 1.31-1.41 (m, 2H, 5<sup>5</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.45-1.54 (m, 2H, 5<sup>4</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 1.79 (app qui, <sup>app</sup>J ~ 7.5 Hz, 2H, 5<sup>3</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.53-2.65 (m, 2H, 5<sup>2</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 2.58 (s, 3H, 5<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub> / 10<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub> / 15<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.61 (s, 3H, 5<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub> / 10<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub> / 15<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub>), 2.71 (s, 3H, 5<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub> / 10<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub> / 15<sup>4''</sup>-CH<sub>3</sub>), 3.79 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.6 Hz, 1H, 20<sup>4'</sup>-H), 3.99 (s, 3H, 15<sup>4</sup>-OCH<sub>3</sub>), 4.01-4.10 (m, 2H, 20<sup>3''</sup>-H, 20<sup>5''</sup>-H), 4.47 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.4 Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 4.52 (app t, <sup>app</sup>J ~ 7.4 Hz, 2H, 20<sup>3'</sup>-H, 20<sup>5'</sup>-H), 4.95 (app t, <sup>app</sup>J ~ 8.1 Hz, 2H, 5<sup>1</sup>-Hexyl-CH<sub>2</sub>), 6.22 (app d, <sup>app</sup>J ~ 8.0 Hz, 2H, 20<sup>2''</sup>-H, 20<sup>6''</sup>-H), 6.72 (app t, <sup>app</sup>J ~ 8.5 Hz, 2H, 20<sup>2'</sup>-H, 20<sup>6'</sup>-H), 7.22 (app d, <sup>3</sup>J ~ 8.4 Hz, 2H, 15<sup>3</sup>-H, 15<sup>5</sup>-H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.52 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.68-7.76 (m, 4H, Ar-H), 7.77-7.86 (m, 5H, Ar-H), 7.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 8.13-8.26 (m, 4H, Ar-H), 8.13-8.26 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.32-8.39 (m, 2H, Ar-H), 8.53 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.55-8.62 (m, 4H, Ar-H), 8.63-8.68 (m, 4H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.71 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.81 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.85 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.93 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.97-9.01 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.04 (d, <sup>3</sup>J = 4.7 Hz, 1H,  $\beta$ -

Pyrrol-H), 9.12 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.15 (d,  $^3J = 4.7$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.18-9.23 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.85 (s, 1H, 3''-H), 9.98 (s, 1H, 3'-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  ( $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $20^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $5^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ,  $10^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ,  $15^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ), 21.6 ( $5^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ,  $10^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ,  $15^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ), 21.7 ( $5^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ,  $10^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ,  $15^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ), 22.9 ( $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 30.4 ( $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 32.1 ( $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 35.5 ( $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 39.2 ( $5^1$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 55.6 (p- $15^4$ - $\text{OCH}_3$ ), 112.3, 115.5, 116.0, 119.0, 119.1, 119.4, 121.4, 121.6, 121.8, 121.9, 122.9, 123.5, 123.7, 126.7, 126.8, 126.9 (2 Signale), 127.6, 127.7, 127.8, 127.9 (two peaks), 128.0, 131.3, 131.5, 131.6 (2 Signale), 132.3 (3 Signale), 132.4, 132.5, 132.6, 132.8, 133.6, 133.7, 133.9, 134.1, 134.5 (2 Signale), 134.7, 134.9, 135.0 (2 Signale), 135.6, 137.5, 137.6 (2 Signale), 137.9, 138.1, 138.3 (3 Signale), 139.5, 140.1, 142.8, 142.9, 143.0 (2 Signale), 143.1, 143.3, 144.1, 145.1, 146.3, 146.7, 147.4, 150.5 (2 Signale), 150.6, 150.7, 151.1, 151.7, 152.5, 159.3 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für  $\text{C}_{125}\text{H}_{93}\text{N}_{12}\text{NiOZn}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1899.6235; gem. 1899.6216.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 419 (5.52), 459 (5.41), 542 (4.70), 578 (4.48), 616 (4.24), 674 (4.05) nm.

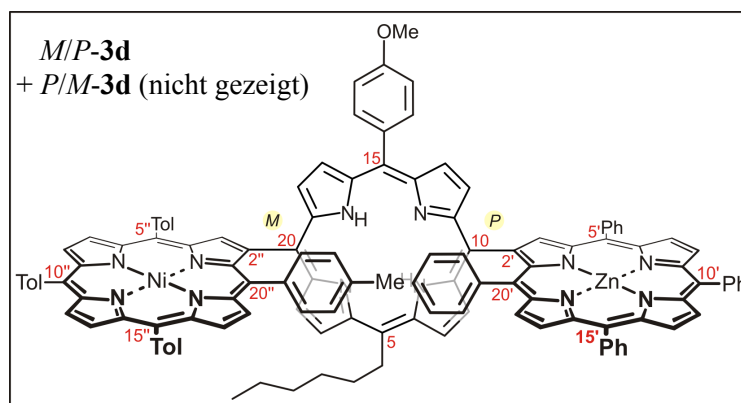
### Charakterisierung des *cis*-Diastereomers *cis*-**3d**

Violetter Feststoff.

Ausb.: 7.50 mg (3.94  $\mu\text{mol}$ , 8%).

$R_f = 0.06$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ , 1:1).

Schmp.:  $>300$  °C ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3319$  (w), 3026 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2857 (w), 1598 (m), 1503 (m), 1472 (m), 1436 (m), 1351 (w), 1271 (w), 1244 (m), 1176 (m), 1164 (w), 1078 (m), 1031 (w), 1003 (m), 981 (m), 794 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.70$  (s, 2H, NH), 0.35 (s, 3H,  $20^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H,  $5^6$ -Hexyl- $\text{CH}_3$ ), 1.32-1.43 (m, 2H,  $5^5$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.46-1.56 (m, 2H,  $5^4$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.79 (app qui,  $^{\text{app}}J \sim 7.8$  Hz, 2H,  $5^3$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.42 (s, 3H,  $5^{4''}$ - $\text{CH}_3$  /  $10^{4''}$ - $\text{CH}_3$  /  $15^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ), 2.52-2.63 (m, 2H,  $5^2$ -Hexyl- $\text{CH}_2$ ), 2.65 (s, 3H,  $5^{4''}$ - $\text{CH}_3$  /  $10^{4''}$ - $\text{CH}_3$  /  $15^{4''}$ - $\text{CH}_3$ ), 2.70 (s, 3H,

$5^{4''}$ -CH<sub>3</sub> /  $10^{4''}$ -CH<sub>3</sub> /  $15^{4''}$ -CH<sub>3</sub>), 3.99 (s, 3H,  $15^4$ -OCH<sub>3</sub>), 4.83-4.94 (m, 3H,  $20^{4'}$ -H, 2H,  $5^1$ -Hexyl-CH<sub>2</sub>), 5.14-5.30 (m, 2H,  $20^{3''}$ -H,  $20^{5''}$ -H), 5.31-5.47 (m, 2H,  $20^{3'}$ -H,  $20^{5'}$ -H), 6.89 (app d,  ${}^{\text{app}}J \sim 8.1$  Hz, 2H,  $20^{2''}$ -H,  $20^{6''}$ -H), 7.12-7.21 (m, 2H,  $15^3$ -H,  $15^5$ -H), 7.22-7.30 (m, 2H,  $15^3$ -H,  $15^5$ -H), 7.33 (app d,  ${}^{\text{app}}J \sim 7.8$  Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (app t,  ${}^{\text{app}}J \sim 8.4$  Hz, 2H,  $20^{2'}$ -H,  $20^{6'}$ -H), 7.51 (d,  ${}^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 7.53-7.64 (m, 5H, Ar-H), 7.74-7.80 (m, 3H, Ar-H), 7.80-7.86 (m, 3H, Ar-H), 7.97 (d,  ${}^3J = 7.7$  Hz, 2H, Ar-H), 8.00-8.07 (m, 5H, Ar-H), 8.21-8.31 (m, 3H, Ar-H), 8.32-8.41 (m, 4H, Ar-H), 8.32-8.41 (m, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.50-8.60 (m, 6H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.64-8.68 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 8.82-8.91 (m, 5H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.03 (d,  ${}^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.05 (d,  ${}^3J = 4.8$  Hz, 1H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.07-9.10 (m, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.14 (app t,  ${}^{\text{app}}J \sim 5.0$  Hz, 2H,  $\beta$ -Pyrrol-H), 9.41 (s, 1H,  $3''$ -H), 9.60 (s, 1H,  $3'$ -H) ppm

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.3$  ( $5^6$ -Hexyl-CH<sub>3</sub>), 20.0 ( $20^{4''}$ -CH<sub>3</sub>), 21.4 ( $5^{4''}$ -CH<sub>3</sub>,  $10^{4''}$ -CH<sub>3</sub>,  $15^{4''}$ -CH<sub>3</sub>), 21.6 ( $5^{4''}$ -CH<sub>3</sub>,  $10^{4''}$ -CH<sub>3</sub>,  $15^{4''}$ -CH<sub>3</sub>), 21.7 ( $5^{4''}$ -CH<sub>3</sub>,  $10^{4''}$ -CH<sub>3</sub>,  $15^{4''}$ -CH<sub>3</sub>), 22.9 ( $5^5$ -Hexyl-CH<sub>2</sub>), 30.4 ( $5^4$ -Hexyl-CH<sub>2</sub>), 32.1 ( $5^3$ -Hexyl-CH<sub>2</sub>), 35.5 ( $5^2$ -Hexyl-CH<sub>2</sub>), 39.2 ( $5^1$ -Hexyl-CH<sub>2</sub>), 55.6 ( $15^4$ -OCH<sub>3</sub>), 112.2, 112.4, 115.6, 116.4, 119.0, 119.1, 119.4, 119.5, 121.4, 121.7 (2 Signale), 122.9, 123.3, 124.2, 124.3, 126.7 (2 Signale), 126.8, 127.6, 127.7, 127.8 (3 Signale), 127.9, 131.7, 131.8, 132.3, 132.4, 132.5 (2 Signale), 132.6 (2 Signale), 132.8, 133.0, 133.1, 133.2, 133.8, 133.9, 134.0, 134.4, 134.6, 134.7, 134.8, 135.0, 135.6, 135.8, 135.9, 137.5, 137.6 (2 Signale), 137.9, 138.0, 138.1, 139.9, 140.6, 141.0, 141.2, 142.9 (3 Signale), 143.0 (2 Signale), 143.1, 143.2, 144.5, 144.6, 146.1, 146.4, 147.3, 150.6, 150.7, 150.8, 151.0, 151.6, 151.9, 159.3 ppm.

HRMS (ESI, positiv): ber. für C<sub>125</sub>H<sub>93</sub>N<sub>12</sub>NiOZn [M+H]<sup>+</sup> 1899.6235; gem. 1899.6216.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 420 (5.48), 457 (5.41), 546 (4.63), 577 (4.42), 614sh (4.09), 672 (3.96) nm.

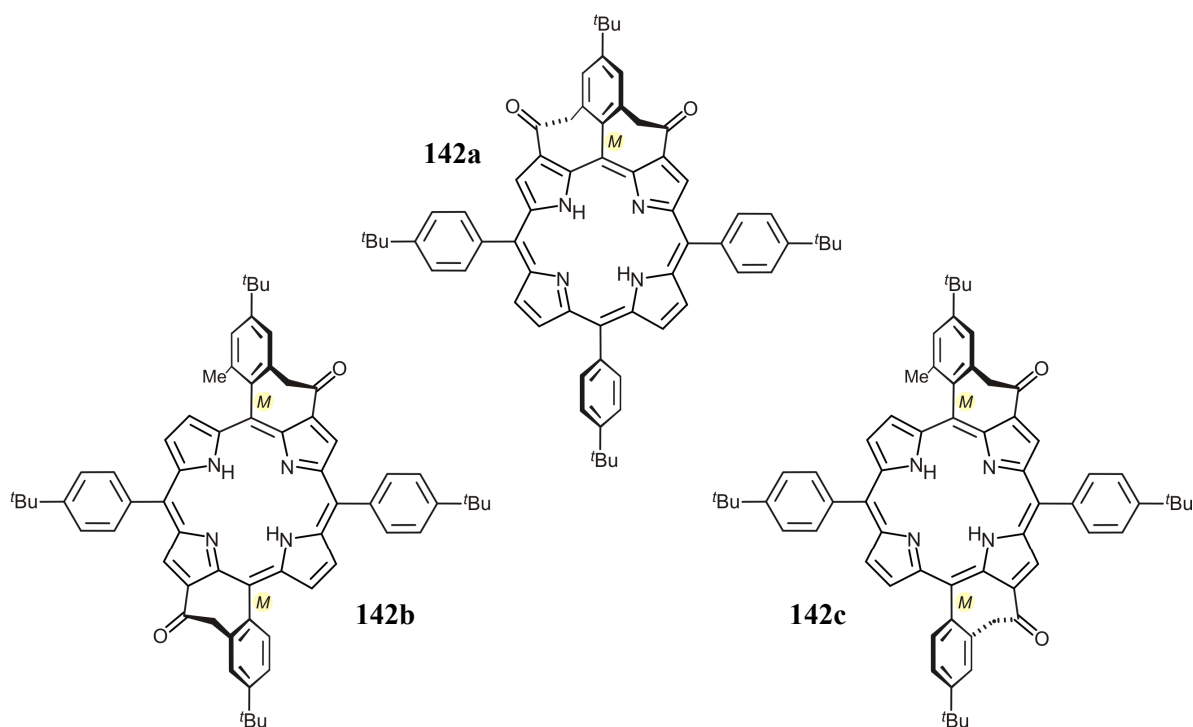
Die Konstitution beider Diastereomere (*trans*-**3d** und *cis*-**3d**) wurde durch ausführliche 2D-NMR-Untersuchungen aufgeklärt und so insbesondere auch die relative Stereostruktur (wie hier gezeigt) zugewiesen (vgl. hierzu die Diskussion im Allgemeinen Teil, Kapitel 6.7-6.9).

## 6 Online-Stereoanalytik mittels HPLC-CD- und Strukturaufklärung durch HPLC-NMR-Kopplung

Der für die HPLC-CD-Kopplung genutzte Versuchsaufbau ist im Kapitel 1.2 der 'Allgemeinen Methoden' beschrieben. Die zu analysierenden Substanzen wurden im polaren der beiden Eluenten gelöst und vor Injektion in das chromatographische System durch Filtration von evtl. unlöslichen Bestandteilen befreit. Für die einzelnen Trennprobleme wurden folgende chirale Phasen und chromatographische Bedingungen angewandt.

### 6.1 Bis(cycloketo)-5,10,15,20-tetraarylporphyrine

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Bis(cycloketo)porphyrine **142a-c** – alle synthetisiert in der Gruppe von N. Jux (Universität Erlangen) – mittels HPLC-CD-Kopplung untersucht. In der Abbildung ist willkürlich jeweils nur ein Enantiomer der racemischen Verbindungen gezeigt.



Obwohl dies für die HPLC-Analytik an chiralen Phasen untypisch ist, kam hierbei ein Lösungsmittel-Gradient zum Einsatz. Als stationäre Phase diente eine Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm) der Fa. Phenomenex bei konstanter Flussraten des Eluenten von 0.8 mL/min.

**Tabelle E3.** HPLC-Gradient für die Trennung der Bis(cycloketo)porphyrine **142a-c** an chiraler Phase. Eluent A = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Eluent B = *n*-Hexan.

Eluent A [%]	Eluent B [%]	Fluss [mL/min]	t [min]
15	85	0.8	0
50	50	0.8	40
50	50	0.8	47
15	85	0.8	50

Für alle Verbindungen konnte durch Anwendung der so optimierten HPLC-Methode eine vollständig Basislinien-getrennte Elution der jeweiligen Enantiomere der Verbindungen erzielt und in allen Fällen Online-CD-Spektren aufgezeichnet werden. Für **142a-c** ergaben sich folgenden Retentionszeiten:

**Tabelle E4.** Retentionszeiten der hier an chiraler Phase getrennten Bis(cycloketo)porphyrine.

Verbindung	T [°C]	t <sub>R</sub> (Peak A)	t <sub>R</sub> (Peak B)
<b>142a</b>	RT	30.5 min	32.6 min
<b>142b</b>	RT	31.8 min	33.7 min
<b>142c</b>	RT	19.9 min	23.8 min

Entsprechende CD-Berechnungen für eine Zuordnung der absoluten Stereostruktur der Porphyrinoide **142a-c** sind derzeit noch in unserer Gruppe in Arbeit.

## 6.2 Stereochemische Analyse von Morpholinochlorinen

Alle Porphyrinoide des Morpholinochlorin-Typs wurden in der Gruppe unseres Kooperationspartners C. Brückner (University of Connecticut, Storrs) synthetisiert. Die Trennung der Morpholinochlorin-Derivate in die entsprechenden Enantiomere erfolgte in unserer Gruppe an einer Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5 μ, 250 mm × 4.6 mm) der *Fa. Phenomenex* mit Laufmittelgemischen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan bei konstanten Flussraten des Eluenten von 0.8 bis 1.5 mL/min. Im Einzelnen wurden dabei die folgenden chromatographischen Bedingungen genutzt:

**Tabelle E5.** HPLC-Bedingungen zur Trennung racemischer Morpholinochlorine an chiraler Phase.

Verbindung	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / <i>n</i> -Hexan	Fluss [mL/min]	T [°C]	t <sub>R</sub> ( <i>M,R,R</i> ) <sup>a</sup>	t <sub>R</sub> ( <i>P,S,S</i> ) <sup>a</sup>
<b>153a</b>	30:70	0.8	RT	6.6 min	7.0 min
<b>153b</b>	50:50	1.5	RT	3.3 min	5.8 min
<b>144</b>	50:50	1.5	RT	7.9 min	12.6 min
<b>154</b>	50:50	1.5	RT	3.89 min	3.66 min

<sup>a</sup>Für die Zuordnung der Absolutkonfiguration und die damit verbundene Ermittlung der Elutionsreihenfolge, vgl. Allgemeiner Teil (Kapitel 7.1).

Die Zuordnung der Absolutkonfigurationen der einzelnen Vertreter der Morpholinochlorine ist im Allgemeinen Teil (Kapitel 7.1) ausführlich beschrieben.

### 6.3 Stereoanalytik von Indaphyrinato-Metallkomplexen

Die Enantiomerentrennungen der metallfreien Stammverbindung der Indaphyrine, **143a**, sowie der Metallkomplexe **143c-e** erfolgte mittels einer Chirex-3010<sup>®</sup>-Säule (5 μ, 250 mm × 4.6 mm) der *Fa. Phenomenex* mit Laufmittelgemischen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan bei konstanten Flussraten des Eluenten von 1.0 bis 1.5 mL/min. Flussrate und Laufmittelzusammensetzung wurden dabei individuell für alle zu trennenden Verbindungen optimiert und im Einzelnen die folgenden chromatographischen Bedingungen genutzt:

**Tabelle E6.** HPLC-Bedingungen zur Enantiomerentrennung der Indaphyrine **143a** und **143c-e** an chiraler Phase.

Verbindung	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / <i>n</i> -Hexan	Fluss [mL/min]	T [°C]	t <sub>R</sub> ( <i>P</i> ) <sup>a</sup>	t <sub>R</sub> ( <i>M</i> ) <sup>a</sup>
<b>143a</b>	50:50	1.0	RT	19.9 min	23.8 min
<b>143c</b>	50:50	1.5	RT	16.5 min	21.3 min
<b>143d</b>	50:50	1.0	RT	21.3 min	28.0 min
<b>143e</b>	80:20	1.5	RT	3.9 min	4.8 min

<sup>a</sup>Für die Zuordnung der Absolutkonfiguration und die damit verbundene Ermittlung der Elutionsreihenfolge, vgl. Allgemeiner Teil (Kapitel 7.2).

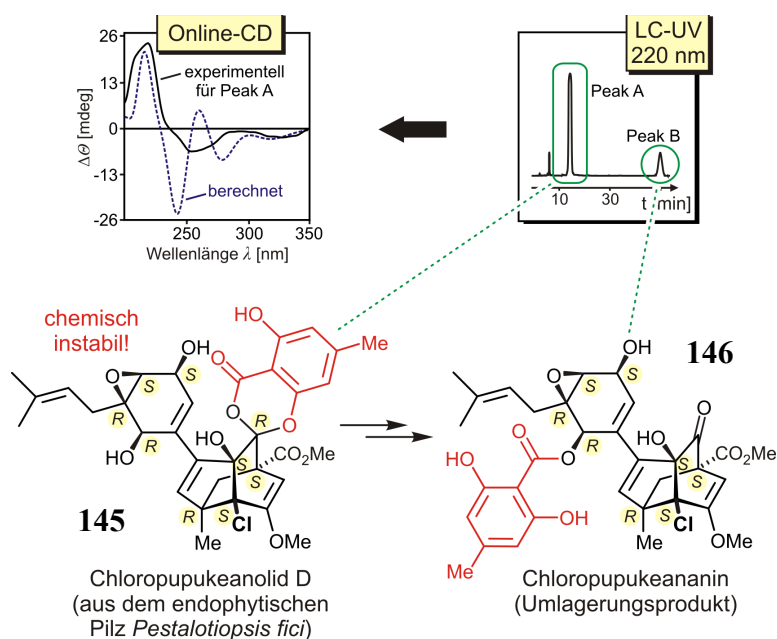
Einzig die Trennung des Zink(II)-Indaphyrins **143b** erforderte einen Wechsel der stationären Phase und – damit verbunden – auch des Eluentensystems. Eine Basislinientrennung gelang hier unter Verwendung einer Lux/Cellulose-1<sup>®</sup>-Säule (5  $\mu$ , 250 mm  $\times$  4.6 mm) der Fa. *Phenomenex*: Isopropanol/*n*-Hexan 20:80, Flussrate: 0.8 mL/min, RT;  $t_R(P\text{-143b}) = 12.4$  min,  $t_R(M\text{-143b}) = 17.2$  min.

Die Verbindungen **143a-d** wurden in der Gruppe unseres Kooperationspartners C. Brückner (University of Connecticut, Storrs) synthetisiert und für die hier durchgeführten Messungen nach Würzburg übersandt. Einzig der oxidations- und lichtempfindliche Nickel(II)-Komplex **143e** wurde vor Ort in Würzburg aus der metallfreien Stammverbindung **143a** synthetisiert. Hierzu wurden 5.00 mg (7.78  $\mu$ mol) des Indaphyrins **143a** unter Lichtausschluss in Toluol vorgelegt und nach Zugabe von Ni(acac)<sub>2</sub> (4.00 mg, 15.6  $\mu$ mol) 6 h unter Rückfluss gerührt (Reaktionskontrolle mittels DC und UV-Spektroskopie). Nach Abkühlen auf RT säulenfiltrierte man mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über Kieselgel und engte das Filtrat zur Trockne ein. Das so erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung sofort für die Online-CD-Messungen eingesetzt.

#### 6.4 Chloropupukeanolid D und Chloropupukeananin

Chloropupukeanolid D (**145**) wurde in der Gruppe unseres Kooperationspartners Y. Che (Key Laboratory of Systematic Mycology & Lichenology, Chinese Academy of Sciences, Beijing) im Gemisch mit seinem (bereits bekannten) Umlagerungsprodukt Chloropupukeananin (**146**) aus dem endophytischen Pilz *Pestalotiopsis fici* isoliert. Zur Aufklärung der absoluten Stereostruktur wurde eine Probe der Mischung nach Würzburg versandt. Die Trennung des Substanzgemisches erfolgte nach Optimierung der HPLC-Bedingungen an einer Symmetry<sup>®</sup>-C<sub>18</sub>-Säule (150 mm  $\times$  2.1 mm) der Fa. *Waters*: H<sub>2</sub>O/MeOH 30:70, Flussrate: 0.8 mL/min, RT;  $t_R(\text{Chloropupukeanolid D}) = 15.8$  min,  $t_R(\text{Chloropupukeananin}) = 56.0$  min. Durch Vergleich der im 'stopped-flow'-Modus aufgezeichneten CD-Kurven mit berechneten Spektren (TDA B2PLYP/SV(P)//B3LYP/6-31G\*<sup>\*,[482-484,514,515,688]</sup> Rechnungen durchgeführt von T. Bruhn in unserer Gruppe) gelang schließlich die Aufklärung der Absolutkonfiguration dieses strukturell komplexen, chemisch instabilen Naturstoffs **145**.



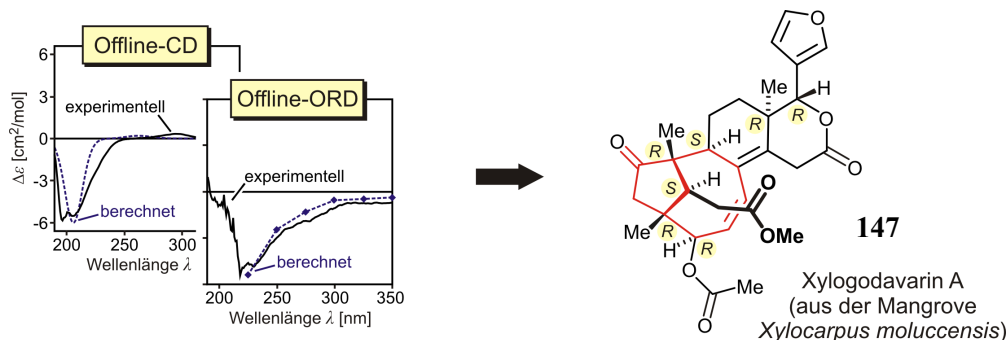


## 6.5 Xylogodavarin A

Die Absolutkonfiguration des chemisch und konfigurativen stabilen Tetranortriterpens Xylogodavarin A (**147**, Abbildung 67 rechts) – isoliert in der Gruppe von J. Wu (Chinese Academy of Sciences, Guangzhou) aus den Samen der Mangrovenart *Xylocarpus moluccensis* – wurde mit Hilfe von Offline-CD- und Offline-ORD-Messungen zugewiesen. Die für die CD- und ORD-Messungen eingesetzten Geräte sind im Kapitel 1.1 der 'Allgemeinen Methoden' beschrieben. Für die Offline-CD-Messung wurden 3.10 mg (6.07  $\mu\text{mol}$ ) **147** in 3.1 mL MeOH gelöst und die so erhaltene Probenlösung ( $c = 1.0 \text{ mg/mL} = 1.96 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/mL}$ ) in einer Quarzküvette ( $d = 0.05 \text{ cm}$ ) vermessen. Die Offline-ORD-Messung erfolgte ebenfalls in einer Quarzküvette der Weglänge 0.05 cm mit einer ähnlich konzentrierten Lösung ( $c = 2.04 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/mL}$ ).

CD (MeOH):  $\lambda_{\text{max}} (\Delta\epsilon [\text{cm}^2/\text{mol}]) = 197 (-6.01), 206 (-5.52), 295 (0.34) \text{ nm}$ .

Die Zuordnung der Absolutkonfiguration von **147** glückte schließlich durch Vergleich der experimentellen CD- und ORD-Kurve mit den Ergebnissen von quantenchemischen CD- (TDA B2PLYP/TZV(P)//B3LYP/TZV(P))<sup>[482-486,688]</sup> bzw. ORD-Rechnungen (TD B3LYP/6-31G\*//B3LYP/TZV(P))<sup>[482-486,514,515]</sup> von T. Bruhn.



### 6.6 Strukturaufklärung labiler Schlüsselintermediate der Bacillaen-Biosynthese sowie des neuen Naturstoffs Bacillaen B mittels LC-NMR

Der Aufbau der für die Online-NMR-Messungen genutzten LC-NMR-Anlage ist im Kapitel 1.2 der 'Allgemeinen Methoden' beschrieben. Als stationäre Phase diente eine Nucleodur<sup>®</sup>-C18-Säule (250 mm × 4 mm) der Fa. *Machery-Nagel*. Für die LC-NMR-Messungen wurden voll deuterierte Lösungsmittel als Laufmittel verwendet. Zur Trennung des komplexen Substanzgemisches kam der folgenden Gradient zur Anwendung:

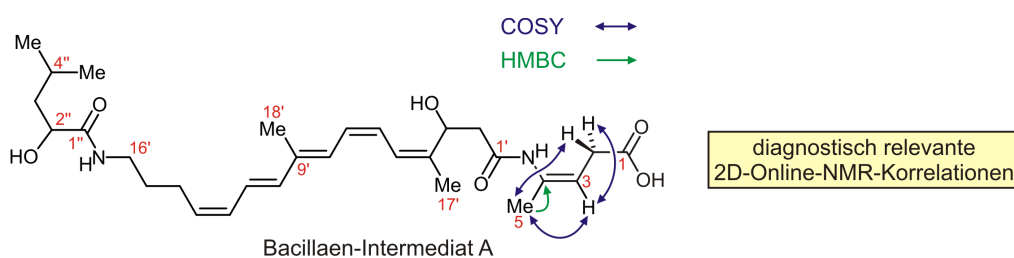
**Tabelle E7.** Bei der LC-NMR-Analytik von Bacillaen-Biosyntheseintermediaten verwendeter HPLC-Gradient. Eluent A = CD<sub>3</sub>CN + 0.1% DCO<sub>2</sub>D, Eluent B = D<sub>2</sub>O + 0.1% DCO<sub>2</sub>D.

Eluent A [%]	Eluent B [%]	Fluss [mL/min]	t [min]
35	65	1.0	0
45	55	1.0	20
45	55	1.0	25
35	65	1.0	30
35	65	1.0	46

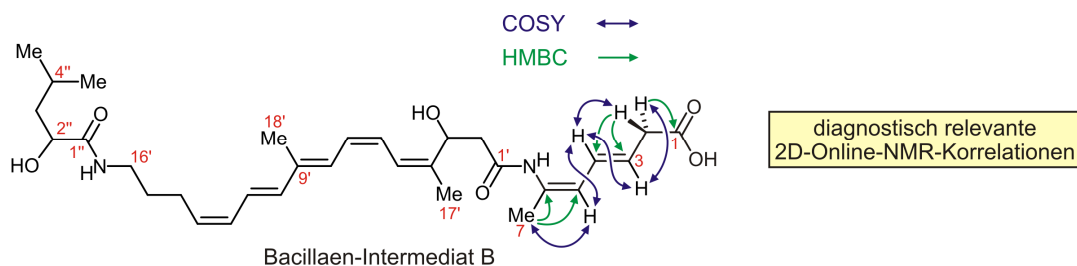
Die von J. Moldenhauer (AG Prof. J. Piel, Universität Bonn) bereitgestellte Probe eines Rohextrakts der Kultur einer PKS-Mutante von *B. amyloliquefaciens* FZB42 wurde in CD<sub>3</sub>CN + 0.1% DCO<sub>2</sub>D gelöst, filtriert und auf das chromatographische System aufgegeben. Analysiert wurden zwei finale Intermediate der Bacillaen-Biosynthese. Die Retentionszeiten der beiden Verbindungen sind unten angegeben. Auf die Auswertung der 2D-Korrelationen in den jeweils (weniger relevanten) 'westlichen' Molekülteilen wird hier nicht eingegangen. Ebenso

wird für eine ausführliche Diskussion der Strukturaufklärung auf die zu den Arbeiten erschienene Publikation<sup>[841]</sup> verwiesen.

Mittels der im 'stopped-flow'-Modus aufgezeichneten 1D- und 2D-Online-NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ , COSY, HSQC, HMBC) konnte zweifelsfrei die im Folgenden gezeigte Konstitution für das Intermediat A ( $t_{\text{R}} = \sim 16.5$  min) ermittelt werden. Entsprechend der hier abgebildeten Schlüsselkorrelationen in der östlichen Hälfte des Polyens wies das Intermediat A eindeutig eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe in direkter Nachbarschaft zur 1-Carboxylgruppe auf.

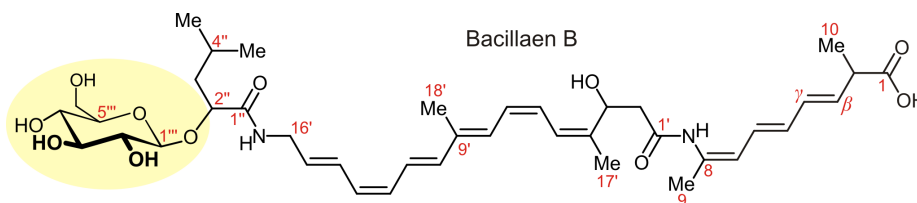


Auch für das in der Biosynthese nachfolgende Zwischenprodukt B ( $t_{\text{R}} = \sim 20.5$  min) gelang die Aufklärung der Konstitution durch Online-NMR-Messungen ( $^1\text{H}$ , COSY, HSQC, HMBC). Auch hier entspricht die  $\text{CH}_2$ -Gruppe der 2-Position. Die beiden Doppelbindungen befinden sich nicht in Konjugation mit der terminalen Carboxylgruppe.



Zusammenfassend gelang mittels der durchgeführten Online-NMR-Untersuchungen (aufbauend auf ausführliche Vorarbeiten von J. Moldenhauer, wie z.B. LC-MS-Studien) der zweifelsfreie Nachweis für eine seltene  $\beta,\gamma$ -Dehydratisierung beim Aufbau der Polyketidkette von Bacillaen. Daneben glückte im Rahmen der HPLC-NMR-Studien auch die vollständige Strukturaufklärung des bislang unbekanntes Naturstoffs Bacillaen B ( $t_{\text{R}} = 14.8$  min).

**Tabelle E8.** NMR-Daten des neuen, chemisch hochgradig instabilen Naturstoffs Bacillaen B (**149**), aufgezeichnet mittels Online-NMR-Messungen im 'stopped-flow'-Modus. Eingeklammerte Positionsnummern bezeichnen *schwache* Korrelationen (Pos. = Positionsnummer).



Pos.	$^1\text{H}$ [ppm] / $J$ [Hz]	$^{13}\text{C}$ [ppm]	COSY	HMBC	NOESY
1		178.5 <sup>b</sup>			
2	3.09 / <i>app qui</i> (7.3)	43.6	10-H	(C-3)	10-H
3	5.60-5.67 / <i>m</i>	133.5	4-H		
4	6.05-6.11 / <i>m</i>	132.8	3-H		
5	6.05-6.11 / <i>m</i>	131.6			
6	6.05-6.11 / <i>m</i>	128.6	7-H		
7	5.65 / <i>d</i> (8.9)	122.7	6-H, 9-H		
8		133.0 <sup>b</sup>			
9	1.82 / <i>s</i>	21.8	7-H	C-7, C-8	
10	1.11 / <i>d</i> (7.02)	17.7	2-H	C-1, C-2, C-3	2-H
1'		-- <sup>a</sup>			
2'a	2.47 / <i>dd</i> (8.9, 13.3)	43.0	2'b-H-, 3'-H		
2'b	2.59 / <i>dd</i> (6.2, 13.3)	43.0	2'a-H, 3'-H		
3'	5.12 / <i>dd</i> (6.32, 8.6)	67.0	2'a-H, 2'b-H		6'-H
4'		140.6 <sup>b</sup>			
5'	6.52 / <i>d</i> (10.9)	124.1	6'-H, 17'-H		17'-H, 8'-H
6'	6.29 / <i>app qui</i> (10.9)	125.7	5'-H		3'-H
7'	6.29 / <i>app qui</i> (10.9)	125.7	8'-H		18'-H
8'	6.62 / <i>d</i> (10.9)	128.0	7'-H, 18'-H		5'-H, 10'-H
9'		137.3 <sup>b</sup>			
10'	6.37 / <i>d</i> (15.1)	139.4	11'-H		8'-H, 12'-H
11'	6.73 / <i>dd</i> (10.9, 15.1)	124.8	10'-H, 12'-H		18'-H, 14'-H

**Tabelle E8.** NMR-Daten des neuen, chemisch hochgradig instabilen Naturstoffs Bacillaen B (**149**, Fortsetzung).

Pos.	<sup>1</sup> H [ppm] / <i>J</i> [Hz]	<sup>13</sup> C [ppm]	COSY	HMBC	NOESY
12'	5.96-6.05 / <i>m</i>	-- <sup>a</sup>	11'-H		H-10'
13'	5.96-6.05 / <i>m</i>	-- <sup>a</sup>	14'-H		15'-H
14'	6.65 / <i>dd</i> (10.9, 15.2)	-- <sup>a</sup>	13'-H, 15'-H		11'-H
15'	5.71 / <i>dt</i> (5.8, 15.1)	131.2	14'-H, 16'a-H, 16'b-H		13'-H
16'a	3.76 / <i>dd</i> (5.8, 16.7)	41.4	15'-H, 16'b-H		
16'b	3.93 / <i>dd</i> (5.8, 16.6)	41.4	15'-H, 16'a-H		
17'	1.83 / <i>s</i>	18.3	5'-H	C-3', C-4', C-5'	5'-H
18'	1.85 / <i>s</i>	12.8	8'-H	C-8', C-9', C-10'	11'-H, 7'-H
1''		-- <sup>a</sup>			
2''	4.24 / <i>dd</i> (3.6, 9.6)	78.4	3''a-H, 3''b-H		5''-H
3''a	1.47 / <i>ddd</i> (4.0, 9.2, 13.3)	42.7	2''-H, 3''b-H		
3''b	1.57 / <i>ddd</i> (4.8, 9.2, 14.0)	42.7	2''-H, 3''a-H		
4''	1.69-1.75 / <i>m</i>	24.7	5''-H, 6''-H		
5''	0.86 / <i>d</i> (6.6)	21.8	4''-H, 6''-H	C-3'', C-4'', C-6''	2''-H
6''	0.84 / <i>d</i> (6.7)	23.6	4''-H, 5''-H	C-3'', C-4'', C-5''	
1'''	4.25 / <i>d</i> (7.9)	102.4	2'''-H	(C-2'')	
2'''	3.18 / <i>dd</i> (7.9, 9.3)	74.0	1'''-H, 3'''-H		
3'''	3.32 / <i>app t</i> (9.1)	76.8	2'''-H, 4'''-H		
4'''	3.22-3.28 / <i>m</i>	77.0	3'''-H, 5'''-H		
5'''	3.22-3.28 / <i>m</i>	70.4	4'''-H, 6'''a-H, 6'''b-H		
6'''a	3.56-3.60 / <i>m</i>	61.8	5'''-H, 6'''b-H		
6'''b	3.72-3.76 / <i>m</i>	61.8	5'''-H, 6'''a-H		

<sup>a</sup>Signal nicht detektiert. <sup>b</sup>Chemische Verschiebung ist dem HMBC-Spektrum entnommen.

## 7 Röntgenstrukturanalysen

### Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des Pyrrol-Lactons **28b**

Summenformel	$C_{18}H_{13}NO_4$
CCDC-Nummer	--
Molekulargewicht [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	307.29
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallabmessungen [ $mm^3$ ]	$0.26 \times 0.23 \times 0.22$
Strahlung, $\lambda$ [Å]	$MoK\alpha$ 0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	7.1633(8)
$b$ [Å]	12.9962(14)
$c$ [Å]	15.2449(16)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	97.913(5), 98.066(6), 98.507(6)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1371.4(3)
$Z$	4
Berechnete Kristalldichte [ $Mg \cdot m^{-3}$ ]	1.488
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $mm^{-1}$ ]	0.106
$F(000)$	640
Beugungsbereich $\theta$ [°]	1.37–32.59
Gesammelte Reflexe	118391
Unabhängige Reflexe	9763
Minimale / Maximale Transmission	0.9729 / 0.9770
Daten / Parameter / Einschränkungen	9763 / 415 / 0
Gütefaktor (GoF)	1.047
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0412$ , $wR2 = 0.1063$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0549$ , $wR2 = 0.1175$
Maximale / Minimale Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0.546 / -0.286

*Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des Ether-verbrückten Pyrrols 55a*

<b>Summenformel</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub></b>
CCDC-Nummer	--
Molekulargewicht [g·mol <sup>-1</sup> ]	243.25
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.34 × 0.19 × 0.13
Strahlung, λ [Å]	MoK <sub>α</sub> 0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a [Å]	7.1502(7)
b [Å]	7.7698(7)
c [Å]	21.1858(19)
α [°], β [°], γ [°]	90.00, 90.00, 90.00
V [Å <sup>3</sup> ]	1176.99(19)
Z	4
Berechnete Kristalldichte [Mg·m <sup>-3</sup> ]	1.373
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.097
F(000)	512
Beugungsbereich θ [°]	2.79–26.14
Gesammelte Reflexe	26756
Unabhängige Reflexe	2326
Minimale/Maximale Transmission	0.9677/0.9875
Daten / Parameter / restraints	2326 / 165 / 0
Gütefaktor (GoF)	1.060
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0644
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0645
Maximale/Minimale Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	0.214 / -0.164

*Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse des  $\beta$ -borylierten Porphyrins 86i*

Summenformel	$C_{50}H_{39}BCuN_4O_2 \cdot 2C_6H_6$
CCDC-Nummer	695253–695254
Molekulargewicht [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	958.42
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallabmessungen [ $mm^3$ ]	$0.20 \times 0.14 \times 0.08$
Strahlung, $\lambda$ (Å)	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a$ [Å]	18.2094(9)
$b$ [Å]	10.8327(5)
$c$ [Å]	24.9242(12)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	90.00, 97.916(2), 90.00
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	4869.6(4)
$Z$	4
Berechnete Kristalldichte [ $Mg \cdot m^{-3}$ ]	1.307
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.499
$F(000)$	2004
Beugungsbereich $\theta$ [°]	1.87–26.04
Gesammelte Reflexe	66500
Unabhängige Reflexe	9544
Minimale / Maximale Transmission	0.9068 / 0.9612
Daten / Parameter / restraints	9544 / 631 / 0
Gütefaktor (GoF)	1.072
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0604$ , $wR2 = 0.1438$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0904$ , $wR2 = 0.1573$
Maximale / Minimale Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	0.704 / –0.587



*Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins rac-1a*

Summenformel	$C_{88}H_{58}N_8 \cdot C_6H_{14} \cdot 0.5CH_2Cl_2$
CCDC-Nummer	695253–695254
Molekulargewicht [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	1356.06
Messtemperatur [K]	100(2)
Kristallabmessungen [ $mm^3$ ]	$0.29 \times 0.14 \times 0.03$
Strahlung, $\lambda$ [Å]	$Mo_{K\alpha}$ 0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
$a$ [Å]	13.0576(11)
$b$ [Å]	14.7944(11)
$c$ [Å]	18.9761(15)
$\alpha$ [°], $\beta$ [°], $\gamma$ [°]	96.118(4), 90.411(4), 106.267(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	3496.4(5)
$Z$	2
Berechnete Kristalldichte [ $Mg \cdot m^{-3}$ ]	1.288
Absorptionskoeffizient [ $mm^{-1}$ ]	0.113
$F(000)$	1426
Beugungsbereich $\theta$ [°]	1.08–27.82
Gesammelte Reflexe	237900
Unabhängige Reflexe	16520
Minimale / Maximale Transmission	0.9681 / 0.9966
Daten / Parameter / restraints	16520 / 989 / 32
Gütefaktor (GoF)	1.023
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0667$ , $wR2 = 0.1621$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1029$ , $wR2 = 0.1869$
Maximale / Minimale Restelektronendichte [ $e \text{ \AA}^{-3}$ ]	1.749 / -0.484

**LITERATUR UND ANMERKUNGEN**

- [1] Bild 'Louis Pasteur' von: [http://picasaweb.google.com/lh/photo/Qt\\_45R6FrvzjRKw0vrXmlA](http://picasaweb.google.com/lh/photo/Qt_45R6FrvzjRKw0vrXmlA); Seite aufgerufen 06/2010.
- [2] L. Pasteur; Observations sur les Forces Dissymétriques; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1874**, 78, 1515-1518.
- [3] Dieses Paradigma war bis in die sechziger Jahre uneingeschränkt gültig. Seitdem wurden jedoch auch natürlich vorkommende D-Aminosäuren als Bausteine bakterieller Zellwände (Teichonsäuren) oder Bestandteile von Peptiden und Proteinen beschrieben. Für D-Serin wird sogar eine Funktion als Botenstoff oder Neurotransmitter im zentralen Nervensystem des Menschen diskutiert. Dennoch liegt nur ein sehr geringer Prozentsatz der natürlichen Aminosäuren in der D-Form vor. Zudem werden die D-Aminosäuren in höheren Organismen nicht durch die DNA bzw. RNA kodiert sondern lediglich z.B. durch enzymatische Racemisierung aus der natürlichen L-Form zur Verfügung gestellt. Vgl. hierzu Lit.<sup>[3-6]</sup>.
- [4] V. S. Lamzin, Z. Dauter, K. S. Wilson; How Nature Deals with Stereoisomers; *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1995**, 5, 830-836.
- [5] G. Kreil; D-Amino Acids in Animal Peptides; *Annu. Rev. Biochem.* **1997**, 66, 337-345.
- [6] N. Fujii; D-Amino Acids in Living Higher Organisms; *Origins Life Evol. Biosphere* **2002**, 32, 103-127.
- [7] S. A. Fuchs, R. Berger, L. W. J. Klomp, T. J. de Koning; D-Amino Acids in the Central Nervous System in Health and Disease; *Mol. Genet. Metab.* **2005**, 85, 168-180.
- [8] Einer der wenigen natürlich vorkommenden L-konfigurierten Zucker ist die Hexose Rhamnose, welche nahezu ubiquitär in der L-Form auftritt: M.-F. Giraud, J. H. Naismith; The Rhamnose Pathway; *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2000**, 10, 687-696.
- [9] Mit Ausnahme der achiralen proteinogenen Aminosäure Glycin.
- [10] D. Nelson, M. Cox; *Lehninger – Biochemie*; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2001**.
- [11] L. M. Pasteur; Sur les Relations qui Peuvent Exister Centre la Forme Cristalline, la Composition Chimique et le Sens de la Polarisation Rotatoire; *Ann. Chim. Phys.* **1848**, 24, 442-459.
- [12] L. M. Pasteur; Mémoire sur les Relation qui Peut Exister Entre la Forme Cristalline et la Composition Chimique, et sur la Cause de la Polarisation Rotatoire; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535.
- [13] L. M. Pasteur; Recherches sur les Relations qui Peuvent Exister Entre la Forme Cristalline, la Composition Chimique, et le Sens du Pouvoir Rotatoire; *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 27, 401-411.
- [14] L. M. Pasteur; Recherches sur les Propriétés Spécifiques des Deux Acides qui Composent L'acide Racémique; *Ann. Chim. Phys.* **1850**, 28, 56-99.
- [15] Für ausgewählte Übersichtsartikel zum Ursprung der Asymmetrie unserer Welt und der Homochiralität der Biomoleküle, insbesondere für vergleichende Gegenüberstel-

- lungen diesbezüglich diskutierter Theorien, vgl. Lit.<sup>[16-24]</sup> und dort zitierte Originalarbeiten.
- [16] S. Mason; Biomolecular Homochirality; *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 347-359.
- [17] C. F. Chyba; Origins of Life: A Left-Handed Solar System?; *Nature* **1997**, *389*, 234-235.
- [18] J. Podlech; New Insight into the Source of Biomolecular Homochirality: An Extraterrestrial Origin for Molecules of Life?; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 477-478; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 501-502.
- [19] H. Buschmann, R. Thede, D. Heller; New Developments in the Origins of the Homochirality of Biologically Relevant Molecules; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4033-4036; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4197-4200.
- [20] J. Pereto; Controversies on the Origin of Life; *Int. Microbiol.* **2005**, *8*, 23-31.
- [21] S. Pizzarello; The Chemistry of Life's Origin: A Carbonaceous Meteorite Perspective; *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 231-237.
- [22] D. Fitz, H. Reiner, K. Plankensteiner, B. M. Rode; Possible Origins of Biohomochirality; *Curr. Chem. Biol.* **2007**, *1*, 41-52.
- [23] W. Fuß; Does Life Originate from a Single Molecule?; *Chirality* **2009**, *21*, 299-304.
- [24] W. A. Bonner; Origins of Chiral Homogeneity in Nature; *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 1-96.
- [25] W. A. Bonner; The Origin and Amplification of Biomolecular Chirality; *Origins Life Evol. Biosphere* **1991**, *21*, 59-111.
- [26] R. Plasson, D. K. Kondepudi, H. Bersini, A. Commeyras, K. Asakura; Emergence of Homochirality in Far-From-Equilibrium Systems: Mechanisms and Role in Prebiotic Chemistry; *Chirality* **2007**, *19*, 589-600.
- [27] V. V. Avetisov, V. I. Goldanskii; Homochirality and Stereospecific Activity: Evolutionary Aspects; *Biosystems* **1991**, *25*, 141-149.
- [28] S. Toxvaerd; Origin of Homochirality in Biological Systems; *Int. J. Astrobiol.* **2005**, *4*, 43-48.
- [29] S. Toxvaerd; Origin of Homochirality in Biosystems; *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 1290-1299.
- [30] H. Kuhn; Origin of Life – Symmetry Breaking in the Universe: Emergence of Homochirality; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 3-11.
- [31] D. R. Fenwick, H. B. Kagan; Asymmetric Amplification; *Top. Stereochem.* **1999**, *22*, 257-296.
- [32] C. Girard, H. B. Kagan; Nonlinear Effects in Asymmetric Synthesis and Stereoselective Reactions: Ten Years of Investigation; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2922-2959; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3088-3127.
- [33] J. Podlech, T. Gehring; New Aspects of Soai's Asymmetric Autocatalysis; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5776-5777; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5922-5924.
- [34] K. Soai, T. Kawasaki; Discovery of Asymmetric Autocatalysis with Amplification of Chirality and its Implication in Chiral Homogeneity of Biomolecules; *Chirality* **2006**, *18*, 469-478.

- [35] E. A. Wintner, M. M. Conn, J. Rebek, Jr.; Studies in Molecular Replication; *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 198-203.
- [36] L. E. Orgel; Unnatural Selection in Chemical Systems; *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 109-118.
- [37] B. G. Bag, G. von Kiedrowski; Templates, Autocatalysis and Molecular Replication; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2145-2152.
- [38] A. Robertson, A. J. Sinclair, D. Philp; Minimal Self-Replicating Systems; *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 141-152.
- [39] N. Paul, G. F. Joyce; Minimal Self-Replicating Systems; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2004**, *8*, 634-639.
- [40] R. F. Ludlow, S. Otto; Systems Chemistry; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 101-108.
- [41] J. J. P. Peyralans, S. Otto; Recent Highlights in Systems Chemistry; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 705-713.
- [42] H. Kuhn, J. Waser; Molecular Self-Organization and the Origin of Life; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 500-520; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 495-515.
- [43] V. I. Goldanskii, V. V. Kuz'min; Spontaneous Mirror Symmetry Breaking in Nature and the Origin of Life; *Z. Phys. Chem. - Leipzig* **1988**, *269*, 216-274.
- [44] R. Balasubramanian; Possible Mechanism for Origin of Chiral Specificity during Origins of Life; *Origins Life Evol. Biosphere* **1983**, *13*, 109-112.
- [45] R. Balasubramanian; Conformational Studies on Nucleotide-Amino Acid Interactions Leading to Origin of Life; *J. Biosci.* **1985**, *8*, 823-835.
- [46] S. A. Arrhenius; *Worlds in the Making: The Evolution of the Universe*; Harper and Brothers, New York, **1908**.
- [47] F. H. C. Crick, L. E. Orgel; Directed Panspermia; *Icarus* **1973**, *19*, 341-346.
- [48] G. F. Joyce, G. M. Visser, C. A. A. van Boeckel, J. H. van Boom, L. E. Orgel, J. van Westrenen; Chiral Selection in Poly(C)-Directed Synthesis of Oligo(G); *Nature* **1984**, *310*, 602-604.
- [49] A. Collet, M. J. Brienne, J. Jacques; Optical Resolution by Direct Crystallization of Enantiomer Mixtures; *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 215-230.
- [50] D. W. Deamer, R. Dick, W. Thiemann, M. Shinitzky; Intrinsic Asymmetries of Amino Acid Enantiomers and their Peptides: A Possible Role in the Origin of Biochirality; *Chirality* **2007**, *19*, 751-763.
- [51] L. Addadi, M. Lahav; Towards the Planning and Execution of an 'Absolute' Asymmetric Synthesis of Chiral Dimers and Polymers with Quantitative Enantiomeric Yield; *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1269-1284.
- [52] B. S. Green, M. Lahav, D. Rabinovich; Asymmetric Synthesis via Reactions in Chiral Crystals; *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 191-197.
- [53] W. A. Bonner, P. R. Kavasmaneck, F. S. Martin, J. J. Flores; Asymmetric Adsorption by Quartz: A Model for the Prebiotic Origin of Optical Activity; *Origins Life Evol. Biosphere* **1975**, *6*, 367-376.
- [54] E. I. Klabunovskii; Enantioselective Catalysis as a Possible Path for Optical Activation of Organic Compounds in Nature; *Origins Life* **1982**, *12*, 401-404.

- [55] E. I. Klabunovskii; Can Enantiomorphic Crystals like Quartz Play a Role in the Origin of Homochirality on Earth?; *Astrobiology* **2001**, *1*, 127-131.
- [56] A. K. Mann, H. Primakoff; Statistical Fluctuation Versus Specific Mechanism and the Origin of the Left-Handed Asymmetry of Proteins; *Origins Life Evol. Biosphere* **1983**, *13*, 113-118.
- [57] Für ausgezeichnete Übersichtsartikel zum Konzept und ersten erfolgreichen Durchführungen 'absoluter asymmetrischer Synthesen', vgl. Lit.<sup>[58-60]</sup>.
- [58] Y. Inoue; Asymmetric Photochemical Reactions in Solution; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 741-770.
- [59] M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jimenez, J. C. Palacios, L. D. Barron; Absolute Asymmetric Synthesis under Physical Fields: Facts and Fictions; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2391-2404.
- [60] B. L. Feringa, R. A. van Delden; Absolute Asymmetric Synthesis: The Origin, Control, and Amplification of Chirality; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3418-3438; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3624-3645.
- [61] Eine Ausnahme bildet z.B. die kombinierte Anwendung verschiedener Feldeffekte etwa beim sog. 'magneto-chiralen Dichroismus': G. L. J. A. Rikken, E. Raupach; Enantioselective Magneto-chiral Photochemistry; *Nature* **2000**, *405*, 932-935.
- [62] Zu trauriger Berühmtheit gelangte in diesem Zusammenhang ein Bericht der Gruppe um Breitmaier über hochgradig enantioselektive Synthesen in statischen Magnetfeldern, der kurze Zeit später widerrufen wurde, weil ein Mitarbeiter sämtliche Ergebnisse gefälscht hatte: G. Zadel, C. Eisenbraun, G.-J. Wolff, E. Breitmaier; Enantioselective Reactions in a Static Magnetic Field; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 454-456; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 460-463.
- [63] Für einen Kommentar zum Widerruf der gefälschten Ergebnisse durch Prof. Breitmaier, vgl.: D. Clery, D. Bradley; Chemistry. Underhanded 'Breakthrough' Revealed; *Science* **1994**, *265*, 21.
- [64] Nach IUPAC ist 'Chiralität' im chemischen Sinne allgemein definiert als 'die geometrische Eigenschaft eines starren Objektes [...], nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden zu können': G. P. Moss; Basic Terminology of Stereochemistry; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193-2222.
- [65] L. D. Barron; Optical Activity and Time Reversal; *Mol. Phys.* **1981**, *43*, 1395-1406.
- [66] L. D. Barron; True and False Chirality and Absolute Asymmetric Synthesis; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5539-5542.
- [67] L. D. Barron; True and False Chirality and Parity Violation; *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *123*, 423-427.
- [68] L. D. Barron; Symmetry and Molecular Chirality; *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 189-223.
- [69] L. D. Barron; Fundamental Symmetry Aspects of Optical Activity; *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 392-394.
- [70] L. D. Barron; CP Violation and Molecular Physics; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 311-316.
- [71] L. D. Barron; Chemistry: Chirality, Magnetism and Light; *Nature* **2000**, *405*, 895-896.

- [72] T. D. Lee, C. N. Yang; Question of Parity Conservation in Weak Interactions; *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 254.
- [73] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, R. P. Hudson; Experimental Test of Parity Conservation in *b*-Decay; *Phys. Rev.* **1957**, *105*, 1413-1415.
- [74] M.-A. Bouchiat, C. Bouchiat; Parity Violation in Atoms; *Reports on Progress in Physics* **1997**, *60*, 1351-1396.
- [75] Die Möglichkeit, dass sich Enantiomere in ihrer Energie unterscheiden, wurde erstmals 1966 von Yamagata *et al.* in Erwägung gezogen: Y. Yamagata; A Hypothesis for the Asymmetric Appearance of Biomolecules on Earth; *J. Theor. Biol.* **1966**, *11*, 495-498.
- [76] M. Quack; On the Measurement of the Parity Violating Energy Difference between Enantiomers; *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 147-153.
- [77] M. Quack; Structure and Dynamics of Chiral Molecules; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 571-586; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 588-604.
- [78] M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, J. C. Palacios; From Parity to Chirality: Chemical Implications Revisited; *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2845-2874.
- [79] M. Quack; How Important is Parity Violation for Molecular and Biomolecular Chirality?; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4618-4630; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4812-4825.
- [80] W. A. Bonner; Parity Violation and the Evolution of Biomolecular Homochirality; *Chirality* **2000**, *12*, 114-126.
- [81] J. H. van't Hoff; Sur les Formules des Structure Dans L'espace; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1875**, *23*, 295-301.
- [82] J. H. van't Hoff; *Die Lagerung der Atome im Raume*; Vieweg, Braunschweig, **1894**.
- [83] J. A. Le Bel; Sur les Relations qui Existent Entre les Formules Atomiques des Corps Organiques et le Pouvoir Rotatoire de Leurs Dissolutions; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, *22*, 337-347.
- [84] W. H. Perkin, W. J. Pope, O. Wallach; Optically Active Substances Containing No Asymmetric Atom. 1-Methylcyclohexylidene-4-Acetic Acid; *J. Chem. Soc., Trans.* **1909**, *95*, 1789-1802.
- [85] W. H. Mills, A. M. Bain; Optically Active Salts of 4-Oximinocyclo-Hexanecarboxylic Acid and the Configuration of the Oximino-Group; *J. Chem. Soc., Trans.* **1910**, *97*, 1866-1882.
- [86] H. Leuchs, E. Gieseler; Über den Nachweis der durch das Spiran-Kohlenstoffatom Bewirkten Besonderen Asymmetrie. Über Spirane. II; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 2114-2129.
- [87] W. H. Mills, C. R. Nodder; The Resolution of the Keto-Dilactone of Benzophenone-2:4:2':4'-Tetracarboxylic Acid; *J. Chem. Soc., Trans.* **1920**, *117*, 1407-1410.
- [88] G. H. Christie, J. Kenner; Molecular Configurations of Polynuclear Aromatic Compounds. I. The Resolution of  $\gamma$ -6,6'-Dinitro- and 4,6,4',6'-Tetranitrodiphenic Acids into Optically Active Components; *J. Chem. Soc., Trans.* **1922**, *121*, 614-620.

- [89] G. Bringmann, C. Günther, M. Ochse, O. Schupp, S. Tasler; Biaryls in Nature: A Multi-Faceted Class of Stereochemically, Biosynthetically, and Pharmacologically Intriguing Secondary Metabolites; in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* (Hrsg.: W. Herz, H. Falk, G. W. Kirby, R. E. Moore, C. Tamm), Springer, Wien, **2001**, S. 1-293.
- [90] G. Bringmann, T. Gulder, T. A. M. Gulder, M. Breuning; The Atroposelective Total Synthesis of Axially Chiral Biaryl Natural Products; *Chem. Rev.* **2010**, im Druck (doi: 10.1021/cr100155e).
- [91] G. Bringmann, M. Breuning; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. 66. Enantioselective Addition of Diethylzinc to Aldehydes using Novel Axially Chiral 2-(Aminomethyl)-1-(2-Hydroxyphenyl)naphthalene Catalysts; *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 667-679.
- [92] G. Bringmann, A. Wuzik, M. Breuning, P. Henschel, K. Peters, E.-M. Peters; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. 82. Atropo-Enantioselective Synthesis of an Axially Chiral C<sub>1</sub>-Symmetric Phosphine Ligand and its Application in the Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes; *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 3025-3031.
- [93] Zur Anwendung einer solchen reduktiven C,C-Kupplung im Rahmen des Lacton-Konzepts, vgl.: G. Bringmann, J. Hinrichs, K. Peters, E.-M. Peters; Synthesis of a Chiral Aryl-Ferrocenyl Ligand, by Intramolecular Coupling to a Biaryl-Related Lactone; *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 629-632.
- [94] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich; The Directed Synthesis of Biaryl Compounds: Modern Concepts and Strategies; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977-991; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006-1019.
- [95] G. Bringmann, S. Tasler; The Atropisomer-Selective Synthesis of Biologically Active and Synthetically Useful Chiral Biaryls; in *Current Trends in Organic Synthesis* (Hrsg.: C. Scolastico, F. Nicotra), Plenum, New York, **1999**, S. 105-116.
- [96] G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning; Atroposelective Synthesis of Axially Chiral Biaryl Compounds; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5384-5427.
- [97] L. H. Easson, E. Stedman; Studies on the Relationship between Chemical Constitution and Physiological Action. V. Molecular Dissymmetry and Physiological Activity; *Biochem. J.* **1933**, *27*, 1257-1266.
- [98] C. C. Pfeiffer; Optical Isomerism and Pharmacological Action, a Generalization; *Science* **1956**, *124*, 29-41.
- [99] E. J. Ariëns; Stereochemistry, a Basis for Sophisticated Nonsense in Pharmacokinetics and Clinical Pharmacology; *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **1984**, *26*, 663-668.
- [100] E. J. Ariëns, E. W. Wuis, E. J. Veringa; Stereoselectivity of Bioactive Xenobiotics. A Pre-Pasteur Attitude in Medicinal Chemistry, Pharmacokinetics and Clinical Pharmacology; *Biochem. Pharmacol.* **1988**, *37*, 9-18.
- [101] K. Roth; Eine Unendliche Chemische Geschichte; *Chem. unserer Zeit* **2005**, *39*, 212-217.
- [102] Für einen kurzen Überblick zur historischen Entwicklung der asymmetrischen Synthese, vgl.: D. Enders, R. W. Hoffmann; Asymmetrische Synthese; *Chem. unserer Zeit* **1985**, *19*, 177-190.

- [103] J. D. Morrison; *Asymmetric Synthesis*; Bd. 1-5, Academic Press, Orlando, **1983**.
- [104] R. A. Aitkin, S. N. Kileny; *Asymmetric Synthesis*; Blackie, Glasgow, **1992**.
- [105] G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann; *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*; Bd. 21a-f, Thieme, New York, **1995**.
- [106] E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto; *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III*; Springer, Berlin, **2000**.
- [107] G. Bringmann, D. Menche; Stereoselective Total Synthesis of Axially Chiral Natural Products via Biaryl Lactones; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 615-624.
- [108] Für ausgewählte Übersichtsartikel zur 'Lacton-Methodik', vgl. Lit.<sup>[109-113]</sup>.
- [109] G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler; The Lactone Concept. An Efficient Pathway to Axially Chiral Natural Products and Useful Reagents; *Synthesis* **1999**, 525-558.
- [110] G. Bringmann, M. Breuning, R.-M. Pfeifer, W. A. Schenk, K. Kamikawa, M. Uemura; The Lactone Concept – a Novel Approach to the Metal-Assisted Atroposelective Construction of Axially Chiral Biaryl Systems; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 31-47.
- [111] G. Bringmann, S. Tasler, R.-M. Pfeifer, M. Breuning; The Directed Synthesis of Axially Chiral Ligands, Reagents, Catalysts, and Natural Products through the 'Lactone Methodology'; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 49-65.
- [112] G. Bringmann, R.-M. Pfeifer, P. Schreiber, K. Hartner, M. Schraut, M. Breuning; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. Part 108. The 'Lactone Method': Enantioselective Preparation of Novel P,N-Biaryl Ligands and their Use in the Synthesis of the Biaryl Alkaloids, Ancistrotananzine B and Ancistrocaline A; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4349-4360.
- [113] G. Bringmann, T. Gulder, T. A. M. Gulder; Asymmetric Synthesis of Biaryls by the 'Lactone Method'; in *Asymmetric Synthesis - the Essentials* (Hrsg.: M. Christmann, S. Bräse), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 246-250.
- [114] R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker, K. Schenker; The Total Synthesis of Strychnine; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4749-4751.
- [115] R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub; The Total Synthesis of Cortisone; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4057.
- [116] R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, P. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauck, S. Ito, A. Langemann, E. Le Goff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz; The Total Synthesis of Chlorophyll a; *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7599-7659.
- [117] R. B. Woodward; The Total Synthesis of Chlorophyll; *Pure Appl. Chem.* **1961**, *2*, 383-404.
- [118] R. B. Woodward; Chemistry of Natural Products; *Pure Appl. Chem.* **1968**, *17*, 519-547.
- [119] R. B. Woodward; The Total Synthesis of Vitamin B<sub>12</sub>; *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145-177.
- [120] R. B. Woodward; Recent Advances in the Chemistry of Natural Products; *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 283-304.



- [121] A. Eschenmoser, C. E. Wintner; Natural Product Synthesis and Vitamin B<sub>12</sub>; *Science* **1977**, *196*, 1410-1420.
- [122] A. Eschenmoser; Roads to Corrins; *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1970**, *24*, 366-415.
- [123] A. R. Battersby; How Nature Builds the Pigments of Life: The Conquest of Vitamin B<sub>12</sub>; *Science* **1994**, *264*, 1551-1557.
- [124] G. Bringmann, J. R. Jansen, H. Reuscher, M. Rübenacker, K. Peters, H. G. von Schnering; Acetogenic Isoquinoline Alkaloids. 17. First Total Synthesis of (-)-Dioncophylline a ('Triphyophylline') and of Selected Stereoisomers: Complete (Revised) Stereostructure; *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 643-646.
- [125] Bild 'Robert Burns Woodward' von: <http://www.news.harvard.edu/guide/faculty/fac7.html>; Seite aufgerufen 06/2010.
- [126] Für umfassende Übersichten über tetrapyrrolische Naturstoffe sowie deren Biosynthese, vgl. z.B. Lit.<sup>[127-129]</sup> und dort zitierte Originalpublikationen.
- [127] A. R. Battersby; Nature's Pathways to the Pigments of Life; *Nat. Prod. Rep.* **1987**, *4*, 77-87.
- [128] A. R. Battersby; How Nature Builds the Pigments of Life; *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1113-1122.
- [129] A. R. Battersby; Tetrapyrroles: The Pigments of Life; *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 507-526.
- [130] G. P. Moss; Nomenclature of Tetrapyrroles; *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779-832.
- [131] G. P. Moss; Nomenclature of Tetrapyrroles. Recommendations 1986; *Eur. J. Biochem.* **1988**, *178*, 277-328.
- [132] D. Dolphin; *The Porphyrins – Biochemistry, Part A*; Bd. 6, Academic Press, New York, **1978**.
- [133] D. Dolphin; *The Porphyrins – Biochemistry, Part B*; Bd. 7, Academic Press, New York, **1978**.
- [134] B. Grimm; Regulatory Mechanisms of Eukaryotic Tetrapyrrole Biosynthesis; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 12, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1-32.
- [135] Vgl. hierzu insbesondere den folgenden aktuellen Übersichtsartikel und dort zitierte Literatur: H. J. Callot, R. Ocampo; Geochemistry of Porphyrins; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 1, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 349-398.
- [136] G. W. Hodgson, B. L. Baker; Evidence for Porphyrins in the Orgueil Meteorite; *Nature* **1964**, *202*, 125-131.
- [137] T. K. With; On Porphyrins in Feathers of Owls and Bustards; *Int. J. Biochem.* **1978**, *9*, 893-895.
- [138] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.); *The Porphyrin Handbook, Biochemistry and Binding: Activation of Small Molecules*; Bd. 4, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [139] D. O. Hall, K. K. Rao; *Photosynthesis*; 6. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.

- [140] D. Gust, T. A. Moore; Intramolecular Photoinduced Electron-Transfer Reactions of Porphyrins; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 8, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 153-190.
- [141] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.); *The Porphyrin Handbook, Chlorophylls and Bilins: Biosynthesis, Synthesis, and Degradation*; Bd. 13, Academic Press, San Diego, **2003**.
- [142] P. R. Ortiz de Montellano; *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 3. Aufl., Plenum Publishers, New York, **2005**.
- [143] H. Fischer, B. Walach; Synthese des Octamethylporphyrins, des Methyl-Analogen des Ätioporphyrins; *Liebigs Ann. Chem.* **1926**, 164-181.
- [144] H. Fischer, W. Gleim; Synthese des Porphyrins; *Liebigs Ann. Chem.* **1936**, 157-160.
- [145] P. Rothmund; Formation of Porphyrins from Pyrrole and Aldehydes; *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2010-2011.
- [146] P. Rothmund; A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin; *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625-627.
- [147] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff; A Simplified Synthesis for *meso*-Tetraphenylporphine; *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- [148] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman; Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Very Mild Conditions; *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969-4970.
- [149] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz; Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions; *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827-836.
- [150] G. R. Geier, Y. Ciringh, F. Li, D. M. Haynes, J. S. Lindsey; A Survey of Acid Catalysts for Use in Two-Step, One-Flask Syntheses of *meso*-Substituted Porphyrinic Macrocycles; *Org. Lett.* **2000**, 2, 1745-1748.
- [151] Für einen ausführlichen Übersichtsartikel zur Synthese und Nomenklatur *meso*-substituierter Porphyrine, siehe: J. S. Lindsey; Synthesis of *meso*-Substituted Porphyrins; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 1, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 45-118.
- [152] W. Küster; Beiträge zur Kenntnis des Bilirubins und Hämins; *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1912**, 82, 463-483.
- [153] Zur elektronischen Struktur von Porphyrinen vgl. z.B. die Übersichtsartikel Lit.<sup>[154,155]</sup> und dort zitierte Literatur.
- [154] E. Vogel; The Porphyrins from the "Annulene Chemist's" Perspective; *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 143-152.
- [155] A. Ghosh; Electronic Structure of Porphyrins and Metalloporphyrins: Past, Present and Future; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 380-381.
- [156] Für ausgewählte Übersichtsartikel zu künstlichen Lichtsammelsystemen, vgl. Lit.<sup>[157-165]</sup>.
- [157] M. R. Wasielewski; Photoinduced Electron Transfer in Supramolecular Systems for Artificial Photosynthesis; *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435-461.

- [158] H. Kurreck, M. Huber; Model Reactions for Photosynthesis - Photoinduced Charge and Energy Transfer between Covalently Linked Porphyrin and Quinone Units; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849-866; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929-947.
- [159] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore; Mimicking Photosynthetic Solar Energy Transduction; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 40-48.
- [160] S. Fukuzumi, H. Imahori; Biomimetic Electron-Transfer Chemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins; *Electron Transfer Chem.* **2001**, *2*, 927-975.
- [161] D. M. Guldi; Fullerene-Porphyrin Architectures; Photosynthetic Antenna and Reaction Center Models; *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22-36.
- [162] H. Imahori, Y. Mori, Y. Matano; Nanostructured Artificial Photosynthesis; *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 51-83.
- [163] H. Imahori; Giant Multiporphyrin Arrays as Artificial Light-Harvesting Antennas; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6130-6143.
- [164] S. Fukuzumi; Bioinspired Electron-Transfer Systems and Applications; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 177-195.
- [165] A. Satake, Y. Kobuke; Artificial Photosynthetic Systems: Assemblies of Slipped Cofacial Porphyrins and Phthalocyanines Showing Strong Electronic Coupling; *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1679-1691.
- [166] R. Bonnett; Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy; *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 19-33.
- [167] I. J. MacDonald, T. J. Dougherty; Basic Principles of Photodynamic Therapy; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 105-129.
- [168] A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson; The Chemistry of Neutron Capture Therapy; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1515-1562.
- [169] H. Ali, J. E. van Lier; Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2379-2450.
- [170] R. F. Barth, J. A. Coderre, M. G. H. Vicente, T. E. Blue; Boron Neutron Capture Therapy of Cancer: Current Status and Future Prospects; *Clin. Cancer Res.* **2005**, *11*, 3987-4002.
- [171] Für die hier aufgeführten und weitere Anwendungen von Porphyrin-Derivaten vgl. insbesondere: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard (Hrsg.); *The Porphyrin Handbook, Applications: Past, Present, and Future*; Bd. 6, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [172] D. C. G. Götz; Synthese und Stereostruktur axial-chiraler Bisporphyrine; Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2006**.
- [173] S. Rüdener; Naphthylisochinolin-Alkaloide: Totalsynthese und Biosyntheseuntersuchungen; Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2008**.
- [174] G. Bringmann, S. Rüdener, D. C. G. Götz, T. A. M. Gulder, M. Reichert; Axially Chiral Directly  $\beta,\beta$ -Linked Bisporphyrins: Synthesis and Stereostructure; *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4743-4746.

- [175] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.); *The Porphyrin Handbook, Multiporphyrins, Multiphthalocyanines, and Arrays*; Bd. 18, Academic Press, San Diego, **2003**.
- [176] J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman; Regioselective and Enantioselective Epoxidation Catalyzed by Metalloporphyrins; *Science* **1993**, *261*, 1404-1411.
- [177] Vgl. hierzu insbesondere den folgenden aktuellen Übersichtsartikel und dort zitierte Literatur: J.-C. Marchon, R. Ramasseul; Chiral Metalloporphyrins and their Use in Enantiocontrol; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 11, Academic Press, San Diego, **2003**, S. 75-132.
- [178] E. Rose, B. Andrioletti, S. Zrig, M. Quelquejeu-Ethève; Enantioselective Epoxidation of Olefins with Chiral Metalloporphyrin Catalysts; *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 573-583.
- [179] H. Ogoshi, T. Mizutani; Multifunctional and Chiral Porphyrins: Model Receptors for Chiral Recognition; *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 81-89.
- [180] M. Drobizhev, Y. Stepanenko, Y. Dzenis, A. Karotki, A. Rebane, P. N. Taylor, H. L. Anderson; Understanding Strong Two-Photon Absorption in *p*-Conjugated Porphyrin Dimers via Double-Resonance Enhancement in a Three-Level Model; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15352-15353.
- [181] J. Tanihara, K. Ogawa, Y. Kobuke; Two-Photon Absorption Properties of Conjugated Supramolecular Porphyrins with Electron Donor and Acceptor; *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *178*, 140-149.
- [182] I. Hisaki, S. Hiroto, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka; Synthesis of Doubly  $\beta$ -to- $\beta$  1,3-Butadiyne-Bridged Diporphyrins: Enforced Planar Structures and Large Two-Photon Absorption Cross Sections; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5125-5128; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5217-5220.
- [183] K. Ogawa, Y. Kobuke; Recent Advances in Two-Photon Photodynamic Therapy; *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* **2008**, *8*, 269-279.
- [184] K. Ogawa, Y. Kobuke; Design of Two-Photon Absorbing Materials for Molecular Optical Memory and Photodynamic Therapy; *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2241-2246.
- [185] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel; X-Ray Structure Analysis of a Membrane Protein Complex: Electron Density Map at 3 Å Resolution and a Model of the Chromophores of the Photosynthetic Reaction Center from *Rhodospseudomonas Viridis*; *J. Mol. Biol.* **1984**, *180*, 385-398.
- [186] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel; Structure of the Protein Subunits in the Photosynthetic Reaction Centre of *Rhodospseudomonas Viridis* at 3 Å Resolution; *Nature* **1985**, *318*, 618-624.
- [187] J. Deisenhofer, H. Michel; The Photosynthetic Reaction Center of the Purple Bacterium *Rhodospseudomonas Viridis* (Nobel Lecture); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 829-847; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 872-892.
- [188] R. Huber; A Structural Basis of Light Energy and Electron Transfer in Biology (Nobel Lecture); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 848-869; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849-871.

- [189] M. A. Steffen, K. Lao, S. G. Boxer; Dielectric Asymmetry in the Photosynthetic Reaction Center; *Science* **1994**, *264*, 810-816.
- [190] B. Heller, D. Holten, C. Kirmaier; Control of Electron Transfer between the L- and M-Sides of Photosynthetic Reaction Centers; *Science* **1995**, *269*, 940-945.
- [191] Für ausführliche Übersichtsartikel zu Synthese und Anwendung chiraler Porphyrin-Derivate in japanischer Sprache siehe Lit.<sup>[192,193]</sup>.
- [192] K. Konishi; Molecular Design and Application of Chiral Porphyrins with Molecular Asymmetry; *Kagaku to Kogyo* **1994**, *47*, 144-147.
- [193] K. Konishi; Design and Applications of Chiral Porphyrins; *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1998**, *56*, 201-209.
- [194] F. Tani, M. Matsu-ura, S. Nakayama, Y. Naruta; Synthetic Models for the Active Site of Cytochrome P450; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *226*, 219-226.
- [195] S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, S. Novkova, I. Philipova, B. Blagoev; Porphyrins: Powerful Chromophores for Structural Studies by Exciton-Coupled Circular Dichroism; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7021-7022.
- [196] S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, J. Fleischhauer, R. W. Woody; Structural Studies by Exciton Coupled Circular Dichroism over a Large Distance: Porphyrin Derivatives of Steroids, Dimeric Steroids, and Brevetoxin B; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5198-5206.
- [197] X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova; Porphyrins and Metalloporphyrins: Versatile Circular Dichroic Reporter Groups for Structural Studies; *Chirality* **2000**, *12*, 237-255.
- [198] K. Tsubaki, K. Takaishi, H. Tanaka, M. Miura, T. Kawabata; Long-Range Exciton-Coupled Circular Dichroism: Application for Determination of the Absolute Configuration of Oligonaphthalenes; *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2587-2590.
- [199] X. Li, M. Tanasova, C. Vasileiou, B. Borhan; Fluorinated Porphyrin Tweezer: A Powerful Reporter of Absolute Configuration for Erythro and Threo Diols, Amino Alcohols, and Diamines; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1885-1893.
- [200] SciFinder<sup>®</sup> Scholar Edition 2007, CAS - a division of the American Chemical Society, www.cas.org; Suche durchgeführt in 10/2010.
- [201] Für ausgewählte Literaturbeispiele siehe Lit.<sup>[202-209]</sup>.
- [202] G. Reginato, L. Di Bari, P. Salvadori, R. Guillard; Chiral Atropisomeric Metalloporphyrins in Enantioselective Styrene Epoxidation; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1165-1171.
- [203] L. Di Bari, G. Pescitelli, G. Reginato, P. Salvadori; Conformational Investigation of Two Isomeric Chiral Porphyrins: A Convergent Approach with Different Techniques; *Chirality* **2001**, *13*, 548-555.
- [204] H. Nakagawa, Y. Sei, K. Yamaguchi, T. Nagano, T. Higuchi; Catalytic and Asymmetric Epoxidation by Novel D<sub>4</sub>-Symmetric Chiral Porphyrin Derived from C<sub>2</sub>-Symmetric Diol; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *219*, 221-226.
- [205] Y. Chen, G.-Y. Gao, X. P. Zhang; Palladium-Mediated Synthesis of Novel *meso*-Chiral Porphyrins: Cobalt-Catalyzed Cyclopropanation; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4965-4969.

- [206] A. Caselli, E. Gallo, F. Ragaini, F. Ricatto, G. Abbiati, S. Cenini; Chiral Porphyrin Complexes of Cobalt(II) and Ruthenium(II) in Catalytic Cyclopropanation and Amination Reactions; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2924-2932.
- [207] Y. Chen, J. V. Ruppel, X. P. Zhang; Cobalt-Catalyzed Asymmetric Cyclopropanation of Electron-Deficient Olefins; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12074-12075.
- [208] H.-Y. Thu, G. S.-M. Tong, J.-S. Huang, S. L.-F. Chan, Q.-H. Deng, C.-M. Che; Highly Selective Metal Catalysts for Intermolecular Carbenoid Insertion into Primary C–H Bonds and Enantioselective C–C Bond Formation; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9747-9751; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9893-9897.
- [209] M. Mizumura, H. Shinokubo, A. Osuka; Synthesis of Chiral Porphyrins through Pd-Catalyzed [3+2] Annulation and Heterochiral Self-Assembly; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5378-5381; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5458-5461.
- [210] M. Veyrat, O. Maury, F. Faverjon, D. E. Over, R. Ramasseul, J.-C. Marchon, I. Turowska-Tyrk, W. R. Scheidt; Chiroporphyrins: An Approach to Asymmetric Catalysts with Stereocenters Near the Plane of the Porphyrin Ring; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 220-223; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 200-203.
- [211] M. Mazzanti, M. Veyrat, R. Ramasseul, J.-C. Marchon, I. Turowska-Tyrk, M. Shang, W. R. Scheidt; A New Ruthenium(II) Chiroporphyrin Containing a Multipoint Recognition Site: Enantioselective Receptor of Chiral Aliphatic Alcohols; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3733-3734.
- [212] J.-P. Simonato, J. Pecaut, J.-C. Marchon, W. Robert Scheidt; Antagonistic Metal-Directed Inductions in Catalytic Asymmetric Aziridination by Manganese and Iron Tetramethylchiroporphyrins; *Chem. Commun.* **1999**, 989-990.
- [213] C. Pérollier, J. Pecaut, R. Ramasseul, J.-C. Marchon; Asymmetric Epoxidation of 1,2-Dihydronaphthalene Catalyzed by Manganese Chiroporphyrins: Stereoinduction Directed by Steric Exclusion; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3758-3759.
- [214] C. Pérollier, J. Pecaut, R. Ramasseul, J.-C. Marchon, R. Bau; High-Yield Synthesis of a Chiroporphyrin by Hydrogen Bond-Directed Cyclization; *Chem. Commun.* **1999**, 1597-1598.
- [215] C. Pérollier, M. Mazzanti, J.-P. Simonato, F. Launay, R. Ramasseul, J.-C. Marchon; *D*<sub>2</sub>-Symmetric Chiroporphyrins Derived from (*1R*)-*cis*-Hemicaronaldehydic Acid: Preparation and Spectral Characterization; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 583-589.
- [216] A. Fateeva, J. Pécaut, P.-A. Bayle, P. Maldivi, L. Dubois; Synthesis of Chiral Bridled Porphyrins in their Two Enantiomeric Forms; *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3845-3848.
- [217] Y. Chen, K. B. Fields, X. P. Zhang; Bromoporphyrins as Versatile Synthons for Modular Construction of Chiral Porphyrins: Cobalt-Catalyzed Highly Enantioselective and Diastereoselective Cyclopropanation; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14718-14719.
- [218] R. Schwenninger, Y. Ramondenc, K. Wurst, J. Schlögl, B. Kräutler; A Highly Enantiopure Biconcave Porphyrin with Effective *D*<sub>4</sub>-Structure; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1214-1223.
- [219] R. Schwenninger, J. Schlögl, J. Maynollo, K. Gruber, P. Ochsenbein, H.-B. Bürgi, R. Konrat, B. Kräutler; Metal Complexes of a Biconcave Porphyrin with *D*<sub>4</sub>-Structure – Versatile Chiral Shift Agents; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2676-2686.

- [220] Für eine Auswahl repräsentativer Literaturbeispiele siehe Lit.<sup>[221-227]</sup>.
- [221] P. Le Maux, H. Bahri, G. Simonneaux; Molecular Recognition of Racemic Phosphines by a Chiral Ruthenium Porphyrin; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1350-1352.
- [222] E. Rose, M. Soleilhavoup, L. Christ-Tommasino, G. Moreau, J. P. Collman, M. Quelquejeu, A. Straumanis; Bis-Faced Aminoporphyrin Templates for the Synthesis of Chiral Catalysts and Hemeprotein Analogues; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2042-2044.
- [223] M. Inamo, I. Yoneda; Molecular Recognition of Amines by a Chiral Zn(II) Porphyrin Complex; *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 331-333.
- [224] B. Boitrel, V. Baveux-Chambenoit, P. Richard; Synthesis and Spectral and Structural Characterization of a New Series of Bis-Strapped Chiral Porphyrins Derived from L-Proline; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4213-4221.
- [225] J. R. L. Smith, G. Reginato; Asymmetric Alkene Epoxidation Catalysed by a Novel Family of Chiral Metalloporphyrins: Effect of Structure on Catalyst Activity, Stability and Enantioselectivity; *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2543-2549.
- [226] B. Boitrel, V. Baveux-Chambenoit; L-Prolinoyl Chiral Picket Iron Porphyrins Evaluated for the Enantioselective Epoxidation of Alkenes; *New J. Chem.* **2003**, *27*, 942-947.
- [227] B. Boitrel, V. Baveux-Chambenoit, P. Richard; Proline-Modified Porphyrin Catalysts for Enantioselective Epoxidations: Design, Synthesis, and Reactivity; *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 2447-2464.
- [228] Für eine repräsentative Auswahl von Literaturbeispielen zentro-chiral verbrückter Monoporphyrine, vgl. Lit.<sup>[229-233]</sup>.
- [229] J. P. Renaud, P. Battioni, D. Mansuy; Synthesis and Properties of Picket and Basket-Handle Iron Porphyrins Bearing Optically Active Amino Acids Close to the Metallic Center; *New J. Chem.* **1987**, *11*, 279-290.
- [230] J. P. Collman, V. J. Lee, X. Zhang, J. A. Ibers, J. I. Brauman; Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by Threitol-Strapped Manganese Porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3834-3835.
- [231] J. P. Collman, V. J. Lee, C. J. Kellen-Yuen, X. Zhang, J. A. Ibers, J. I. Brauman; Threitol-Strapped Manganese Porphyrins as Enantioselective Epoxidation Catalysts of Unfunctionalized Olefins; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 692-703.
- [232] E. Rose, A. Lecas, M. Quelquejeu, A. Kossanyi, B. Boitrel; Synthesis of Biomimetic Heme Precursors; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1407-1431.
- [233] Z. Gross, S. Ini; Asymmetric Catalysis by a Chiral Ruthenium Porphyrin: Epoxidation, Hydroxylation, and Partial Kinetic Resolution of Hydrocarbons; *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2077-2080.
- [234] Für ausgewählte Beispiele monomerer Porphyrine mit axial-chiralen Brückenelementen, siehe Lit.<sup>[235-243]</sup>.
- [235] J. T. Groves, P. Viski; Asymmetric Hydroxylation, Epoxidation, and Sulfoxidation Catalyzed by Vaulted Binaphthyl Metalloporphyrins; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3628-3634.
- [236] Y. Naruta, F. Tani, N. Ishihara, K. Maruyama; Catalytic and Asymmetric Epoxidation of Olefins with Iron Complexes of Twin-Coronet Porphyrins. A Mechanistic Insight

- into the Chiral Induction of Styrene Derivatives; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6865-6872.
- [237] Y. Naruta, N. Ishihara, F. Tani, K. Maruyama; Asymmetric Epoxidation of Simple Olefins by Chiral Bitetralin-Linked Twin-Coronet Porphyrin Catalysts; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 158-166.
- [238] J. P. Collman, Z. Wang, A. Straumanis, M. Quelquejeu, E. Rose; An Efficient Catalyst for Asymmetric Epoxidation of Terminal Olefins; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 460-461.
- [239] A. Kossanyi, F. Tani, N. Nakamura, Y. Naruta; Properties of a Binaphthyl-Bridged Porphyrin-Iron Complex Bearing Hydroxy Groups inside its Cavity; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2862-2872.
- [240] M. Matsu-ura, F. Tani, Y. Naruta; Formation and Characterization of Carbon Monoxide Adducts of Iron 'Twin-Coronet' Porphyrins. Extremely Low CO Affinity and a Strong Negative Polar Effect on Bound CO; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1941-1950.
- [241] E. Matsui, Y. Naruta, F. Tani, Y. Shimazaki; An Active-Site Model of Prostaglandin H Synthase: An Iron 'Twin-Coronet' Porphyrin with an Aryloxyl Radical Overhang and Its Catalytic Oxygenation of 1,4-Diene; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2744-2747; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2850-2853.
- [242] E. Rose, Q.-Z. Ren, B. Andrioletti; A Unique Binaphthyl Strapped Iron-Porphyrin Catalyst for the Enantioselective Epoxidation of Terminal Olefins; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 224-230.
- [243] S. Fantauzzi, E. Gallo, E. Rose, N. Raoul, A. Caselli, S. Issa, F. Ragaini, S. Cenini; Asymmetric Cyclopropanation of Olefins Catalyzed by Chiral Cobalt(II)-Binaphthyl Porphyrins; *Organometallics* **2008**, *27*, 6143-6151.
- [244] Y. Kuroda, Y. Kato, T. Higashioji, H. Ogoshi; New Chiral Porphyrins – Syntheses and Molecular Recognition of Amino Acid Esters; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 723-724; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 774-776.
- [245] Y. Kuroda, Y. Kato, T. Higashioji, J. Hasegawa, S. Kawanami, M. Takahashi, N. Shiraishi, K. Tanabe, H. Ogoshi; Chiral Amino Acid Recognition by a Porphyrin-Based Artificial Receptor; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10950-10958.
- [246] Die Porphyrin-Strukturen wurden für die Darstellung nur mit der Kraftfeld-Methode MMFF94<sup>[246-250]</sup> optimiert.
- [247] T. A. Halgren; Merck Molecular Force Field. I. Basis, Form, Scope, Parameterization, and Performance of MMFF94; *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490-519.
- [248] T. A. Halgren; Merck Molecular Force Field. II. MMFF94 Van der Waals and Electrostatic Parameters for Intermolecular Interactions; *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 520-552.
- [249] T. A. Halgren; Merck Molecular Force Field. III. Molecular Geometries and Vibrational Frequencies for MMFF94; *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 553-586.
- [250] T. A. Halgren, R. B. Nachbar; Merck Molecular Force Field. IV. Conformational Energies and Geometries for MMFF94; *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 587-615.



- [251] B. Morgan, D. Dolphin, R. H. Jones, T. Jones, F. W. B. Einstein; Synthesis and Crystal Structures of Thioether-Strapped Porphyrins; *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4628-4631.
- [252] K. Konishi, K. Oda, K. Nishida, T. Aida, S. Inoue; Asymmetric Epoxidation of Olefins Catalyzed by Manganese Complexes of Chiral 'Strapped' Porphyrins with Diastereotopic Faces. A Novel Strategy for Stereochemical Modeling of the Active Site of Cytochrome P-450; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1313-1317.
- [253] K. Konishi, K. Yahara, H. Toshishige, T. Aida, S. Inoue; A Novel Anion-Binding Chiral Receptor Based on a Metalloporphyrin with Molecular Asymmetry. Highly Enantioselective Recognition of Amino Acid Derivatives; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1337-1344.
- [254] A. Gaudemer, F. Gaudemer, C. Merienne; NMR Evidence for Planar Chirality in Natural Porphyrins; *Org. Magn. Resonance* **1983**, *21*, 83-85.
- [255] K. Konishi, T. Sugino, T. Aida, S. Inoue; Stereochemical Studies on Reversible Metal-Nitrogen Transfer of Alkyl and Aryl Groups in Chiral Cobalt(III) Porphyrins. Relevance to the Mechanism of a Metabolic Heme Inactivation Process; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6487-6491.
- [256] K. Konishi, M. Suezaki, T. Aida; The First Chiral Phosphorous Porphyrins with Molecular Asymmetry: Conformation Studies on Porphyrin Macrocycles in Solution; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6951-6955.
- [257] H. Kubo, T. Aida, S. Inoue, Y. Okamoto; Molecular Asymmetry of an *N*-Alkylporphyrin with Enantiotopic Faces. Resolution and Spectroscopic Characterizations of Optical Antipodes of *N*-Methyletioporphyrin I; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1015-1017.
- [258] K. Konishi, Y. Takahata, T. Aida, S. Inoue, R. Kuroda; Chiral *N*-Substituted Porphyrins Related to Heme Inactivation Products. First Crystallographic Determination of Absolute Stereochemistry and Correlation with Circular Dichroism; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1169-1170.
- [259] A. Ito, K. Konishi, T. Aida; Free Bases of Chiral *N*-Substituted Porphyrins as Catalysts for Asymmetric Reaction; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2585-2588.
- [260] Y. Ishimaru, S. Sumida, T. Iida; Synthesis and Characterization of Intramolecular *N*-Strapped Porphyrins; *Chem. Commun.* **1997**, 2187-2188.
- [261] Chirale *N*-alkylierte Tetrapyrrole wurden auch in der Biochemie als Inhibitoren der Ferrochelatase im Zusammenhang mit Porphyrin-Erkrankungen, d.h. pathologischen Störungen des Häm-Stoffwechsels, beschrieben. Vgl. hierzu Lit.<sup>[262-264]</sup>.
- [262] F. De Matteis, A. H. Jackson, A. H. Gibbs, K. R. N. Rao, J. Atton, S. Weerasinghe, C. Hollands; Structural Isomerism and Chirality of *N*-Monosubstituted Protoporphyrins: Possible Relevance to Binding of *N*-Methyl Protoporphyrin by Ferrochelatase and to Orientation of Haem in Cytochrome P450; *FEBS Lett.* **1982**, *142*, 44-48.
- [263] F. De Matteis, C. Harvey, S. R. Martin; *N*-Alkylation of Exogenous Heme Analogs Caused by Drugs in Isolated Hepatocytes. Structural Isomerism and Chirality of the Resulting Porphyrins; *Biochem. J.* **1986**, *238*, 263-268.
- [264] F. De Matteis, A. H. Gibbs, S. R. Martin, R. L. B. Milek; Labelling *in Vivo* and Chirality of Griseofulvin-Derived *N*-Alkylated Protoporphyrins; *Biochem. J.* **1991**, *280*, 813-816.

- [265] B. A. Swanson, P. R. Ortiz de Montellano; Structure and Absolute Stereochemistry of the Four *N*-Phenylprotoporphyrin IX Regioisomers Isolated from Phenylhydrazine-Treated Myoglobin; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8146-8153.
- [266] Für weitere *N*-arylierte Porphyrin-Abkömmlinge, die jedoch bislang nicht bezüglich ihrer chiroptischen Eigenschaften untersucht wurden, siehe z.B. Lit.<sup>[266-270]</sup>.
- [267] B. Krattinger, H. J. Callot; New Routes from Porphyrins to Stable Phlorins. *Meso*-Alkylation and Reduction of *meso*-Tetraphenyl- and Octaalkylporphyrins; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7699-7702.
- [268] B. Krattinger, H. J. Callot; The First Stable Monocyclic Phlorin Free Base. Preparation and X-Ray Structure Determination of 5,21-Dihydro-5,10,15,20,22-Pentaphenylporphyrin (*N*-Phenyl-*meso*-Tetraphenylphlorin); *Chem. Commun.* **1996**, 1341-1342.
- [269] B. Krattinger, H. J. Callot; Alkylation and Reduction of Porphyrins and *N*-Substituted Porphyrins. New Routes to Chlorins and Phlorins; *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1857-1867.
- [270] R. Ruppert, C. Jeandon, A. Sgambati, H. J. Callot; Reduction of *N*-Arylporphyrins to *N*-Arylphlorins: Opposite Stereochemical Courses as a Function of the Reducing Agent; *Chem. Commun.* **1999**, 2123-2124.
- [271] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog; Specification of Molecular Chirality; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 385-415; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413-447.
- [272] D. K. Lavalley, O. P. Anderson; Crystal and Molecular Structure of a Free-Base *N*-Methylporphyrin; *N*-Methyl-5,10,15,20-Tetra(*p*-Bromophenyl)porphyrin; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4707-4708.
- [273] C. K. Schauer, O. P. Anderson, D. K. Lavalley, J. P. Battioni, D. Mansuy; The Chemistry of *N*-Alkylporphyrin Complexes. A Comparison of Reactivities and Structures of Chlorozinc(II) Complexes of *N*-Benzyl-, *N*-Methyl-, and *N*-Phenyltetraphenylporphyrin; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3922-3928.
- [274] M. Toganoh, H. Furuta; Theoretical Study on Rotation of Pyrrole Rings in Porphyrin and *N*-Confused Porphyrin; *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13953-13963.
- [275] S. Banerjee, M. Zeller, C. Brückner; MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Pyrazole-Mediated *N*-Oxidation of *meso*-Tetraarylporphyrins and -Chlorins, and *S*-Oxidation of a *meso*-Tetraaryldithiaporphyrin and -Chlorin; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4283-4288.
- [276] Im Falle sterisch sehr anspruchsvoller Reste am *meso*-Aryl-Substituenten ist auch bei *meta*-Substitution die Rotation um die Porphyrin-Aryl-Achse eingeschränkt. Vgl. z.B.: C. Poriel, Y. Ferrand, S. Juillard, P. Le Maux, G. Simonneaux; Synthesis and Stereochemical Studies of Di- and Tetra-9,9'-Spirobifluorene Porphyrins: New Building Blocks for Catalytic Material; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 145-158.
- [277] In Einzelfällen wurde auch über stabile Atropisomere bei Porphyrinen mit nicht arylischen *meso*-Substituenten berichtet. Vgl. hierzu Lit.<sup>[210-216]</sup>.
- [278] R. A. Freitag, D. G. Whitten; Thermal and Photo-Induced Atropisomerization of Picket-Fence Porphyrins, Metalloporphyrins, and Diacids: A Means for Examining Porphyrin Solution Properties; *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3918-3925.

- [279] R. Young, C. K. Chang; Synthesis and Characterization of Blocked and Ligand-Appended Hemes Derived from Atropisomeric *meso*-Diphenylporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 898-909.
- [280] M. J. Crossley, L. D. Field, A. J. Forster, M. M. Harding, S. Sternhell; Steric Effects on Atropisomerism in Tetraarylporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 341-348.
- [281] Y. Okuno, T. Kamikado, S. Yokoyama, S. Mashiko; Theoretical Study of Aryl-Ring Rotation in Arylporphyrins; *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, *594*, 55-60.
- [282] P. G. Plieger, A. K. Burrell, G. B. Jameson, D. L. Officer; Metallation Effects on the Thermal Interconversion of Atropisomers of Di(Orthomethylarene)-Substituted Porphyrins; *Dalton Trans.* **2004**, 319-326.
- [283] Für eine Auswahl inherent spiegelsymmetrischer und daher achiraler Porphyrine mit rotationsgehinderten Porphyrin-Aryl-Achsen, vgl. Lit.<sup>[284-291]</sup>.
- [284] L. K. Gottwald, E. F. Ullman; Biphenyl-Type Atropisomerism as a Probe for Conformational Rigidity of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraarylporphines; *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3071-3074.
- [285] F. A. Walker, G. L. Avery; An NMR Investigation of the Atropisomers of *o*-Tolylporphinatonickel(II); *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 4949-4952.
- [286] T. Mizutani, T. Murakami, T. Kurahashi, H. Ogoshi; An Artificial Receptor for Dimethyl Aspartate; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 539-548.
- [287] M. Harmjanz, H. S. Gill, M. J. Scott; New Methodologies for the Preparation of Porphodimethenes and Their Conversion to Trans-Porphyrins with Functionalized Naphthyl Spacers; *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5374-5383.
- [288] K. Saito, T. Hirao; Synthesis and Characterization of Porphyrins Bearing Four Redox-Active Phenylenediamine Pendant Groups as a Dimensionally Oriented  $\pi$ -Conjugated System; *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7491-7501.
- [289] C. J. Chang, C.-Y. Yeh, D. G. Nocera; Porphyrin Architectures Bearing Functionalized Xanthene Spacers; *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1403-1406.
- [290] Z. Halime, S. Balieu, M. Lachkar, T. Roisnel, P. Richard, B. Boitrel; Functionalization of Porphyrins: Mechanistic Insights, Conformational Studies, and Structural Characterizations; *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1207-1215.
- [291] S. Arai, D. Niwa, H. Nishide, S. Takeoka; Atropisomers of *meso*-Conjugated Uracyl Porphyrin Derivatives and Their Assembling Structures; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 17-20.
- [292] T. Mizutani, T. Ema, T. Tomita, Y. Kuroda, H. Ogoshi; Recognition of Chirality and Residual Groups of Amino Acid Esters using New Trifunctional Chiral Porphyrins with  $C_2$  Symmetry; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 520-522.
- [293] Y. Furusho, T. Aida, S. Inoue; The Axially Dissymmetric Pyrrole as a Novel Chiral Building Block: Synthesis, Characterization and Application to the First 'Pre-determined' Synthesis of a Chiral Atropisomeric Porphyrin with Molecular Asymmetry; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 653-655.
- [294] K. Hatano; Chiral Porphyrin Atropisomers; *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, *33*, 4116-4119.
- [295] H. Ogoshi, K. Saita, K. Sakurai, T. Watanabe, H. Toi, Y. Aoyama, Y. Okamoto; Novel Chiral Porphyrins with  $C_2$  Symmetry; *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6365-6368.

- [296] Y. Aoyama, K. Saita, H. Toi, H. Ogoshi, Y. Okamoto; Preparation and Optical Resolution of Novel 5,10-Diaryloctaethylporphyrins with  $C_2$  Symmetry; *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4853-4856.
- [297] T. Mizutani, T. Ema, T. Tomita, Y. Kuroda, H. Ogoshi; Design and Synthesis of a Trifunctional Chiral Porphyrin with  $C_2$  Symmetry as a Chiral Recognition Host for Amino Acid Esters; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4240-4250.
- [298] C. M. Muzzi, C. J. Medforth, K. M. Smith, S.-L. Jia, J. A. Shelnutt; Synthesis and Characterization of a Chiral Nonplanar Porphyrin; *Chem. Commun.* **2000**, 131-132.
- [299] R. J. Abraham, K. M. Smith, F. W. Bobe, O. M. Minnetian; NMR Spectra of Porphyrins – Conjugation versus Steric Repulsions in a Planar Chiral *meso*-Aminoporphyrin; *Org. Magn. Resonance* **1984**, 22, 771-774.
- [300] K. Konishi, K. Miyazaki, T. Aida, S. Inoue; Photoinduced Conformational Ruffling of Distorted Porphyrin. Optical Resolution and Photochemical Behavior of Chiral 'Single-Armed' Porphyrin Complexes; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5639-5640.
- [301] K. Konishi, Y. Mori, T. Aida, S. Inoue; Conformational Flexibility of Metalloporphyrin Skeletons as Studied by Racemization Profiles of Chiral *meso*-Substituted Metalloporphyrins with Molecular Asymmetry; *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1292-1294.
- [302] Für eine anschauliche Erklärung des 'chiral-memory'-Konzepts und weiterführende Literatur, vgl.: R. Purrello; Supramolecular Chemistry: Lasting Chiral Memory; *Nat. Mater.* **2003**, 2, 216-217.
- [303] Y. Furusho, T. Kimura, Y. Mizuno, T. Aida; Chirality-Memory Molecule: A  $D_2$ -Symmetric Fully Substituted Porphyrin as a Conceptually New Chirality Sensor; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5267-5268.
- [304] R. Lauceri, A. Raudino, L. M. Scolaro, N. Micali, R. Purrello; From Achiral Porphyrins to Template-Imprinted Chiral Aggregates and Further. Self-Replication of Chiral Memory from Scratch; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 894-895.
- [305] Y. Mizuno, T. Aida; Nonlinear Amplification of Circular Dichroism Activity Upon Cyclodimerization of a Chiral Saddle-Shaped Porphyrin; *Chem. Commun.* **2003**, 20-21.
- [306] M. A. Alam, A. Tsuda, Y. Sei, K. Yamaguchi, T. Aida; Translation of Helical Chirality from Polymer into Monomer: Supramolecular Polymerization of a Chirality-Memory Molecule with an Asymmetric Pd(II) Complex; *Tetrahedron* **2008**, 64, 8264-8270.
- [307] L. Rosaria, A. D'Urso, A. Mammana, R. Purrello; Chiral Memory: Induction, Amplification, and Switching in Porphyrin Assemblies; *Chirality* **2008**, 20, 411-419.
- [308] Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf chirale Porphyrin-Dimere. Trimere und oligomere Porphyrine mit Chiralitätselementen wurden in der Literatur bislang nur sehr vereinzelt beschrieben. Vgl. hierzu Lit.<sup>[309-312]</sup>.
- [309] T. Arai, K. Takei, N. Nishino, T. Fujimoto; Solvent-Dependent Chiral Assembling of Two Zinc Porphyrins in a Zinc-Free-Base-Zinc Trimeric Porphyrin Array; *Chem. Commun.* **1996**, 2133-2134.
- [310] N. Solladié, A. Hamel, M. Gross; Synthesis of Multiporphyrinic  $\alpha$ -Polypeptides: Towards the Study of the Migration of an Excited State for the Mimicking of the Natural Light Harvesting Device; *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6075-6078.

- [311] T. Arai, K. Takei, Y. Ogawa, N. Nishino; Interaction between Terminal Zinc-Porphyrins in a U-Shaped Trimeric Porphyrin Array Bearing Chiral Amino Acid Tails; *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2005, 5067-5076.
- [312] R. van Hameren, A. M. van Buul, M. A. Castriciano, V. Villari, N. Micali, P. Schoen, S. Speller, L. M. Scolaro, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte; Supramolecular Porphyrin Polymers in Solution and at the Solid-Liquid Interface; *Nano Lett.* **2008**, 8, 253-259.
- [313] H.-Y. Liu, J.-W. Huang, X. Tian, X.-D. Jiao, G.-T. Luo, L.-N. Ji; Chiral Linear Assembly of Amino Acid Bridged Dimeric Porphyrin Hosts; *Chem. Commun.* **1997**, 1575-1576.
- [314] H. Liu, J. Huang, X. Tian, X. Jiao, G.-T. Luo, L. Ji; The Synthesis and Spectroscopic Characterization of a Chiral Zinc(II) Porphyrin Dimer Containing an Amino Acid Bridge: Model Complexes for the Induced Circular Dichroism of Porphyrin Protein Supramolecules; *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 272, 295-299.
- [315] X. Guo, C. Jiang, T. S. Shi; Prepared Chiral Nanorods of a Cobalt(II) Porphyrin Dimer and Studied Changes of UV-Vis and CD Spectra with Aggregate Morphologies under Different Temperatures; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4766-4768.
- [316] X. Guo, B. Guo, T. Shi; The Photochemical and Electrochemical Properties of Chiral Porphyrin Dimer and Self-Aggregate Nanorods of Cobalt(II) Porphyrin Dimer; *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 317-323.
- [317] N. Solladié, M. Gross; Exploitation of an Unexpected *in Situ* Heteroaromatic Bromination for the Synthesis of a Porphyrin Functionalized Nucleoside; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3359-3362.
- [318] M. Takeuchi, Y. Chin, T. Imada, S. Shinkai; Sugar-Boronic Acid Interactions in the Formation of Novel Chiral Porphyrin Dimers with Various Porphyrin-Porphyrin Angles; *Chem. Commun.* **1996**, 1867-1868.
- [319] H. Jiang, X. Huang, K. Nakanishi, N. Berova; Nanogram Scale Absolute Configurational Assignment of Ceramides by Circular Dichroism; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7645-7649.
- [320] T. Arai, N. Maruo, Y. Sumida, C. Korosue, N. Nishino; Spatially Close Porphyrin Pair Linked by the Cyclic Peptide Gramicidin S; *Chem. Commun.* **1999**, 1503-1504.
- [321] T. Ema, S. Nemugaki, S. Tsuboi, M. Utaka; Synthesis and CD Spectrum of Chiral Porphyrin Dimer; *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5905-5908.
- [322] T. Ema, S. Misawa, S. Negmugaki, T. Sakai, M. Utaka; New Optically Active Diporphyrin Having a Chiral Cyclophane as a Spacer; *Chem. Lett.* **1997**, 487-488.
- [323] R. Paolesse, D. Monti, L. L. Monica, M. Venanzi, A. Froiio, S. Nardis, C. D. Natale, E. Martinelli, A. D'Amico; Preparation and Self-Assembly of Chiral Porphyrin Dyads on the Gold Electrodes of Quartz Crystal Microbalances: A Novel Potential Approach to the Development of Enantioselective Chemical Sensors; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2476-2483.
- [324] V. Flores, C. K. Nguyen, C. A. Sindelar, L. D. Vasquez, A. M. Shachter; Synthesis and Circular Dichroism of Tartrate-Linked Porphyrin Dimers; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8633-8636.

- [325] T. Hayashi, M. Nonoguchi, T. Arya, H. Ogoshi; Molecular Recognition of  $\alpha,\omega$ -Diamines by Metalloporphyrin Dimer; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1603-1606.
- [326] L. Zaoying, L. Jianglin, L. Cong, X. Wei; Synthesis of Novel Chiral Binaphthalene-Bridged Diporphyrins; *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 917-922.
- [327] T. Hayashi, T. Aya, M. Nonoguchi, T. Mizutani, Y. Hisaeda, S. Kitagawa, H. Ogoshi; Chiral Recognition and Chiral Sensing using Zinc Porphyrin Dimers; *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2803-2811.
- [328] M. J. Crossley, L. G. Mackay, A. C. Try; Enantioselective Recognition of Histidine and Lysine Esters by Porphyrin Chiral Clefs and Detection of Amino Acid Conformations in the Bound State; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1925-1927.
- [329] M. J. Crossley, T. W. Hambley, L. G. Mackay, A. C. Try, R. Walton; Porphyrin Analogs of Tröger's Base: Large Chiral Cavities with a Bimetallic Binding Site; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1077-1079.
- [330] P. R. Allen, J. N. H. Reek, A. C. Try, M. J. Crossley; Resolution of a Porphyrin Analog of Tröger's Base by Making Use of Ligand Binding Affinity Differences of the Enantiomers; *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1161-1164.
- [331] P. R. Brotherhood, R. A. S. Wu, P. Turner, M. J. Crossley; Cavity Effect Amplification in the Recognition of Dicarboxylic Acids by Initial Ditopic H-Bond Formation Followed by Kinetic Trapping; *Chem. Commun.* **2007**, 225-227.
- [332] M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, M. P. Niemczyk, G. L. Gaines III, M. P. O'Neil, W. A. Svec; Chlorophyll-Porphyrin Heterodimers with Orthogonal  $\pi$ -Systems: Solvent Polarity Dependent Photophysics; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6482-6488.
- [333] D. G. Johnson, M. P. Niemczyk, D. W. Minsek, G. P. Wiederrecht, W. A. Svec, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski; Photochemical Electron Transfer in Chlorophyll-Porphyrin-Quinone Triads: The Role of the Porphyrin-Bridging Molecule; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5692-5701.
- [334] R. Paolesse, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, L. Jaquinod, K. R. Gerzevske, D. J. Nurco, M. O. Senge, S. Licoccia, T. Boschi, K. M. Smith; Stepwise Syntheses of Bisporphyrins, Bischlorins, and Biscorroles, and of Porphyrin-Chlorin and Porphyrin-Corrole Heterodimers; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3869-3882.
- [335] G. Zheng, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, A. N. Kozyrev, T. J. Dougherty, K. M. Smith; Syntheses and Spectroscopic Studies of Some Novel Porphyrin-Pyropheophorbide Dimers and Trimers with Fixed Distances; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2409-2412.
- [336] Y. Shoji, K. Tashiro, T. Aida; Chirality Sensing of Fullerenes using Cyclic Hosts Having a Chiral *N*-Substituted Porphyrin: A Remote Substituent Effect; *Chirality* **2008**, *20*, 420-424.
- [337] Y. Shoji, K. Tashiro, T. Aida; One-Pot Enantioselective Extraction of Chiral Fullerene C76 using a Cyclic Host Carrying an Asymmetrically Distorted, Highly  $\pi$ -Basic Porphyrin Module; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5928-5929.
- [338] K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida; Enantiomeric Resolution of Chiral Metallobis-(porphyrin)s: Studies on Rotatability of Electronically Coupled Porphyrin Ligands; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 856-858.

- [339] K. Tashiro, T. Fujiwara, K. Konishi, T. Aida; Rotational Oscillation of Two Interlocked Porphyrins in Cerium Bis(5,15-Diarylporphyrinate) Double-Deckers; *Chem. Commun.* **1998**, 1121-1122.
- [340] Zur Nomenklatur und Stereochemie anorganischer Komplexverbindungen, vgl. Lit.<sup>[341,342]</sup>.
- [341] A. von Zelewsky; *Stereochemistry of Coordination Compounds*; Wiley, Chichester, **1996**.
- [342] U. Knof, A. von Zelewsky; Predetermined Chirality at Metal Centers; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 302-322; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312-333.
- [343] K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa; Synthesis of Novel Porphyrin Arrays Directly-Linked through the *meso*-Carbons; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8399-8402.
- [344] A. Osuka, H. Shimidzu; *Meso,meso*-Linked Porphyrin Arrays; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 135-137.
- [345] R. G. Khoury, L. Jaquinod; Rational Approach to the Synthesis of *meso-meso* (5,5') Linked Bis-Porphyrins; *Chem. Commun.* **1997**, 1057-1058.
- [346] M. O. Senge, X. Feng; Synthesis of Directly *meso-meso* Linked Bisporphyrins using Organolithium Reagents; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165-4168.
- [347] M. O. Senge, X. Feng; Regioselective Reaction of 5,15-Disubstituted Porphyrins with Organolithium Reagents-Synthetic Access to 5,10,15-Trisubstituted Porphyrins and Directly *meso-meso*-Linked Bisporphyrins; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3615-3621.
- [348] M. A. Miller, R. K. Lammi, S. Prathapan, D. Holten, J. S. Lindsey; A Tightly Coupled Linear Array of Perylene, Bis(porphyrin), and Phthalocyanine Units that Functions as a Photoinduced Energy-Transfer Cascade; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6634-6649.
- [349] M. Ikeda, S. Shinkai, A. Osuka; *Meso-meso*-Linked Porphyrin Dimer as a Novel Scaffold for the Selective Binding of Oligosaccharides; *Chem. Commun.* **2000**, 1047-1048.
- [350] N. Aratani, A. Osuka; Synthesis of *meso-meso* Linked Hybrid Porphyrin Arrays by Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reaction; *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4213-4216.
- [351] S. Hiroto, A. Osuka; *Meso*-Alkyl-Substituted *meso-meso* Linked Diporphyrins and *meso*-Alkyl-Substituted *meso-meso*,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$  Triply Linked Diporphyrins; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4054-4058.
- [352] L.-M. Jin, L. Chen, J.-J. Yin, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen; A Facile and Potent Synthesis of *meso,meso*-Linked Porphyrin Arrays using Iodine(III) Reagents; *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3994-4001.
- [353] L.-M. Jin, J.-J. Yin, L. Chen, C.-C. Guo, Q.-Y. Chen; Metal-Dependent Halogenation and/or Coupling Reactions of Porphyrins with PhIX<sub>2</sub> (X = Cl, F); *Synlett* **2005**, 2893-2898.
- [354] M. A. Filatov, R. Guilard, P. D. Harvey; Selective Stepwise Suzuki Cross-Coupling Reaction for the Modelling of Photosynthetic Donor-Acceptor Systems; *Org. Lett.* **2010**, *12*, 196-199.
- [355] J. B. Paine III, D. Dolphin; Synthesis of Covalently Linked Dimeric Porphyrins; *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1710-1712.

- [356] Y. Deng, C. K. Chang, D. G. Nocera; Facile Synthesis of  $\beta$ -Derivatized Porphyrins – Structural Characterization of a *b-b*-Bisporphyrin; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1066-1068; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1108-1110.
- [357] H. Uno, Y. Kitawaki, N. Ono; Novel Preparation of  $\beta,\beta'$ -Connected Porphyrin Dimers; *Chem. Commun.* **2002**, 116-117.
- [358] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka; Completely Regioselective Synthesis of Directly Linked *meso,meso* and *meso,\beta* Porphyrin Dimers by One-Pot Electrochemical Oxidation of Metalloporphyrins; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 176-179.
- [359] A. Wiehe, M. O. Senge, A. Schäfer, M. Speck, S. Tannert, H. Kurreck, B. Röder; Electron Donor-Acceptor Compounds: Exploiting the Triptycene Geometry for the Synthesis of Porphyrin Quinone Dyads, Triads, and a Tetrad; *Tetrahedron* **2001**, *57*, 10089-10110.
- [360] M. O. Senge, B. Röbler, J. von Gersdorff, A. Schäfer, H. Kurreck; The *meso-\beta*-Linkage as Structural Motif in Porphyrin-Based Donor-Acceptor Compounds; *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3363-3367.
- [361] N. Yoshida, A. Osuka; First Optical Resolution of *meso-meso* Linked Diporphyrin; *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9287-9291.
- [362] Y. Nakamura, I. W. Hwang, N. Aratani, T. K. Ahn, D. M. Ko, A. Takagi, T. Kawai, T. Matsumoto, D. Kim, A. Osuka; Directly *meso-meso* Linked Porphyrin Rings: Synthesis, Characterization, and Efficient Excitation Energy Hopping; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 236-246.
- [363] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka; Syntheses, Structural Characterizations, and Optical and Electrochemical Properties of Directly Fused Diporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10304-10321.
- [364] J. Wojaczynski, L. Latos-Grazynski; Synthesis and Characterization of High-Spin Iron(III) 2-Hydroxy-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin. The Unprecedented Example of the Cyclic Iron Porphyrin Trimer; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1044-1053.
- [365] J. Wojaczynski, L. Latos-Grazynski; Synthesis and Characterization of Gallium(III) 2-Hydroxy-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin. A Novel Example of a Cyclic Gallium(III) Porphyrin Trimer; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1054-1062.
- [366] J. Wojaczynski, L. Latos-Grayski; Monomeric and Trimeric Manganese(III) Complexes of 2-Hydroxy-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin. Synthesis and Characterization; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4812-4818.
- [367] J. Wojaczynski, L. Latos-Grazynski, M. M. Olmstead, A. L. Balch; Cyclic Metalloporphyrin Trimers:  $^1\text{H}$  NMR Identification of Trimeric Heterometallic (Iron(III), Gallium(III), Manganese(III)) 2-Hydroxy-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins and X-Ray Crystal Structure of the Iron(III) 2-Hydroxy-5,10,15,20-Tetra-*p*-Tolylporphyrin Trimer; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4548-4554.
- [368] J. Wojaczynski, L. Latos-Grazynski, P. J. Chmielewski, P. M. Calcar, A. L. Balch;  $^1\text{H}$  NMR Investigations of Triphenylporphyrin Metal Complexes and Electronic Interactions in Iron(III) Complexes of *meso-meso*-Linked 5,5'-Bis(10,15,20-Triphenylporphyrin); *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3040-3050.



- [369] Die griechischen Buchstaben  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen hierbei in der Regel die relative Lage eines *ortho*-ständigen Restes der *meso*-Arylgruppen oberhalb bzw. unterhalb der Porphyrinebene.
- [370] J. Lindsey; Increased Yield of a Desired Isomer by Equilibria Displacement on Binding to Silica Gel, Applied to *meso*-Tetrakis(*o*-Aminophenyl)porphyrin; *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5215.
- [371] E. Rose, M. Quelquejeu, C. Pochet, N. Julien, A. Kossanyi, L. Hamon; Large-Scale Preparation of  $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -Atropoisomer of *meso*-Tetrakis(*o*-Aminophenyl)porphyrin; *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5030-5031.
- [372] E. Rose, A. Cardon-Pilotaz, M. Quelquejeu, N. Bernard, A. Kossanyi, B. Desmazieres; Efficient Preparation of the  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Atropoisomer of *meso*-Tetrakis(*o*-Aminophenyl)porphyrin; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3919-3920.
- [373] J. P. Collman, Z. Wang; Synthetic Heme Chemistry: The Cradle of Functional Molecules and Catalysts; *Chemtracts* **1999**, *12*, 229-263.
- [374] A. Didier, L. Michaudet, D. Ricard, V. Baveux-Chambenoit, P. Richard, B. Boitrel; A Versatile and Convenient Method for the Functionalization of Porphyrins; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1917-1926.
- [375] B. Zimmer, V. Bulach, C. Drexler, S. Erhardt, M. W. Hosseini, A. de Cian; Design, Synthesis, Structural Analysis and Atropisomerization Studies of Polynucleating Ligands Based on Porphyrins Bearing Catechol Units; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 43-57.
- [376] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson; Picket Fence Porphyrins. Synthetic Models for Oxygen Binding Hemoproteins; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427-1439.
- [377] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. LaMar, J. del Gaudio, G. Lang, K. Spartalian; Synthesis and Characterization of 'Tailed Picket Fence' Porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4182-4192.
- [378] T. Kaufmann, B. Shamsai, R. S. Lu, R. Bau, G. M. Miskelly; Separation of the Rotational Isomers of Tetrakis(*N*-Methyl-2-Pyridiniumyl)porphyrin and the Crystal Structure of  $\alpha,\alpha,\alpha,\beta$ -(Tetrakis(*N*-methyl-2-Pyridiniumyl)porphyrin)copper Hexacyanoferrate; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5073-5079.
- [379] J. Setsune, M. Hashimoto, K. Shiozawa, J. Hayakawa, T. Ochi, R. Masuda; Synthesis and Atropisomerism of *meso*-Tetraarylporphyrins with Mixed *meso*-Aryl Groups Having *ortho*-Substituents; *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1407-1424.
- [380] I. Spasojevic, R. Menzeleev, P. S. White, I. Fridovich; Rotational Isomers of *N*-Alkylpyridylporphyrins and their Metal Complexes. HPLC Separation,  $^1\text{H}$  NMR and X-Ray Structural Characterization, Electrochemistry, and Catalysis of  $\text{O}_2^{\cdot-}$  Disproportionation; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5874-5881.
- [381] A. N. Cammidge, O. Öztürk; Selective Synthesis of *meso*-Naphthylporphyrins; *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7457-7464.
- [382] C. Ruzié, D. Gueyrard, B. Boitrel; Synthesis of 5,10,15,20-Tetrakis(2-Amino-5-Methoxyphenyl)-Porphyrin: A Versatile Building Block for Porphyrin Face Selection; *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1713-1716.

- [383] Vgl. hierzu auch die Literatur zu 'picket-fence'-Porphyrinen<sup>[220-227]</sup> und dort zitierte Originalarbeiten.
- [384] Erfolgt die *N*-Alkylierung mit chiralen Elektrophilen, so weist das entsprechende *aabb*-Isomer lediglich *C*<sub>2</sub>-Symmetrie auf.
- [385] A. Datta, S. M. Quintavalla, J. T. Groves; Kinetic Selectivity in the *N*-Alkylation of 2-Pyridyl Porphyrins: A Facile Approach to the *aabb* Scaffold; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1818-1821.
- [386] Das *aaββ*- ebenso wie das *αβαβ*-Atropisomer ist aufgrund der Homotopizität der beiden Seiten des Porphyrin-Makrocyclus für viele Anwendungen von besonderer Bedeutung.
- [387] Als '*N*-invertiert' werden Konstitutionsisomere von Porphyrinen bezeichnet, welche eine Pyrrol-Untereinheit aufweisen, deren Einbau in das makrocyclische Gerüst mechanistisch durch eine Kondensation in *α*- sowie eine zweite Kondensation in *β*-Position des Pyrrolringes erfolgt. In Folge ist das Pyrrol-Stickstoff-Atom exocyclisch angeordnet, während eine *β*-CH-Gruppe der invertierten Pyrrol-Einheit zum Zentrum des Porphyrin-Ringes hin orientiert ist. Die Benennung '2-Aza-21-carba-5,10,15,20-tetraarylporphyrine' nach IUPAC ist in der Literatur weit weniger gebräuchlich. Vgl. hierzu Lit.<sup>[388,389]</sup>.
- [388] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiak; Tetra-*p*-Tolylporphyrin with an Inverted Pyrrole Ring: A Novel Isomer of Porphyrin; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779-781; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805-808.
- [389] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa; '*N*-Confused Porphyrin': A New Isomer of Tetraphenylporphyrin; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767-768.
- [390] P. J. Chmielewski; Synthesis and Characterization of a Directly Linked *N*-Confused Porphyrin Dimer; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5655-5658.
- [391] M. Siczek, P. J. Chmielewski; Synthesis, Characterization, and Chirality of Dimeric *N*-Confused Porphyrin-Zinc Complexes: Toward the Enantioselective Synthesis of Bis(porphyrinoid) Systems; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7432 - 7436; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7576-7580.
- [392] Adaptierte Abbildung der Originaldaten der Kristallstrukturbestimmung nach Lit.<sup>[391]</sup> mit freundlicher Genehmigung von Prof. Piotr Chmielewski (Fakultät für Chemie, Universität Wrocław, Polen). Herrn Prof. Chmielewski danke ich desweiteren für die anregende und aufschlussreiche Korrespondenz bezüglich der stereochemischen Eigenschaften der *N*-invertierten Bisporphyrine.
- [393] P. J. Chmielewski; Synthesis and Characterization of a Cyclic Bis-Silver(I) Assembly of Four 2-Aza-21-Carbaporphyrinatosilver(III) Subunits; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6417-6420.
- [394] P. J. Chmielewski, B. Durlej, M. Siczek, L. Szterenber; Helical Bis(*N*-Confused Porphyrins) with Subunits Fused by Double Orthometalation with Platinum: Adaptability of an Apparently Rigid System; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 8736-8739; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8892-8895.
- [395] Q. Ouyang, Y.-Z. Zhu, Y.-C. Li, H.-B. Wei, J.-Y. Zheng; Diastereoselective Synthesis of Chiral Diporphyrins via Intramolecular *meso-meso* Oxidative Coupling; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3164-3167.

- [396] S. Miyano, M. Tobita, H. Hashimoto; Asymmetric Synthesis of Axially Dissymmetric 1,1'-Binaphthyls *via* an Intramolecular Ullmann Coupling Reaction of (*R*)- and (*S*)-2,2'-Bis(1-Bromo-2-Naphthylcarbonyloxy)-1,1'-Binaphthyl; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3522-3526.
- [397] S. Miyano, S. Handa, K. Shimizu, K. Tagami, H. Hashimoto; The Asymmetric Ullmann Coupling Reaction of Chiral Diol Diesters of 1-Bromo-2-Naphthoic Acid and 2-Halo-3-Nitrobenzoic Acids: Highly Diastereoselective Synthesis of Atropisomeric 6,6'-Dinitrodiphenic Acids; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1943-1947.
- [398] S. Miyano, H. Fukushima, S. Handa, H. Ito, H. Hashimoto; Asymmetric Synthesis of Axially Chiral, Unsymmetrical Diphenic Acids *via* Intramolecular Ullmann Coupling Reaction; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3249-3254.
- [399] G. Bringmann, T. Hartung, L. Göbel, O. Schupp, C. L. J. Ewers, B. Schöner, R. Zagst, K. Peters, H. G. von Schnering, C. Burschka; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. IX. Synthesis and Structure of Benzonaphthopyranones. Useful Bridged Model Precursors for Stereoselective Biaryl Syntheses; *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 225-232.
- [400] G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler, H. Endress, C. L. J. Ewers, L. Göbel, K. Peters, E.-M. Peters; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. 79. Atropdiastereoselective Cleavage of Configurationally Unstable Biaryl Lactones with Alkali Metal Activated Primary 1-Arylethylamines; *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3029-3038.
- [401] G. Bringmann, H. Scharl, K. Maksimenka, K. Radacki, H. Braunschweig, P. Wich, C. Schmuck; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis, 111. Atropodiastereoselective Cleavage of Configurationally Unstable Biaryl Lactones with Amino Acid Esters; *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4349-4361.
- [402] G. Bringmann, M. Breuning, R. Walter, A. Wuzik, K. Peters, E.-M. Peters; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. Part 80. Synthesis of Axially Chiral Biaryls by Atropo-Diastereoselective Cleavage of Configurationally Unstable Biaryl Lactones with Menthol-Derived *O*-Nucleophiles; *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3047-3055.
- [403] G. Bringmann, T. Hartung; First Atropo-Enantioselective Ring Opening of Achiral Biaryls Containing Lactone Bridges with Chiral Hydride-Transfer Reagents Derived from Borane; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 761-762; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 782-783.
- [404] G. Bringmann, T. Hartung; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. Part 28. Atropo-Enantioselective Biaryl Synthesis by Stereocontrolled Cleavage of Configurationally Labile Lactone-Bridged Precursors using Chiral *H*-Nucleophiles; *Tetrahedron* **1993**, *49*, 7891-7902.
- [405] G. Bringmann, M. Breuning; Atropo-Enantioselective Reduction of Configurationally Unstable Biaryl Lactones with Binal-H; *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 385-390.
- [406] G. Bringmann, M. Breuning, P. Henschel, J. Hinrichs; Asymmetric Synthesis of (*M*)-2-Hydroxymethyl-1-(2-Hydroxy-4,6-Dimethylphenyl)Naphthalene *via* a Configurationally Unstable Biaryl Lactone; *Org. Synth.* **2001**, *79*, 72-83.
- [407] H. Pellissier; Dynamic Kinetic Resolution; *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8291-8327.
- [408] Im Schema ist das Lacton-Konzept exemplarisch nur für die Synthese eines *M*-konfigurierten Biaryls gezeigt. Die Stereodeskriptoren wurden willkürlich für R = H, Alkyl zugeordnet.

- [409] G. Bringmann, M. Breuning, H. Endress, D. Vitt, K. Peters, E.-M. Peters; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. 70. Biaryl Hydroxy Aldehydes as Intermediates in the Metal-Assisted Atropo-Enantioselective Reduction of Biaryl Lactones: Structures and Aldehyde-Lactol Equilibria; *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10677-10690.
- [410] G. Bringmann, D. Vitt, J. Kraus, M. Breuning; The *ortho*-Hydroxy-*ortho'*-Formyl Biaryl/Lactol Equilibrium: Quantum-Chemical Studies on Structure and Dynamics; *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10691-10698.
- [411] G. Bringmann, W. Saeb, M. Rübenaeker; Directed Joint Total Synthesis of the Three Naphthylisoquinoline Alkaloids Dioncolactone A, Dioncopeltine A, and 5'-*O*-Demethyldioncophylline A; *Tetrahedron* **1999**, *55*, 423-432.
- [412] G. Bringmann, J. Hinrichs; Efficient Kinetic Resolution of a Racemic 7-Membered Biaryl Lactone: Enantioselective Synthesis of 2,2'-Dihydroxymethyl-1,1'-Binaphthyl; *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 4121-4126.
- [413] G. Bringmann, J. Hinrichs, J. Kraus, A. Wuzik, T. Schulz; Nondynamic Kinetic Resolution of Configurationally Stable Biaryl Lactones by Reduction with Oxazaborolidine-Activated Borane: AM1 Studies and Experimental Verification; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2517-2527.
- [414] G. Bringmann, J. Hinrichs, P. Henschel, K. Peters, E.-M. Peters; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. Part 90. Synthesis of Constitutionally Unsymmetric 7-Membered Biaryl Lactones by Ni-Mediated Intramolecular Coupling; *Synlett* **2000**, 1822-1824.
- [415] G. Bringmann, J. Hinrichs, T. Pabst, P. Henschel, K. Peters, E.-M. Peters; From Dynamic to Non-Dynamic Kinetic Resolution of Lactone-Bridged Biaryls: Synthesis of Mastigophorene B; *Synthesis* **2001**, 155-167.
- [416] G. Bringmann, R.-M. Pfeifer, C. Rummey, T. Pabst, D. Leusser, D. Stalke; Structural Investigation of a Configurationally Stable Seven-Membered Bridged Biaryl of Relevance for Atroposelective Biaryl Syntheses; *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2003**, *58*, 231-236.
- [417] G. Bringmann, L. Göbel, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering; Synthesis, Structure, Dynamics and First Atropisomer-Selective Cleavage of the Chromium Tricarbonyl Complex of a Lactone-Bridged Biaryl; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 255-260.
- [418] G. Bringmann, R. Stowasser, D. Vitt; Local and Non-Local DF Calculation of the Structure of the Helically Twisted 1,3-Dimethyl- $\{(\eta^6\text{-Chromium-Tricarbonyl})\text{benzo}\}$ - $[b]$ naphthol[1,2-*d*]pyran-6-one: A Comparison; *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 261-264.
- [419] G. Bringmann, A. Wuzik, R. Stowasser, C. Rummey, L. Göbel, D. Stalke, M. Pfeiffer, W. A. Schenk; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. Part 83. Synthesis and Atropo-Diastereoselective Ring Cleavage of a  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Complexed Biaryl Lactone: Experimental and Computational Investigations; *Organometallics* **1999**, *18*, 5017-5021.
- [420] K. Kamikawa, M. Furusyo, T. Uno, Y. Sato, A. Konoo, G. Bringmann, M. Uemura; Diastereoselective Ruthenium-Cp Complexation of Enantiopure Arene Compounds Possessing Stereogenic Benzylic Alcohol Functionalities; *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3667-3670.

- [421] G. Bringmann, O. Schupp, K. Peters, L. Walz, H. G. von Schnering; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis XV. Chiral Rhenium Complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(R,R\text{-Lactone})]^+ \text{BF}_4^-$  of Lactone-Bridged Biaryls as Ligands: Synthesis, Structure, and Stereochemical Properties; *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 117-130.
- [422] T. S. Ertel, S. Hückmann, H. Bertagnolli, G. Bringmann, O. Schupp; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. Part XXIX. EXAFS Studies of a Chiral Rhenium Lactone Complex and its Precursors Including Multiple Scattering Calculations; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 27-36.
- [423] G. Bringmann, B. Schöner, O. Schupp, W. A. Schenk, I. Reuther, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering; Synthesis and Ring-Opening Reactions of Cationic Ruthenium Biaryl Thionolactone Complexes; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 275-284.
- [424] W. A. Schenk, J. Kümmel, I. Reuther, N. Burzlaff, A. Wuzik, O. Schupp, G. Bringmann; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. Part 68. Enantioselective Organic Synthesis using Chiral Transition Metal Complexes. Part 9. Atropo-Diastereoselective Ring Opening of Biaryl Thionolactones using  $[\text{CpRu}\{(S,S)\text{-CHIRAPHOS}\}]^+$  as a Chiral Auxiliary; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1745-1756.
- [425] G. Bringmann, A. Wuzik, J. Kuemmel, W. A. Schenk; Atropo-Enantioselective Ring Cleavage of Lewis Acid Modified Biaryl Thionolactones; *Organometallics* **2001**, *20*, 1692-1694.
- [426] Im Schema sind die geplanten Synthesen willkürlich am Beispiel des *P,P,P,P*-konfigurierten Monoporphyrins gezeigt. Mittels der vorgeschlagenen Strategien wäre analog auch das entsprechende *M,M,M,M*-konfigurierte Enantiomer zugänglich.
- [427] N. Bag, S.-S. Chern, S.-M. Peng, C. K. Chang; Bis-Pocket Porphyrins without *meso*-Substituents: Tetramethyltetra(2,4,6-Triisopropylphenyl)porphyrin I and Tetramethyl-tetraterphenylporphyrin I; *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6409-6412.
- [428] N. Ono, H. Hironaga, K. Ono, S. Kaneko, T. Murashima, T. Ueda, C. Tsukamura, T. Ogawa; A New Synthesis of Pyrroles and Porphyrins Fused with Aromatic Rings; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 417-423.
- [429] Zu Synthese und Anwendungen ' $\pi$ -expandierter' Porphyrinoide vgl. insbesondere den folgenden Übersichtsartikel und dort zitierte Literatur: T. D. Lash; Synthesis of Novel Porphyrinoid Chromophores; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 2, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 125-200.
- [430] Y. Furusho, A. Tsunoda, T. Aida; Synthesis and Optical Resolution of Axially Dissymmetric Pyrroles and Pyrocolls: New Catalysts for the Enantioselective Addition of Diethylzinc to Aromatic Aldehydes; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 183-190.
- [431] Der Begriff 'invers' bezieht sich hierbei auf die Halogenierung im hydroxylischen Aryl-Teil im Gegensatz zur 'normalen' Halogenierung derjenigen Hälfte des späteren Biaryls, welche die Carboxy-Funktion trägt.
- [432] Für erfolgreiche Anwendungen der 'inversen' Halogenierung vgl. die Totalsynthesen verschiedener Benanomicin-Pradimicin-Antibiotika von K. Suzuki; Lit.<sup>[433-435]</sup>.
- [433] M. Kitamura, K. Ohmori, T. Kawase, K. Suzuki; Total Synthesis of Pradimicinone, the Common Aglycon of the Pradimicin-Benanomicin Antibiotics; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1229-1232; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1308-1311.

- [434] K. Ohmori, M. Tamiya, M. Kitamura, H. Kato, M. Oorui, K. Suzuki; Regio- and Stereocontrolled Total Synthesis of Benanomicin B; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3871-3874; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3939-3942.
- [435] M. Tamiya, K. Ohmori, M. Kitamura, H. Kato, T. Arai, M. Oorui, K. Suzuki; General Synthesis Route to Benanomicin-Pradimicin Antibiotics; *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9791-9823.
- [436] Für die Anwendung einer solchen reduktiven C,C-Kupplungsstrategie im Rahmen des Lacton-Konzepts, vgl. Lit.<sup>[93]</sup>.
- [437] M. Suzuki, M. Miyoshi, K. Matsumoto; Synthesis of Amino Acids and Related Compounds. 7. Convenient Synthesis of 3-Substituted Pyrrole-2,4-Dicarboxylic Acid Esters; *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1980.
- [438] A. Bhattacharya, S. Cherukuri, R. E. Plata, N. Patel, V. Tamez, J. A. Grosso, M. Peddicord, V. A. Palaniswamy; Remarkable Solvent Effect in Barton-Zard Pyrrole Synthesis: Application in an Efficient One-Step Synthesis of Pyrrole Derivatives; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5481-5484.
- [439] L. Hill, S. H. Imam, H. McNab, W. J. O'Neill; 3-Hydroxy-1H-Pyrrole; *Synthesis* **2009**, 2535-2538.
- [440] F. W. Perrella, S.-F. Chen, D. L. Behrens, R. F. Kaltenbach III, S. P. Seitz; Phospholipase C Inhibitors: A New Class of Agents; *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 2232-2237.
- [441] D. H. R. Barton, S. Z. Zard; A New Synthesis of Pyrroles from Nitroalkenes; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1098-1100.
- [442] L. Knorr; Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazinchinizinderivate; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 546-552.
- [443] L. Knorr; Synthetische Versuche mit dem Acetessigester. II. Mitteilung: Überführung des Diacetbernsteinsäureesters und des Acetessigesters in Pyrrolderivate; *Liebigs Ann. Chem.* **1886**, 290-332.
- [444] L. Knorr, H. Lange; Über die Bildung von Pyrrolderivaten aus Isonitrosoketonen; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 2998-3008.
- [445] C. Paal; Synthese von Thiophen- und Pyrrolderivaten; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 367-371.
- [446] A. Hantzsch; Neue Bildungsweise von Pyrrolderivaten; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1474-1476.
- [447] G. M. Robinson, R. Robinson; New Synthesis of Tetraphenylpyrrole; *J. Chem. Soc., Trans.* **1918**, *113*, 639-645.
- [448] O. Piloty; Synthese von Pyrrolderivaten: Pyrrole aus Succinylobernsteinsäureester, Pyrrole aus Azinen; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 489-498.
- [449] J. Rokach, P. Hamel, M. Kakushima, G. M. Smith; A Simple and Efficient Route to *b*-Substituted Pyrroles; *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4901-4904.
- [450] M. Kakushima, P. Hamel, R. Frenette, J. Rokach; Regioselective Synthesis of Acylpyrroles; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3214-3219.
- [451] J. M. Muchowski, D. R. Solas; *b*-Substituted Pyrroles via Electrophilic Substitution of *N*-Triisopropylsilylpyrrole; *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3455-3456.

- [452] A. P. Kozikowski, X. M. Cheng; A Synthesis of 3-Substituted Pyrroles through the Halogen-Metal Exchange Reaction of 3-Bromo-1-(Triisopropylsilyl)Pyrrole; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3239-3240.
- [453] H. J. Anderson, C. E. Loader; The Synthesis of 3-Substituted Pyrroles from Pyrrole; *Synthesis* **1985**, 353-364.
- [454] K.-P. Stefan, W. Schuhmann, H. Parlar, F. Korte; Synthese Neuer 3-Substituierter Pyrrole; *Chem. Ber.* **1989**, 169-174.
- [455] B. L. Bray, P. H. Mathies, R. Naef, D. R. Solas, T. T. Tidwell, D. R. Artis, J. M. Muchowski; *N*-(Triisopropylsilyl)-Pyrrole. A Progenitor 'Par Excellence' of 3-Substituted Pyrroles; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6317-6328.
- [456] Für moderne Synthesemethoden in der Pyrrolchemie, vgl. z.B.: V. F. Ferreira, M. C. B. V. De Souza, A. C. Cunha, L. O. R. Pereira, M. L. G. Ferreira; Recent Advances in the Synthesis of Pyrroles; *Org. Prep. Proced. Int.* **2001**, *33*, 411-454.
- [457] S. Petruso, S. Caronna, V. Sprio; Oxidative Halogenation of Substituted Pyrroles with Copper(II). Part I. Bromination of Some 3-Acetylpyrroles; *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 1209-1211.
- [458] S. Petruso, S. Caronna, M. Sferlazzo, V. Sprio; Oxidative Halogenation of Substituted Pyrroles with Copper(II). Part II. Bromination of Some Ethyl 3-Pyrrolecarboxylates and Corresponding Acids; *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 1277-1280.
- [459] B. Neises, W. Steglich; Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522-524; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556-557.
- [460] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen; 4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569-583; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602-615.
- [461] G. Bringmann, S. Tasler, H. Endress, J. Mühlbacher; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. 95. *En Route* to the First Stereoselective Synthesis of Axially Chiral Biscarbazole Alkaloids; *Chem. Commun.* **2001**, 761-762.
- [462] S. Tasler, G. Bringmann; Biaryl Biscarbazole Alkaloids: Occurrence, Stereochemistry, Synthesis, and Bioactivity; *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 113-126.
- [463] T. Fukuda, E. Sudo, K. Shimokawa, M. Iwao; Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of *N*-Benzenesulfonyl-3,4-Dibromopyrrole and its Application to the Total Syntheses of Lamellarins O, P, Q, and R; *Tetrahedron* **2008**, *64*, 328-338.
- [464] T. Jeffery; On the Efficiency of Tetraalkylammonium Salts in Heck-Type Reactions; *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113-10130.
- [465] C. Gozzi, L. Lavenot, K. Ilg, V. Penalva, M. Lemaire; Direct Thiophene Arylation Catalysed by Palladium; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8867-8870.
- [466] Streng genommen wurde ausschließlich ein Reaktionsprodukt der erwarteten Masse massenspektrometrisch (LC-MS) nachgewiesen. Eine Aussage über die Konstitution dieser Verbindung ist auf Grundlage der hier durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht möglich.
- [467] D. Dauzonne, R. Royer; Sur Quelques Analogues Pyranniques des Nitrobenzofuranes et des Nitronaphthofuranes; *Eur. J. Med. Chem. - Chim. Ther.* **1984**, *19*, 477-479.

- [468] F. M. Dean, B. K. Park; Activating Groups for the Ring Expansion of Coumarin by Diazoethane: Benzoyl, Pivaloyl, Arylsulfonyl, Arylsulfinyl, and Nitro; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1260-1268.
- [469] H. Junek, W. Wilfinger; C-Methylation in the Benzopyrone and Carbostyryl Ring System with Diazomethane; *Monatsh. Chem.* **1970**, *101*, 1123-1129.
- [470] D. Dauzonne, R. Royer; A Convenient One-Flask Synthesis of 3-Nitrocoumarins; *Synthesis* **1983**, 836-837.
- [471] D. H. Burns, C. S. Jabara, M. W. Burden; A Convenient Preparation of Benzyl 4-(R<sup>1</sup>)-3-(R<sup>2</sup>)-Pyrrole-2-Carboxylates; *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 379-387.
- [472] N. Ono, H. Katayama, S. Nisuiyama, T. Ogawa; Regioselective Synthesis of 5-Unsubstituted Benzyl Pyrrole-2-Carboxylates from Benzyl Isocyanoacetate; *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 707-710.
- [473] B. R. Galan, K. P. Kalbarczyk, S. Szczepankiewicz, J. B. Keister, S. T. Diver; A Rapid and Simple Cleanup Procedure for Metathesis Reactions; *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1203-1206.
- [474] Herrn Dr. Thomas Kupfer (AG Braunschweig, Universität Würzburg) danke ich herzlich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.
- [475] G. Bringmann, U. Dauer, O. Schupp, M. Lankers, J. Popp, U. Posset, A. Weippert, W. Kiefer; The Influence of Aluminum Trichloride on a Configuratively Labile Lactone-Bridged Biaryl: Quantum Chemical Calculations and Optical Spectroscopy; *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 247-253.
- [476] G. Bringmann, H. Busse, U. Dauer, S. Güssregen, M. Stahl; Structure and Enantio-merization of Helically Twisted Lactone-Bridged Biaryls: A Theoretical Study; *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3149-3158.
- [477] D. Dauzonne, R. Royer; A Convenient One-Pot Synthesis of 2-Unsubstituted 3-Nitro-2H-Chromenes; *Synthesis* **1984**, 348-349.
- [478] A. Gavalda, J. I. Borrell, J. Teixido, S. Nonell, O. Arad, R. Grau, M. Canete, A. Juarranz, A. Villanueva, J. C. Stockert; A Non-Tetradecarboxylative Synthesis of 2,7,12,17-Tetraphenylporphycene; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 846-852.
- [479] S. L. Gould, G. Kodis, P. A. Liddell, R. E. Palacios, A. Brune, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore; Artificial Photosynthetic Reaction Centers with Carotenoid Antennas; *Tetrahedron Lett.* **2006**, *62*, 2074-2096.
- [480] L. Jiao, E. Hao, M. G. H. Vicente, K. M. Smith; Improved Synthesis of Functionalized 2,2'-Bipyrroles; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8119-8122.
- [481] G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell; Steric Effects. A Study of a Rationally Designed System; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5618-5626.
- [482] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr; Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [483] A. D. Becke; Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [484] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs; Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr; *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.



- [485] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs; Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr; *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [486] F. Weigend, R. Ahlrichs; Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [487] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker; Efficient, Approximate and Parallel Hartree-Fock and Hybrid DFT Calculations. A 'Chain-of-Spheres' Algorithm for the Hartree-Fock Exchange; *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98-109.
- [488] D. P. Curran, S. Geib, N. DeMello; Rotational Features of Carbon-Nitrogen Bonds in *N*-Aryl Maleimides. Atroposelective Reactions of *o*-*tert*-Butylphenylmaleimides; *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5681-5704.
- [489] S. Erol, I. Dogan; Axially Chiral 2-Arylimino-3-Aryl-Thiazolidine-4-One Derivatives: Enantiomeric Separation and Determination of Racemization Barriers by Chiral HPLC; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2494-2500.
- [490] K. Kamikawa, S. Kinoshita, M. Furusyo, S. Takemoto, H. Matsuzaka, M. Uemura; Stereoselective Synthesis of Both Enantiomers of *N*-Aryl Indoles with Axially Chiral N-C Bonds; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3394-3402.
- [491] G. Bringmann, S. Tasler, H. Endress, J. Kraus, K. Messer, M. Wohlfarth, W. Lobin; Novel Concepts in Directed Biaryl Synthesis. 91. Murrastifoline-F: First Total Synthesis, Atropo-Enantiomer Resolution, and Stereoanalysis of an Axially Chiral *N,C*-Coupled Biaryl Alkaloid; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2703-2711.
- [492] K. M. Smith; Strategies for the Synthesis of Octaalkylporphyrin Systems; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 1, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1-44.
- [493] H. Uno, K. Inoue, T. Inoue, N. Ono; Oligocyclization of 2-(Hydroxymethyl)pyrroles with Electron-Withdrawing Groups at  $\beta$ -Positions: Formation and Structural Elucidation of Porphyrinogens and Hexaphyrinogens; *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3857-3865.
- [494] J. L. Luche, A. L. Gemal; Lanthanoids in Organic Synthesis. 5. Selective Reductions of Ketones in the Presence of Aldehydes; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5848-5849.
- [495] N. Ono, K. Maruyama; A New Synthesis of Porphyrins *via* Tetramerization of 2-(Hydroxymethyl)pyrroles; *Chem. Lett.* **1989**, 1237-1240.
- [496] N. Ono, H. Kawamura, M. Bougauchi, K. Maruyama; Porphyrin Synthesis from Nitrocompounds; *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7483-7496.
- [497] Für Ausführungen zur 'scrambling'-Problematik vgl. z.B. Lit.<sup>[381]</sup> und dort zitierte Literatur.
- [498] D. K. Dogutan, D. K. Bediako, T. S. Teets, M. Schwalbe, D. G. Nocera; Efficient Synthesis of Hangman Porphyrins; *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1036-1039.
- [499] J. Tang, J. G. Verkade; Nonionic Superbase-Promoted Synthesis of Oxazoles and Pyrroles: Facile Synthesis of Porphyrins and Alpha -C-Acyl Amino Acid Esters; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7793-7802.
- [500] T. D. Lash, C. P. Denny; Porphyrins with Exocyclic Rings. Part 5. Synthesis of a Naphtho[1,2-B]Porphyrin; *Tetrahedron* **1995**, *51*, 59-66.

- [501] T. Okujima, Y. Hashimoto, G. Jin, H. Yamada, H. Uno, N. Ono; Synthesis of Extremely Soluble Precursors of Tetrabenzoporphyrins; *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2405-2411.
- [502] R. W. Boyle, C. Brückner, J. Posakony, B. R. James, D. Dolphin; 5-Phenyl-dipyrromethane and 5,15-Diphenylporphyrin; *Org. Synth.* **1999**, *76*, 287-290.
- [503] M. O. Senge, Y. M. Shaker, M. Pintea, C. Ryppa, S. S. Hatscher, A. Ryan, Y. Sergeeva; Synthesis of *meso*-Substituted ABCD-Type Porphyrins by Functionalization Reactions; *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 237-258.
- [504] Für ein literaturbekanntes Beispiel zur Cokondensation zweier unterschiedlicher Pyrrolkomponenten mit einem Aldehydbaustein, vgl.: J. Takeda, M. Sato; Synthesis and Nonplanar Macrocyclic Characters of Hexa-, Octa-, and Decaphenylporphyrins; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3565-3568.
- [505] D. K. Dogutan, M. Ptaszek, J. S. Lindsey; Direct Synthesis of Magnesium Porphine via 1-Formyldipyrromethane; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5008-5011.
- [506] T. D. Lash; Porphyrin Synthesis by the '3+1' Approach: New Applications for an Old Methodology; *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1197-1200.
- [507] C. Brückner, E. D. Sternberg, R. W. Boyle, D. Dolphin; 5,10-Diphenyltripyrane, a Useful Building Block for the Synthesis of *meso*-Phenyl Substituted Expanded Macrocycles; *Chem. Commun.* **1997**, 1689-1690.
- [508] Ich danke Herrn Prof. Christian Brückner (University of Connecticut, Storrs) herzlich für die Bereitstellung mehrerer Gramm des Tripyrran-Bausteins.
- [509] R. P. Brinas, C. Brückner; Synthesis of 5,10-Diphenylporphyrin; *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4375-4381.
- [510] Die Synthese eines strukturell nahe mit dem Intermediat **79** verwandten Porphyrins, welches sich von **79** lediglich durch die Abwesenheit der Sauerstoffatome in den vier Brücken-Einheiten unterscheidet, beschrieben Ono *et al.*<sup>[428]</sup>
- [511] G. Bashiardes, I. Safir, F. Barbot, J. Laduranty; A New Method for the Synthesis of Plurisubstituted Pyrroles; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8417-8420.
- [512] J. L. Sessler, A. Mozaffari, M. R. Johnson; 3,4-Diethylpyrrole and 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin; *Org. Synth.* **1992**, *70*, 68-74.
- [513] Ich danke Herrn Benedikt Wennemann für die im Rahmen seines Forschungspraktikums und seiner Bachelorarbeit erbrachten Beiträge zur Ausarbeitung der hier beschriebenen atrop-diastereoselektiven Lactonöffnungen.
- [514] P. C. Hariharan, J. A. Pople; Influence of Polarization Functions on Molecular Orbital Hydrogenation Energies; *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- [515] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople; Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules; *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [516] Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird bei der Bezeichnung der Reaktionsprodukte im Folgenden nur die Achsenkonfiguration sowie die Konfiguration des Stereozentrums C-1 im Mentholteil angegeben.
- [517] N. Harada, K. Nkanishi (Hrsg.); *Circular Dichroic Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*; University Science Books, Mill Valley, **1983**.

- [518] A. Rodger, B. Nordén (Hrsg.); *Circular Dichroism and Linear Dichroism*; University Press, Oxford, **1997**.
- [519] N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody (Hrsg.); *Circular Dichroism – Principles and Applications*; 2. Aufl., Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [520] D. A. Lighthner, J. E. Gurst; *Organic Conformational Analysis and Stereochemistry from Circular Dichroism Spectroscopy*; Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [521] N. Berova, L. D. Bari, G. Pescitelli; Application of Electronic Circular Dichroism in Configurational and Conformational Analysis of Organic Compounds; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914-931.
- [522] M. Fazekas, M. Pinteá, M. O. Senge, M. Zawadzka; Synthetic Strategies and Porphyrin Building Blocks for Unsymmetrical Multichromophores; *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2236-2239.
- [523] A. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura; Windmill-Like Porphyrin Arrays as Potent Light-Harvesting Antenna Complexes; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3023-3027; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3172-3176.
- [524] N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim; Extremely Long, Discrete *meso-meso*-Coupled Porphyrin Arrays; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1458-1462; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1517-1521.
- [525] A. Nakano, T. Yamazaki, Y. Nishimura, I. Yamazaki, A. Osuka; Three-Dimensionally Arranged Windmill and Grid Porphyrin Arrays by Ag<sup>I</sup>-Promoted *meso-meso* Block Oligomerization; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3254-3271.
- [526] C.-A. Wu, C.-L. Chiu, C.-L. Mai, Y.-S. Lin, C.-Y. Yeh; A Waterwheel-Shaped *meso-meso*-Linked Porphyrin Pentamer; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4534-4537.
- [527] X. Peng, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, I.-W. Hwang, T. K. Ahn, D. Kim, A. Osuka; A Dodecameric Porphyrin Wheel; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4468-4469.
- [528] T. Hori, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, M.-C. Yoon, Z. S. Yoon, S. Cho, D. Kim, A. Osuka; Giant Porphyrin Wheels with Large Electronic Coupling as Models of Light-Harvesting Photosynthetic Antenna; *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1319-1327.
- [529] Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka; Cyclic Porphyrin Arrays as Artificial Photosynthetic Antenna: Synthesis and Excitation Energy Transfer; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 831-845.
- [530] T. Hori, Y. Nakamura, N. Aratani, A. Osuka; Exploration of Electronically Interactive Cyclic Porphyrin Arrays; *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 148-155.
- [531] N. Aratani, A. Osuka; A *meso-meso* Directly Linked Octameric Porphyrin Square; *Chem. Commun.* **2008**, 4067-4069.
- [532] T. Hori, X. Peng, N. Aratani, A. Takagi, T. Matsumoto, T. Kawai, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, J. Yang, D. Kim, A. Osuka; Synthesis of Nanometer-Scale Porphyrin Wheels of Variable Size; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 582-595.
- [533] J. Song, N. Aratani, P. Kim, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka; Porphyrin 'Lego Block' Strategy to Construct Directly *meso-β* Doubly Linked Porphyrin Rings; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3617-3620; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3699-3702.

- [534] Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, S. C. Jeoung, H. S. Cho, S. K. Kim, N. Aratani, A. Osuka; Photophysical Properties of Long Rodlike *meso-meso*-Linked Zinc(II) Porphyrins Investigated by Time-Resolved Laser Spectroscopic Methods; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 76-86.
- [535] H. S. Cho, D. H. Jeong, M.-C. Yoon, Y. H. Kim, Y.-R. Kim, D. Kim, S. C. Jeoung, S. K. Kim, N. Aratani, H. Shinmori, A. Osuka; Excited-State Energy Transfer Processes in Phenylene- and Biphenylene-Linked and Directly-Linked Zinc(II) and Free-Base Hybrid Diporphyrins; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4200-4210.
- [536] H. S. Cho, D. H. Jeong, S. Cho, D. Kim, Y. Matsuzaki, K. Tanaka, A. Tsuda, A. Osuka; Photophysical Properties of Porphyrin Tapes; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14642-14654.
- [537] N. Aratani, A. Osuka, H. S. Cho, D. Kim; Photochemistry of Covalently-Linked Multi-Porphyrinic Systems; *J. Photochem. Photobiol., C* **2002**, *3*, 25-52.
- [538] D. Kim, A. Osuka; Photophysical Properties of Directly Linked Linear Porphyrin Arrays; *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8791-8816.
- [539] N. Aratani, H. S. Cho, T. K. Ahn, S. Cho, D. Kim, H. Sumi, A. Osuka; Efficient Excitation Energy Transfer in Long *meso-meso* Linked Zn(II) Porphyrin Arrays Bearing a 5,15-Bisphenylethynylated Zn(II) Porphyrin Acceptor; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9668-9681.
- [540] D. Kim, A. Osuka; Directly Linked Porphyrin Arrays with Tunable Excitonic Interactions; *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 735-745.
- [541] I.-W. Hwang, N. Aratani, A. Osuka, D. Kim; Excitation Energy Migration in Multiporphyrin Arrays; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 19-31.
- [542] T. Ikeue, K. Furukawa, H. Hata, N. Aratani, H. Shinokubo, T. Kato, A. Osuka; The Importance of a  $\beta$ - $\beta$  Bond for Long-Range Antiferromagnetic Coupling in Directly Linked Copper(II) and Silver(II) Diporphyrins; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6899-6901.
- [543] T. K. Ahn, K. S. Kim, D. Y. Kim, S. B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka, D. Kim; Relationship between Two-Photon Absorption and the  $\pi$ -Conjugation Pathway in Porphyrin Arrays through Dihedral Angle Control; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1700-1704.
- [544] D. Frackowiak, B. Smyk; Interactions between Photosynthetic Pigments in Organisms and in Model Systems; *Photosynthetica* **2007**, *45*, 1-8.
- [545] Für einige kürzlich publizierte Beispiele, vgl. Lit.<sup>[546-553]</sup>.
- [546] A. Tsuda, A. Osuka; Fully Conjugated Porphyrin Tapes with Electronic Absorption Bands that Reach into Infrared; *Science* **2001**, *293*, 79-82.
- [547] Y. Kobuke, K. Ogawa; Porphyrin Supramolecules for Artificial Photosynthesis and Molecular Photonic/Electronic Materials; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 689-708.
- [548] K. Tagami, M. Tsukada, T. Matsumoto, T. Kawai; Electronic Transport Properties of Free-Base Tape-Porphyrin Molecular Wires Studied by Self-Consistent Tight-Binding Calculations; *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 245324.
- [549] S. Fukuzumi, T. Kojima; Photofunctional Nanomaterials Composed of Multiporphyrins and Carbon-Based *p*-Electron Acceptors; *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1427-1439.

- [550] S. Maier, L.-A. Fendt, L. Zimmerli, T. Glatzel, O. Pfeiffer, F. Diederich, E. Meyer; Nanoscale Engineering of Molecular Porphyrin Wires on Insulating Surfaces; *Small* **2008**, *4*, 1115-1118.
- [551] A. Satake, M. Fujita, Y. Kurimoto, Y. Kobuke; Single Supramolecular Porphyrin Wires Bridging Gold Nanoparticles; *Chem. Commun.* **2009**, 1231-1233.
- [552] H. Ozawa, M. Kawao, H. Tanaka, T. Ogawa; Preparation of Long Conjugated Porphyrin Polymers with Gold Nanoparticles at Both Ends as Electronic and/or Photonic Molecular Wires; *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 542-543.
- [553] H.-A. Wagenknecht; Helical Arrangement of Porphyrins Along DNA: Towards Photoactive DNA-Based Nanoarchitectures; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2838-2841; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2878-2881.
- [554] M. G. H. Vicente, L. Jaquinod, K. M. Smith; Oligomeric Porphyrin Arrays; *Chem. Commun.* **1999**, *101*, 1771-1782.
- [555] A. K. Burrell, D. L. Officer, P. G. Plieger, D. C. W. Reid; Synthetic Routes to Multiporphyrin Arrays; *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2751-2796.
- [556] L. Jiang, Y. Li; The Progress on Design and Synthesis of Photoactive Porphyrins-Based Dyads, Triads and Polymers; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, *11*, 299-312.
- [557] T. S. Balaban; Tailoring Porphyrins and Chlorins for Self-Assembly in Biomimetic Artificial Antenna Systems; *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 612-623.
- [558] C.-C. You, R. Dobrawa, C. Saha-Möller, F. Würthner; Metallosupramolecular Dye Assemblies; *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 39-82.
- [559] E. Iengo, E. Zangrando, E. Alessio; Synthetic Strategies and Structural Aspects of Metal-Mediated Multiporphyrin Assemblies; *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 841-851.
- [560] T. Umeyama, H. Imahori; Self-Organization of Porphyrins and Fullerenes for Molecular Photoelectrochemical Devices; *Photosynth. Res.* **2006**, *87*, 63-71.
- [561] M. R. Wasielewski; Self-Assembly Strategies for Integrating Light Harvesting and Charge Separation in Artificial Photosynthetic Systems; *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1910-1921.
- [562] C. Maeda, P. Kim, S. Cho, J. K. Park, J. M. Lim, D. Kim, J. Vura-Weis, Michael R. Wasielewski, H. Shinokubo, A. Osuka; Large Porphyrin Squares from the Self-Assembly of *meso*-Triazole-Appended L-Shaped *meso-meso*-Linked Zn<sup>II</sup>-Triporphyrins: Synthesis and Efficient Energy Transfer; *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5052-5061.
- [563] R. Takahashi, Y. Kobuke; Hexameric and Pentameric Slipped-Cofacial Dimers: Toward an Artificial Light-Harvesting Complex; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2745-2753.
- [564] Einzig Miller *et al.* beschrieben die Synthese eines Heterodimers durch statistische AgPF<sub>6</sub>-vermittelte Kupplung zweier verschiedener Monoporphyrine: siehe Lit.<sup>[348]</sup>.
- [565] S. I. Yang, J. Seth, T. Balasubramanian, D. Kim, J. S. Lindsey, D. Holten, D. F. Bocian; Interplay of Orbital Tuning and Linker Location in Controlling Electronic Communication in Porphyrin Arrays; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4008-4018.
- [566] M. Huber; The Role of the Electronic Structure of the Porphyrin as Viewed by EPR/ENDOR Methods in the Efficiency of Biomimetic Model Compounds for Photosynthesis Research; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4379-4389.

- [567] J.-S. Hsiao, B. P. Krueger, R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. K. Delaney, D. C. Mauzerall, G. R. Fleming, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, R. J. Donohoe; Soluble Synthetic Multiporphyrin Arrays. 2. Photodynamics of Energy-Transfer Processes; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11181-11193.
- [568] R. K. Lammi, A. Ambroise, T. Balasubramanian, R. W. Wagner, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey; Structural Control of Photoinduced Energy Transfer between Adjacent and Distant Sites in Multiporphyrin Arrays; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7579-7591.
- [569] G. Pescitelli, S. Gabriel, Y. Wang, J. Fleischhauer, R. W. Woody, N. Berova; Theoretical Analysis of the Porphyrin-Porphyrin Exciton Interaction in Circular Dichroism Spectra of Dimeric Tetraarylporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7613-7628.
- [570] N. Miyaura, A. Suzuki; Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [571] A. Suzuki; Organoborane Coupling Reactions (Suzuki Coupling); *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2004**, *80*, 359-371.
- [572] Für erste eigene Vorarbeiten zur Synthese dieser Substanzklasse, vgl. Lit.<sup>[172]</sup>.
- [573] A. G. Hyslop, M. A. Kellett, P. M. Iovine, M. J. Therien; Suzuki Porphyrins: New Synthons for the Fabrication of Porphyrin-Containing Supramolecular Assemblies; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12676-12677.
- [574] C. Zhang, K. S. Suslick; Syntheses of Boronic-Acid-Appended Metalloporphyrins as Potential Colorimetric Sensors for Sugars and Carbohydrates; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, *9*, 659-666.
- [575] H. Hata, H. Shinokubo, A. Osuka; Highly Regioselective Ir-Catalyzed *b*-Borylation of Porphyrins via C–H Bond Activation and Construction of  $\beta$ - $\beta$ -Linked Diporphyrin; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8264-8265.
- [576] H. Hata, S. Yamaguchi, G. Mori, S. Nakazono, T. Katoh, K. Takatsu, S. Hiroto, H. Shinokubo, A. Osuka; Regioselective Borylation of Porphyrins by C–H Bond Activation under Iridium Catalysis to Afford Useful Building Blocks for Porphyrin Assemblies; *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 849-859.
- [577] Die in der von Deng *et al.*<sup>[356]</sup> beschriebenen Synthesesequenz verwendeten Porphyrin-Derivate weisen keine *meso*-Arylsubstituenten auf, so dass dort eine intramolekulare Heck-Reaktion des hier beschriebenen Typs ausgeschlossen ist.
- [578] D.-M. Shen, C. Liu, Q.-Y. Chen; A General and Efficient Palladium-Catalyzed Intramolecular Cyclization Reaction of  $\beta$ -Brominated Porphyrins; *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6508-6511.
- [579] S. Richeter, C. Jeandon, N. Kyritsakas, R. Ruppert, H. J. Callot; Preparation of Six Isomeric Bis-Acylporphyrins with Chromophores Reaching the Near-Infrared via Intramolecular Friedel-Crafts Reaction; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9200-9208.
- [580] S. Fox, R. W. Boyle; First Examples of Intramolecular Pd(0) Catalysed Couplings on *ortho*-Iodinated *meso*-Phenyl Porphyrins; *Chem. Commun.* **2004**, 1322-1323.
- [581] D. Garcia-Cuadrado, A. A. C. Braga, F. Maseras, A. M. Echavarren; Proton Abstraction Mechanism for the Palladium-Catalyzed Intramolecular Arylation; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1066-1067.

- [582] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura; Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508-7510.
- [583] M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda; Palladium-Catalyzed Borylation of Aryl Halides or Triflates with Dialkoxyborane: A Novel and Facile Synthetic Route to Arylboronates; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168.
- [584] T. Ishiyama, K. Ishida, N. Miyaura; Synthesis of Pinacol Arylboronates via Cross-Coupling Reaction of Bis(pinacolato)diboron with Chloroarenes Catalyzed by Palladium(0)-Tricyclohexylphosphine Complexes; *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9813-9816.
- [585] C. O. Kappe; Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250-6284; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408-6443.
- [586] G. Bringmann, D. C. G. Götz, T. A. M. Gulder, T. H. Gehrke, T. Bruhn, T. Kupfer, K. Radacki, H. Braunschweig, A. Heckmann, C. Lambert; Axially Chiral  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins: Synthesis and Configurational Stability Tuned by the Central Metals; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17812-17825.
- [587] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda; Novel Palladium(0)-Catalyzed Coupling Reaction of Dialkoxyborane with Aryl Halides: Convenient Synthetic Route to Arylboronates; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6458-6459.
- [588] T. Gehrke; Synthese Metallierter und Nicht Metallierter axial-chiraler Bisporphyrine; Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2007**.
- [589] Der 'D<sub>24</sub>-Wert' bezeichnet konventionsgemäß die mittlere quadratische Abweichung (rms) der 24 Atome des Porphyrin-Makrocyclus (C<sub>20</sub>N<sub>4</sub>) von einer idealisierten Ebene, die durch selbige Atome definiert wird. Der ' $\Delta_{24}$ -Wert' ist damit eine quantifizierbare Kenngröße für die Planarität oder Nichtplanarität eines Tetrapyrrols: M. O. Senge, W. W. Kalisch; Synthesis and Structural Characterization of Nonplanar Tetraphenylporphyrins and Their Metal Complexes with Graded Degrees of  $\beta$ -Ethyl Substitution; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6103-6116.
- [590] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer; Structural Evidence for Antiaromaticity in Free Boroles; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951-1954; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1977-1980.
- [591] Für einige aktuelle Beispiele zur Darstellung konstitutionell unsymmetrischer Oligoporphyrine durch Suzuki-Kupplung, vgl. Lit.<sup>[350,354,531,533]</sup>.
- [592] Deng *et al.*<sup>[356]</sup> beschrieben vergleichbare Derivatisierungen an *meso*-unsubstituierten Porphyrinen ausgehend von entsprechenden  $\beta$ -Boronsäureestern.
- [593] S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure; Fluoride-Mediated Boronic Acid Coupling Reactions; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095-6097.
- [594] T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki; Synthesis of Sterically Hindered Biaryls *via* the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylboronic Acids or their Esters with Haloarenes; *Synlett* **1992**, 207-210.
- [595] Für ausführliche Untersuchungen zur Bereitstellung verschiedener monobromierter Porphyrine für die hier durchgeführten Synthesen, vgl. Lit.<sup>[172]</sup>.
- [596] M. M. Catalano, M. J. Crossley, M. M. Harding, L. G. King; Control of Reactivity at the Porphyrin Periphery by Metal Ion Coordination: A General Method for Specific

- Nitration at the *b*-Pyrrolic Position of 5,10,15,20-Tetraarylporphyrins; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1535-1536.
- [597] J. W. Buchler, C. Dreher, G. Herget; Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, XLVIII. Vilsmeier-Formylierung von Metallporphyrinen mit Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup>, Mn<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup>, Al<sup>III</sup>, Si<sup>IV</sup> und Pt<sup>IV</sup> in Abhängigkeit vom Zentralmetall; *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 43-54.
- [598] L. Jaquinod, C. Gros, M. M. Olmstead, M. Antolovich, K. M. Smith; First Syntheses of Fused Pyrroloporphyrins; *Chem. Commun.* **1996**, 1475-1476.
- [599] M. J. Crossley, L. G. King, J. L. Simpson; Solvent-Dependent Ambident Nucleophilicity of Phenoxide Ion Towards Nitroporphyrins: Synthesis of 2-Hydroxyaryl- and 2-Aryloxy-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins by Displacement of a Nitro Group; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3087-3096.
- [600] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim; Preparation of Metalloporphyrins; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2443-2445.
- [601] E. Annoni, M. Pizzotti, R. Ugo, S. Quici, T. Morotti, M. Bruschi, P. Mussini; Synthesis, Electronic Characterisation and Significant Second-Order Non-Linear Optical Responses of *meso*-Tetraphenylporphyrins and Their Zn<sup>II</sup> Complexes Carrying a Push or Pull Group in the  $\beta$ -Pyrrolic Position; *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3857-3874.
- [602] O. S. Finikova, A. V. Cheprakov, S. A. Vinogradov; Synthesis and Luminescence of Soluble *meso*-Unsubstituted Tetrabenzo- and Tetranaphtho[2,3]porphyrins; *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9562-9572.
- [603] A. Hosseini, S. Taylor, G. Accorsi, N. Armaroli, C. A. Reed, P. D. W. Boyd; Calix[4]arene-Linked Bisporphyrin Hosts for Fullerenes: Binding Strength, Solvation Effects, and Porphyrin-Fullerene Charge Transfer Bands; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15903-15913.
- [604] Herrn Dr. Krzysztof Radacki (AG Braunschweig, Universität Würzburg) danke ich herzlich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.
- [605] A. Stone, E. B. Fleischer; The Molecular and Crystal Structure of Porphyrin Diacids; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2735-2748.
- [606] E. B. Fleischer; The Structure of Porphyrins and Metalloporphyrins; *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 105-112.
- [607] K. Kano, K. Fukuda, H. Wakami, R. Nishiyabu, R. F. Pasternack; Factors Influencing Self-Aggregation Tendencies of Cationic Porphyrins in Aqueous Solution; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7494-7502.
- [608] C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt; Nonplanar Distortion Modes for Highly Substituted Porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9859-9869.
- [609] D. J. Nurco, C. J. Medforth, T. P. Forsyth, M. M. Olmstead, K. M. Smith; Conformational Flexibility in Dodecasubstituted Porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10918-10919.
- [610] M. O. Senge; Highly Substituted Porphyrins; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 1, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 239-348.



- [611] M. O. Senge; Exercises in Molecular Gymnastics – Bending, Stretching and Twisting Porphyrins; *Chem. Commun.* **2006**, 243-256.
- [612] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders; The Nature of  $\pi$ - $\pi$  Interactions; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- [613] Autorenkollektiv; *Handbook of Chemistry and Physics*; 79 Aufl., CRC Press, Boca Raton, Boston, London, New York, Washington, **1998**.
- [614] A. S. Cooke, M. M. Harris; Ground-State Strain and Other Factors Influencing Optical Stability in the 1,1'-Binaphthyl Series; *J. Chem. Soc.* **1963**, 2365-2373.
- [615] A. K. Colter, L. M. Clemens; Solvent Effects in the Racemization of 1,1'-Binaphthyl. Note on the Influence of Internal Pressure on Reaction Rates; *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 651-654.
- [616] K. Miura, T. Inagaki, N. Nakatani; Structure and Activity of New Deodorant Biphenyl Compounds from Thyme (*Thymus Vulgaris* L.); *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 1816-1819.
- [617] C. Wolf, W. A. König, C. Roussel; Influence of Substituents on the Rotational Energy Barrier of Atropisomeric Biphenyls - Studies by Polarimetry and Dynamic Gas Chromatography; *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 781-786.
- [618] A. I. Meyers, R. J. Himmelsbach; An Enantioselective Synthesis of 2,2',6-Trisubstituted Biphenyls; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 682-685.
- [619] R. W. Baker, Z. Brkic, M. V. Sargent, B. W. Skelton, A. H. White; Atropisomerism of 2,2'-Binaphthalenes; *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 925-938.
- [620] G. Bringmann, K. Messer, K. Wolf, J. Mühlbacher, M. Grüne, R. Brun, A. M. Louis; Dioncophylline E from *Dioncophyllum Thollonii*, the First 7,3'-Coupled Dioncophyllaceous Naphthylisoquinoline Alkaloid; *Phytochemistry* **2002**, *60*, 389-397.
- [621] F. Leroux, M. Maurin, N. Nicod, R. Scopelliti; The Remarkable Configurational Stability of *ortho,ortho'*-Tetrafluoro Substituted Biphenyls: 2,2',4,4',6,6'-Hexafluoro-biphenyl-3,3'-Dicarboxylic Acid as a Model; *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 1899-1902.
- [622] C. Wolf, D. H. Hochmuth, W. König, C. Roussel; Influence of Substituents on the Rotational Energy Barrier of Axially Chiral Biphenyls; *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 357-363.
- [623] M. Rieger, F. H. Westheimer; The Calculation and Determination of the Butressing Effect for the Racemization of 2,2',3,3'-Tetraiodo-5,5'-Dicarboxybiphenyl; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 19-28.
- [624] C. K. Ling, M. M. Harris; The Mechanism of Racemization of 2,2'-Diiodobiphenyl; *J. Chem. Soc.* **1964**, 1825-1835.
- [625] A. Gehrold; Synthese und Stereochemie sterisch gehinderter Porphyrin-Di- und Trimere; Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2010**.
- [626] D. L. Boger, J. S. Panek, M. Patel; Preparation and Diels-Alder Reaction of a Reactive, Electron-Deficient Heterocyclic Azadiene: Dimethyl 1,2,4,5-Tetrazine-3,6-Dicarboxylate. 1,2-Diazine and Pyrrole Introduction; *Org. Synth.* **1992**, *70*, 79-92.
- [627] J. E. Baldwin, M. J. Crossley, J. DeBernardis; Efficient Peripheral Functionalization of Porphyrins; *Tetrahedron* **1982**, *38*, 685-692.

- [628] H. K. Hombrecher, V. M. Gherdan, S. Ohm, J. A. S. Cavaleiro, M. G. P. M. S. Neves, M. F. Condesso; Synthesis and Electrochemical Investigation of  $\beta$ -Alkyloxy Substituted *meso*-Tetraphenylporphyrins; *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8569-8578.
- [629] C. M. A. Alonso, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro; Reaction of (2-Amino-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato-)Nickel(II) with Quinones; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11866-11872.
- [630] S. Ostrowski, D. Szerszeń, M. Ryszczuk; Electrophilic Nitration of *meso*-Tetraarylporphyrin Complexes at the  $\beta$ -Pyrrolic Position; *Synthesis* **2005**, 819-823.
- [631] M. J. Crossley, L. G. King; A New Method for Regiospecific Deuteration and Reduction of 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins: Nucleophilic Reaction of Borohydride Ion with 2-Nitro-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins; *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4370-4375.
- [632] Für eine Auswahl der wenigen bekannten Beispiele regioselektiver  $\beta$ -Funktionalisierungen unsymmetrischer Monoporphyrine, die meist den dirigierenden Effekt einer  $\beta$ -ständigen Nitro-Gruppe nutzen, vgl. Lit.<sup>[633-636]</sup>.
- [633] M. J. Crossley, L. G. King, I. A. Newsom, C. S. Sheehan; Investigation of a 'Reverse' Approach to Extended Porphyrin Systems. Synthesis of a 2,3-Diaminoporphyrin and its Reaction with Alpha-Diones; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 2675-2684.
- [634] M. J. Crossley, P. L. Burn, S. S. Chew, F. B. Cuttance, I. A. Newsom; Regiospecific Introduction of Four Substituents to Porphyrin Systems at Antipodal Pyrrolic Positions; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1564-1566.
- [635] K. M. Shea, L. Jaquinod, R. G. Khoury, K. M. Smith; Dodecasubstituted Metallochlorins (Metallodihydroporphyrins); *Chem. Commun.* **1998**, 759-760.
- [636] L. Jaquinod, R. G. Khoury, K. M. Shea, K. M. Smith; Regioselective Syntheses and Structural Characterizations of 2,3-Dibromo- and 2,3,7,8,12,13-Hexabromo-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins; *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13151-13158.
- [637] M. J. Crossley, L. G. King, S. M. Pyke; A New and Highly Efficient Synthesis of Hydroxyporphyrins; *Tetrahedron* **1987**, *43*, 4569-4577.
- [638] E. Vogel, W. Pretzer, W. A. Böll; 1,6-Imino-Cyclodecapentaen (1,6-Imino-[10]annulen); *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 3613-3617.
- [639] F. Sondheimer, Y. Gaoni, L. M. Jackman, N. A. Bailey, R. Mason; 1,8-Bisdehydro[14]annulene, an Unusual Aromatic Compound; *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4595-4596.
- [640] L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky, A. A. Bothner-By; The Nuclear Magnetic Resonance (N.M.R.) Spectroscopy of a Series of Annulenes and Dehydroannulenes; *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4307-4312.
- [641] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. v. E. Hommes, P. v. R. Schleyer; Global and Local Aromaticity in Porphyrins: An Analysis Based on Molecular Geometries and Nucleus-Independent Chemical Shifts; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 177-180.
- [642] J. Juselius, D. Sundholm; The Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins and Bacteriochlorins; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2145-2151.
- [643] Für eine ausführliche Betrachtung der UV-Spektren von Porphyrin-Derivaten und theoretische Grundlagen, vgl. insbesondere: M. Gouterman; Optical Spectra and

- Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings; in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Bd. 3, Academic Press, New York, **1978**, S. 1-165.
- [644] H. L. Anderson; Building Molecular Wires from the Colours of Life: Conjugated Porphyrin Oligomers; *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
- [645] M. Gouterman; Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin; *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139-1161.
- [646] M. Gouterman; Spectra of Porphyrins; *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-163.
- [647] J. W. Buchler; Synthesis and Properties of Metalloporphyrins; in *The Porphyrins* (Hrsg.: D. Dolphin), Bd. 1, Academic Press, New York, **1978**, S. 389-483.
- [648] P. J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim, Y. C. Liu; Electronic Spectra and Four-Orbital Energies of Free-Base, Zinc, Copper, and Palladium Tetrakis(perfluorophenyl)porphyrins; *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 386-391.
- [649] R. A. Binstead, M. J. Crossley, N. S. Hush; Modulation of Valence Orbital Levels of Metalloporphyrins by  $\beta$ -Substitution: Evidence from Spectroscopic and Electrochemical Studies of 2-Substituted Metallo-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1259-1264.
- [650] M. Gouterman, G. Wagniere, L. C. Snyder; Spectra of Porphyrins. II. Four-Orbital Model; *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108-127.
- [651] C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman; Spectra of Porphyrins. III. Self-Consistent Molecular Orbital Calculations of Porphyrin and Related Ring-Systems; *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, *16*, 415-450.
- [652] Abbildung adaptiert aus Lit.<sup>[644]</sup>.
- [653] A. Straßer; Photophysik und Photochemie von Tetraphenylporphyrinkomplexen des Zirconiums und des Hafniums; Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, **2003**.
- [654] J. R. Platt; Molecular Orbital Predictions of Organic Spectra; *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1168-1173.
- [655] H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt; Molecular Orbital Calculations on Porphine and Tetrahydroporphine; *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1174-1181.
- [656] N. S. Ham, K. Ruedenberg; Electronic Interaction in the Free-Electron Network Model for Conjugated Systems. I. Theory; *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1-13.
- [657] N. S. Ham, K. Ruedenberg; Electronic Interaction in the Free-Electron Network Model for Conjugated Systems. II. Spectra of Aromatic Hydrocarbons; *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 13-26.
- [658] Die intensitätsstarken B-Banden liegen energetisch sehr dicht zusammen und sind daher in einfachen UV-Vis-Spektren nicht aufgelöst: L. Serrano-Andrés, M. Merchán, M. Rubio, B. O. Roos; Interpretation of the Electronic Absorption Spectrum of Free Base Porphin by using Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 195-203.
- [659] J. J. Piet, P. N. Taylor, H. L. Anderson, A. Osuka, J. M. Warman; Excitonic Interactions in the Singlet and Triplet Excited States of Covalently Linked Zinc Porphyrin Dimers; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1749-1757.

- [660] J. J. Piet, P. N. Taylor, B. R. Wegewijs, H. L. Anderson, A. Osuka, J. M. Warman; Photoexcitations of Covalently Bridged Zinc Porphyrin Oligomers: Frenkel Versus Wannier-Mott Type Excitons; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 97-104.
- [661] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi; Exciton Model in Molecular Spectroscopy; *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371-392.
- [662] M. Kasha; Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates; *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55-70.
- [663] A. S. Davydov (Hrsg.); *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York, **1971**.
- [664] Abbildung adaptiert aus Lit.<sup>[520]</sup>.
- [665] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, A. J. Stone; Exciton Coupling in Porphyrin Dimers; *Chem. Phys.* **1989**, *133*, 395-404.
- [666] A. Osuka, K. Maruyama; Synthesis of Naphthalene-Bridged Porphyrin Dimers and their Orientation-Dependent Exciton Coupling; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4454-4456.
- [667] J. Zimmermann, U. Siggel, J.-H. Fuhrhop, B. Röder; Excitonic Coupling between B and Q Transitions in a Porphyrin Aggregate; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6019-6021.
- [668] A. Stern, H. Wenderlein; The Absorption of Light by Porphyrins. V; *Z. physik. Chem.* **1936**, *A176*, 81-124.
- [669] T. A. M. Gulder; Neue Bioaktive Naturstoffe: Strukturaufklärung, Biosynthese und Synthese sowie Stereochemische Analyse von Naturstoffen und Synthetischen Verbindungen durch HPLC-CD; Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2008**.
- [670] W. Weber, W. Thiel; Orthogonalization Corrections for Semiempirical Methods; *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 495-506.
- [671] A. D. Becke; Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behaviour; *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [672] M. Reichert; Quantenchemische Berechnungen des Circular-Dichroismus' zur Strukturaufklärung Chiraler Natur- und Wirkstoffe; Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2006**.
- [673] M. C. Zerner; Semiempirical Molecular Orbital Methods; in *Reviews in Computational Chemistry* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Bd. 2, VCH, New York, Weinheim, Cambridge, **1991**, S. 313-365.
- [674] S. Grimme; Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction; *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [675] A. Muranaka, Y. Asano, A. Tsuda, A. Osuka, N. Kobayashi; Spectroscopic and Theoretical Studies of Optically Active Porphyrin Dimers: A System Uninterpretable by Exciton Coupling Theory; *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1235-1240.
- [676] Die genauen Trennbedingungen für die einzelnen  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine sind im Experimentalteil bei den entsprechenden Verbindungen aufgeführt.
- [677] W. R. Scheidt, Y. J. Lee; Recent Advances in the Stereochemistry of Metallo-tetrapyrroles; *Struct. Bond.* **1987**, *64*, 1-70.

- [678] M. O. Senge; The Conformational Flexibility of Tetrapyrroles – Current Model Studies and Photobiological Relevance; *J. Photochem. Photobiol., B* **1992**, *16*, 3-36.
- [679] C. J. Medforth, R. E. Haddad, C. M. Muzzi, N. R. Dooley, L. Jaquinod, D. C. Shyr, D. J. Nurco, M. M. Olmstead, K. M. Smith, J.-G. Ma, J. A. Shelnut; Unusual Aryl-Porphyrin Rotational Barriers in Peripherally Crowded Porphyrins; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2227-2241.
- [680] S. S. Eaton, G. R. Eaton; Rotation of Phenyl Rings in Metal Complexes of Substituted Tetraphenylporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3660-3666.
- [681] S. S. Eaton, G. R. Eaton; Effects of *para*-Substituent and Metal Ion on Rates of Phenyl Ring Rotation in Ruthenium, Indium, and Titanium Complexes of *para*-Substituted Tetraphenylporphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6594-6599.
- [682] J. W. Dirks, G. Underwood, J. C. Matheson, D. Gust; Conformational Dynamics of  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraarylporphyrins and their Dications; *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2551-2555.
- [683] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart; Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- [684] Gemäß einer willkürlichen, aber nützlichen Definition wird von Atropisomerie dann gesprochen, wenn bei einer Temperatur physikalisch trennbare Spezies mit einer Halbwertszeit  $t$  von mindestens 1000 s (16.7 min) vorliegen. Die erforderliche Barriere  $DG$  variiert somit mit der Temperatur ( $DG_{200K} = 61.6$  kJ/mol,  $DG_{300K} = 93.5$  kJ/mol und  $DG_{350K} = 109$  kJ/mol): K. Oki; Recent Advances in Atropisomerism; in *Top. Stereochem.*; (Hrsg.: N. L. Allinger, E. E. Eliel, S. H. Wilen), Bd. 14, Wiley, New York, **1983**, S. 1-76.
- [685] Die hier synthetisierten  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine weisen im Vergleich mit literaturbekannten *meso,meso'*-verknüpften Porphyrin-Dimeren<sup>[361]</sup> deutlich niedrigere Atropisomerisierungs-Barrieren auf.
- [686] M. O. Senge; Database of Tetrapyrrole Crystal Structure Determinations; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 10, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1-218.
- [687] Y. Song, R. E. Haddad, S.-L. Jia, S. Hok, M. M. Olmstead, D. J. Nurco, N. E. Schore, J. Zhang, J.-G. Ma, K. M. Smith, S. Gazeau, J. Pécaut, J.-C. Marchon, C. J. Medforth, J. A. Shelnut; Energetics and Structural Consequences of Axial Ligand Coordination in Nonplanar Nickel Porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1179-1192.
- [688] S. Grimme, F. Neese; Double-Hybrid Density Functional Theory for Excited Electronic States of Molecules; *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154111-154118.
- [689] K. M. Kadish, E. van Caemelbecke, G. Royal; Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 8, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1-114.
- [690] S. Fukuzumi; Electron Transfer Chemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 8, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 115-152.
- [691] K. M. Kadish, G. Royal, E. van Caemelbecke, L. Gueletti; Metalloporphyrins in Nonaqueous Media: Database of Redox Potentials; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 9, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1-220.

- [692] Abbildung adaptiert aus Lit.<sup>[691]</sup>.
- [693] J. Heinze; Cyclic Voltammetry – 'Electrochemical Spectroscopy'; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *96*, 823-840; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [694] A. J. Bard, L. Faulkner; *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [695] J. F. Rusling, S. L. Suib; Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry; *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 922-930.
- [696] G. Dryhurst, K. M. Kadish, F. Scheller, R. Renneberg; *Biological Electrochemistry*, Academic Press, New York, **1982**.
- [697] F. M. Hawkrige, I. Taniguchi; Electrochemistry of Heme Proteins; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 8, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 191-202.
- [698] Ich danke Herrn Dipl.-Chem. Alexander Heckmann herzlich für die Durchführung der hier beschriebenen CV- und DPV-Messungen und Herrn Prof. Christoph Lambert für die freundliche Überlassung der genutzten Messgeräte.
- [699] F. Barrière, W. E. Geiger; Use of Weakly Coordinating Anions to Develop an Integrated Approach to the Tuning of  $\Delta E_{1/2}$  Values by Medium Effects; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3980-3989.
- [700] J. Y. Becker, D. Dolphin, J. B. Paine, T. Wijesekera; The Electrochemistry of Strapped and Capped Porphyrin Monomers, Mono- and Doubly-Linked Dimers, and their Zn and Mg Complexes; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *164*, 335-346.
- [701] D. P. Arnold, G. A. Heath, D. A. James; Porphyrin Dimers Linked by Conjugated Butadiyne Bridges: Preparations, Spectra, Voltammetry and Reductive Spectroelectrochemistry of  $\{(M(OEP))(\mu-C_4)(M(OEP))\}$  ( $M_2 = H_4, Co_2, Ni_2, Cu_2, Zn_2, Pd_2, Pt_2, Co/Ni, Ni/Cu, Ni/Zn$ ); *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 5-31.
- [702] A. M. Krstulovic (Hrsg.); *Chiral Separations by HPLC: Applications to Pharmaceutical Compounds*; Ellis Horwood, Chichester, **1989**.
- [703] Y. Zhang, D.-R. Wu, D. B. Wang-Iverson, A. A. Tymiak; Enantioselective Chromatography in Drug Discovery; *Drug Discovery Today* **2005**, *10*, 571-577.
- [704] K. K. Unger, R. Ditz, E. Machtejevas, R. Skudas; Liquid Chromatography – Its Development and Key Role in Life Science Applications; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2300-231; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2350-2363.
- [705] G. Subramanian (Hrsg.); *Chiral Separation Techniques*; 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [706] In Ausnahmefällen, wie z.B. im Falle des Porphyrin-Dimers *rac-1a*, konnte auch bei Verwendung der Chiralcel-OD-H-Säule mit Laufmittelgemischen aus *n*-Hexan und Isopropanol und durch Herabsetzen der Temperatur des chromatographischen Systems eine Trennung der Atrop-Enantiomere erreicht werden. Vgl. hierzu Lit.<sup>[172,173,669]</sup>.
- [707] C. Horváth, W. R. Melander; Theory of Chromatography; *J. Chromatogr. Libr.* **1983**, *22A*, 27-135.
- [708] D. Song, J. Wang; Modified Resolution Factor for Asymmetrical Peaks in Chromatographic Separation; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2003**, *32*, 1105-1112.

- [709] J. D. Duncan; Chiral Separations: A Comparison of HPLC and TLC; *J. Liqu. Chrom.* **1990**, *13*, 2010.
- [710] H. T. Karnes, M. Sarkar; Enantiomeric Resolution of Drug Compounds by Liquid Chromatography; *Pharm. Res.* **1987**, *4*, 285-292.
- [711] Arbeiten zur Komplexierung eines Porphyrin-Dimers mit chiraler Brückeneinheit durch *achirale* aliphatische Diamine beschrieben Hayashi *et al.*<sup>[325]</sup> und Ema *et al.*<sup>[322]</sup>.
- [712] H. Imai, S. Nakagawa, E. Kyuno; Recognition of Axial Ligands by a Zinc Porphyrin Host on the Basis of Nonpolar Interligand Interaction; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6719-6723.
- [713] M. Tabata, J. Nishimoto; Equilibrium Data of Porphyrins and Metalloporphyrins; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 9, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 221-417.
- [714] H. L. Anderson, C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders; Thermodynamics of Induced-Fit Binding inside Polymacrocyclic Porphyrin Hosts; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5780-5789.
- [715] Für aktuelle und sehr detaillierte Studien zur Komplexstöchiometrie dimerer Porphyrine mit bidentaten Amin-Liganden (insbesondere mit DABCO), vgl. z.B.: Lit.<sup>[714,716,717]</sup>.
- [716] L. Baldini, P. Ballester, A. Casnati, R. M. Gomila, C. A. Hunter, F. Sansone, R. Ungaro; Molecular Acrobatics: Self-Assembly of Calixarene-Porphyrin Cages; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14181-14189.
- [717] P. Ballester, A. Costa, A. M. Castilla, P. M. Deyà, A. Frontera, R. M. Gomila, C. A. Hunter; DABCO-Directed Self-Assembly of Bisporphyrins (DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane); *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2196-2206.
- [718] I. Tabushi, S. Kugimiya, M. G. Kinnaird, T. Sasaki; Artificial Allosteric System. 2. Cooperative 1-Methylimidazole Binding to an Artificial Allosteric System, Zinc-Gable Porphyrin-Dipyridylmethane Complex; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4192-4199.
- [719] J. Brettar, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, N. Solladie; Tweezers Hosts for Intercalation of Lewis Base Guests: Tuning Physico-Chemical Properties of Cofacial Porphyrin Dimers; *Chem. Commun.* **2001**, 733-734.
- [720] Vgl. hierzu z.B. die Kristallstruktur eines  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrins ohne *meso*-Arylsubstituenten mit zwei *exo*-koordinierten monodentaten Liganden an den beiden Zn(II)-Zentralmetallen.<sup>[356]</sup>
- [721] H. Iwamoto, K. Horib, Y. Fukazawaa; A Model of Porphyrin Ring Current Effect; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 731-734.
- [722] K. J. Cross, M. J. Crossley; A Simple, Accurate Model for Porphyrin Ring-Current Shifts; *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 991-1004.
- [723] W. Likussar, D. F. Boltz; Theory of Continuous Variations Plots and a New Method for Spectrophotometric Determination of Extraction and Formation Constants; *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1265-1272.
- [724] P. MacCarthy; Simplified Experimental Route for Obtaining Job's Curves; *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 2165.

- [725] K. Hirose; A Practical Guide for the Determination of Binding Constants; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2001**, *39*, 193-209.
- [726] Für ausführliche Bindungsstudien von chiralen aliphatischen Diaminen variabler Kettenlänge an ein Porphyrin-Dimer mit chiraler Brückeneinheit, vgl. z.B. Lit.<sup>[327]</sup>.
- [727] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire; Aryl–Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1470.
- [728] A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy; The First Asymmetric Suzuki Cross-Coupling Reaction; *Chem. Commun.* **2000**, 1723-1724.
- [729] A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy; Synthesis of Chiral Binaphthalenes using the Asymmetric Suzuki Reaction; *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4377-4386.
- [730] A. Herrbach, A. Marinetti, O. Baudoin, D. Guenard, F. Gueritte; Asymmetric Synthesis of an Axially Chiral Antimitotic Biaryl *via* an Atropo-Enantioselective Suzuki Cross-Coupling; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4897-4905.
- [731] M. Genov, A. Almorín, P. Espinet; Efficient Synthesis of Chiral 1,1'-Binaphthalenes by the Asymmetric Suzuki-Miyaura Reaction: Dramatic Synthetic Improvement by Simple Purification of Naphthylboronic Acids; *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9346-9352.
- [732] A.-S. Castanet, F. Colobert, P.-E. Broutin, M. Obringer; Asymmetric Suzuki Cross-Coupling Reaction: Chirality Reversal Depending on the Palladium-Chiral Phosphine Ratio; *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 659-665.
- [733] J. F. Jensen, M. Johannsen; New Air-Stable Planar Chiral Ferrocenyl Monophosphine Ligands: Suzuki Cross-Coupling of Aryl Chlorides and Bromides; *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3025-3028.
- [734] K. Mikami, T. Miyamoto, M. Hatano; A Highly Efficient Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling Reaction Catalyzed by Cationic Chiral Palladium(II) Complexes; *Chem. Commun.* **2004**, 2082-2083.
- [735] M. C. Willis, L. H. W. Powell, C. K. Claverie, S. J. Watson; Enantioselective Suzuki Reactions: Catalytic Asymmetric Synthesis of Compounds Containing Quaternary Carbon Centers; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1249-1251; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1269-1271
- [736] R. P. J. Bronger, P. J. Guiry; Aminophosphine-Oxazoline and Phosphoramidite-Oxazoline Ligands and their Application in Asymmetric Catalysis; *Tetrahedron Asymmetry* **2007**, *18*, 1094-1102.
- [737] T. Takemoto, S. Iwasa, H. Hamada, K. Shibatomi, M. Kameyama, Y. Motoyama, H. Nishiyama; Highly Efficient Suzuki-Miyaura Coupling Reactions Catalyzed by Bis(oxazolanyl)phenyl-Pd(II) Complex; *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3397-3401.
- [738] K. Sawai, R. Tatumi, T. Nakahodo, H. Fujihara; Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling Reactions Catalyzed by Chiral Palladium Nanoparticles at Room Temperature; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6917-6919; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7023-7025.
- [739] A. Bermejo, A. Ros, R. Fernández, J. M. Lassaletta;  $C_2$ -Symmetric Bis-Hydrazones as Ligands in the Asymmetric Suzuki–Miyaura Cross-Coupling; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15798-15799.



- [740] J. Yin, S. L. Buchwald; A Catalytic Asymmetric Suzuki Coupling for the Synthesis of Axially Chiral Biaryl Compounds; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12051-12052.
- [741] Betrachtungen an Molekülmodellen legten nahe, dass eine C<sub>4</sub>-Spacer-Einheit für die geplante Synthese gut geeignet sein sollte: Die chirale Brückeneinheit wäre dabei in ihrer Flexibilität ausreichend eingeschränkt, um eine gute chirale Induktion zu gewährleisten, böte jedoch gleichzeitig auch ausreichend sterische Freiheit für einen effizienten Ablauf des intramolekularen C,C-Kupplungsschritts.
- [742] S. Zhang, D. Zhang, L. S. Liebeskind; Ambient Temperature, Ullmann-like Reductive Coupling of Aryl, Heteroaryl, and Alkenyl Halides; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2312-2313.
- [743] F. Witterauf; Synthese von Triarylamin-Porphyrin-Triarylmethylradikal-Triaden sowie Konzepte zur Gewinnung enantiomerenreiner axial-chiraler  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrine; Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2010**.
- [744] Ich danke Frau Franziska Witterauf für die im Rahmen ihres Forschungspraktikums geleisteten Beiträge zu den hier beschriebenen Versuchen zur Übertragung des Lacton-Konzepts auf die atrop-divergente Synthese von  $\beta,\beta'$ -Bisporphyrinen.
- [745] Für eine konzeptionell ähnliche, nicht stereoselektive Bisporphyrin-Synthese ausgehend von einem Bipyrrrol-Fragment, vgl. Lit.<sup>[357]</sup>.
- [746] Bis heute existieren nur wenige literaturbekannte Bipyrrrole mit einer stereogenen Biarylachse: die natürlich vorkommenden Marinopyrrrole A-F<sup>[747-750]</sup> und ein hexahalogениertes Pyrrol-Dimer<sup>[751]</sup> sowie vier synthetische Vertreter<sup>[752-755]</sup>.
- [747] C. C. Hughes, A. Prieto-Davo, P. R. Jensen, W. Fenical; The Marinopyrroles, Antibiotics of an Unprecedented Structure Class from a Marine *Streptomyces* Sp.; *Org. Lett.* **2008**, *10*, 629-631.
- [748] C. C. Hughes, Y.-L. Yang, W.-T. Liu, P. C. Dorrestein, J. J. L. Clair, W. Fenical; Marinopyrrrole a Target Elucidation by Acyl Dye Transfer; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12094-12096.
- [749] C. C. Hughes, C. A. Kauffman, P. R. Jensen, W. Fenical; Structures, Reactivities, and Antibiotic Properties of the Marinopyrroles A-F; *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3240-3245.
- [750] Für eine erste, kürzlich beschriebene Totalsynthese von Marinopyrrrol A in racemischer Form, siehe: C. Cheng, L. Pan, Y. Chen, H. Song, Y. Qin, R. Li; Total Synthesis of ( $\pm$ )-Marinopyrrrole a and its Library as Potential Antibiotic and Anticancer Agents; *J. Comb. Chem.* **2010**, *12*, 541-547.
- [751] N. Rosenfelder, P. Ostrowicz, L. Fu, G. W. Gribble, S. A. Tittlemier, W. Frey, W. Vetter; Enantioseparation and Absolute Configuration of the Atropisomers of a Naturally Produced Hexahalogenated 1,1'-Dimethyl-2,2'-Bipyrrrole; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 2050-2055.
- [752] C. Chang, R. Adams; Stereochemistry of *N,N'*-Bipyrryls. Resolution of *N,N'*-2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-Dicarboxybipyrryl. XVI; *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2353-2357.
- [753] J. L. A. Webb; The Chemistry of Bipyrryls. II. The Preparation and Resolution of a 1,1'-Disubstituted 2,2'-Bipyrryl Exhibiting Restricted Rotation; *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1413-1417.
- [754] P. Skowronek, D. A. Lightner; Synthesis of a Chiral 3,3'-Di-*tert*-Butyl-2,2'-Bipyrrrole; *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 889-899.

- [755] S. Dey, C. Pal, D. Nandi, V. S. Giri, M. Zaidlewicz, M. Krzeminski, L. Smentek, B. A. Hess, J. Gawronski, M. Kwit, N. J. Babu, A. Nangia, P. Jaisankar; Lewis Acid-Catalyzed One-Pot, Three-Component Route to Chiral 3,3'-Bipyrroles; *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1373-1376.
- [756] A. J. Blake, H. McNab, L. C. Monahan; 3-Hydroxypyrroles and 1H-Pyrrol-3(2H)-Ones. Part 5. Tautomerism of 1-Substituted and 1,2-Disubstituted Derivatives in the Solid State and in Solution: X-Ray Crystal and Molecular Structure of 1-Phenyl-1H-Pyrrol-3(2H)-One; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1455-1458.
- [757] B. Capon, F. C. Kwok; Tautomerism of the Monohydroxy Derivatives of Five-Membered Oxygen, Nitrogen and Sulfur Heterocycles; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5346-5356.
- [758] B. Capon, F.-C. Kwok; The Tautomerism of Hydroxy Derivatives of Five-Membered Oxygen, Nitrogen, and Sulfur Heterocycles; *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3275-3278.
- [759] G. B. Dudley, K. S. Takaki, D. D. Cha, R. L. Danheiser; Total Synthesis of (-)-Ascochlorin *via* a Cyclobutenone-Based Benzannulation Strategy; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3407-3410.
- [760] H. J. Callot; Bromation de la *m*-Tétraphénylporphine. Préparation d'Alkyl- et Polycyanoporphyines; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *22*, 1492-1496.
- [761] M. J. Crossley, P. L. Burn, S. J. Langford, S. M. Pyke, A. G. Stark; A New Method for the Synthesis of Porphyrin- $\alpha$ -Diones that is Applicable to the Synthesis of Trans-Annular Extended Porphyrin Systems; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1567-1568.
- [762] H. W. Daniell, S. C. Williams, H. A. Jenkins, C. Brückner; Oxidation of *meso*-Tetraphenyl-2,3-Dihydroxychlorin: Simplified Synthesis of  $\beta,\beta'$ -Dioxochlorins; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4045-4049.
- [763] N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson; Bis-Anthracene Fused Porphyrins: Synthesis, Crystal Structure, and Near-IR Absorption; *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2124-2127.
- [764] K. Kurotobi, K. S. Kim, S. B. Noh, D. Kim, A. Osuka; A Quadruply Azulene-Fused Porphyrin with Intense Near-IR Absorption and a Large Two-Photon Absorption Cross Section; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3944-3947; *Angew. Chem* **2006**, *118*, 4048-4051.
- [765] Q. Ouyang, Y.-Z. Zhu, C.-H. Zhang, K.-Q. Yan, Y.-C. Li, J.-Y. Zheng; An Efficient PIFA-Mediated Synthesis of Fused Diporphyrin and Triply-Singly Interlacedly Linked Porphyrin Array; *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5266-5269.
- [766] M. J. Crossley, L. G. King; Novel Heterocyclic Systems from Selective Oxidation at the  $\beta$ -Pyrrolic Position of Porphyrins; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 920-922.
- [767] J. R. McCarthy, H. A. Jenkins, C. Brückner; Free Base *meso*-Tetraaryl-Morpholino-chlorins and Porpholactone from *meso*-Tetraaryl-2,3-Dihydroxy-Chlorin; *Org. Lett.* **2003**, *5*, 19-22.
- [768] M. L. Dean, J. R. Schmink, N. E. Leadbeater, C. Brückner; Microwave-Promoted Insertion of Group 10 Metals into Free Base Porphyrins and Chlorins: Scope and Limitations; *Dalton Trans.* **2008**, 1341-1345.

- [769] J. R. McCarthy, P. J. Melfi, S. H. Capetta, C. Brückner; Use of Ag(II) as a Removable Template in Porphyrin Chemistry: Diol Cleavage Products of [*meso*-Tetraphenyl-2,3-*cis*-Diolchlorinato]Silver(II); *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9137-9146.
- [770] Die <sup>13</sup>C-Verschiebung der Ketofunktion in 2-Position (196.1 ppm) korrelierte außerdem gut mit der entsprechenden Kohlenstoffresonanz (187.8 ppm) des Porphyrinoids 2,3-Dioxochlorin.<sup>[761,762]</sup> Herrn Prof. Christian Brückner (University of Connecticut, Storrs) danke ich herzlich für die Bereitstellung von Vergleichsspektren dieser Verbindung.
- [771] Vgl. hierzu beispielsweise Lit.<sup>[275]</sup>.
- [772] Für ausgewählte Übersichtsartikel zur Synthese *meso*-substituierter Porphyrine nach der 'Senge-Methodik', vgl. Lit.<sup>[773-776]</sup>.
- [773] X. Feng, M. O. Senge; One-Pot Synthesis of Functionalized Asymmetric 5,10,15,20-Substituted Porphyrins from 5,15-Diaryl- or -Dialkyl-Porphyrins; *Tetrahedron* **2000**, *56*, 587-590.
- [774] M. O. Senge, I. Bischoff; Regioselective Synthesis of Conformationally Designed Porphyrins with Mixed *meso*-Substituent Types and Distortion Modes; *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1735-1751.
- [775] C. Ryppa, M. O. Senge, S. S. Hatscher, E. Kleinpeter, P. Wacker, U. Schilde, A. Wiehe; Synthesis of Mono- and Disubstituted Porphyrins: A- and 5,10-A<sub>2</sub>-Type Systems; *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3427-3442.
- [776] M. O. Senge; Nucleophilic Substitution as a Tool for the Synthesis of Unsymmetrical Porphyrins; *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 733-743.
- [777] Herrn Prof. Mathias Senge (Trinity College, Dublin) danke ich herzlich für vielen anregenden Diskussionen während meines Forschungsenthaltes in seiner Gruppe sowie die fortwährende Unterstützung während des gesamten Verlaufes meiner Promotion.
- [778] Für jüngst erschienene eigene Arbeiten, vgl. Lit.<sup>[779]</sup>.
- [779] D. C. G. Götz, T. Bruhn, M. O. Senge, G. Bringmann; Synthesis and Stereochemistry of Highly Unsymmetric  $\beta$ ,*meso*-Linked Porphyrin Arrays; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8005-8020.
- [780] Für Pionierarbeiten zur '2+2'-Methode, siehe: G. P. Arsenault, E. Bullock, S. F. MacDonald; Pyrromethanes and Porphyrins therefrom; *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4384-4389.
- [781] J. S. Manka, D. S. Lawrence; High Yield Synthesis of 5,15-Diarylporphyrins; *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6989-6992.
- [782] Für eine repräsentative Bromierungsvorschrift siehe z.B.: D. P. Arnold, R. C. Bott, H. Eldridge, F. M. Elms, G. Smith, M. Zojaji; Functionalization of 5,15-Diphenylporphyrin: Preparation and X-Ray Crystal Structures of *meso* Nitro, Bromo, and Trimethylsilylethynyl Derivatives; *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 495-503.
- [783] Ich danke Frau Sabine Horn (Arbeitsgruppe M. Senge, University College Dublin) herzlich für die Bereitstellung verschiedener *meso*-bromierter Bausteine für die Synthese der *meso*, $\beta'$ -verknüpften Dimere. Herrn A. Gehrold aus unserer Gruppe danke ich für die freundliche Überlassung einer Probe von 5-Brom-10,20-bis-(3,5-*tert*-butylphenyl)-15-phenyl-porphyrin.

- [784] F. Atefi, O. B. Locos, M. O. Senge, D. P. Arnold; *meso*-Iodo- and *meso*-Iodovinylporphyrins via Organopalladium Porphyrins and the Crystal Structure of 5-Iodo-10,20-Diphenylporphyrin; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, *10*, 176-185.
- [785] K. Thorley, J. Hales, H. Anderson, J. Perry; Porphyrin Dimer Carbocations with Strong Near Infrared Absorption and Third-Order Optical Nonlinearity; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7095-7098; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7203-7206.
- [786] Für *meso,meso'*-verknüpfte Trimeren mit einer solchen gewinkelten Anordnung der Untereinheiten, siehe Lit.<sup>[350,530]</sup>.
- [787] Die Synthese borylierter, dimerer und tetramerer Oligoporphyrine, allerdings mit *meso,meso'*-Verknüpfung, beschrieben Hori *et al.*<sup>[528]</sup>.
- [788] W. W. Kalisch, M. O. Senge; Facile *meso* Functionalization of Porphyrins by Nucleophilic Substitution with Organolithium Reagents; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1107-1109; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156-1159.
- [789] X. Feng, I. Bischoff, M. O. Senge; Mechanistic Studies on the Nucleophilic Reaction of Porphyrins with Organolithium Reagents; *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8693-8700.
- [790] R. Hudson, R. W. Boyle; Strategies for Selective Delivery of Photodynamic Sensitisers to Biological Targets; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 954-975.
- [791] Für ausgewählte aktuelle Übersichtsartikel zur Synthese und zu Anwendungen von Porphyrin-basierten Dendrimeren, vgl. Lit.<sup>[792,793]</sup>.
- [792] W. Maes, W. Dehaen; Synthetic Aspects of Porphyrin Dendrimers; *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4719-4752.
- [793] W.-S. Li, T. Aida; Dendrimer Porphyrins and Phthalocyanines; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6047-6076.
- [794] M. Senge, M. Fazekas, E. Notaras, W. Blau, M. Zawadzka, O. Locos, E. Ni Mhuircheartaigh; Nonlinear Optical Properties of Porphyrins; *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2737-2774.
- [795] Abbildung des Ringstromeffekts adaptiert aus Lit.<sup>[721]</sup> ('graphical abstract').
- [796] Für eine ähnliche Problematik bezüglich der Unterscheidung von *cis*- und *trans*-konfigurierten Triporphyrinen mit *meso,meso'*-Verknüpfung, vgl. Lit.<sup>[531]</sup>.
- [797] C. Adamo, V. Barone; Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model; *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [798] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Generalized Gradient Approximation Made Simple; *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [799] Beispielsweise könnte in *trans*-konfigurierten Trimeren eine  $\pi,\pi$ -Wechselwirkung des 20'-Arylrestes mit der zentralen Porphyrin-Untereinheit in der 'südlichen' Hälfte die Elektronendichteverteilung des Porphyrin-Makrocyclus derart beeinflussen, dass ein gleichzeitiges rückseitiges  $\pi$ -stacking des 20"-Phenylsubstituenten in die 'nördliche' Hälfte des aromatischen Porphyrin-Ringsystems dirigiert wird. Computerchemische Untersuchungen belegen derartige Vorzugsorientierungen z.B. für das  $\pi$ -stacking von Thiophen-Heterocyclen: F. Rodríguez-Ropero, J. Casanovas, C. Alemán; Ab Initio Calculations on  $\pi$ -Stacked Thiophene Dimer, Trimer, and Tetramer: Structure, Interaction Energy, Cooperative Effects, and Intermolecular Electronic Parameters; *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 69-78.

- [800] Für die ausführliche Untersuchung eines ähnlichen Phänomens in Monoporphyrinen, vgl.: M. J. Crossley, L. D. Field, M. M. Harding, S. Sternhell; Kinetics of Tautomerism in 2-Substituted 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins: Directionality of Proton Transfer between the Inner Nitrogens; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2335-2341.
- [801] Die zweite denkbare Alternative, nämlich dass *cis-3a* zwar bereits bei Raumtemperatur eine chirale Konformation einnimmt aber aufgrund einer ungehinderten Rotation um die zentralen Porphyrin-Phenyl-Achsen ein AA'MM'X-Spinsystem aufweist, scheint durch die Tatsache ausgeschlossen, dass sich z.B. für *trans-3b* bereits bei 20 °C eine Aufspaltung der *ortho*- und *meta*-Protonen (ABMNX-Spinsystem) andeutet. Im Falle einer freien Porphyrin-Phenyl-Rotation wäre hingegen auch für *trans-3b* ein AA'MM'X-Spinsystem zu erwarten.
- [802] Bei Raumtemperatur sind die *ortho*-Protonen teilweise vom Signal der CDCl<sub>3</sub>-Restprotonen verdeckt und überlagern zudem in Teilen mit <sup>1</sup>H-Signalen (<sup>15</sup><sup>31</sup>-H, <sup>15</sup><sup>51</sup>-H) des 4-Methoxyphenyl-Substituenten in Position 15.
- [803] J. C. Lindon, J. K. Nicholson, I. D. Wilson; Direct Coupling of Chromatographic Separations to NMR Spectroscopy; *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1996**, *29*, 1-49.
- [804] P. Arpino; Coupling Techniques in LC/MS and SFC/MS; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, *337*, 667-685.
- [805] J.-L. Wolfender, K. Ndjoko, K. Hostettmann; LC/NMR in Natural Products Chemistry; *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 575-596.
- [806] B. Vogler, I. Klaiber, G. Roos, C. U. Walter, W. Hiller, P. Sandor, W. Kraus; Combination of LC-MS and LC-NMR as a Tool for the Structure Determination of Natural Products; *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 175-178.
- [807] G. Bringmann, M. Rückert, J. Schlauer, M. Herderich; Acetogenic Isoquinoline Alkaloids. CXII. Separation and Identification of Dimeric Naphthylisoquinoline Alkaloids by Liquid Chromatography Coupled to Electrospray Ionization Mass Spectrometry; *J. Chromatogr. A* **1998**, *810*, 231-236.
- [808] G. Bringmann, C. Günther, J. Schlauer, M. Rückert; HPLC-NMR Online Coupling Including the ROESY Technique: Direct Characterization of Naphthylisoquinoline Alkaloids in Crude Plant Extracts; *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2805-2811.
- [809] G. Bringmann, K. Messer, M. Wohlfarth, J. Kraus, K. Dumbuya, M. Rueckert; HPLC-CD On-Line Coupling in Combination with HPLC-NMR and HPLC-MS/MS for the Determination of the Full Absolute Stereostructure of New Metabolites in Plant Extracts; *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2678-2686.
- [810] A. F. Drake, J. M. Grould, S. F. Mason; Simultaneous Monitoring of Light-Absorption and Optical Activity in the Liquid Chromatography of Chiral Substance; *J. Chromatogr. A* **1980**, *202*, 239-245.
- [811] P. Salvadori, C. Rosini, C. Bertucci; Circular Dichroic Detection in the HPLC of Chiral Molecules: Direct Determination of Elution Orders; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5050-5054.
- [812] A. Mannschreck; Chiroptical Detection during Liquid Chromatography: Applications to Stereoanalysis and Stereodynamics; *Chirality* **1992**, *4*, 163-169.

- [813] G. Bringmann, T. A. M. Gulder, M. Reichert, T. Gulder; The Online Assignment of the Absolute Configuration of Natural Products: HPLC-CD in Combination with Quantum Chemical CD Calculations; *Chirality* **2008**, *20*, 628-642.
- [814] O. McConnell, A. Bach, C. Balibar, N. Byrne, Y. Cai, G. Carter, M. Chlenov, L. Di, K. Fan, I. Goljer, Y. He, D. Herold, M. Kagan, E. Kerns, F. Köhn, C. Kraml, V. Marathias, B. Marquez, L. McDonald, L. Nogle, C. Petucci, G. Schlingmann, G. Tawa, M. Tischler, R. T. Williamson, A. Sutherland, W. Watts, M. Young, M. Y. Zhang, Y. Zhang, D. Zhou, D. Ho; Enantiomeric Separation and Determination of Absolute Stereochemistry of Asymmetric Molecules in Drug Discovery – Building Chiral Technology Toolboxes; *Chirality* **2007**, *19*, 658-682.
- [815] D. A. Lighthner; The Octant Rule; in *Circular Dichroism – Principles and Applications* (Hrsg.: N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody), 2. Aufl., Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 261-304.
- [816] Für eine Anwendung der 'Dibenzoat-Methode' vgl. z.B.: H. Uzawa, Y. Nishida, H. Ohruï, H. Meguro; Application of the Dibenzoate Chirality Method to Determine the Absolute Configuration of Glycerols and Related Acyclic Alcohols; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 116-122.
- [817] G. Bringmann, S. Busemann; The Quantum Chemical Calculation of CD Spectra: The Absolute Configuration of Chiral Compounds from Natural or Synthetic Origin; in *Natural Product Analysis: Chromatography, Spectroscopy, Biological Testing* (Hrsg.: P. Schreier, M. Herderich, H.-U. Humpf, W. Schwab), Vieweg, Wiesbaden, **1998**, S. 195-211.
- [818] C. Diedrich, S. Grimme; Systematic Investigation of Modern Quantum Chemical Methods to Predict Electronic Circular Dichroism Spectra; *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2524-2539.
- [819] G. Bringmann, T. Bruhn, K. Maksimenka, Y. Hemberger; The Assignment of Absolute Stereostructures through Quantum Chemical Circular Dichroism Calculations; *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2717-2727.
- [820] Für eine kleine Auswahl aktueller Beispiele aus dem Gebiet der Offline-CD-Analytik in Kombination mit quantenchemischen CD-Rechnungen, vgl. Lit.<sup>[821-825]</sup>.
- [821] J. Sandström; Determination of Absolute Configurations and Conformations of Organic Compounds by Theoretical Calculations of CD Spectra; *Chirality* **2000**, *12*, 162-171.
- [822] D. Enders, M. Milovanovic, E. Voloshina, G. Raabe, J. Fleischhauer; First Asymmetric Synthesis and Determination of the Absolute Configuration of a Lignan Isolated from *Virola Sebifera*; *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1984-1990.
- [823] P. J. Stephens, D. M. McCann, F. J. Devlin, A. B. Smith; Determination of the Absolute Configurations of Natural Products via Density Functional Theory Calculations of Optical Rotation, Electronic Circular Dichroism, and Vibrational Circular Dichroism: The Cytotoxic Sesquiterpene Natural Products Quadrone, Suberosenone, Suberosanone, and Suberosenol a Acetate; *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 1055-1064.
- [824] K. Ishida, K. Maksimenka, K. Fritzsche, K. Scherlach, G. Bringmann, C. Hertweck; The Boat-Shaped Polyketide Resistoflavin Results from Re-Facial Central Hydroxylation of the Discoid Metabolite Resistomycin; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14619-14624.

- [825] P. Osswald, M. Reichert, G. Bringmann, F. Würthner; Perylene Bisimide Atropisomers: Synthesis, Resolution, and Stereochemical Assignment; *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3403-3411.
- [826] G. Bringmann, D. C. G. Götz, T. Bruhn; The Online Stereoanalysis of Chiral Compounds by HPLC-ECD Coupling in Combination with Quantum-Chemical Calculations; in *Advances in Chiroptical Methods* (Hrsg.: N. Berova, P. Polavarapu, K. Nakanishi, R. W. Woody), Bd. 2, Wiley-Blackwell, New York, **2011**, im Druck.
- [827] T. S. Balaban, A. D. Bhise, G. Bringmann, J. Bürck, C. Chappaz-Gillot, A. Eichhöfer, D. Fenske, D. C. G. Götz, M. Knauer, T. Mizoguchi, D. Mössinger, H. Rösner, C. Roussel, M. Schraut, H. Tamiaki, N. Vanthuynne; Mimics of the Self-Assembling Chlorosomal Bacteriochlorophylls: Regio- and Stereoselective Synthesis and Stereoanalysis of Acyl(1-Hydroxyalkyl)porphyrins; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14480-14492.
- [828] S. Jasinski, A. Hopf, E. Ermilov, D. C. G. Götz, A. Schaumlöffel, G. Bringmann, B. Röder, N. Jux; Bis-Cycloketotetraarylporphyrins: Synthesis, Stereochemical Analysis, Electrochemistry, and Photophysical Properties; in Vorbereitung.
- [829] Die in der Grafik gezeigte Minimumstruktur des Bis-cycloketotetraarylporphyrins **142** (zwei *meso*-Arylreste aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt) sowie das CD-Spektrum wurde von A. Schaumlöffel berechnet (TD B3LYP/6-31G\*\*//RI-BP86/SV(P)). Zur Minimierung des Rechenaufwands wurden hierbei alle *tert*-Butylgruppen durch Methylreste ersetzt. Die Strukturoptimierung sowie die CD-Rechnungen für das Indaphyrin **144a** wurden von T. Bruhn durchgeführt (TD B3LYP/6-31G\*\*//B3LYP/6-31G\*\*).
- [830] K. S. F. Lau, S. Zhao, C. Ryppa, S. Jockusch, N. J. Turro, M. Zeller, M. Gouterman, G. E. Khalil, C. Brückner; Synthesis, Structure, and Optical Properties of the Platinum(II) Complexes of Indaphyrin and Thiaindaphyrin; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4067-4074.
- [831] J. R. McCarthy, M. A. Hyland, C. Brückner; Synthesis of Indaphyrins: *Meso*-Tetraarylsecoclorin-Based Porphyrinoids Containing Direct *o*-Phenyl-to- $\beta$ -Linkages; *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1484-1491.
- [832] J. R. McCarthy, M. A. Hyland, C. Brueckner; Indaphyrin, a *meso*-Tetraarylsecoclorin-Derived Chromophore Incorporating *o*-Phenyl-to- $\beta$ -Linkages; *Chem. Commun.* **2003**, 1738-1739.
- [833] H. W. Daniell, C. Brückner; Enantiomeric Resolution of a Ruffled Porphyrinoid; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1688-1691; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1720-1723.
- [834] C. Brückner, S. J. Rettig, D. Dolphin; Formation of a *meso*-Tetraarylsecoclorin and a Homoporphyrin with a Twist; *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2094-2098.
- [835] L. Liu, T. Bruhn, L. Guo, D. C. G. Götz, Y. Che, G. Bringmann; Chloropupukeanolides C-E, Cytotoxic Pupukeanane Chlorides with a Spiroketal Skeleton from *Pestalotiopsis Fici*; *Chem. Eur. J.* **2010**, angenommen.
- [836] J. Li, M.-Y. Li, T. Bruhn, D. C. G. Götz, Q. Xiao, T. Satyanandamurty, J. Wu, G. Bringmann; Xylogodavarin A: A Structurally Intriguing Limonoid from the Godavari Mangrove *Xylocarpus Moluccensis*; in Vorbereitung.

- [837] R. A. Butcher, F. C. Schroeder, M. A. Fischbach, P. D. Straight, R. Kolter, C. T. Walsh, J. Clardy; The Identification of Bacillaene, the Product of the PksX Mega-complex in *Bacillus Subtilis*; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 1506-1509.
- [838] X.-H. Chen, J. Vater, J. Piel, P. Franke, R. Scholz, K. Schneider, A. Koumoutsis, G. Hitzeroth, N. Grammel, A. W. Strittmatter, G. Gottschalk, R. Süssmuth, R. Borriss; Structural and Functional Characterization of Three Polyketide Synthase Gene Clusters in *Bacillus Amyloliquefaciens* FZB42; *J. Bacteriol.* **2006**, *188*, 4024-4036.
- [839] P. S. Patel, S. Huang, S. Fisher, D. Pirnik, C. Aklonis, L. Dean, E. Meyers, P. Fernandes, F. Mayerl; Bacillaene, a Novel Inhibitor of Prokaryotic Protein Synthesis Produced by *Bacillus Subtilis*: Production, Taxonomy, Isolation, Physico-Chemical Characterization and Biological Activity; *J. Antibiot.* **1995**, *48*, 997-1003.
- [840] T. Nguyen, K. Ishida, H. Jenke-Kodama, E. Dittmann, C. Gurgui, T. Hochmuth, S. Taudien, M. Platzer, C. Hertweck, J. Piel; Exploiting the Mosaic Structure of Trans-Acyltransferase Polyketide Synthases for Natural Product Discovery and Pathway Dissection; *Nat. Biotechnol.* **2008**, *26*, 225-233.
- [841] J. Moldenhauer, D. Götz, C. Albert, S. Bischof, K. Schneider, R. Süssmuth, M. Engeser, H. Gross, G. Bringmann, J. Piel; The Final Steps of Bacillaene Biosynthesis in *Bacillus Amyloliquefaciens* FZB42: Direct Evidence for  $\beta,\gamma$ -Dehydration by a Trans-Acyltransferase Polyketide Synthase; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1465-1467; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1507-1509.
- [842] F. Schroeder, D. Gibson, A. Churchill, P. Sojikul, E. Wursthorn, S. Krasnoff, J. Clardy; Differential Analysis of 2D NMR Spectra: New Natural Products from a Pilot-Scale Fungal Extract Library; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 901-904; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 919-922.
- [843] C. Brückner, E. D. Sternberg, J. K. MacAlpine, S. J. Rettig, D. Dolphin; A Novel Stepwise Degradation of Porphyrins. Synthesis and Structural Characterization of *meso*-Tetraphenylchlorophinato Nickel(II) and *meso*-Tetraphenylsecochlorinato Nickel(II); *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2609-2610.
- [844] Für die Bereitstellung der röntgenstrukturanalytischen Daten für die dreidimensionale Darstellung des Secochlorin-dialdehyds danke ich Herrn Prof. Christian Brückner (University of Connecticut, Storrs).
- [845] C. Brückner, D. C. G. Götz, S. P. Fox, C. Ryppa, J. R. McCarthy, T. Bruhn, H. W. Daniell, S. Banerjee, P. Daddario, M. Zeller, R. W. Boyle, G. Bringmann; Helimeric Porphyrinoids: Stereostructure and Chiral Resolution of *meso*-Tetraarylmorpholinochlorins; in Vorbereitung.
- [846] Obwohl die relative *trans*-Anordnung der Morpholinochlorine mit zwei Alkoxy-substituenten in eine *cis*-Konfiguration der monoverbrückten Analoga übergeht, bleiben die absoluten Stereodeskriptoren unverändert, da hier zugleich ein Wechsel der Prioritäten der Substituenten nach den CIP-Regeln erfolgt!
- [847] Es ist bemerkenswert, dass man ausgehend von *metallfreien* Hydroxy-Alkoxy-Morpholinochlorinen ausschließlich die analogen mono-verbrückten Produkte mit relativer *trans*-Konfiguration (anstelle der *cis*-Konfiguration im Falle der hier gezeigten Ni(II)-Komplexe) des Alkoxy- und des Phenylrestes erhält. Diese etwas schwerer zugänglichen nicht metallierten *trans*-Diastereomere wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht untersucht. Wohl aufgrund dieser *trans*-Konfiguration der metallfreien Morpholinochlorine mit einer *ortho*-Phenyl-Verknüpfung ist



- auch die Folgereaktion zu zweifach verbrückten Derivaten generell nur für die *cis*-konfigurierten Ni(II)-Komplexe möglich.
- [848] A. D. Becke; A New Mixing of Hartree-Fock and Local-Density-Functional Theories; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- [849] Vgl. hierzu die ausgewählten Artikel Lit.<sup>[850-854]</sup> und dort zitierte Literatur.
- [850] R. Koerner, M. M. Olmstead, A. Ozarowski, S. L. Phillips, P. M. van Calcar, K. Winkler, A. L. Balch; Possible Intermediates in Biological Metalloporphyrin Oxidative Degradation. Nickel, Copper, and Cobalt Complexes of Octaethylformylbiliverdin and Their Conversion to a Verdoheme; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1274-1284.
- [851] L. Latos-Grazynski, J. Johnson, S. Attar, M. M. Olmstead, A. L. Balch; Reactivity of the Verdoheme Analogues, 5-Oxaporphyrin Complexes of Cobalt(II) and Zinc(II), with Nucleophiles: Opening of the Planar Macrocycle by Alkoxide Addition to Form Helical Complexes; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4493-4499.
- [852] A. Thompson, D. Dolphin; Nuclear Magnetic Resonance Studies of Helical Dipyrromethene-Zinc Complexes; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1315-1318.
- [853] T. E. Wood, N. D. Dalgleish, E. D. Power, A. Thompson, X. Chen, Y. Okamoto; Stereochemically Stable Double-Helicate Dinuclear Complexes of Bis(dipyrromethene)s: A Chiroptical Study; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5740-5741.
- [854] M. Bröring, S. Link, C. D. Brandt, E. C. Tejero; Helical Transition-Metal Complexes of Constrained 2,2'-Bidipyrins; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1661-1670.
- [855] A. B. Alemayehu, L. K. Hansen, A. Ghosh; Nonplanar, Noninnocent, and Chiral: A Strongly Saddled Metalloporphyrin; *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7608-7610.
- [856] G. Bringmann, D. C. G. Götz, T. Bruhn, P. Daddario, C. Brückner; Stereochemically Stable Helically Chiral Porphyrinoids: Chiroptical Properties of Indaphyrins; in Vorbereitung.
- [857] R. W. Scheidt; Systematics of the Stereochemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins; in *The Porphyrin Handbook* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Bd. 3, Academic Press, San Diego, **2000**, S. 49-112.
- [858] R. Shannon; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides; *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751-767.
- [859] I. Kant; Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik, die als Wissenschaft wird auftreten können, **1783**.
- [860] Der vollständige Originaltext der *Prolegomena* ist beispielsweise unter [http://guttenberg.spiegel.de/?id=5&xid=1372&kapitel=1#gb\\_found](http://guttenberg.spiegel.de/?id=5&xid=1372&kapitel=1#gb_found) online verfügbar.
- [861] G. M. Sheldrick; A Short History of SHELX; *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [862] Gaussian 03, revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C.

- Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [863] ORCA, version 2.8.0, F. Neese, U. Becker, D. Ganyushin, A. Hansen, D. Liakos, C. Kollmar, S. Koßmann, T. Petrenko, C. Reimann, C. Riplinger, K. Sivalingam, B. Wezisl, F. Wennmohs, Universität Bonn, Bonn, Deutschland, **2010**.
- [864] TURBOMOLE, Version 6.2, R. Ahlrichs, M. K. Armbruster, R. A. Bachorz, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, F. A. Bischoff, S. Böcker, N. Crawford, P. Deglmann, F. Della Sala, M. Diedenhofen, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, A. Glöß, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, A. Hellweg, S. Höfener, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattaneck, W. Klopper, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, P. Nava, C. Ochsenfeld, H. Öhm, M. Pabst, H. Patzelt, D. Rappoport, O. Rubner, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, D. P. Tew, O. Treutler, B. Unterreiner, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, N. Winter, TURBOMOLE GmbH, Karlsruhe, Deutschland, **2010**.
- [865] Autorenkollektiv; *Organikum*; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1976**.
- [866] H. J. Dauben Jr., L. L. McCoy; *N*-Bromosuccinimide. I. Allylic Bromination, a General Survey of Reaction Variables; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4863-4873.
- [867] A. Wiehe, Y. M. Shaker, J. C. Brandt, S. Mebs, M. O. Senge; Lead Structures for Applications in Photodynamic Therapy. Part 1: Synthesis and Variation of *m*-THPC (Temoporfin) Related Amphiphilic A<sub>2</sub>BC-Type Porphyrins; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5535-5564.
- [868] S. Horn, M. O. Senge; The Intermolecular Pauson-Khand Reaction of *meso*-Substituted Porphyrins; *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4881-4890.
- [869] Aufgrund des breiten Isotopen-Musters (verursacht durch Bor) konnte der monoisotopische Molekül-Peak nicht vermessen werden. Daher ermittelte man die exakte Masse des intensivsten Signals X+1 (X = Massenrepräsentant) und verglich diese mit dem entsprechenden berechneten Wert. Die Berechnung der exakten Masse erfolgte mit Hilfe des Moduls 'Bruker Daltonics Isotope Pattern' (Software: Compass 1.1, Bruker Daltonic GmbH).
- [870] Aufgrund des breiten Isotopen-Musters (verursacht durch Palladium und Bor) konnte der monoisotopische Molekül-Peak nicht vermessen werden. Daher ermittelte man die exakte Masse des intensivsten Signals X+4 (X = Massenrepräsentant) und verglich diese mit dem entsprechenden berechneten Wert. Die Berechnung der exakten Masse erfolgte mit Hilfe des Moduls 'Bruker Daltonics Isotope Pattern' (Software: Compass 1.1, Bruker Daltonic GmbH).
- [871] Aufgrund des breiten Isotopen-Musters (verursacht durch Palladium und Kupfer) konnte der monoisotopische Molekül-Peak nicht vermessen werden. Daher ermittelte man die exakte Masse des intensivsten Signals X+8 (X = Massenrepräsentant) und verglich diese mit dem entsprechenden berechneten Wert. Die Berechnung der exakten Masse erfolgte mit Hilfe des Moduls 'Bruker Daltonics Isotope Pattern' (Software: Compass 1.1, Bruker Daltonic GmbH).

- [872] Aufgrund des breiten Isotopen-Musters (verursacht durch die Kombination von Zink und Chlor) konnte der monoisotopische Molekül-Peak nicht vermessen werden. Daher ermittelte man die exakte Masse des intensivsten Signals X+8 (X = Massenrepräsentant) und verglich diese mit dem entsprechenden berechneten Wert. Die Berechnung der exakten Masse erfolgte mit Hilfe des Moduls 'Bruker Daltonics Isotope Pattern' (Software: Compass 1.1, Bruker Daltonic GmbH).
- [873] Aufgrund des breiten Isotopen-Musters (verursacht durch die beiden Pd(II)-Zentren) konnte der monoisotopische Molekül-Peak nicht vermessen werden. Daher ermittelte man die exakte Masse des intensivsten Signals X+7 (X = Massenrepräsentant) und verglich diese mit dem entsprechenden berechneten Wert. Die Berechnung der exakten Masse erfolgte mit Hilfe des Moduls 'Bruker Daltonics Isotope Pattern' (Software: Compass 1.1, Bruker Daltonic GmbH).
- [874] Aufgrund des breiten Isotopen-Musters (verursacht durch die beiden Pd(II)-Metallzentren) konnte der monoisotopische Molekül-Peak nicht vermessen werden. Daher ermittelte man die exakte Masse des intensivsten Signals X+10 (X = Massenrepräsentant) und verglich diese mit dem entsprechenden berechneten Wert. Die Berechnung der exakten Masse erfolgte mit Hilfe des Moduls 'Bruker Daltonics Isotope Pattern' (Software: Compass 1.1, Bruker Daltonic GmbH).
- [875] D. L. Boger, M. J. Kochanny; Inverse Electron Demand Diels-Alder Reactions of Heterocyclic Azadienes: [4+2] Cycloaddition Reaction of Amidines with 1,3,5-Triazines; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4950-4955.
- [876] D.-M. Shen, C. Liu, Q.-Y. Chen; Synthesis and Versatile Reactions of  $\beta$ -Azido-tetraarylporphyrins; *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1419-1422.
- [877] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison; Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions; *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806. .
- [878] T. H. Dunning Jr.; Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen; *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- [879] H. Kamogawa, T. Nakata, S. Komatsu; Vinyl Polymers Bearing a Pyrrole Ring. II. 5,10,15,20-Tetraarylporphyrins with a Substituent-Bearing Vinyl Group at the Pyrrole Residue and their Zinc Complexes; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2300-2302.
- [880] S. Banfi, E. Caruso, L. Buccafurni, R. Murano, E. Monti, M. Gariboldi, E. Papa, P. Gramatica; Comparison between 5,10,15,20-Tetraaryl- and 5,15-Diarylporphyrins as Photosensitizers: Synthesis, Photodynamic Activity, and Quantitative Structure-Activity Relationship Modeling; *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3293-3304.
- [881] O. J. Clarke, R. W. Boyle; Selective Synthesis of Asymmetrically Substituted 5,15-Diphenylporphyrins; *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7167-7168.
- [882] K. Dahms, M. O. Senge; Triptycene as a Rigid, 120° Orienting, Three-Pronged, Covalent Scaffold for Porphyrin Arrays; *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5397-5399.
- [883] Aufgrund des breiten Isotopen-Musters (verursacht durch die drei Zink-Atome) konnte der monoisotopische Molekül-Peak nicht vermessen werden. Daher ermittelte man die exakte Masse des intensivsten Signals X+6 (X = Massenrepräsentant) und verglich diese mit dem entsprechenden berechneten Wert. Die Berechnung der

---

exakten Masse erfolgte mit Hilfe des Moduls 'Bruker Daltonics Isotope Pattern' (Software: Compass 1.1, Bruker Daltonic GmbH).



*'So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,  
man muss sie für fertig erklären,  
wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.'*

**(Johann Wolfgang von Goethe, Italienische Reise, 1974)**