

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 ALLGEMEINES

5.1.1 Reinigung der Reagenzien

p-Toluolsulfonsäurehydrazid (*p*-TSH; Janssen, Nr. 15.786.72) und 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (Merck-Schuchardt, Nr. 820487) wurden vor der Verwendung über CaCl_2 getrocknet. *p*-Benzochinon wurde vor der Alkylierung bei 100 °C unter Normaldruck sublimiert oder aus Hexan umkristallisiert. Pyrrol und Benzaldehyd wurden maximal einen Tag vor der Umsetzung unter Schutzgas destilliert und gegebenenfalls bei -18° im Gefrierschrank aufbewahrt. Die Vorstufen Adipinsäuremonomethylester (Fluka, Nr. 02220) und Cyclohexandicarbonsäuredimethylester (Fluka, Nr. 28980) konnten ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt werden.

5.1.2 Reinigung der Lösungsmittel

Sämtliche Lösungsmittel wurden vor der Verwendung destilliert. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte durch Erhitzen unter Rückfluß mit einem geeigneten Trocknungsmittel und anschließender Destillation unter Argon. Als Trockenmittel für Kohlenwasserstoffe diente Natrium, für chlorierte Kohlenwasserstoffe P_4O_{10} und für Pyridin festes KOH. Nach der Trocknung wurden die Kohlenwasserstoffe über Natriumdraht, alle anderen Lösungsmittel über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

5.1.3 Chromatographische Methoden und Laufmittel

Für die säulenchromatographischen Trennungen wurden Kieselgel 60 (Merck) und Aluminiumoxid 90 Akt. II-III (Merck) als stationäre Phase verwendet. Zur HPLC-Trennung wurden MPLC-Pumpen, HPLC-Säulen und UV-Vis-Detektoren der Firma Knauer verwendet. Als stationäre Phase bei der HPLC-Trennung wurde Nucleosil 50-5 verwendet.

Zur Herstellung größerer Mengen an O_2 -freiem Laufmittel wurde die Vorlage eines Rotationsverdampfers während der Destillation über einen Teflonschlauch mit Helium oder Argon gespült (**Abbildung 5-1 a**). Das abgenommene Destillat wurde durch weiteres Einleiten von Inertgas vor Sauerstoffzutritt geschützt.

Bei der säulenchromatographischen Vorreinigung der Hydroporphyrin-Chinone wurde das Laufmittel in einem Steigrohr unmittelbar vor dem Erreichen der stationären Phase mit Argon oder Helium gespült (**Abbildung 5-1 b**), während bei der HPLC-Trennung nur Helium zum

Entgasen des Laufmittelvorrats nach der Destillation verwendet wurde.¹ Argon erwies sich aufgrund seiner höheren Löslichkeit weniger gut geeignet, da beim Übergang des Laufmittels aus der HPLC-Säule in den Niederdruckbereich Gasblasen und starke Schwankungen in der optischen Dichte auftraten, die sich im Detektor störend auswirkten.

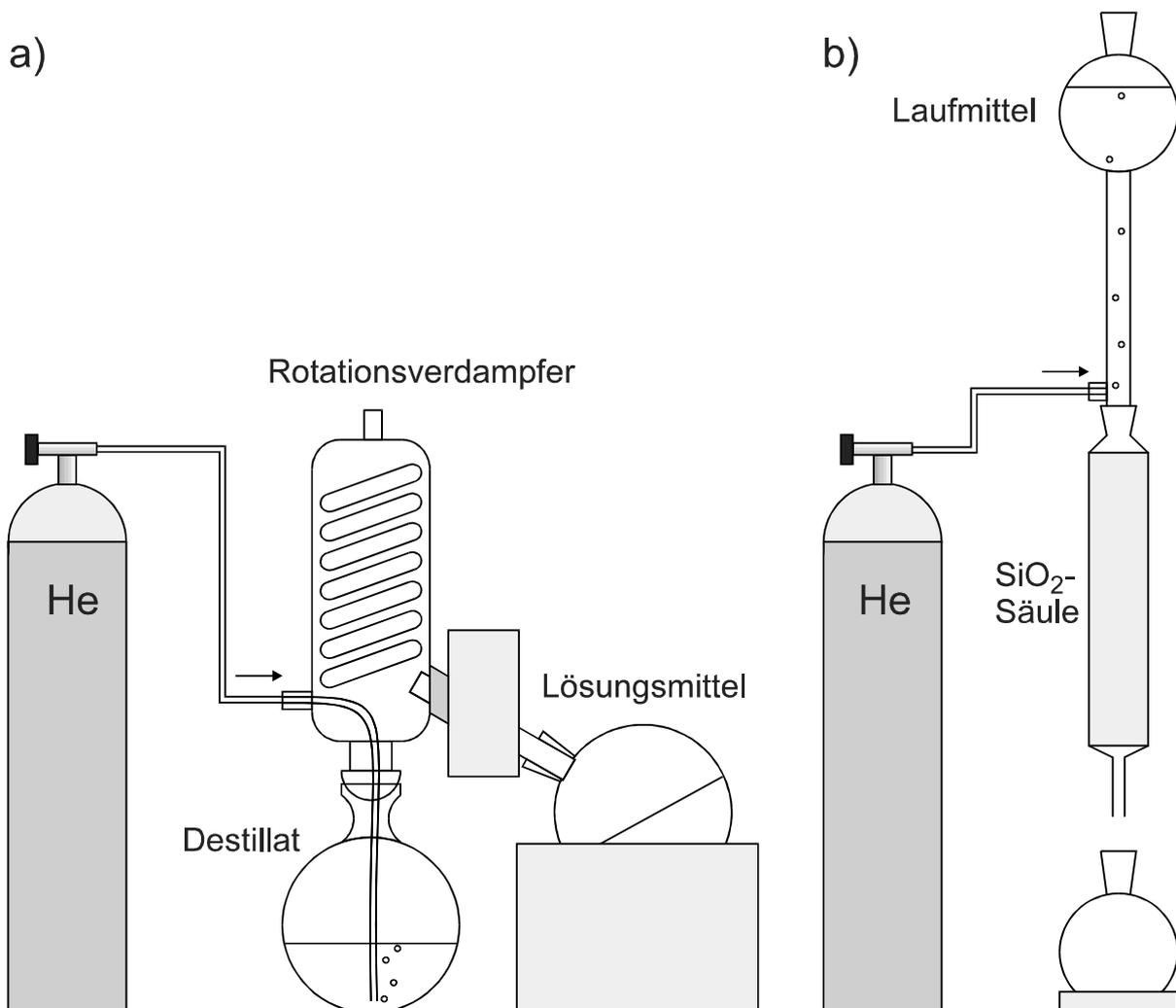


Abbildung 5-1: a) Herstellung von O₂-freiem Laufmittel; b) Säulenchromatographie unter O₂-Ausschluß

¹ Die Löslichkeit von unpolaren Gasen in unpolaren Lösungsmitteln ist hauptsächlich von van der Waals-Wechselwirkungen abhängig. Zur Löslichkeit verschiedener Gase in Abhängigkeit von der Polarität des Laufmittels und zum Einfluß von gelösten Gasen auf die Basislinie bei der analytischen HPLC siehe: S. R. Bakalyar, M. P. T. Bradley, R. Hoganen, *J. Chromatogr.* **158**, 277 (1978).

5.1.4 Trocknung und Lagerung

Die Hydroporphyrin-Chinone konnten nur bei geringer Erwärmung oder Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet werden, um die Bildung von Porphyrin-Hydrochinonen zu verhindern. Die Lagerung erfolgte bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Lichtabschluß.

5.1.5 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit den Schmelzpunktbestimmungsapparaten Büchi 510 und Reichert Thermovar bestimmt. Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Zur Unterscheidung zwischen Schmelzen und Zersetzung wurden die Proben mehrmals erhitzt.

5.1.6 Massenspektrometrie

Die in dieser Arbeit verwendeten Massenspektren wurden von der MS-Abteilung des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin an einem Spektrometer MAT 711 der Firma Varian/Finnigan MAT bei einer Beschleunigungsspannung von 8 kV aufgenommen. Die hochaufgelöste Massenspektrometrie zum Nachweis der Summenformel erfolgte mit einem Auflösungsvermögen von über 200000/u nach der Peak-Match-Methode. Die Meßtemperatur und die Ionisationsenergie sind bei den jeweiligen Synthesevorschriften angegeben.

Die Zuordnung der Signale erfolgt entweder durch Nennung des jeweiligen Fragments (z. B. $[\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4]^{+\bullet}$), oder durch Beschreibung der Fragmentbildung aus dem ursprünglichen Molekül (z. B. $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5]^{+\bullet}$).

5.1.7 Nachweis der Summenformel

Die Elementaranalysen wurden von der Analyseabteilung des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin mit einem Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer durchgeführt.

Die Chlorin- und Bacteriochlorin-Chinone enthalten nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisieren stets einen gewissen Anteil an Lösungsmittel, der sich nicht durch Ausheizen im Vakuum entfernen läßt, ohne die Produkte zu zerstören. Für diese Verbindungen diente die hochaufgelöste Massenspektrometrie zum Nachweis der Summenformel, während auf die Nennung der Ergebnisse der Elementaranalyse verzichtet wird.

5.1.8 Literaturbekannte Vorstufen

Bei den literaturbekannten Vorstufen wurde auf einen Nachweis der Summenformel durch Elementaranalyse oder hochaufgelöste Massenspektrometrie verzichtet, da die aus ihnen hergestellten Zielverbindungen vollständig charakterisiert sind. Synthesen von literaturbekannten Vorverbindungen, die nach der Originalvorschrift durchgeführt wurden (Brückenbausteine mit Chinonylrest, Porphyrin-Chinone), sind mit einem Verweis auf die zugrundegelegte Literatur gekennzeichnet.

5.1.9 NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden von den Mitarbeitern der NMR-Abteilung des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin aufgenommen. Zum Einsatz kamen Impuls-Spektrometer der Firma Bruker mit 250, 270 und 500 MHz Resonanzfrequenz, bezogen auf den ^1H -Kern. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Als interner Standard für die chemischen Verschiebungen diente in den ^1H -NMR-Spektren das Signal des ^1H -haltigen Lösungsmittelanteils und in den ^{13}C -Spektren das Signal des ^{13}C -haltigen Lösungsmittelanteils.

Die ermittelten Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; q = Quartett; quint = Quintett; m = unaufgelöstes Multiplett. Bei mehreren Kopplungspartnern wird die größere Kopplung zuerst genannt (Beispiel: dt = Dublettaufspaltung mit einer großen Kopplung sowie Tripletttaufspaltung mit einer kleineren Kopplung). Die Zusammenfassung mehrerer Signale zu einer Gruppe geschieht durch ein Pluszeichen (Beispiel: m + m = zwei Multipletts von unterschiedlichen Kernen).

5.1.10 Stationäre EPR/ENDOR-Spektroskopie

Die stationären EPR- und Triplett-Messungen an den Donor-Kationradikalen, Akzeptor-Anionradikalen und Donor-Tripletts wurden an einem EPR-Spektrometer der Firma Bruker ER 200 D-SRC mit Resonator 4102 ST durchgeführt, die ENDOR-Spektren an einem Bruker ER 220 D mit einem ENDOR-Resonator ER 220 ERB. Die EPR/ENDOR-Untersuchungen an Donor-Kationen und Akzeptor-Anionen erfolgte durch Peizhu TIAN (AG KURRECK), Dominique NIETHAMMER (AG KURRECK) und Ravi Kumar MUDRASAGAM (AG KURRECK). Die EPR/ENDOR-Untersuchungen am Anionradikal von **ZnTPC** wurden von Michael FUHS (AG MÖBIUS) durchgeführt. Die Vorzeichen der meisten Kopplungskonstanten konnten durch General-TRIPLE-Messungen bestimmt werden. Die ermittelten Spindichten wurden zur Berechnung von LCAO-Koeffizienten von HOMO und LUMO der Donor-Abschnitte nach

dem semiempirischen RHF-INDO/SP-Verfahren herangezogen.^{1,2} Die Berechnung der LCAO- p_z Koeffizienten wurde von Martina HUBER und Matthias WITTENBERG (AG MÖBIUS) durchgeführt.

5.1.10.1 Donor-Kationradikale

Zur Oxidation der Hydroporphyrine zum Kationradikal wurde unter Schutzgas eine $2 \cdot 10^{-3}$ -molare Dichlormethanolösung mit einem achtfachen Überschuß an Iod versetzt. Für die ENDOR-Spektroskopie wurden zusätzlich geringe Mengen an Silber(I)perchlorat zugesetzt. Die Spektren wurden bei 220 - 240 K aufgenommen.

5.1.10.2 Donor-Anionradikale

Bei den ENDOR- und TRIPLE-Mesungen am Anionradikal von **ZnTPC** kam ein in der AG MÖBIUS entwickeltes Spektrometer zum Einsatz,³ während die EPR-Spektren an einem handelsüblichen Gerät mit einer Mirowellenbrücke Varian E 102 aufgenommen wurden. Die Reduktion von **ZnTPC** zum Anionradikal erfolgte unter Schutzgas in ca. $5 \cdot 10^{-4}$ -molarer THF-Lösung durch metallisches Natrium. Dem Lösungsmittel wurde zur Vermeidung der von Porphyrinen bekannten Komplexbildung des Na^+ -Ions Kronenether 18-Krone-6 zugesetzt.⁴ Die EPR/ENDOR-Spektren wurden in THF bei Raumtemperatur aufgenommen.

5.1.10.3 Akzeptor-Anionradikale

Die EPR-Spektren der Anionradikale des Chinon-Akzeptors der Diaden ließen sich sowohl chemisch durch Reduktion als auch photochemisch nach Lichtanregung des Donors und Elektronentransfer zum Akzeptor erzeugen. Zur Reduktion des Chinons zum Anionradikal wurde eine ca. 10^{-3} -molare Isopropanol/DME-Lösung der Diade unter Argon mit geringen Mengen Benzoin und einem Tropfen einer 40 %-igen Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol versetzt. Die Spektren wurden bei 290 K aufgenommen. Zur photochemischen Erzeugung der Anionradikale des Akzeptors wurde eine ca. 10^{-4} -molare Lösung der Diade in Ethanol während der Messung mit einer Hg/Xe-Lampe (1000 W) in Verbindung

¹ M. Plato, E. Tränkle, W. Lubitz, F. Lendzian, K. Möbius, *Chem. Phys.* **27**, 185 (1986).

² M. Plato, K. Möbius, W. Lubitz, "The Chlorophylls", Kap. 4.10, H. Scheer (Hrsg.), CRC Press (1991).

³ K. Möbius, M. Plato, W. Lubitz, *Phys. Rep.* **87**, 172 (1982).

⁴ W. Barnes, G. D. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4045 (1950).

mit einem Wasserfilter und einem Kantenfilter (≥ 395 nm) belichtet. Die Spektren wurden bei 285 K aufgenommen.

5.1.10.4 Donor-Triplets

Zur photochemischen Erzeugung der Donor-Triplett-Zustände wurde eine etwa 10^{-3} -molare Lösung während der Messung mit einer Hg/Xe-Lampe (1000 W) in Verbindung mit einem Wasserfilter und einem cut-off-Filter (395 nm) belichtet. Der Chinon-Akzeptor in den untersuchten Diaden wurde vor der Messung mit Natriumdithionit-Lösung reduziert. In allen Spektren ließ sich neben der photoangeregten Triplett-Spezies auch das Kation-Radikal des Donors nachweisen.

Die Aufnahme der Triplett-EPR-Spektren in isotroper Probe fand in einer Ethanol-Glasmatrix bei 95 K statt. Bei den Messungen flüssigkristallinen, orientierten Proben erwies sich 4-Cyano-4-pentylbiphenyl (**5-CB**, Merck) mit einem Schmelzpunkt von 23.2 °C und einem Klärpunkt von 35.4 °C bezüglich der Orientierung der Gastmoleküle als die geeignetste flüssigkristalline Verbindung.

5.1.11 Zeitaufgelöste Transienten-EPR-Spektroskopie

Die zeitaufgelösten Transienten-EPR-Messungen an den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Diaden wurden von G. ELGER und C. W. M. KAY (AG MÖBIUS) durchgeführt.

Für die Messungen wurde ein in der AG MÖBIUS entwickeltes Spektrometer mit einer Mikrowellenbrücke Bruker ER 046 XK-T benutzt.¹ Die Verbindungen wurden mit einem gepulsten Dye-Laser bei 585 nm belichtet (Lambda Physik Dye Laser 100 FL2002, angeregt durch einen Excimer Laser LPX, Pulslänge 10 ns, 10-20 mJ/Puls, 20 Hz Wiederholungsrate). Die Transienten-Spektren der tetraphenylsubstituierten Donor-Modellverbindungen wurden in Toluol-Glasmatrix bei 115 K aufgenommen, die Spektren der cyclohexylenverknüpften Diaden in Ethanol-Glasmatrix bei 140 K. Die Aufnahme der Spektren erfolgte ohne Feldmodulation.

¹ F. Lenzian, P. Jegermann, K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **120**, 195 (1985).

5.1.12 Cyclische Voltammetrie

Die Messungen wurden an einem Meßplatz der AG Koßmehl (FU Berlin) durchgeführt. Als Meßzelle diente eine elektrochemische Zelle von Metrohm, als Meßbrücke ein Heka Electronic PG28 Potentiostat mit einem angeschlossenen Schreiber Siemens Kompensograph C1020. Als Arbeitselektrode diente eine Platin-Scheibenelektrode mit 5 mm Durchmesser und als Gegenelektrode Platindraht von 0.5 mm Dicke. Als Referenzelektrode diente eine Glaselektrode von Metrohm mit dem Redoxsystem Ag/AgCl/LiCl_{sat}/Ethanol.

Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan benutzt, das über Phosphorpentoxid destilliert und unmittelbar vor der Messung etwa 15 Minuten lang mit Argon (4,6) gespült wurde. Zum Ausschluß von zusätzlichen Störungen durch Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff wurden vor den eigentlichen Messungen mehrere Scans ohne Substanz durchgeführt, wobei die Spannung bei Erreichen der beiden jeweiligen Umschaltpotentiale mehrere Minuten gehalten wurde.

Als innerer Standard für die Redoxpotentiale diente Ferrocen, dessen erstes Oxidationspotential $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ mit $+ 0.49 \pm 0.01$ V gegen die verwendete Referenzelektrode bestimmt wurde.¹

Die Redoxpotentiale der Diaden wurden nicht durch den Zusatz von Ferrocen beeinflusst.

Als Leitsalz diente Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in einer Konzentration von 0.1 mol/l. Die Messungen fanden in ruhender Lösung in einem Volumen von 10 ml bei 25 °C statt. Die Konzentration der zu untersuchenden Verbindung wurde vor der Messung auf $1(\pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ mol/l eingestellt.

An allen Diaden wurden Messungen mit konstanten Vorschubgeschwindigkeiten von zunächst 20 und anschließend 5 mV vorgenommen. In einigen Fällen wurden zusätzliche Vorschubgeschwindigkeiten von 10, 50 und 100 mV verwendet, um Potentialverschiebungen durch Folgereaktionen aufzudecken.

5.1.13 UV-Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV-Vis-Spektren erfolgte mit dem Spektrometer Specord S 10 der Firma Carl Zeiss Jena. Zur Spektroskopie während der HPLC-Trennungen wurde eine Durchflußküvette desselben Herstellers benutzt.

¹ Der Literaturwert von $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur beträgt $+ 0.53$ V gegen die Standard-Kalomel-Elektrode (SCE).

5.1.14 Zeitaufgelöste optische Messungen

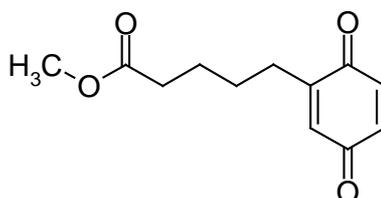
Die zeitaufgelösten Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen wurden Institut für Physik der Humboldt-Universität Berlin von Olaf KORTH, Jörg ZIMMERMANN und Till VON FEILITZSCH (Abteilung Photobiophysik, AG RÖDER) durchgeführt. Die Anregung bei 420 nm erfolgte durch einen gepulsten Titan-Saphir-Laser mit Frequenzverdoppler, während zur Anregung bei 514 nm ein Ar⁺-Laser benutzt wurde. Die Zeitauflösung betrug bis zu 10 ps. Die Fluoreszenzmessungen erfolgten in Dichlormethan-Lösung bei Konzentrationen von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l, während die Transienten-Absorptionsmessungen in Toluol bei $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l stattfanden. Die Verbindungen wurden unmittelbar vor der Messung über Kieselgel 60 (Merck) mit entgastem Dichlormethan beziehungsweise entgastem Toluol als Laufmittel chromatographiert.

5.2 ALKYLVERBRÜCKTE CHINON-ESTER

5.2.1 Radikalische Alkylierung von *p*-Benzochinon

Ein Gemisch aus 2.16 g (20 mmol) frisch sublimiertem *p*-Benzochinon und 30 mmol der Alkyl-Monocarbonsäure in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.67 g AgNO₃ in 20 ml Wasser versetzt und unter Rückfluß auf 40 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren werden innerhalb von 45 Minuten 30 mmol (NH₄)₂S₂O₈ in 30 ml Wasser zugesetzt. Nach weiteren 45 Minuten wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 150 ml Dichlormethan verdünnt. Die organische Phase wird durch Ausschütteln mit 1 % NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Zur Kristallisation des Produkts wird die filtrierte Lösung mehrmals mit *n*-Hexan versetzt und am Rotationsverdampfer bei 50 °C eingengt, wobei ein großer Teil des nicht umgesetzten *p*-Benzochinons ausgetrieben wird. Nach weiterem Einengen der Lösung auf 100 ml fällt das Rohprodukt über Nacht bei - 18 °C als gelber Niederschlag aus. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Nach Absaugen und Trocknen über P₄O₁₀ erhält man das reine Produkt als dunkelgelben Feststoff.

5.2.1.1 2-[(4-Methoxycarbonyl)butyl]-1,4-benzochinon Est-Bu-Q¹



4.8 g (30 mmol) Adipinsäuremonomethylester (Fluka, Nr. 02220) werden mit 2,16 g (20 mmol) *p*-Benzochinon nach **Vorschrift 5.2.1** umgesetzt. Die Produktausbeute beträgt 40 % (1.65 g), bezogen auf *p*-Benzochinon.

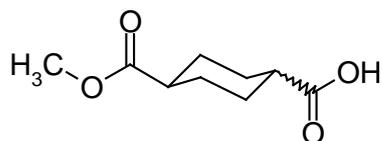
FP: 58 - 60 °C.

MS (EI, 70 eV, 60 °C): $m/z = 222$ (29.4 %; M⁺), 190 (100 %; [M - CH₃OH]⁺), 162 (44 %; [C₁₀H₁₀O₂]⁺), 147 (65 %; [C₉H₇O₂]⁺)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.55$ (m, 2H; Butyl-H-3), 1.68 (m, 2H; Butyl-H-2), 2.36 (m, J = 7 Hz, 2H; Butyl-H-4), 2.45 (td, J = 7 und 1 Hz, 2H; Butyl-H-1), 3.68 (s, 3H; Methoxy-H), 6.58 (d, J = 1.5 Hz, 1H; Chinon-H-3), 6.71 (dd, J = 9 und 1.5 Hz, 1H; Chinon-H-5), 6.78 (d, J = 9 Hz, 1H; Chinon-H-6) ppm.

¹ J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897.

5.2.1.2 Cyclohexan-1,4-dicarbonsäuremonomethylester (*cis/trans*-Gemisch)¹



50 g 1,4-Cyclohexandicarbonsäuredimethylester (Fluka, Nr. 28980) werden mit einem Liter einer Lösung von 14 g KOH in 90% Methanol versetzt. Die Lösung wird ca. 3 Stunden am Rückfluß erhitzt und anschließend zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in 500 ml Wasser aufgenommen und mit 200 ml Ether ausgeschüttelt, um nicht verseiften Diester abzutrennen. Nach Versetzen der wäßrigen Phase mit einem Überschuß an Salzsäure wird die wäßrige Phase über Nacht im Kühlschrank bei 0 °C aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wird anschließend abgesaugt und getrocknet. Durch Aufnehmen des Feststoffs in trockenem, kaltem Chloroform und anschließende Filtration wird die unlösliche Dicarbonsäure abgetrennt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt aus Wasser umkristallisiert. Der farblose Feststoff wird abfiltriert und über CaCl₂ getrocknet. Man erhält ein *cis/trans*-Gemisch mit wechselndem Isomerenverhältnis in einer Ausbeute von etwa 38 % (18 g).

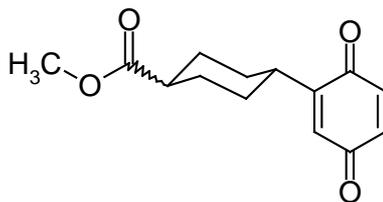
FP: 85 - 105 °C.

MS (EI, 70 eV, 80 °C): $m/z = 186$ (1.5 %; M^{+}), 168 (11.1 %; $[M - H_2O]^{+}$), 155 (18.5 %; $[M - OCH_3]^{+}$), 140 (64.7 %; $[C_8H_{12}O_2]^{+}$), 126 (35.4 %; $[C_7H_{10}O_2]^{+}$), 108 (58.8 %; $[C_7H_8O]^{+}$), 81 (100 %; $[C_6H_9]^{+}$).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): *trans*-Produkt: $\delta = 1.48$ (m, 4H; Cyclohexyl-H_a-2, -3, -5, -6), 2.10 (m, Cyclohexyl- H_e-2, -3, -5, -6), 2.32 (m, 2 H; Cyclohexyl-H_a-1,-4), 3.70 (s, 3 H; Methoxy-H) ppm. *cis*-Produkt: $\delta = 1.70 + 1.90$ (m + m, 8H; Cyclohexyl-H_a-2, -3, -5, -6 und Cyclohexyl-H_e-2, -3, -5, -6), 2.52 (m, Cyclohexyl- H_e-2, -3, -5, -6), 3.70 (s, 3 H; Methoxy-H) ppm.

¹ H. A. Smith, T. Fort, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4000 (1956).

5.2.1.3 2-[(4-(a/e)-Methoxycarbonyl)cyclohexyl-1-(e)]-1,4-benzochinon *Est-Cy-Q (cis/trans-Gemisch)*¹



11.2 g (60 mmol) 1,4-Cyclohexandicarbonsäuremonomethylester (*cis/trans*-Gemisch) werden mit 4.32 g (20 mmol) *p*-Benzochinon und nach **Vorschrift 5.2.1** umgesetzt. Man erhält ein *cis/trans*-Gemisch der Monocarbonsäuren mit wechselnder Zusammensetzung. Die Ausbeute beträgt 80 % (3.75 g), bezogen auf *p*-Benzochinon.

FP: 110-140 °C

MS (EI, 70 eV, 60 °C): $m/z = 248$ (19.9 %; M^{+}), 216 (27.0 %; $[M - CH_3OH]^{+}$), 188 (100 %; $[M - HCOOCH_3]^{+}$).

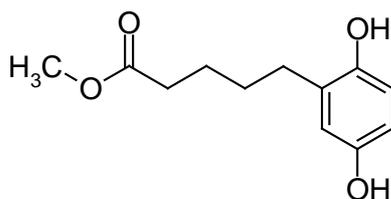
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): *cis/trans*-Gemisch: $\delta = 1.2 - 2.8$ (m, 10 H; Cyclohexyl-H), 3.68 + 3.70 (s + s, 3 H; O-CH₃); 6.58 (m, 1 H; Chinon-H-3), 6.75 (m, 2 H, Chinon-H-5, -6) ppm.

5.2.2 Reduktion der alkylierten Chinone zu Hydrochinonen

2 g des zu reduzierenden Chinons werden in 400 ml Diethylether gelöst und mehrmals mit 400 ml einer 1% Natriumdithionit-Lösung ausgeschüttelt, bis die Farbe der Lösung von orangegelb nach hellgelb umgeschlagen ist. Die organische Phase wird anschließend abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Das verbleibende Hydrochinon wird über P₄O₁₀ bei 50 °C getrocknet. Man erhält das Hydrochinon als farblosen Feststoff in quantitativer Ausbeute.

¹ D. Niethammer, Dissertation, FU Berlin (1993).

5.2.2.1 2-[(4-Methoxycarbonyl)butyl]-1,4-dihydroxybenzol *Est-Bu-HQ*¹

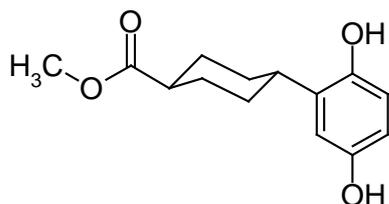


Das Hydrochinon wird durch Umsetzung von **Est-Bu-Q** nach **Vorschrift 5.2.2** in quantitativer Ausbeute erhalten.

FP: 61 - 63 °C.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (m, 4H; Butyl-H-2, -3), 2.33 (t, J = 7 Hz, 2H; Butyl-H-4), 3.52 (t, J = 7 Hz, 2H; Butyl-H-1), 3.67 (s, 3H; Methoxy-H), 5.62 (s, br, 1H; OH), 5.96 (s, br, 1H; OH), 6.53 (dd, J = 8 und 3 Hz, 1H; Hydrochinon-H-5), 6.58 (d, J = 3 Hz, 1H; Hydrochinon-H-3), 3.67 (d, J = 8 Hz, 1H; Hydrochinon-H-6) ppm.

5.2.2.2 2-[(4-(e)-Methoxycarbonyl)cyclohexyl-1-(e)]-1,4-dihydroxybenzol *trans-Est-Cy-HQ*²



Nach vollständiger Reduktion des *cis/trans*-Isomerengemisches von **Est-Cy-Q** gemäß **Vorschrift 5.2.2** läßt sich das zur weiteren Umsetzung vorgesehene Produkt *trans-Est-Cy-HQ* aus dem *cis/trans*-Gemisch durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation in den Lösungsmittelgemischen Aceton/Toluol oder Diethylether/Hexan isolieren. Man erhält etwa 50 % *cis*- und etwa 35 % *trans*-Produkt, bezogen auf die eingesetzte Menge des Isomerengemisches, in einer Reinheit von jeweils > 95 %.

FP: 130 - 133 °C.

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆): δ = 1.42 (m, 4H; Cyclohexyl-H_a-2, -6 und Cyclohexyl-H_a-3, -5), 1.76 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-2,-6), 1.96 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-3, -5), 2.36 (m, 1H; Cyclohexyl-H_a-4), 2.76 (m, 1H; Cyclohexyl-H_a-1), 3.60 (s, 3H; Methoxy-H), 6.36 (dd, J = 9

¹ J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897.

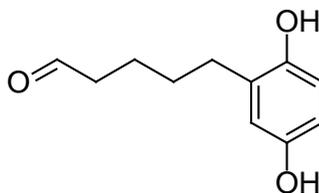
² J. von Gersdorff, *ibid.*

und 2 Hz, 1H; Hydrochinon-H-5), 6.48 (d, $J = 2$ Hz, 1H; Hydrochinon-H-3), 6.56 (d, $J = 9$ Hz, 1H; Hydrochinon-H-6), 8.48 + 8.51 (s + s, 2H; OH) ppm.

5.2.3 Reduktion der Estergruppe zum Aldehyd

5 mmol des zu reduzierenden Hydrochinon-Esters werden zunächst unter Schutzgas vollständig in trockenem Diethylether gelöst. Nach Abkühlen auf -95 °C wird unter kräftigem Rühren innerhalb von etwa 45 Minuten die dreifache molare Menge an Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) in Dichlormethan zugetropft, wobei die Temperatur -90 °C nicht übersteigen darf. Die vollständige Reduktion lässt sich dünnenschichtchromatographisch kontrollieren ($\text{SiO}_2/90\% \text{CH}_2\text{Cl}_2, 10\% \text{CH}_3\text{OH}$). Nach weiteren 30 Minuten wird zur Hydrolyse langsam ein Gemisch aus 30 g Kieselgel und 10 g Wasser bei einer Temperatur unter -90 °C zugesetzt. Anschließend wird das Kieselgel abfiltriert und mit etwa 1 Liter kaltem Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer zu einem hellgelben Öl eingeeengt, das durch Zusatz von *n*-Hexan kristallisiert. Nach Trocknung über P_4O_{10} erhält man das farblose bis hellgelbe Produkt als Feststoff. Der Aldehyd kann ohne weitere Reinigung zur Porphyrinsynthese eingesetzt werden.

5.2.3.1 2-[(4-Carbonyl)butyl]-1,4-dihydroxybenzol Ald-Bu-HQ¹



0.81 g (3.65 mmol) **Est-Bu-HQ** werden nach **Vorschrift 5.2.3** in 100 ml trockenem Diethylether gelöst und mit 11 ml 1-molarer DIBAL-H-Lösung reduziert. Man erhält den Aldehyd in einer Ausbeute von 90 % (0.64 g).

FP: 87 - 90 °C.

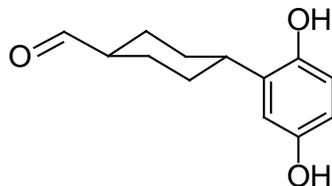
MS (EI, 80 eV, 130 °C): $m/z = 194$ (41.5 %; M^+), 176 (13.1 %; $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$), 159 (%; $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}]^+$), 123 (100 %; $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2^+$).

¹H-NMR (250 MHz, Aceton-D₆): $\delta = 1.62$ (m, 4H; Butyl-H-2, -3), 2.45 (m, 2H; Butyl-H-4), 2.59 (m, 2H; Butyl-H-1), 6.48 (dd, $J = 8.5$ und 2.5 Hz, 1H; Hydrochinon-H-5), 6.58 (d,

¹J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897.

$J = 2.5$ Hz, 1H; Hydrochinon-H-3), 6.63 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H; Hydrochinon-H-6), 7.54 (s + s, 2H; OH), 9.72 (s, 1H; CHO) ppm.

5.2.3.2 2-[(4-(e)-Carbonyl)cyclohexyl-1-(e)]-1,4-dihydroxybenzol Ald-Cy-HQ¹



1.2 g (4.8 mmol) *trans*-Est-Cy-HQ werden nach **Vorschrift 5.2.3** in 300 ml trockenem Diethylether gelöst und mit 15 ml DIBAL-H-Lösung reduziert. Man erhält den Aldehyd in einer Ausbeute von 70 % (0.75 g).

FP: 151 - 154 °C.

MS (EI, 80 eV, 140 °C): $m/z = 220$ (100 %; M^{+}), 202 (34.9 %; $[M - H_2O]^{+}$), 185 (36.9 %; $[M - H_2O - OH]^{+}$), 174 (52.5 %; $[M - H_2O - CO]^{+}$)

¹H-NMR (250 MHz, Aceton-D₆): $\delta = 1.45$ (m, 4H; Cyclohexyl-H_e-2, -6 und Cyclohexyl-H_e-3, -5), 1.92 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-2, -6), 2.10 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-3, -5), 2.30 (m, 1H; Cyclohexyl-H_a-4), 2.83 (m, 1H; Cyclohexyl-H_a-1), 6.45 (dd, $J = 9$ und 2 Hz, 1H; Hydrochinon-H-5), 6.63 (m, 2H; Hydrochinon-H-3 und H-6), 7.60 (s, br, 2H; OH), 9.63 (s, 1H; CHO) ppm.

¹ J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897.

5.3 PORPHYRINE

5.3.1 Porphyrinkondensation nach Adler und Longo¹

25 mmol des Alkyl-Aldehyds werden mit 75 mmol (7.6 ml) Benzaldehyd und 100 mmol (6.9 ml) Pyrrol in 400 ml siedender Propionsäure gelöst. Der Ansatz wird eine Stunde unter Rückfluß und reichlichem Luftzutritt erhitzt. Nach beendeter Reaktion kühlt man das Reaktionsgemisch auf 4 °C ab, bis ein Gemisch aus Porphyrinen und oligomeren offenkettigen Kondensationsprodukten ausfällt. Der Feststoff wird abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen. Falls sich das erwünschte Produkt nicht durch Dünnschichtchromatographie im Feststoffgemisch nachweisen läßt, wird die Propionsäure eingeengt und erneut gekühlt. Die Isolierung der Porphyrine erfolgt durch Säulenchromatographie und anschließende präparative HPLC-Trennung.

5.3.2 Porphyrinkondensation nach Lindsey²

2.5 mmol des wasserfreien Alkyl-Aldehyds werden mit 7.5 mmol (0.76 ml) Benzaldehyd und 10 mmol (0.69 ml) Pyrrol vollständig in einem Liter trockenem, entgastem Dichlormethan gelöst. Nach Zusatz von 10 mmol (0.77 ml) Trifluoressigsäure wird der Ansatz unter Schutzgas und Lichtabschluß eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 10 mmol (2.46 g) *p*-Chloranil versetzt, wobei die Farbe des Reaktionsgemisches nach dunkelbraun umschlägt. Nach einer weiteren Stunde wird das Gemisch mit Triethylamin neutralisiert und über eine Fritte mit 300 g Silicagel filtriert, um die polaren Nebenprodukte abzutrennen. Das Silicagel wird bis zur vollständigen Elution des Produkts mit Dichlormethan gewaschen. Aus der filtrierten Lösung wird das Porphyringemisch durch wiederholtes Einengen und Zusatz von *n*-Hexan oder Methanol gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und über P₄O₁₀ getrocknet. Nach einer Vorreinigung durch Säulenchromatographie erfolgt die Isolierung des Produkts durch präparative HPLC-Trennung.

¹ A. D. Adler, F. R. Longo, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **32**, 476 (1967).

² J. S. Lindsey, I. C. Schreimann, H. C. Hsu, P. C. Kearny, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **52**, 827 (1987).

5.3.3 Zink(II)-Porphyrine

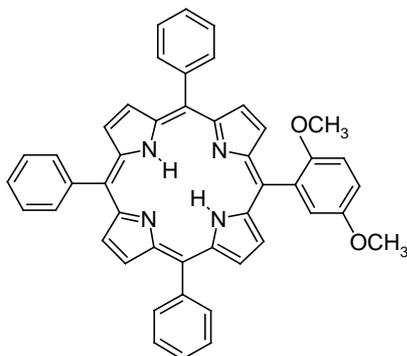
100 mg des metallfreien Porphyrins werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, mit 5 ml einer gesättigten methanolischen Zink(II)acetatlösung versetzt und unter Lichtabschluß etwa 30 Minuten gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit weiteren 100 ml Dichlormethan verdünnt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des verbleibenden Feststoffs bei 100 °C im Ölpumpenvakuum erhält man das Zink(II)-Porphyrin in quantitativer Ausbeute.

5.3.4 Reduktion von Porphyrin-Chinon zu Porphyrin-Hydrochinon

Das Porphyrin-Chinon wird vollständig in Dichlormethan gelöst und die organische Phase mehrmals mit Natriumdithionit-Lösung (1 %) ausgeschüttelt. Nach beendeter Reduktion ist das nicht fluoreszierende Porphyrin-Chinon dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar (SiO_2 / Dichlormethan). Nach Waschen der Lösung mit Wasser wird die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Feststoff im Ölpumpenvakuum bei 100 °C getrocknet. Man erhält das Porphyrin-Hydrochinon als dunkelvioletten Feststoff in quantitativer Ausbeute.

5.3.5 Direkt verknüpftes Porphyrin-Chinon¹

5.3.5.1 5-(1,4-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin P-DMP



40 mmol 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 160 mmol Benzaldehyd und 200 mmol Pyrrol werden in 800 ml Propionsäure nach **Vorschrift 5.3.1** umgesetzt. Anschließend wird das Produkt aus dem resultierenden Porphyringemisch durch zweimalige Säulenchromatographie isoliert (Stationäre Phase: SiO_2 ; mobile Phase: 60 % Dichlormethan + 40 % *n*-Hexan; $R_f = 0.4$). Nach

¹ A. C. Chan, J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1982, 707.

Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als tiefroten, glasartigen Feststoff in einer Ausbeute von 12 % (3.2 g), bezogen auf 2,5-Dimethoxybenzaldehyd.

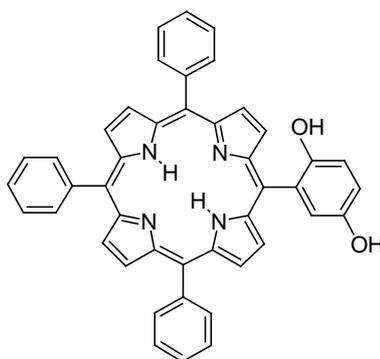
FP: 330-334 °C (Z)

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 646 (1.3 %), 588 (1.5 %), 548 (1.9 %), 513 (4.8 %), 417 (100 %), 273 (4.3 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -2.76 (s, br, 2H; N-H), 3.50 (s, 3H; 5-Methoxy-H), 3.90 (s, 3H; 2-Methoxy-H), 7.25 (d, J = 9 Hz, 1H; Dimethoxyphenyl-H-6), 7.30 (dd, J = 9 und 2 Hz, 1H; Dimethoxyphenyl-H-6), 7.60 (d, J = 2 Hz, 1H; Dimethoxyphenyl-H-6), 7.74 (m, 9H; Phenyl-H-*meta*, -*para*), 8.20 (m, 6H; Phenyl-H-*ortho*), 8.82 (m, 8H; Porphyrin-H) ppm.

¹³C-NMR (61 MHz, CDCl₃): δ = 55.90 (O-CH₃ ortho), 56.68 (O-CH₃ meta), 112.36, 114.83, 115.74, 119.95 (Porphyrin-C-10, -15, -20), 120.30 (Porphyrin-C-5), 121.52, 126.30 (10,15,20-Phenyl-*meta*), 127.66 (10,15,20-Phenyl-*para*), 128.51, 130.96 (Porphyrin-2, -3, -7, -8, -12, -13, -17, -18), 132.02, 142.23 (10,15,20-Phenyl-*ipso*), 152.44 (5-Phenyl-C-2), 154.14 (5-Phenyl-C-5) ppm.

5.3.5.2 5-(1,4-Dihydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin P-HQ



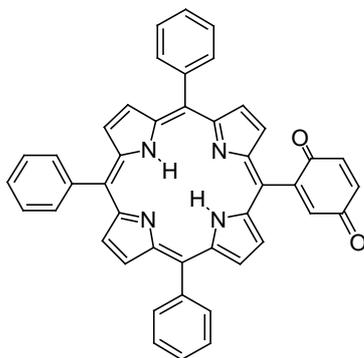
500 mg (0.74 mmol) des Porphyrins **P-DMP** werden in 20 ml trockenem Dichlormethan gelöst und bei -20 °C unter Schutzgas langsam mit insgesamt 7.5 ml einer 1 M Lösung Bortribromid in Dichlormethan versetzt. Nach einer Stunde Rühren werden langsam insgesamt 10 ml Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml Dichlormethan verdünnt und die organische Phase nacheinander mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und das Porphyrin-Hydrochinon im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als dunkelvioletten Feststoff in einer Ausbeute von 90 % (450 mg).

FP: > 340 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 648 (1.5 %), 591 (1.7 %), 549 (2.1 %), 513 (4.9 %), 417 (100 %), 289 (4.5 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -2.81 (s, br, 2H; N-H), 4.37 (s, br, 2H; OH), 7.19 (m, 2H; Hydrochinon-H-3, -4), 7.33 (d, J = 2.5 Hz, 1H; Hydrochinon-H-2), 7,78 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-3, -4, -5), 8.19 (m, 6H; 10,15,20-Phenyl-H-2, -6), 8.84 (s, 4H; Porphyrin-H-12, -13, -17, -18), 8.86 (d, J = 5 Hz, 2H; Porphyrin-H-3, -7), 8.89 (d, J = 5 Hz, 2H; Porphyrin-H-2, -8) ppm.

5.3.5.3 5-(1,4-Benzochinonyl)-10,15,20-triphenylporphyrin P-Q



50 mg des Porphyrin-Hydrochinons **P-HQ** werden in Dichlormethan gelöst und mit 30 mg *p*-Chloranil 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das nicht fluoreszierende Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Stationäre Phase: SiO₂; Laufmittel: Dichlormethan; R_f = 0.6). Man erhält das Produkt als graubraunen Feststoff in einer Ausbeute von 90 % (45 mg).

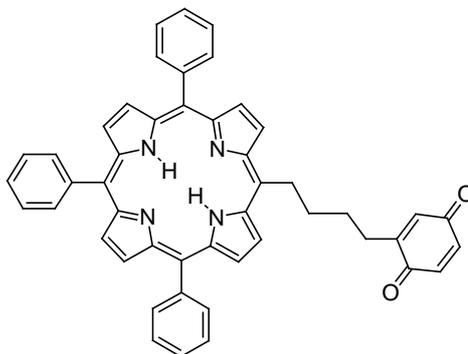
FP: > 350 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 648 (0.9 %), 590 (1.5 %), 543 (1.4 %), 510 (4.2 %) 415 (100 %), 249 (7.0 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -2.75 (s, br, 2H; N-H), 7.20 (d, J = 9 Hz, 1H; Chinon-H-3), 7.26 (dd, J = 9 und 2 Hz, 1H; Chinon-H-4), 7.58 (d, J = 2 Hz, 1H; Chinon-H-6), 7.77 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 8.22 (m, 6H; 10,15,20-Phenyl-H-*ortho*), 8.80 (s, 4H; Porphyrin-H-12, -13, -17, -18), 8.90 (d, J = 5 Hz, 2H; Porphyrin-H-2, -8), 8,95 (d, J = 5 Hz, 2H; Porphyrin-H-3, -7) ppm.

5.3.6 Butylenverknüpftes Porphyrin-Chinon¹

5.3.6.1 5-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-10,15,20-triphenylporphyrin P-Bu-Q



2.5 mmol (410 mg) **Ald-Bu-HQ**, 7.5 mmol (0.76 ml) Benzaldehyd und 10 mmol (0.69 ml) Pyrrol werden in einem Liter Dichlormethan nach **Vorschrift 5.3.2** umgesetzt. Anschließend wird das Produkt aus dem resultierenden Porphyringemisch durch zweimalige Säulenchromatographie (Stationäre Phase: SiO₂; mobile Phase: 40 % Dichlormethan + 60 % *n*-Hexan; R_f = 0.4) isoliert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man das Produkt als dunkelbraunen Feststoff in einer Ausbeute von 7 % (120 mg), bezogen auf **HQ-Bu-Ald**.

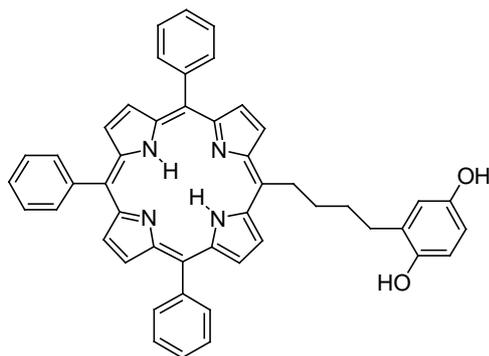
FP: 232 - 234 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 650 (1.1 %), 592 (1.2 %), 545 (1.9 %), 513 (4.1 %), 414 (100 %), 369 (5.7 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -2.76 (s, br, 2H; N-H), 1.94 (q, 2H; Butyl-H-3), 2.63 (m, 4H; Butyl-H-2 und Butyl-H-4), 5.05 (t, H; Butyl-H-1), 6.46 (m, 1H; Chinon-H-3), 6.60 (dd, J = 9 und 2 Hz, 1H; Chinon-H-5), 6.66 (d, J = 9 Hz, 1H; Chinon-H-6), 7.75 (m, 9H; 5,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 8.18 (m, 6H; 5,15,20-Phenyl-*ortho*), 8.77 (s, H; Porphyrin-H-12, -13, -17, -18), 8.90 (d, J = 5 Hz, H; Porphyrin-H-2, -8), 9.44 (d, J = 5 Hz, H; Porphyrin-H-3, -7) ppm.

¹ J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897.

5.3.6.2 5-[4-(1,4-Dihydroxyphenyl)butyl]-10,15,20-triphenylporphyrin P-Bu-HQ



Die Umsetzung von **P-Bu-Q** nach **Vorschrift 5.3.4** liefert das entsprechende Hydrochinon in quantitativer Ausbeute.

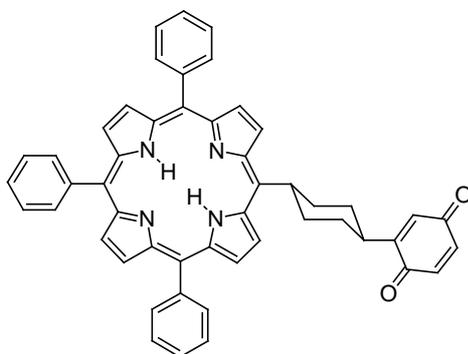
FP: 216-220 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 647 (1.3 %), 591 (1.2 %), 550 (2.0 %), 515 (4.2 %), 417 (100 %), 289 (3.5 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -2.73 (s, br, 2H; N-H), 1.98 (quint, J = 7 Hz, 2H; Butyl-H-3), 2.60 (quint + t, J = 7 Hz, 4H; Butyl-H-4 und Butyl-H-2), 4.2 (s, br, 2H; OH), 4.97 (t, J = 7 Hz, 2H; Butyl-H-1), 6.30 (d, J = 2 Hz, 1H; Hydrochinon-H-3), 6.35 (dd, J = 9 und 2 Hz, 1H; Hydrochinon-H-5), 6.45 (d, J = 9 Hz, 1H; Hydrochinon-H-6), 7.73 (m, 9H; Phenyl-H-*meta*, -*para*), 8.20 (m, 6H; Phenyl-H-*ortho*), 8.79 (s, 4H; Porphyrin-H-12, -13, -17, -18), 8.85 (d, 2H; Porphyrin-H-2, -8), 9.43 (d, 2H; Porphyrin-H-3, -7) ppm.

5.3.7 Cyclohexylenverknüpfte Porphyrin-Chinon¹

5.3.7.1 5-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylporphyrin P-Cy-Q



¹ J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897.

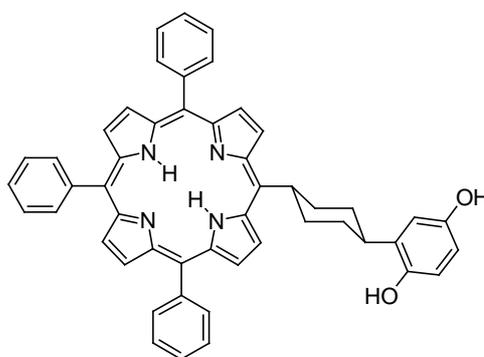
2.5 mmol (470 mg) **trans-Ald-Cy-HQ**, 7.5 mmol Benzaldehyd und 10 mmol Pyrrol werden in einem Liter Dichlormethan nach **Vorschrift 5.3.2** umgesetzt. Das Produkt wird aus dem resultierenden Porphyringemisch durch zweimalige Säulenchromatographie (Stationäre Phase: SiO₂; Laufmittel: 40 % Dichlormethan + 60 % *n*-Hexan; R_f = 0.5) isoliert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation erhält man das Produkt als dunkelbraunen Feststoff in einer Ausbeute von 6 % (110 mg), bezogen auf **trans-Ald-Cy-HQ**.

FP: 315 - 317 °C

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 650 (1.3 %), 592 (1.6 %), 550 (2.3 %), 516 (4.9 %), 417 (100 %), 371 (7.6 %), 249 (13.0 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -2.50 (s, br, 2H; N-H), 1.95 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-3, -5), 2.33 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-3, -5), 2.89 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-2, -6), 3.35 (m, 3H; Cyclohexyl-H_a-2, -6 + Cyclohexylen-H_a-4), 5.30 (m, 1H; Cyclohexyl-H_a-1), 6.82 (m, 3H; Chinon-H-3, -5, -6), 7.77 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-*meta*, -*para*), 8.18 (m, 6H; 10,15,20-Phenyl-*ortho*), 8.77 (d + d, J = 5 und 5 Hz, 4H; Porphyrin-12, -13, -17, -18), 8.90 (d, J = 5 Hz, 2H; Porphyrin-H-2, -8), 9.66 (d, J = 5 Hz, 2H; Porphyrin-H-3, -7) ppm.

5.3.7.2 5-[4-(e)-(1,4-Dihydroxyphenyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylporphyrin P-Cy-HQ



Die Umsetzung von **P-Cy-Q** nach **Vorschrift 5.3.4** liefert das entsprechende Hydrochinon in quantitativer Ausbeute.

FP: 300 - 305 °C (Z)

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 648 (1.2 %), 592 (1.1 %), 551 (2.0 %), 516 (4.2 %), 417 (100%), 287 (5.3 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -2.60 (s,br, 2H; N-H), 2.11 (qd, J = 12 und 3 Hz, 2H; Cyclohexyl-H_a-3, -5), 2.41 (dq, J = 13 und 3 Hz, 2H; Cyclohexyl-H_e-3, -5), 2.90 (dq, J = 13 und 3 Hz, 2H; Cyclohexyl-H_e-2, -6), 3.38 (qd, J = 12 und 3 Hz, 2H; Cyclohexyl-H_a-2, -6),

3.53 (tt, $J = 12$ und 3 Hz, 1H; Cyclohexyl-H_a-4), 5.35 (tt, $J = 12$ und 3 Hz, 1H; Cyclohexyl-H_a-1), 6.70 (m, 3H; Hydrochinon-H-3, -5, -6), 7.50 (s,br, 2H; Hydrochinon-OH), 7.75 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 8.18 (m, 6H; 10,15,20-Phenyl-H-*ortho*), 8.75 (d + d, $J = 5$ Hz, 4H; Porphyrin-H-12, -13, -17, -18), 8.87 (d, $J = 5$ Hz, 2H; Porphyrin-H-2, -8), 9.70 (d, $J = 5$ Hz, 2H; Porphyrin-H-3, -7) ppm.

5.4 CHLORINE UND BACTERIOCHLORINE

5.4.1 Reduktion von Porphyrinen ohne Chinon-Substituent zu Chlorinen

0.65 mmol des zu reduzierenden Porphyrins, 0.8 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 0.24 g *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid (p-TSH) werden in 40 ml trockenem Toluol gelöst und unter Lichtausschluß und Schutzgas auf 110°C erhitzt. Nach zwei Stunden wird eine Lösung von 0.26 g p-TSH in 2 ml trockenem Pyridin langsam zugetropft. Dieser Vorgang wird nach weiteren zwei Stunden mit derselben Menge des Hydrazids wiederholt, bis Chlorin und Bacteriochlorin in einem Mengenverhältnis von 2:1 vorliegen. Gegebenenfalls muß dafür weiteres p-TSH zugesetzt werden. Während der Reaktion kann man die Bildung von Chlorin und später auch Bacteriochlorin anhand des VIS-Spektrums verfolgen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz in 300 ml Dichlormethan gelöst und anschließend mit 200 ml Wasser eine Stunde bei 50°C Badtemperatur gerührt. Danach wird die organische Phase mit 5 % Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit 1 % Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem vollständigen Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand in 150 ml Dichlormethan aufgenommen. Das bei der Reduktion als Nebenprodukt entstandene Bacteriochlorin wird durch Rühren mit 80 mg (0.33 mmol) *o*-Chloranil über eine Stunde bei Raumtemperatur zum Chlorin oxidiert. Anschließend wird die Lösung nacheinander mit 5% Natriumdithionit- und 5% Natriumhydroxid-Lösung gewaschen und dann zweimal mit jeweils der halben Volumenmenge an 68 % Phosphorsäure ausgeschüttelt, um Porphyrin-Reste zu entfernen. Die organische Phase wird mit 2 % Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Produkt durch Einengen der Lösung mit *n*-Hexan ausgefällt und im Ölpumpenvakuum bei 130 °C getrocknet. Man erhält das Produkt als dunkelblauen, kristallinen Feststoff.

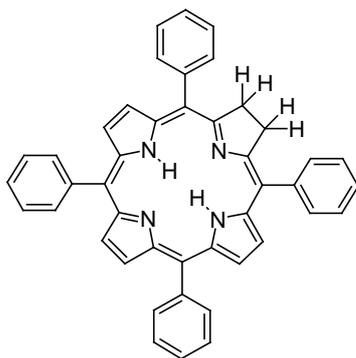
5.4.2 Zink(II)-Chlorine

10 mg des Chlorins werden in 10 ml entgastem Chloroform gelöst und mit 2 ml einer gesättigten methanolischen Zink(II)acetat-Lösung versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 60 Minuten unter Schutzgas und Lichtabschluß am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz mit weiteren 50 ml Chloroform verdünnt. Die blaugrün gefärbte organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Zink-Chlorin säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan, entgast nach **Vorschrift 5.1.3**; stationäre Phase: SiO₂). Nach Abziehen des Laufmittels wird der verbleibende Feststoff in Dichlormethan/Hexan umkristallisiert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum über P₄O₁₀ bei 50 °C (**ZnTPC**) oder Raumtemperatur (Zn(II)-Chlorin-Chinone) getrocknet. Man erhält dunkelblaue Kristalle bei einer Ausbeute zwischen 90 und 95 %.

5.4.3 Ausbau von Zink(II) aus Chlorinen

10 mg des Zink-Chlorins werden in 10 ml Dichlormethan gelöst, mit 10 ml 5 %-iger Salzsäure versetzt und etwa 2 Stunden lang unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit weiteren 20 ml Dichlormethan sowie 20 ml Wasser verdünnt und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mit Natriumbicarbonat-Lösung neutralisiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das metallfreie Chlorin durch Säulenchromatographie gereinigt (stationäre Phase: SiO₂; Laufmittel: Dichlormethan, entgast nach **Vorschrift 5.1.3**). Nach Abziehen des Laufmittels unter Schutzgas wird das Produkt im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

5.4.3.1 5,10,15,20-Tetraphenylchlorin TPC¹



Die Umsetzung von 0.4 g (0,65 mmol) **TPP** nach **Vorschrift 5.4.2** liefert das Produkt **TPC** als dunkelblauen, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 70 % (0.28 g).

FP: > 340 °C

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 650 (19.4 %), 597 (3.3 %), 544 (6.0 %), 519 (8.6 %), 418 (100 %), 370 (20.8 %), 288 (10.8 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -1.44 (s, br, 2H; N-H), 4.16 (s, 4H; Chlorin-H-2, -3), 7.68 (m, 12H; 5,10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.87 (m, 4H; 5,20-Phenyl-H-*ortho*), 8.10 (m, 4H; 10,15-Phenyl-H-*ortho*), 8,17 (d, J = 4.5 Hz, 2H; Chlorin-H-7, -18), 8.41 (s, 2H; Chlorin-H-12, -13), 8,56 (d, J = 4.5 Hz, 2H; Chlorin-H-8, -17) ppm.

5.4.3.2 5,10,15,20-Tetraphenylchlorinatozink(II) ZnTPC²

Der Einbau von Zink(II) in 5,10,15,20-Tetraphenylchlorin nach **Vorschrift 5.4.2** liefert dunkelblaue Kristalle bei einer Ausbeute von 95 %.

FP: > 350 °C

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 620 (15.2 %), 585 (3.3 %), 544 (6.0 %), 518 (2.0 %), 417 (100 %), 399 (21.9 %), 287 (6.5 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 4.10 (s, 4H; Chlorin-H-2, -3), 7.63 (m, 12H; Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.80 (m, 4H; 5,20-Phenyl-H-*ortho*), 8.03 (d, J = 5 Hz, 2H; Chlorin-H-7, -18), 8.04 (m, 4H; 10,15-Phenyl-H-*ortho*), 8.32 (s, 2H; Chlorin-H-12, -13), 8.46 (d, J = 5 Hz, 2H; Chlorin-H-8, -17) ppm.

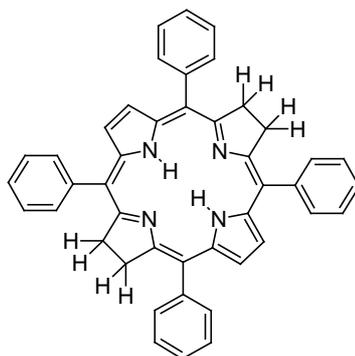
¹ H. W. Whitlock, R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7485 (1969).

² H. W. Whitlock und M. Y. Oester, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5738 (1973).

5.4.4 Reduktion von Porphyrinen ohne Akzeptor zu Bacteriochlorinen

Eine Lösung von 0.65 mmol des Porphyrins in 40 ml trockenem Toluol wird mit 0.8 g wasserfreiem Kaliumcarbonat und 0.24 g *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid unter Lichtausschluß und Schutzgas auf 110 °C erhitzt. Nach 2 Stunden wird innerhalb von etwa 30 Minuten eine Lösung von 0.26 g *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid (p-TSH) in 2 ml trockenem Pyridin zugegeben. Dieser Vorgang wird insgesamt viermal alle 2 Stunden mit derselben Menge des Hydrazids wiederholt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz mit 300 ml Dichlormethan und 200 ml Wasser verdünnt und anschließend eine Stunde bei 40°C Badtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die organische Phase mit 5 %-iger Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit 1 %-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem vollständigen Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand in 150 ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit jeweils der halben Volumenmenge 82 % Phosphorsäure ausgeschüttelt, um Porphyrin- und Chlorinreste zu entfernen. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration wird das Produkt durch Einengen der Lösung mit *n*-Hexan ausgefällt und im Ölpumpenvakuum bei 130 °C getrocknet. Man erhält das Produkt als hellvioletten, kristallinen Feststoff.

5.4.4.1 Tetraphenylbacteriochlorin TPB¹



Die Umsetzung von 0.4 g (0,65 mmol) **TPP** nach **Vorschrift 5.4.1** liefert das Produkt **TPB** als hellbraunen Feststoff in einer Ausbeute von 50 % (0.2 g).

FP: > 340 °C

¹ H. W. Whitlock, R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7485 (1969).

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 740 (82.6 %), 677 (4.7 %), 519 (39.5 %), 489 (5.0 %), 377 (100 %), 365 (80.2 %), 354 (84.2 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -1.32 (s, br, 2H; N-H), 3.97 (s, 8H; Bacteriochlorin-H-2, -3, -12, -13), 7.64 (m, 12H; Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.81 (m, 8H; Phenyl-H-*ortho*), 7.92 (d, J = 2 Hz, 4H; Bacteriochlorin-H-7, -8, -17, -18) ppm.

5.4.4.2 5,10,15,20-Tetraphenylbacteriochlorinatozink(II)-pyridinkomplex ZnTPB¹

In einem dickwandigen Glasgefäß mit Teflon-Schraubverschluß werden 20 mg **TPB** in 3 ml trockenem, entgastem Pyridin gelöst und mit 500 mg wasserfreiem Zink(II)acetat versetzt. Anschließend wird die Lösung nach der Freeze-Pump-Methode vollständig von Sauerstoff befreit. Das Gefäß wird verschlossen und unter Lichtabschluß über 24 Stunden auf 125 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unter Luftabschluß wird das Reaktionsgemisch mit 15 ml Wasser verdünnt, wobei das Produkt ausfällt. Der Feststoff wird rasch abfiltriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und in wenig Pyridin gelöst. Nach erneuter Filtration wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Das Produkt, ein rotvioletter Feststoff, muß unter Sauerstoffausschluß bei -20 °C aufbewahrt werden, um eine allmähliche Oxidation an der Luft zu vermeiden.²

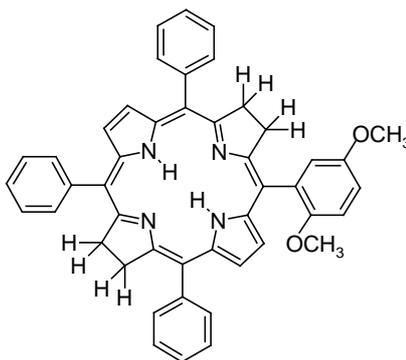
UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 754 (100 %), 690 (7.1 %), 565 (30.8 %), 391 (69.5 %), 361 (60.8 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, Pyridin-D₅): δ = 3.94 (s, 8H; Bacteriochlorin-H-2, -3, -12, -13), 7.64 (m, 12H; Phenyl-H-*meta*, -*para*), 8.01 (m, 8H; Phenyl-H-*ortho*), 8.36 (s, 4H; Bacteriochlorin-H-7, -8, -17, -18) ppm.

¹ K. M. Barkigia, M. Miura, M. A. Thompson und J. Fajer, *Inorg. Chem.* **30**, 2233 (1991).

² Wegen der Oxidationsempfindlichkeit von Zink(II)-Bacteriochlorinen wurde die Zn(II)-Komplexierung im Rahmen dieser Arbeit nur mit **TPB** durchgeführt.

5.4.4.3 5-(1,4-Dimethoxyphenyl)-10,15,20-triphenylbacteriochlorin B-DMP



Die Umsetzung von 0.44 g (0,65 mmol) **P-DMP** nach **Vorschrift 5.4.4** liefert das Produkt **B-DMP** als hellbraunen Feststoff in einer Ausbeute von 45 % (0.20 g).

FP: 272 - 274 °C

MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 678$ (100 %; M^+), 663 (7.6 %; $[M - CH_3]^+$)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 250-300 °C): $m/z = 678.29223$; ber. 678.299477 ($^{12}C_{46}^{1}H_{38}^{14}N_4^{16}O_2$).

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): $\lambda_{max} = 739$ (85.1 %), 676 (4.3 %), 519 (40.1 %), 489 (4.3 %), 376 (100 %), 365 (80.2 %), 355 (87.1 %) nm.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -1.31$ (s, br, 2H; N-H), 3.59 (s, 3H; 5-Methoxy-H), 3.85 (s, 3H; 2-Methoxy-H), 3.96 (s, 8H; Bacteriochlorin-H-2, -3, -12, -13), 7.13 (m, 2H; Dimethoxyphenyl-H-3, -4), 7.25 (m, 1H; Dimethoxyphenyl-H-6), 7.61 (m, 9H; Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.80 (m, 6H; Phenyl-H-*ortho*), 7.90 (m, 2H; Bacteriochlorin-H-17, -18), 7.94 (dd, $J = 5$ und 2 Hz, 1H; Bacteriochlorin-H-7), 8.01 (dd, $J = 5$ und 2 Hz, 1H; Bacteriochlorin-H-8) ppm.

¹³C-NMR (61 MHz, CDCl₃): $\delta = 34.32 + 35.13$ (Bacteriochlorin-C-2 + C-3), 34.94 (Bacteriochlorin-C-12, C-13), 55.82 (O-CH₃), 56.42 (O-CH₃), 110.25, 112.51, 113.88, 114.30, 114.55, 119.50 + 121.37 + 121.44 + 121.68 + 122.18, 127.15 (10,15,20-Phenyl-*meta*), 127.77 (10,15,20-Phenyl-*para*), 131.91 + 131.96 (Bacteriochlorin-C-8, C-17, C-18), 132.70 (C-7) ppm.

5.4.5 Umsetzung der Porphyrin-Hydrochinone zu Hydroporphyrin-Chinonen

0.2 g des Porphyrin-Hydrochinons werden in 20 ml trockenem Toluol gelöst und unter Schutzgas und Lichtabschluß mit 0.4 g wasserfreiem Kaliumcarbonat sowie 0.2 g p-TSH auf 110 °C erhitzt. Alle 2 Stunden werden weitere 0.2 g p-TSH in 1 ml trockenem Pyridin zugesetzt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, bis sich anhand des UV/Vis-Spektrums ein Chlorin/Bacteriochlorin-Verhältnis von etwa 2:1 zeigt. Insgesamt sind etwa 50 % mehr

Hydrazid notwendig als bei der Reduktion von symmetrischen **TPP** nach **Vorschrift 5.4.1**. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 300 ml Dichlormethan verdünnt und filtriert. Die Lösung wird zunächst bei 50 °C und Normaldruck am Rotationsverdampfer eingeengt. Die verbleibenden Lösungsmittelreste werden anschließend im Ölpumpenvakuum bei ca. 100 °C entfernt. Der feste Rückstand wird erneut in 300 ml Dichlormethan gelöst, mit 1 % NaHCO₃-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Das erhaltene Gemisch aus Hydroporphyrin-Hydrochinonen wird vollständig in Dichlormethan gelöst und mit der 10-fachen Menge an *p*-Benzoquinon versetzt. Der Ansatz wird unter Lichtausschluß 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Hydroporphyrin-Chinone gemeinsam durch Säulenchromatographie aus dem Reaktionsgemisch isoliert (stationäre Phase: SiO₂; Laufmittel: Dichlormethan, entgast nach **Vorschrift 5.1.3**). Nach Abziehen des Laufmittels unter Schutzgas bei Raumtemperatur verbleibt das Produktgemisch aus Chlorin-Chinon-Isomeren und Bacteriochlorin-Chinon als rotbrauner, glasartiger Feststoff an der Kolbenwand.

5.4.6 HPLC-Trennung der Hydroporphyrin-Chinon-Isomere

Das nach **Vorschrift 5.4.5** erhaltene Isomerengemisch wird in Dichlormethan gelöst und einer mehrmaligen Trennung durch HPLC unterworfen. Im ersten Trennungsgang werden Spuren von *p*-Benzoquinon beseitigt (Laufmittel: Hexan/Essigester 70:30, entgast nach **Vorschrift 5.1.3**). Im zweiten Trennungsgang werden dann die einzelnen Hydroporphyrin-Chinone voneinander isoliert, wobei das verwendete Laufmittelgemisch deutlich unpolarer als bei der ersten Trennung sein muß. Die Zusammensetzung der Laufmittel ist bei den jeweiligen Verbindungen beschrieben. Man erhält als erste Fraktion stets das jeweilige Bacteriochlorin, gefolgt von dem an Position 10 verknüpften Chlorin als zweite Fraktion und dem an Position 5 verknüpften Chlorin als dritte Fraktion. Darauf folgt eine Fraktion mit Resten des entsprechenden Porphyrins (zwischen 5 und 10 %) nach. Im Fall der butylen- und cyclohexylenverknüpften Chlorin-Chinone können die freien Basen des an Position 5 verknüpften Chlorin-Isomers nicht von den Porphyrin-Edukten getrennt werden. Daher müssen zunächst die Zink-Komplexe nach **Vorschrift 5.4.2** hergestellt und chromatographisch getrennt werden, um anschließend das Zink(II)-Ion nach **Vorschrift 5.4.3** wieder auszubauen. Im Anschluß an die HPLC-Trennung werden die isolierten Produkte in Dichlormethan/Hexan aufgenommen und bei Raumtemperatur durch Einengen am

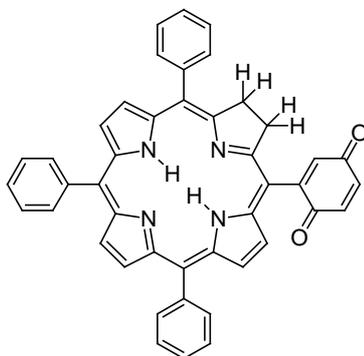
Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur gefällt. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt, mit *n*-Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur über P₄O₁₀ im Ölpumpenvakuum getrocknet.

5.4.7 Direkt verknüpfte Chlorin-Chinone

0.2 g (0.31 mmol) **P-HQ**, 0.4 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 0.20 g *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid werden nach **Vorschrift 5.4.5** in 20 ml trockenem Toluol umgesetzt. Nach selektiver Oxidation des Hydrochinons erhält man insgesamt 140 mg (70 %) Hydroporphyrin-Chinone, davon 65 % Chlorin-Isomere und 35 % Bacteriochlorin.

Das Gemisch der direkt verknüpften Hydroporphyrin-Chinone wird nach **Vorschrift 5.4.6** in zwei aufeinanderfolgenden HPLC-Schritten unter Verwendung von Hexan/Essigester 70:30 und Hexan/Essigester 90:10 (entgast nach **Vorschrift 5.1.3**) getrennt. Unter diesen Bedingungen erhält man das direkt verknüpfte Bacteriochlorin-Chinon **B-Q** als Fraktion 1, Chlorin-Chinon **C(10)-Q** als Fraktion 2 und Chlorin-Chinon **C(5)-Q** als Fraktion 3, gefolgt von Resten des Porphyrin-Chinons **P-Q**.

5.4.7.1 5-(1,4-Benzochinonyl)-10,15,20-triphenylchlorin **C(5)-Q**



Die Isomerentrennung nach **Vorschrift 5.4.6** liefert das Produkt **C(5)-Q** als grauen Feststoff mit einer Ausbeute von 20 % (40 mg), bezogen auf **P-HQ**.

FP: > 340 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 650 (13.2 %), 597 (3.5 %), 540 (5.4 %), 513 (8.0 %), 414 (100 %), 367 (20.9 %), 284 (11.9 %), 248 (17.8 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 646 (100 %; M⁺), 569 (9.3 %; [M - C₆H₅]⁺)

Hochauflgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 646.23559; ber. 646.23688 (¹²C₄₄¹H₃₀¹⁴N₄¹⁶O₂).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -1.30 (s,br, 2H; N-H), 4.20 (m, 4H; Chlorin-H-2, -3), 7.16 (s, 2H; Chinon-H-3, -4), 7.34 (s, 1H; Chinon-H-6), 7.68 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-3, -4), 7.85 (m, 2H; 20-Phenyl-H-2), 8.06 (m, 4H; 10,15-Phenyl-H-2), 8.14 (d, J = 5 Hz, 1H;

Chlorin-H-18), 8.36 (s, 2H; Chlorin-H-12, -13), 8.37 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-7), 8.53 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-17), 8.62 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-8) ppm.

5.4.7.2 5-(1,4-Benzochinonyl)-10,15,20-triphenylchlorinatozink(II) ZnC(5)-Q

FP: 335 - 340 °C (Z).

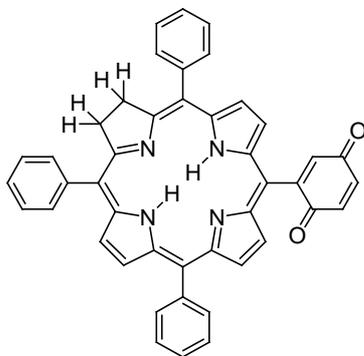
UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): $\lambda_{\max} = 618$ (11.2 %), 580 (3.5 %), 512 (2.0 %), 414 (100 %), 396 (21.7 %), 285 (6.7 %), 249 (10.2 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 708$ (100 %; M^+), 630 ($[M - C_6H_6]^+$)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 708.15340$; ber. 708.15037 ($^{12}C_{44}^{1}H_{28}^{14}N_4^{16}O_2$ ^{64}Zn).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.11$ (m, 4H; Chlorin-H-2, -3), 7.12 (s, 2H; Chinon-H-5, -6), 7.27 (s, 1H; Chinon-H-3), 7.63 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.76 (m, 2H; 20-Phenyl-H-*ortho*), 7.99 (m + d, 5H; 10,15-Phenyl-H-*ortho* und Chlorin-H-18), 8.19 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-7), 8.27 (s, 2H; Chlorin-H-12, -13), 8.41 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-17), 8.50 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-8) ppm.

5.4.7.3 10-(1,4-Benzochinonyl)-5,15,20-triphenylchlorin C(10)-Q



Die Isomerentrennung nach **Vorschrift 5.4.6** liefert das Produkt **C(10)-Q** als grauen Feststoff mit einer Ausbeute von 30 % (60 mg), bezogen auf **P-HQ**.

FP: >340 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): $\lambda_{\max} = 652$ (12.9 %), 599 (4.0 %), 541 (5.1 %), 515 (8.6 %), 418 (100 %), 289 (11.6 %), 248 (16.2 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 646$ (100 %; M^+), 569 (9.8 %; $[M - C_6H_5]^+$)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 646.23760$; ber. 646.23688 ($^{12}C_{44}^{1}H_{30}^{14}N_4^{16}O_2$).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = -1.63$ (s,br, 2H; N-H), 4.15 (s, 4H; Chlorin-H-2, -3), 7.20 (m, 2H; Chinon-H-3, -4), 7.48 (d, $J = 2$ Hz, 1H; Chinon-H-6), 7.66 (m, 9H; 5,15,20-Phenyl-

H-*meta*, -*para*), 7.85 (m, 4H; 5,20-Phenyl-H-*ortho*), 8.07 (m, 2H; 15-Phenyl-H-*ortho*), 8.18 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.25 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-7), 8.47 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H; Chlorin-H-13), 8.52 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H; Chlorin-H-12), 8.56 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H; Chlorin-H-17), 8.70 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H; Chlorin-H-8) ppm.

5.4.7.4 10-(1,4-Benzochinonyl)-5,15,20-triphenylchlorinatozink(II) ZnC(10)-Q

FP: 325 - 330 °C (Z).

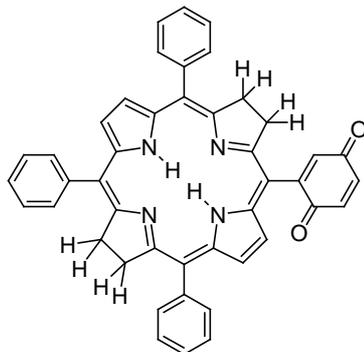
UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): $\lambda_{\max} = 620$ (15.5 %), 584 (3.7 %), 517 (2.3 %), 417 (100 %), 399 (24.8 %), 287 (7.2 %), 250 (10.7 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 708$ (100 %; M⁺), 630 (6.0 %; [M - C₆H₆]⁺)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 708.15118$; ber. 708.15037 (¹²C₄₄¹H₂₈¹⁴N₄¹⁶O₂⁶⁴Zn).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.10$ (s, 4H; Chlorin-H-2, -3), 7.16 (m, 2H; Chinon-H-5, -6), 7.42 (d, $J = 2$ Hz, 1H; Chinon-H-3), 7.63 (m, 9H; 5, 15, 20-Phenyl-*meta*, -*para*), 7.79 (m, 4H; 5, 20-Phenyl-*ortho*), 8.01 (m, 2H; 15-Phenyl-*ortho*), 8.03 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.11 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-7), 8.38 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-13), 8.47 (d + d, $J = 5 + 5$ Hz, 2H; Chlorin-H-12 + Chlorin-17), 8.59 (d, $J = 5$ Hz, 1H; Chlorin-H-8) ppm.

5.4.7.5 5-(1,4-Benzochinonyl)-10,15,20-triphenylbacteriochlorin B-Q



Die Isomerentrennung nach **Vorschrift 5.4.6** liefert das Produkt **B-Q** als hellvioletten Feststoff mit einer Ausbeute von 20 % (40 mg), bezogen auf **P-HQ**.

FP: > 350 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): $\lambda_{\max} = 739$ (54.5 %), 516 (34.3 %), 376 (100 %), 364 (79.2 %), 353 (89.0 %), 247 (23.3 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 648$ (100 %; M⁺), 571 (5.8 %; [M - C₆H₅]⁺), 539 (3.2 %; [M - C₆H₅O₂]⁺)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): $m/z = 648.25287$; ber. 648.25253 ($^{12}\text{C}_{44} \text{}^1\text{H}_{32} \text{}^{14}\text{N}_4 \text{}^{16}\text{O}_2$).
 $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.44$ (s, br, 1H; N-H 22), -1.39 (s, br, 1H; N-H 24), 3.90 (s, 4H; Bacteriochlorin-H-12, -13), 4.05 (m, 4H; Bacteriochlorin-H-2, -3), 7.05 (m, 2H; Chinon-H-3, -4), 7.20 (d, $J = 2$ Hz, 1H; Chinon-H-6), 7.58 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.75 (m, 6H; 10,15,20-Phenyl-H-*ortho*), 7.85 (d, $J = 2$ Hz, 2H; Bacteriochlorin-H-17, -18), 7.90 (dd, $J = 5$ und 2 Hz, 1H; Bacteriochlorin-H-8), 8.08 (dd, $J = 5$ und 2 Hz, 1H; Bacteriochlorin-H-7) ppm.

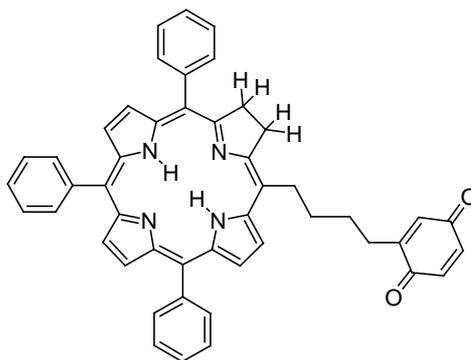
5.4.8 Butylenverknüpfte Chlorin-Chinone

Nach **Vorschrift 5.4.5** werden 0.2 g (0.31 mmol) trockenes 5-(1,4-Dihydroxyphenyl)-10,15,20-tetraphenylporphyrin (**P-Bu-HQ**) in 20 ml trockenem Toluol umgesetzt. Nach selektiver Oxidation des Hydrochinons erhält man 140 mg eines rotbraunen Feststoffs, bestehend aus 70 % Chlorin-Isomeren, 20 % Bacteriochlorin und 10 % Porphyrin.

Die butylenverknüpften Hydroporphyrin-Chinone werden nach **Vorschrift 5.4.6** in zwei aufeinanderfolgenden HPLC-Schritten unter Verwendung von Hexan/Essigester $70:30$ und Hexan/Essigester $87:13$ (entgast nach **Vorschrift 5.1.3**) getrennt.¹ Das an Position 5 verknüpfte Chlorin-Isomer ist nach der HPLC-Trennung noch mit Porphyrin **P-Bu-Q** verunreinigt. Zur Reinigung dieses Chlorin-Isomers muß zunächst der entsprechende Zink-Komplex nach **Vorschrift 5.4.2** hergestellt werden. Anschließend erhält man das Zink-Chlorin-Chinon **ZnC-Bu-Q 5** durch präparative HPLC als 2. Fraktion nach dem Zink-Porphyrin (Laufmittel: Dichlormethan, entgast nach **Vorschrift 5.1.3**). Zur Gewinnung des metallfreien Chlorins **C-Bu-Q 5** wird das Zink(II)-Ion wieder nach **Vorschrift 5.4.3** dekomplexiert.

¹ Das butylenverknüpfte Bacteriochlorin-Chinon **B-Bu-Q** konnte bei dieser Trennung nicht in reiner Form isoliert werden.

5.4.8.1 5-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-10,15,20-triphenylchlorin C(5)-Bu-Q



Die Isomerentrennung nach **Vorschrift 5.4.6** liefert das Produkt **C(5)-Bu-Q** als dunkelblauen Feststoff mit einer Ausbeute von 15 % (30 mg), bezogen auf **P-Bu-HQ**.

FP: 206 - 210 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 653 (19.1 %), 599 (3.5 %), 548 (6.7 %), 522 (8.8 %), 418 (100 %), 251 (19.5 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 702 (10.9 %; M^{+}), 578 (25.8 %; $[M - C_7H_8O_2]^{+}$), 552 (59.3 %; $[M - C_9H_{10}O_2]^{+}$), 538 (100 %; $[M - C_{10}H_{12}O_2]^{+}$)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 702.29877; ber. 702.29948 ($^{12}C_{48}^{1}H_{38}^{14}N_4^{16}O_2$).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -1.68 (s,br, 1H; N-H), -1.53 (s, br, 1H; N-H), 1.94 (quint, J = 8 Hz, 2H; Butyl-H-3), 2.26 (quint, 2H; Butyl-H-2), 2.58 (t, J = 8 Hz, 2H; Butyl-H-4), 4.22 (m, 4H; Butyl-H-1 und Chlorin-H-2), 4.49 (m, 2H; Chlorin-H-3), 6.58 (s,br, 1H; Chinon-H-3), 6.67 (dd, J = 10 und 2.5 Hz, 1H; Chinon-H-5), 6.71 (d, J = 10 Hz, 1H; Chinon-H-6), 7.66 (m, J = 9 Hz, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.85 (m, J = 2 Hz, 2H; 20-Phenyl-H-*ortho*), 8.08 (m, 4H; 10,15-Phenyl-H-*ortho*), 8.13 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.37 (s, 2H; Chlorin-H-12 + Chlorin-H-13), 8.51 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-17), 8.69 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-8), 8.89 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-7) ppm.

¹³C-NMR (61 MHz, CDCl₃): δ = 28.51, 29.16, 32.82, 34.34, 109.67, 123.99, 124.20, 124.36, 126.57, 126.88, 127.17, 127.33, 127.83, 128.59, 128.78, 132.24, 132.53, 133.28, 133.44, 136.23, 136.74, 142.48, 142.58, 143.53, 145.55, 146.30, 147.41, 147.91, 149.31, 153.97, 162.16, 162.28, 187.63 ppm.

5.4.8.2 5-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-10,15,20-triphenylchlorinatozink(II) ZnC(5)-Bu-Q

FP: 258 - 262 °C.

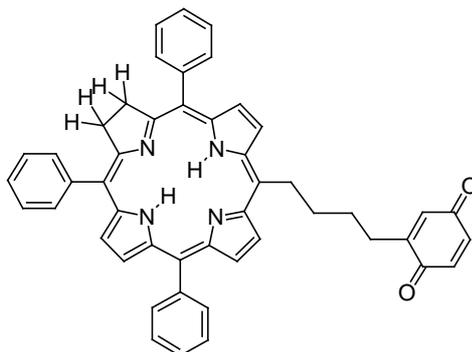
UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 621 (16.7 %), 587 (4.0 %), 518 (2.0 %), 417 (100 %), 399 (22.8 %), 286 (6.2 %), 251 (10.2 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 764 (9.0 %; M⁺), 640 (8.3 %; [M - C₇H₈O₂]⁺), 614 (33.6 %; [M - C₉H₁₀O₂]⁺), 600 (100 %; [M - C₁₀H₁₂O₂]⁺)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 764.21496; ber. 764.21297 (¹²C₄₈¹H₃₆¹⁴N₄¹⁶O₂⁶⁴Zn).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.91 (quint, 2H; Butyl-H-3), 2.20 (quint, 2H; Butyl-H-2), 2.55 (t, J = 7.5 Hz, 2H; Butyl-H-4), 3.98 (t, 2H; Butyl-H-1), 4.16 + 4.37 (m, 4H; Chlorin-H-2, -3), 6.53 (m, 1H; Chinon-H-3), 6.63 (dd, J = 9.5 und 2 Hz, 1H; Chinon-H-5), 6.69 (d, J = 9.5 Hz, 1H; Chinon-H-6), 7.63 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.80 (m, 2H; 20-Phenyl-H-*ortho*), 8.01 (m + d, 5H; 10,15-Phenyl-H-*ortho* + Chlorin-H-18), 8.29 (s, 2H; Chlorin-H-12, -13), 8.42 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-17), 8.59 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-8), 8.72 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-7) ppm.

5.4.8.3 10-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-10,15,20-triphenylchlorin C(10)-Bu-Q



Die Isomerentrennung nach **Vorschrift 5.4.6** liefert das Produkt **C(10)-Bu-Q** als dunkelblauen Feststoff mit einer Ausbeute von 25 % (50 mg), bezogen auf **P-Bu-HQ**.

FP: 204 - 208 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 650 (19.8 %), 597 (3.5 %), 546 (6.5 %), 522 (8.9 %), 427 (78.6 %), 418 (100 %), 409 (87.9 %), 369 (20.1 %), 310 (11.0 %), 289 (10.9 %), 250 (18.5 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 702 (18.5 %; M⁺), 578 (23.3 %; [M - C₇H₈O₂]⁺), 552 (80.4 %; [M - C₉H₁₀O₂]⁺), 538 (100 %; [M - C₁₀H₁₂O₂]⁺)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 702.29675; ber. 702.29948 (¹²C₄₈¹H₃₈¹⁴N₄¹⁶O₂).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -1.38 (s, br, 1H; N-H), -1.34 (s, br, 1H; N-H), 1.88 (q, 2H; Butyl-H-3), 2.50 (m, 4H; Butyl-H-2 und Butyl-H-4), 4.08 (s, 4H; Chlorin-H-2, -3), 4.76 (t, 2H; Butyl-H-1), 6.45 (d, J = 2 Hz, 1H; Chinon-H-3), 6.60 (dd, J = 9 und 2 Hz, 1H; Chinon-H-5), 6.66 (d, J = 9 Hz, 1H; Chinon-H-6), 7.66 (m, 9H; 5,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.84 (m, 4H; 5,20-Phenyl-H-*ortho*), 8.08 (m, 2H; 15-Phenyl-H-*ortho*), 8.10 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.20 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-7), 8.46 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-13), 8.48 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-17), 9.04 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-12), 9.13 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-8) ppm.

¹³C-NMR (61 MHz, CDCl₃): δ = 28.44, 29.04, 34.17, 34.30, 34.77, 36.79, 111.80, 111.92, 124.34, 124.47, 125.29, 126.57, 126.74, 127.13, 127.36, 127.83, 129.03, 129.17, 132.45, 132.59, 133.40, 136.14, 136.68, 142.50, 143.40, 143.53, 145.90, 147.30, 149.26, 153.97, 154.56, 162.20, 162.82, 187.38, 187.59 ppm.

5.4.8.4 10-[4-(1,4-Benzochinonyl)butyl]-5,15,20-triphenylchlorinatozink(II)

ZnC(10)-Bu-Q

FP: 270 - 273 °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 619 (14.5 %), 584 (3.5 %), 517 (2.1 %), 417 (100 %), 399 (21.8 %), 287 (6.6 %), 250 (10.6 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 764 (13.4 %; M⁺), 614 (31.0%; [M - C₉H₁₀O₂]⁺), 600 (100 %; [M - C₁₀H₁₂O₂]⁺)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 764.21551; ber. 764.21297 (¹²C₄₈¹H₃₆¹⁴N₄¹⁶O₂⁶⁴Zn).

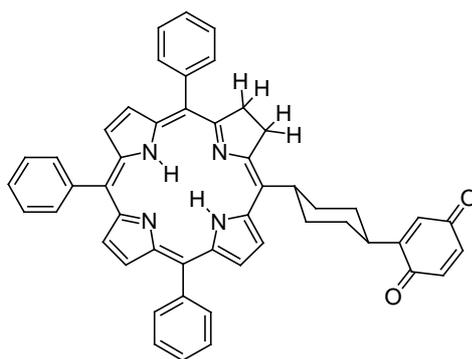
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.89 (quint, J = 7 Hz, 2H; Butyl-H-3), 2.49 (m, 4H; Butyl-H-2 und Butyl-H-4), 4.03 (s, 4H; Chlorin-H-2, -3), 4.65 (t, J = 7.5 Hz, 2H; Butyl-H-1), 6.39 (m, 1H; Chinon-H-3), 6.60 (dd, J = 9.5 und 2.5 Hz, 1H; Chinon-H-5), 6.66 (d, J = 9.5 Hz, 1H; Chinon-H-6), 7.62 (m, 9H; 5,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.78 (m, 4H; 5,20-Phenyl-H-*ortho*), 7.95 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.01 (m, 2H; 15-Phenyl-H-*ortho*), 8.07 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-7), 8.36 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-13), 8.38 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-17), 8.95 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-12), 9.09 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-8) ppm.

5.4.9 Cyclohexylenverknüpfte Chlorin-Chinone

Nach **Vorschrift 5.4.5** werden 0.18 g (0.31 mmol) trockenes 5-[4-(e)-(1,4-Dihydroxyphenyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-tetraphenylporphyrin (**P-Cy-HQ**), 0.4 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 0.13 g *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 30 ml trockenem Toluol unter Lichtausschluß und Schutzgas auf 110°C erhitzt. Über weitere 6 Stunden werden insgesamt 0.6 g *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in Pyridin zugesetzt. Nach selektiver Oxidation des Hydrochinons erhält man 120 mg eines rotbraunen Feststoffs, der zu 60 % aus Chlorinen, zu 30 % aus Bacteriochlorin und zu 10 % aus Porphyrin besteht.

Die *trans*-cyclohexylenverknüpften Hydroporphyrin-Chinone werden nach **Vorschrift 5.4.6** in zwei aufeinanderfolgenden HPLC-Schritten unter Verwendung von Hexan/Essigester 70:30 und Hexan/Essigester 92.5 : 7.5 (entgast nach **Vorschrift 5.1.3**) getrennt. Das an Position 5 verknüpfte Chlorin-Isomer ist nach der HPLC-Trennung noch mit Porphyrin **P-Cy-Q** verunreinigt. Zur Reinigung dieses Chlorin-Isomers muß zunächst der entsprechende Zink-Komplex nach **Vorschrift 5.4.2** hergestellt werden. Anschließend erhält man das porphyrinfreie Zink-Chlorin-Chinon **ZnC(5)-Cy-Q** durch eine weitere präparative HPLC als 2. Fraktion nach dem Zink-Porphyrin (Laufmittel: Dichlormethan, entgast nach **Vorschrift 5.1.3**). Zur Gewinnung des metallfreien Chlorins **C(5)-Cy-Q** wird das Zink(II)-Ion nach **Vorschrift 5.4.3** wieder dekomplexiert.

5.4.9.1 5-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylchlorin **C(5)-Cy-Q**



Die Isomerentrennung nach **Vorschrift 5.4.6** liefert das Produkt **C(5)-Cy-Q** als dunkelblauen Feststoff mit einer Ausbeute von 11 % (20 mg), bezogen auf **P-Cy-HQ**.

FP: 302 - 305 (Z) °C.

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 653 (18.2 %), 599 (3.5 %), 548 (6.6 %), 522 (8.1 %), 418 (100 %), 373 (20.1 %), 290 (11.0 %), 251 (16.9 %) nm.

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): (gemessen als Zn(II)-Komplex, siehe **Vorschrift 5.4.9.2**)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -1.50 (s, br, 1H; N-H), -1.73 (s, br, 1H; N-H), 1.76 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-3, -5), 2.23 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-3, -5), 2.52 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-2, -6), 3.08 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-2, -6), 3.26 (m, 1H; Cyclohexyl-H_a-4), 4.18 (m, 3H; Chlorin-H-3 + Cyclohexyl-H_a-1), 4.55 (t, J = 7.5 Hz, 2H; Chlorin-H-2), 6.81 (m, 3H; Chinon-H-3, -4, -6), 7.67 (m, 9H; 10-,15-,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.83 (m, 2H; 20-Phenyl-H-*ortho*), 8.08 (m, 4H; 10-,15-Phenyl-H-*ortho*), 8.10 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.35 (d + d, J = 5 Hz, 2H; Chlorin-H-12 und Chlorin-H-13), 8.51 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-17), 8.64 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-8), 9.19 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-7) ppm.

5.4.9.2 5-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylchlorinatozink(II) ZnC(5)-Cy-Q

FP: 205 - 210 °C (Z).

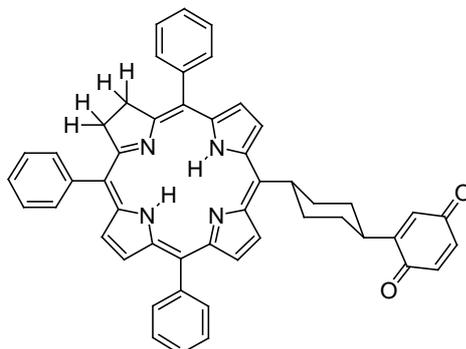
UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{max} = 622 (15.4 %), 587 (3.6 %), 519 (2.0 %), 418 (100 %), 399 (22.7 %), 287 (6.9 %), 251 (10.5 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 790 (31.2 %; M⁺), 600 (100 %; [M - C₁₂H₁₄O₂]⁺)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 790.22826; ber. 790.22862 (¹²C₅₀¹H₃₈¹⁴N₄¹⁶O₂⁶⁴Zn).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.73 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-3, -5), 2.28 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-3, -5), 2.47 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-2, -6), 3.03 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-2, -6), 3.21 (m, 1H; Cyclohexyl-H_a-4), 4.15 (m, 3H; Chlorin-H-3 + Cyclohexyl-H_a-1), 4.51 (m, 2H; Chlorin-H-2), 6.76 (m, 3H; Chinon-H-3, -4, -6), 7.64 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.78 (m, 2H; 20-Phenyl-H-*ortho*), 8.00 (m, 5H; 10,15-Phenyl-H-*ortho* und Chlorin-H-17), 8.27 (s, 2H; Chlorin-H-12, -13), 8.41 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.57 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-8), 9.01 (m, 1H; Chlorin-H-7) ppm.

5.4.9.3 10-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-5,15,20-triphenylchlorin C(10)-Cy-Q



Die Isomerentrennung nach **Vorschrift 5.4.6** liefert das Produkt **C(10)-Cy-Q** als dunkelblauen Feststoff mit einer Ausbeute von 22 % (40 mg), bezogen auf **P-Cy-HQ**.

FP: 310 - 312 °C (Z).

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 651 (16.8 %), 597 (3.4 %), 547 (5.9 %), 522 (8.0 %), 419 (100 %), 369 (19.3 %), 288 (10.9 %), 251 (16.7 %) nm.

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): (gemessen als Zn(II)-Komplex, siehe **Vorschrift 5.4.9.4**)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -1.39 (s, br, 1H; N-H), -1.18 (s, br, 1H; N-H), 1.86 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-3, -5), 2.26 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-3, -5), 2.76 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-2, -6), 3.25 (m, 3H; Cyclohexyl-H_a-2, -6 und Cyclohexyl-H_a-4), 4.08 (s, 4H; Chlorin-H-2, -3), 5.03 (m, 1H; Cyclohexyl-H_a-1), 6.82 (m, 3H; Chinon-H-3, -4, -6), 7.68 (m, 9H; 5,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.84 (m, 4H; 5,20-Phenyl-H-*ortho*), 8.07 (m, 2H; 15-Phenyl-H-*ortho*), 8.12 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.20 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-7), 8.45 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-13), 8.47 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-17), 9.25 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-12), 9.35 (d, J = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-8) ppm.

5.4.9.4 10-[4(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylchlorinatozink(II) ZnC(10)-Cy-Q

FP: 220 - 223 °C (Z).

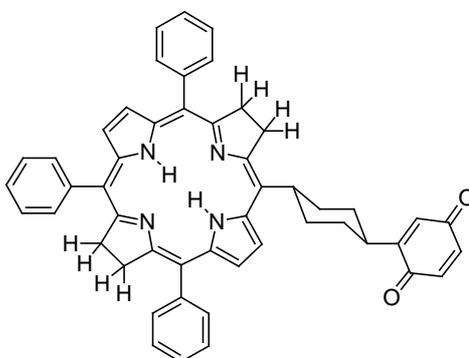
UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 620 (15.5 %), 584 (3.7 %), 517 (2.2 %), 417 (100 %), 399 (23.8 %), 287 (7.2 %), 250 (10.7 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 790 (1.9 %; M⁺), 600 (100 %; [M - C₁₂H₁₄O₂]⁺)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): m/z = 790.22829; ber. 790.22862 (¹²C₅₀¹H₃₈¹⁴N₄¹⁶O₂⁶⁴Zn).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-3, -5), 2.23 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-3, 5), 2.70 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-2, -6), 3.23 (m, 3H; Cyclohexyl-H_a-2, -6 und Cyclohexyl-H_a-4), 4.03 (s, 4H; Chlorin-H-2, -3), 4.98 (tt, 1H; Cyclohexyl-H_a-1), 6.77 (m, 3H; Chinon-H-3, -4, -6), 7.63 (m, 9H; 5,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.78 (m, 4H; 5,20-Phenyl-H-*ortho*), 7.99 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H; Chlorin-H-17), 8.05 (m, 2H; 15-Phenyl-H-*ortho*), 8.08 (d, *J* = 5 Hz, 1H; Chlorin-H-18), 8.38 (d + d, *J* = 5 + 5 Hz, 2H; Chlorin-H-13 und Chlorin-H-17), 9.20 (m, 1H; Chlorin-H-12), 9.34 (m, 1H; Chlorin-H-8) ppm.

5.4.9.5 5-[4-(e)-(1,4-Benzochinonyl)cyclohexyl-1-(e)]-10,15,20-triphenylbacteriochlorin **B-Cy-Q**



Die Isomerentrennung nach **Vorschrift 5.4.6** liefert das Produkt **B-Cy-Q** als hellvioletten Feststoff mit einer Ausbeute von 12 % (22 mg), bezogen auf **P-Cy-HQ**.

FP: 305 - 308 °C (Z).

UV/Vis (CH₂Cl₂, rel. Int.): λ_{\max} = 741 (79.1 %), 678 (4.4 %), 524 (39.5 %), 493 (4.4 %), 377 (100 %), 366 (83.8 %), 356 (82.9 %), 249 (21.7 %) nm.

MS (EI, 80 eV, 350 °C): *m/z* = 730 (7.5 %; M⁺), 540 (55.1 %; [M - C₁₂H₁₄O₂]⁺), 538 (100 %; [M - C₁₂H₁₆O₂]⁺)

Hochaufgel. MS (EI, 80 eV, 350 °C): *m/z* = 730.33018; ber. 730.33078 (¹²C₅₀¹H₄₂¹⁴N₄¹⁶O₂).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = -1.21 (s, 1H; N-H), -1.14 (s, 1H; N-H), 1.71 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-3, -5), 2.18 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-3, -5), 2.45 (m, 2H; Cyclohexyl-H_e-2, -6), 2.99 (m, 2H; Cyclohexyl-H_a-2, -6), 3.21 (t, 1H; Cyclohexyl-H_a-4), 3.90 (s, 4H; Bacteriochlorin-H-12, -13), 3.98 (m, *J* = 7 Hz, 3H; Bacteriochlorin-H-2 + Cyclohexyl-H_a-1), 4.37 (t, *J* = 7 Hz, 2H; Bacteriochlorin-H-3), 6.72 (d, *J* = 3 Hz, 1H; Chinon-H-6), 6.79 (dd, *J* = 8 und 3 Hz, 1H; Chinon-H-3), 6.84 (d, *J* = 8 Hz, 1H; Chinon-H-4), 7.61 (m, 9H; 10,15,20-Phenyl-H-*meta*, -*para*), 7.78 (m, 6H; 10,15,20-Phenyl-H-*ortho*), 7.86 (dd, *J* = 4.5 und 2 Hz, 1H;

Bacteriochlorin-H-18), 7.89 (dd, $J = 4.5$ und 2 Hz, 1H; Bacteriochlorin-H-17), 7.98 (dd, $J = 4.5$ und 2 Hz, 1H; Bacteriochlorin-H-8), 8.93 (m, 1H; Bacteriochlorin-H-7) ppm.

5.5 LITERATUR ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL

- A. D. Adler, F. R. Longo, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **32**, 476 (1967).
- S. R. Bakalyar, M. P. T. Bradley, R. Hoganen, *J. Chromatogr.* **158**, 277 (1978).
- K. M. Barkigia, M. Miura, M. A. Thompson und J. Fajer, *Inorg. Chem.* **30**, 2233 (1991).
- J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 897.
- J. S. Lindsey, I. C. Schreimann, H. C. Hsu, P. C. Kearny, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **52**, 827 (1987).
- D. Niethammer, Dissertation, FU Berlin (1993).
- H. A. Smith, T. Fort, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4000 (1956).
- H. W. Whitlock, R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7485 (1969).
- H. W. Whitlock und M. Y. Oester, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5738 (1973).

