

Studien zur Synthese von cofacialen Chlorindimeren zur Untersuchung des Symmetrie-Einflusses auf den lichtinduzierten Elektronentransfer

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie)
der Universität Bremen
im Juli 2004 vorgelegt

von

Daniela Hanke

Bremen 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. Franz-Peter Montforts
2. Gutachter: Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 27. August 2004

Die experimentellen Arbeiten dieser Dissertation wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Bremen in der Zeit vom April 2001 bis Mai 2004 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Franz-Peter Montforts durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Franz-Peter Montforts gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des interessanten Themas, die sehr gute Betreuung und für die ausgezeichneten experimentellen Bedingungen.

Herrn Prof. Dr. Wolf-Dieter Stohrer danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Aus der instrumentalanalytischen Abteilung von Herrn Prof. Dr. Dieter Leibfritz gilt mein Dank Herrn Dr. Thomas Dülcks und Frau Dipl.-Ing. Dorit Kemken für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren sowie Herrn Dipl.-Ing. Johannes Stelten für seine Hilfsbereitschaft bei diversen NMR-Experimenten und die hilfreichen Erklärungen zu den Aufnahmetechniken.

Herrn Karsten Koblitz aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Marcus Bäumer danke ich für die Bereitstellung des Pyrolyseofens und für die hilfreichen Erklärungen zu dessen Funktionsweise.

Der Universität Bremen danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsabschluss-Stipendium.

Meinen ehemaligen und jetzigen Kollegen Frau M. Sc. Genevieve Adukpo, Frau Dr. Martina Breiling, Herrn Dr. Jordi Cerón, Herrn Dr. Jörn Duwenhorst, Herrn Oliver Kaumanns, Herrn Dipl.-Chem. Thorsten Könekamp, Frau M. Sc. Agnieszka Kozielec, Herrn Dr. Olaf Kutzki, Herrn Dr. Stephan Leupold, Frau Anngret Lincke, Frau Ursula Lücking, Herrn Dr. René Manski, Herrn Dr. Klaus Rischka, Frau M. Sc. Anna Ruiz, Frau M. Sc. Rosa Sáez, Frau Heike Schaller, Herrn M. Sc. Maurício Santos und Herrn Dr. Michael Wedel gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, die ständige Hilfsbereitschaft und die interessanten Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Gisela und Günter Meyer und meinem Mann Niels Hanke, sowie meinen Freunden und meinen Kommilitonen gilt mein besonderer Dank dafür, dass sie mich während meiner gesamten Ausbildung unterstützt haben.

1	Photosynthese	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Bakterielle Photosynthese	2
1.3	Pflanzliche Photosynthese	5
1.4	Das „special pair“	7
1.5	Modellsysteme für das „special pair“	11
2	Aufgabenstellung	15
2.1	Darstellung eines „special pair“ Modells	15
2.2	Konzept zur Synthese von Chlorinen	16
2.3	Syntheseplanung	19
2.3.1	Sonogashira-Kupplung	22
2.3.2	Konzept zur Synthese iodsubstituierter Chlorine	24
2.3.3	Konzept zur Darstellung der Spacereinheiten	25
2.3.4	Konzept zur Verknüpfung der Chlorin- und Spaceruntereinheiten	27
3	Durchführung der Synthesen	28
3.1	Synthese der pyrrolischen Ring D-Bausteine	28
3.1.1	Synthese eines 3,5-Diiodpyrrols	28
3.1.2	Synthese eines Cyanoiodpyrrols	31
3.1.3	Synthese eines 4,5-Diiodpyrrols	33
3.2	Synthese eines geeigneten Ring C-Bausteins für das 12-Iodchlorin	34
3.3	Synthese funktionalisierter Chlorine	35
3.3.1	Synthese eines 17-Iodchlorins	35
3.3.2	Synthese eines 18-Iodchlorins	36
3.3.3	Studien zur Synthese eines 12-Iodchlorins	37
3.4	Synthese der Spacer –Einheiten	38
3.4.1	Synthese eines 1,2-disubstituierten Benzospacers	38
3.4.2	Synthese der Naphthalin-Spacer-Untereinheiten	39
3.4.3	Studien zur Synthese einer Biphenylen-Spacer-Untereinheit	40
3.5	Studien zur Verknüpfung Iodsubstituierter Chlorine mit Alkineinheiten mittels Sonogashira Kupplung	44
4	Zusammenfassung und Ausblick	46
5	Experimenteller Teil	48

5.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	48
5.1.1	Qualität der verwendeten Chemikalien	48
5.1.2	Analytik und Chromatographie	49
5.1.3	Formelbilder und Abkürzungen	51
5.2	Synthese von in 17-Position substituierten Chlorinen	52
5.2.1	Synthese eines 3,5-Diiodpyrrols	52
5.2.1.1	Darstellung von 5-Formyl-3-methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2,4-dicarbonsäure-dibenzylester	38 52
5.2.1.2	Darstellung von 5-Formyl-3-methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2,4-dicarbonsäure	36 54
5.2.1.3	Darstellung von 3,5-Diiod-4-methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-carbaldehyd	27 55
5.2.2	Darstellung von in 17-Position substituierten Chlorinen	57
5.2.2.1	Darstellung von [17-Iodo-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,18-heptamethyl-porphyrinato]-zink(II)	58 57
5.2.2.2	Darstellung von [17-Trimethylsilylethynyl-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,18-heptamethyl-porphyrinato]-zink(II)	87 60
5.2.2.3	Darstellung von [17-Phenylethynyl-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,18-hepta-methyl-porphyrinato]-zink(II)	88 62
5.3	Synthese von in 18-Position substituierten Chlorinen	64
5.3.1	Synthese eines Iodcyanopyrrols	64
5.3.1.1	Darstellung von Natrium-2-methyl-3-oxo-but-1-en-olat	47 64
5.3.1.2	Darstellung von Cyano-hydroxyimino-essigsäure-methylester	44 66
5.3.1.3	Darstellung von 4,5-Dimethyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-carbonitril	48 68
5.3.1.4	Darstellung von 3-Iod-4,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-carbonitril	49 70
5.3.1.5	Darstellung von 5-Formyl-3-iod-4-methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-carbonitril	28 72
5.3.1.6	Darstellung von 5-Formyl-4-methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-carbonitril	50 74
5.3.1.7	Darstellung von 5-Formyl-3-iod-4-methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-carbonitril	28 76
5.3.2	Synthese eines 4,5-Diiodpyrrols	78
5.3.2.1	Darstellung von 3-Methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-carbaldehyd	52 78
5.3.2.2	Darstellung von 4,5-Diiod-3-methyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-carbaldehyd	29 80
5.3.3	Darstellung von in 18-Position substituierten Chlorinen	82
5.3.3.1	Darstellung von [18-Iodo-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17-heptamethyl-porphyrinato]-zink(II)	60 82
5.4	Synthese der Spacer-Einheiten	87
5.4.1	Darstellung eines 1,2-substituierten Benzolspacers	87
5.4.1.1	Darstellung von 1,2-Bis-trimethylsilylethynyl-benzol	65 87
5.4.1.2	Darstellung von 1,2-Bisethynyl-benzol	66 89
5.4.2	Synthese der Naphthalin-Spacer	90
5.4.2.1	Darstellung von 1,8-Diiodnaphthalin	31 90
5.4.2.2	Darstellung von 1-Iod-8-trimethylsilylethynyl-naphthalin	69 92
5.4.2.3	Darstellung von 8-Ethynyl-1-iod-naphthalin	70 94
5.4.2.4	Darstellung von 1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)-naphthalin	68 95

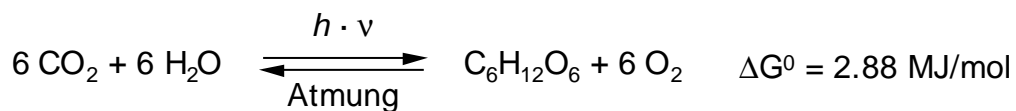
5.4.2.5	Darstellung von 1,8-Diethylnaphthalin 22	97
5.4.3	Studien zur Synthese eines Biphenylen-Spacers	98
5.4.3.1	Darstellung von 2,6-Dibromiodbenzol 72	98
5.4.3.2	Darstellung von 2,2'-6,6'-Tetrabrombiphenylen 73	100
5.4.3.3	Darstellung von 2-Iod-3-methylnitrobenzol 83	102
5.4.3.4	Darstellung von 6,6'-Dimethyl-2,2'-dinitrobiphenyl 84	103
5.4.3.5	Darstellung von 1,10-Dimethylbenzo[c]cinnolin 85	104
5.4.3.6	Darstellung von 1,8-Dimethylbiphenylen 74	105
5.4.3.7	Darstellung von 2-Methyl-6-nitrophenyl-hydrazon-malonsäurediethyl-ester 76	106
5.4.3.8	Darstellung von 2-Amino-6-methylphenylhydrazon-malonsäurediethyl-ester 77	107
5.4.3.9	Darstellung von 2-(7'-Methyl-benzotriazol-1'-ylimino)-malonsäure-diethylester 78	108
5.4.3.10	Darstellung von Amino-7-methylbenzotriazol 79	109
5.4.4	Studien zur Synthese eines Anthracen-Spacers	110
5.4.4.1	Darstellung von 1,8-Dichloranthracen 33	110
5.5	Darstellung weiterer Pyrrole	112
5.5.1	Darstellung von 3,5-Diiod-4-methyl-1H-pyrrol-carbaldehyd 40	112
6	Literaturverzeichnis	114

1 PHOTOSYNTHESE

1.1 EINLEITUNG

Die Photosynthese ist der quantitativ bedeutendste biochemische Prozess auf der Erde und bildet durch die Umwandlung von Sonnenlicht in biochemisch nutzbare Energie die Grundlage des Lebens. Obwohl von der gesamten Flora nur ca. 0.025 - 0.05 %^[1] der einfallenden Sonnenstrahlung zur Photosynthese genutzt werden, liegt der Verbrauch von CO₂ durch die Photosynthese bei ca. 300 – 500 Milliarden Tonnen pro Jahr.^[1] Die jährliche Produktion von Biomasse als Energiespeicher (10¹⁸ kJ) entspricht dabei ca. dem zehnfachen weltweiten Energieverbrauch^[2], so dass die Solarenergie eine praktisch unbegrenzte Quelle zur Befriedigung des menschlichen Energiebedarfs darstellen könnte. Diese Energiequelle für die Menschen nutzbar zu machen, hat schon immer Wissenschaftler zu Forschungen motiviert, um den komplexen Vorgang der Photosynthese besser verstehen zu können.

Die Nettoreaktion des photosynthetischen Prozesses kann dabei in folgender Grundgleichung zusammengefasst werden:



Nicht nur Pflanzen, sondern auch Bakterien wie z.B. Cyanobakterien, grüne Schwefelbakterien und Purpurbakterien, sind in der Lage die Sonnenenergie photosynthetisch zu nutzen und als energiereiche Kohlenhydrate zu speichern.

Die photosynthetisierenden Organismen lassen sich in zwei Kategorien einteilen

- solche, die Wasser als Reduktionsmittel einsetzen und Sauerstoff freigeben, hierzu gehören alle höheren grünen Pflanzen und die Cyanobakterien sowie
- solche, die Schwefelwasserstoff oder andere Reduktionsmittel verwenden. Zu dieser Kategorie gehören mit Ausnahme der bereits oben erwähnten Cyanobakterien alle photoautotrophen Bakterien, sie setzen bei der Photosynthese z. B. Schwefel, aber keinen Sauerstoff frei.^[2]

1.2 BAKTERIELLE PHOTOSYNTHESE

Die anoxygene Photosynthese der Bakterien wird mit nur einem Photosystem betrieben und erfolgt in membrangebundenen Pigment-Proteinkomplexen, die als Reaktionszentren bezeichnet werden. Die Reaktionszentren können dabei je nach terminalen Elektronenakzeptoren in zwei Typen unterteilt werden. Der Typ I (grüne Schwefelbakterien und Heliobakterien) enthält Eisen-Schwefel-Zentren als Elektronenakzeptoren, der zweite Typ (Purpurbakterien und grüne Bakterien) enthält Chinone, die stufenweise zwei Elektronen aufnehmen und so stabile Hydrochinone liefern.^[1]

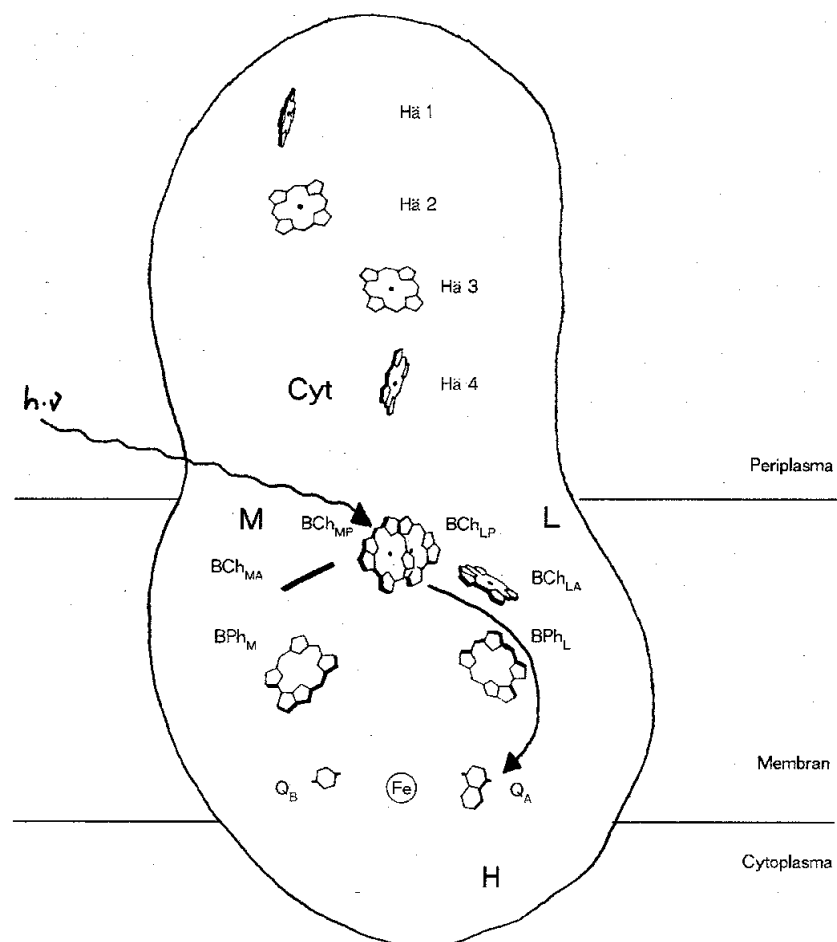


Abbildung 1: Struktur des Photosynthetischen Reaktionszentrums von *Rhodospseudomonas viridis*^[3a]

Die Aufklärung der Struktur des photosynthetischen Reaktionszentrums aus dem Purpurbakterium *Rhodospseudomonas viridis* war einer der wichtigsten Schritte zum besseren Verständnis der Photosynthese. Durch Kristallisation und

Röntgenstrukturuntersuchungen konnten Details des Photoreaktionszentrums erstmals bis in atomare Dimensionen beschrieben werden. *R. Huber, H. Michel* und *J. Deisenhofer* erhielten für diese Arbeiten im Jahre 1988 gemeinsam den Nobelpreis für Chemie.^[3]

Abbildung 1 zeigt schematisch das Reaktionszentrum von *Rhodospseudomonas viridis*. Es wird von einem Komplex mit vier Proteinuntereinheiten, die mit H (heavy), M (middle), L (light) und Cyt (Cytochrom) bezeichnet werden und 14 Cofaktoren gebildet.

Die L- und M-Untereinheiten bilden die Proteinmatrix und enthalten als Cofaktoren vier Bakteriochlorophylle (BCh_{MA}, BCh_{MP}, BCh_{LP}, BCh_{LA}, BCh_{MP} und BCh_{LP} bilden das sog. *special pair*), zwei Bakteriophäophytine (BPh_M, BPh_L), zwei Chinone (Q_A, Q_B) und ein nicht Häm gebundenes Eisen. Die Cyt-Einheit ist aus vier linear auf einer Kette liegenden Häm-Molekülen aufgebaut. Legt man eine Achse durch das *special pair* und das Eisen-Ion, so kann man eine annähernde C₂-Symmetrie erkennen. Die beiden Teile des Systems werden je nach der sie umgebenden Proteinuntereinheit als L- oder M-Zweig bezeichnet.

Für den Elektronentransfer in der Photosynthese wird jedoch nur der L-Zweig genutzt, dieses Phänomen bezeichnet man als Unidirektionalität. Der M-Zweig jedoch dient nicht nur zur Aufrechterhaltung der Struktur, vermutlich kann durch ein Carotinoidmolekül in der Nähe von BCh_{MA}, die Bildung von schädlichem Singulett-Sauerstoff verhindert werden.^[4]

Ausgangspunkt des Elektronentransfers in Bakterien ist die Übertragung der Anregungsenergie eines Photons direkt oder von Lichtsammelkomplexen auf das *special pair* P, das dadurch in seinen ersten angeregten Zustand P* überführt wird. Der Zustand P*, dessen Redoxpotential deutlich höher ist als der vom Grundzustand P und dessen Lebensdauer ca. 20 ns^[5] beträgt, überträgt ein Elektron innerhalb von ca. 2.8 ps auf das Bakteriophäophytin (BPh_L) im L-Zweig. Vom Bakteriophäophytin wird das Elektron innerhalb von 200 ps zum primären Chinon (Menachinon-9) Q_A und schließlich innerhalb von 100 ps zum zweiten Akzeptorchinon (Ubichinon-9) Q_B transportiert. Durch die zunehmende Entfernung zwischen den Radikationen P⁺ und Q_B⁻ wird die Lebensdauer des ladungstrennten Zustands stetig erhöht.

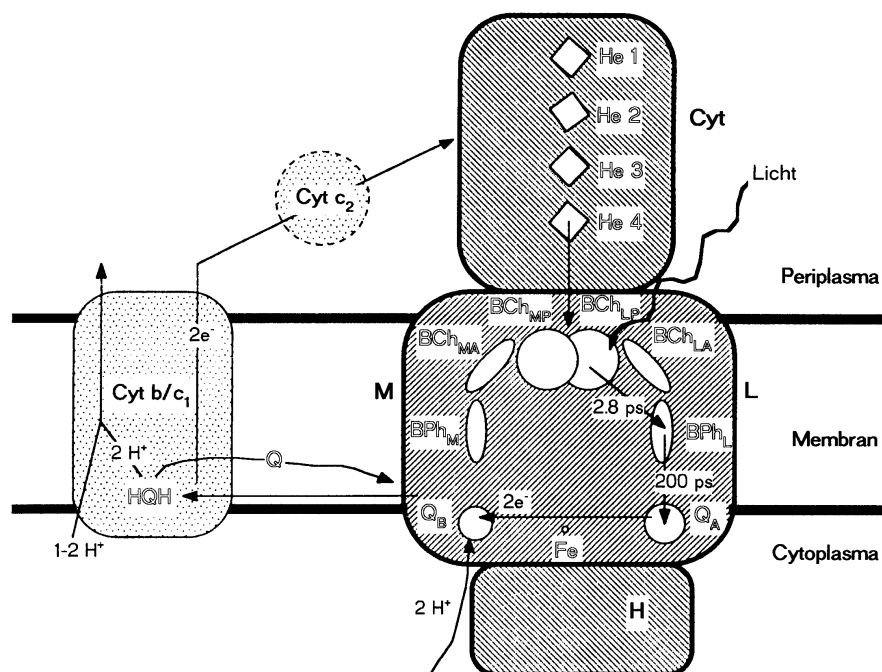


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Elektronentransfers im bakteriellen Reaktionszentrum^[3b]

Durch Aufnahme eines Elektrons aus einem Cytochromkomplex wird der primäre Donor, das *special pair*, reduziert und es kann eine zweite Down-Hill-Elektronenübertragung erfolgen, wodurch das Chinon Q_B nach Übertragung eines weiteren Elektrons und durch Aufnahme zweier Protonen von der Außenseite der Membran in seine Hydrochinon-Form überführt wird. Das Ubihydrochinon Q_BH_2 diffundiert zum Cytochrom b/c_1 -Komplex und wird dort reoxidiert, wodurch Elektronen und Protonen von der Innen- auf die Außenseite der Membran transportiert werden. Die Elektronen gelangen von dort über ein lösliches Cytochrom c_2 und die vier Häm-Untereinheiten des Cytochroms cyt wieder zum oxidierten *special pair* P^+ und reduzieren dieses.

Der Gesamtprozess kann somit als kontinuierliche lichtgetriebene cyclische Elektronenübertragung verstanden werden, bei der ein Protonengradient und eine Potentialdifferenz über die Membran aufgebaut wird. Diese elektrochemische Potentialdifferenz kann nach der chemiosmotischen Hypothese^[6] von *P. Mitchell* von der ATP-ase zur Phosphorylierung von ADP zu ATP genutzt werden. *P. D. Boyer*, *J. E. Walker* und *J. C. Skou* wurden 1997 für die Aufklärung des Mechanismus der ATP-Bildung mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

1.3 PFLANZLICHE PHOTOSYNTHESE^[1,2]

Um das Potential zur Oxidation von Wasser zu Sauerstoff aufzubringen, wird die pflanzliche Photosynthese im Unterschied zur bakteriellen Photosynthese von zwei hintereinander geschalteten Photosystemen (PS I und PS II) betrieben. Die Benennung der Photosysteme ist nicht funktionsbedingt, sondern gibt die Reihenfolge ihrer Entdeckung wieder.

Die Photosynthese höherer Pflanzen findet in den Chloroplasten statt und umfasst zwei Teilschritte:

1. Die Lichtreaktion, die bei Belichtung der Pflanzen in den Photosystemen stattfindet und NADPH, ATP sowie O₂ produziert.
2. Die Dunkelreaktion (Calvin-Cyclus), in der CO₂ fixiert wird und mit Hilfe von NADPH und ATP zu Kohlenhydraten umgesetzt wird.

Der Elektronentransfer der pflanzlichen Photosynthese verläuft ähnlich wie in dem Reaktionszentrum der Purpurbakterien und kann anhand des sogenannten Z-Schemas erklärt werden.

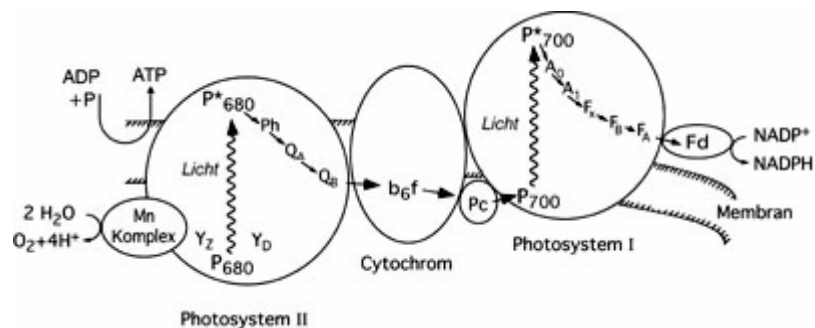


Abbildung 3: Z-Schema des Elektronentransfers in der pflanzlichen Photosynthese^[7]

Es werden jedoch im Reaktionszentrum der pflanzlichen Photosynthese andere Redoxkomponenten verwendet. Als photochemisch aktive Komponente wirkt anstelle eines Bakteriochlorophylldimers im PS II ein Dimer aus zwei Chlorophyll *a*-Molekülen, das aufgrund seines Absorptionsmaximums als P680 bezeichnet wird. Das Reaktionszentrum P680 wird durch Lichteinstrahlung angeregt und in das starke Reduktionsmittel P680* umgewandelt. Innerhalb von Pikosekunden erfolgt der Elektronentransfer über ein Phäophytin (entsprechend dem Bakteriophäophytin im bakteriellen Photosystem) und ein erstes Plastochinon Q_A auf ein weiteres Plastochinon Q_B. Dieses zweite Plastochinon Q_B wird wiederum doppelt reduziert, nimmt zwei Protonen von der Außenseite auf und wird durch ein oxidiertes Plastochinon aus dem Plastochinonpool Q_{pool} ersetzt. Das Q_BH₂ wird im Cytochrom

b₆/f-Komplex reoxidiert und die Elektronen so vom Photosystem II über das Protein Plastocyanin auf das Photosystem I übertragen. Hierdurch wird das ebenfalls durch lichtinduzierten Elektronentransfer photooxidierte Reaktionszentrum P700⁺ regeneriert. Der Elektronentransport im PS I verläuft nicht cyclisch und führt zur Reduktion von NADP⁺ zu NADPH.

Die Regeneration des Reaktionszentrums P680⁺ erfolgt durch Übertragung seines hohen Oxidationspotential (+1.1V)^[1] auf einen Mangan-Cluster des Photosystems II. Hier können Wassermoleküle schrittweise oxidiert werden, und es kommt zur Freisetzung von Protonen und Sauerstoff auf der lumalen Seite der Membran:



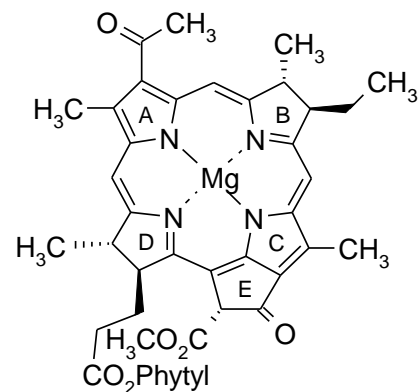
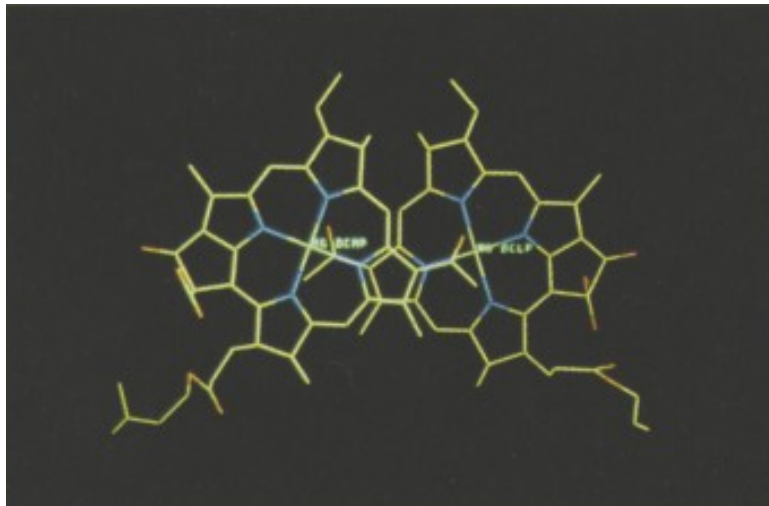
Vergleichbar mit der bakteriellen Photosynthese erzeugt der lichtgetriebene Elektronentransfer der pflanzlichen Photosynthese vom Wasser zum NADP⁺ ebenfalls eine elektrochemische Potentialdifferenz entlang der Membran, die als protonenmotorische Kraft von der ATP-ase zur Phosphorylierung von ADP genutzt werden kann.

1.4 DAS „SPECIAL PAIR“

In der jüngeren Vergangenheit konnten neben dem bakteriellen Reaktionszentrum auch die pflanzlichen Reaktionszentren PS I und PS II röntgenkristallographisch bis in den atomaren Bereich aufgeklärt werden. Aufgrund der zentralen Bedeutung des *special pairs* für die Photosynthese, soll hier genauer auf dessen Struktur und Anordnung in den verschiedenen Reaktionszentren eingegangen werden.

Wie bereits erwähnt konnte das Reaktionszentrum des Purpurbakteriums *Rhodospseudomonas viridis* mit einer Auflösung von 2.3 Å aufgeklärt werden.^[3]

A



Bakteriochlorophyll a

Abbildung 4: Stereodarstellung des *special pairs* im Reaktionszentrum von *Rhodospseudomonas viridis* A: Aufsicht auf das *special pair*^[3b]

Bei der Aufsicht auf das „bakterielle“ *special pair* (s. Abbildung 4) kann man erkennen, dass die Pyrrrolringe A beider Bakteriochlorophyll-Moleküle überlappen, so dass die Atome dieser beiden Ringe nahezu deckungsgleich sind. Die Pyrrrolringe sind dabei fast parallel zueinander angeordnet und haben einen Abstand von ca. 3.2 Å. Die weiteren Pyrrrolringe der beiden Untereinheiten sind nicht vollständig coplanar. Legt man Ebenen durch die Bakteriochlorophyll-Moleküle, so stehen diese in einem Winkel von 11.3° zueinander. Der Abstand zwischen den beiden zentralen Magnesiumatomen der Bakteriochlorophyll-Moleküle beträgt 7.4 Å.

B

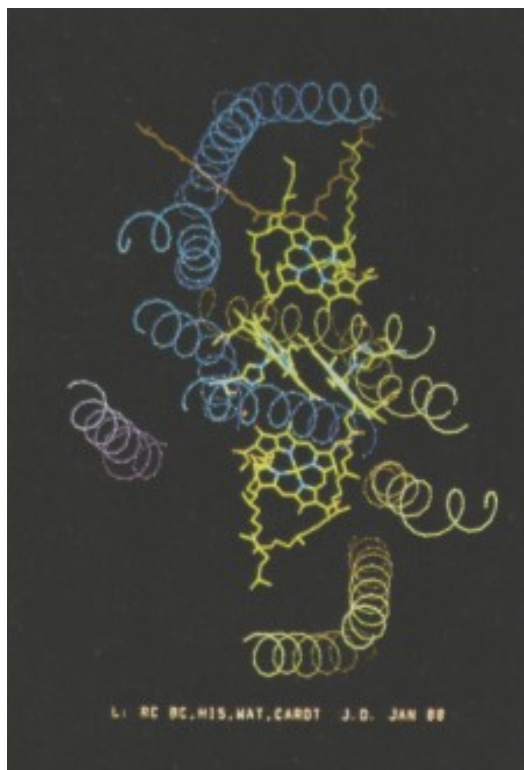


Abbildung 5: Stereodarstellung des special pairs im Reaktionszentrum von *Rhodospseudomonas viridis* B: Blick entlang der zentralen lokalen zweizähligen Achse^[3b]

Betrachtet man das *special pair* von der Seite, so sieht man eine fast perfekte C_2 -symmetrische Anordnung der beiden Bakteriochlorophyll-Moleküle. Eine Abweichung von dieser Symmetrie ist nur durch die nicht vollständige Planarität der Tetrapyrrolringe der Bakteriochlorophylle gegeben. Der Tetrapyrrolring von BCh_{MP} ist deutlich stärker deformiert als der von BCh_{LP} , die dadurch bewirkte ungleiche Ladungsverteilung könnte einen weiteren Grund für die Unidirektionalität des Elektronentransfers darstellen.^[3b]

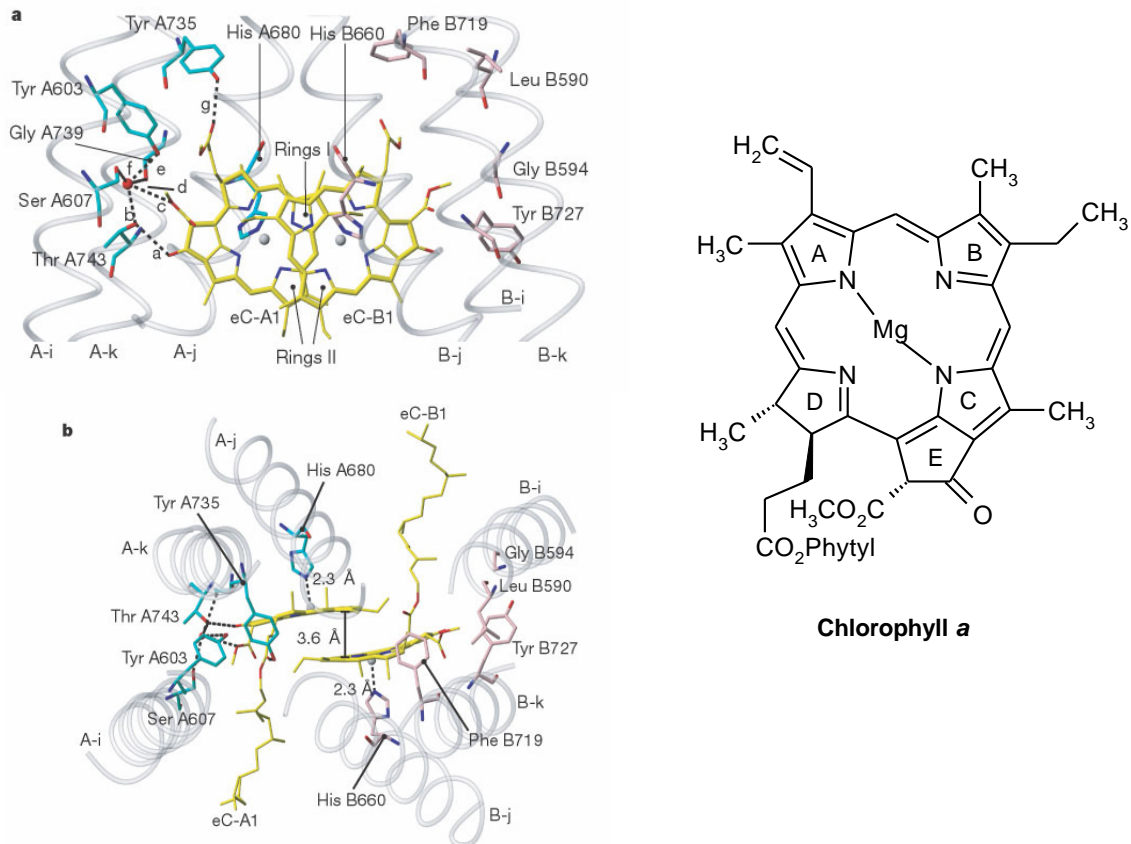


Abbildung 6: Schematische Darstellung des *special pair* im PS I von *Synechococcus elongatus*
A: Aufsicht auf das *special pair* (gelb) und Umgebung, B: Blick entlang der C₂-Achse des Reaktionszentrums ^[8]

Im Jahre 2001 konnte das Photosystem I des „pflanzlichen“ Photosyntheseapparats des Cyanobakteriums *Synechococcus elongatus* mit einer Auflösung von 2.5 Å aufgeklärt werden. ^[8]

Das Reaktionszentrum des PS I ähnelt im Wesentlichen dem Reaktionszentrum der bakteriellen Photosynthese, jedoch wird das *special pair* P700 hier von Chlorophyll a-Molekülen und nicht von Bakteriochlorophyll-Molekülen gebildet.

Die Pyrrolringe A der Chlorophylle überlappen perfekt und besitzen einen interplanen Abstand von 3.6 Å. Der Abstand der Mg²⁺-Ionen der Chlorophylle ist aufgrund dieser perfekten Überlappung geringer als im bakteriellem Reaktionszentrum und beträgt 6.3 Å.

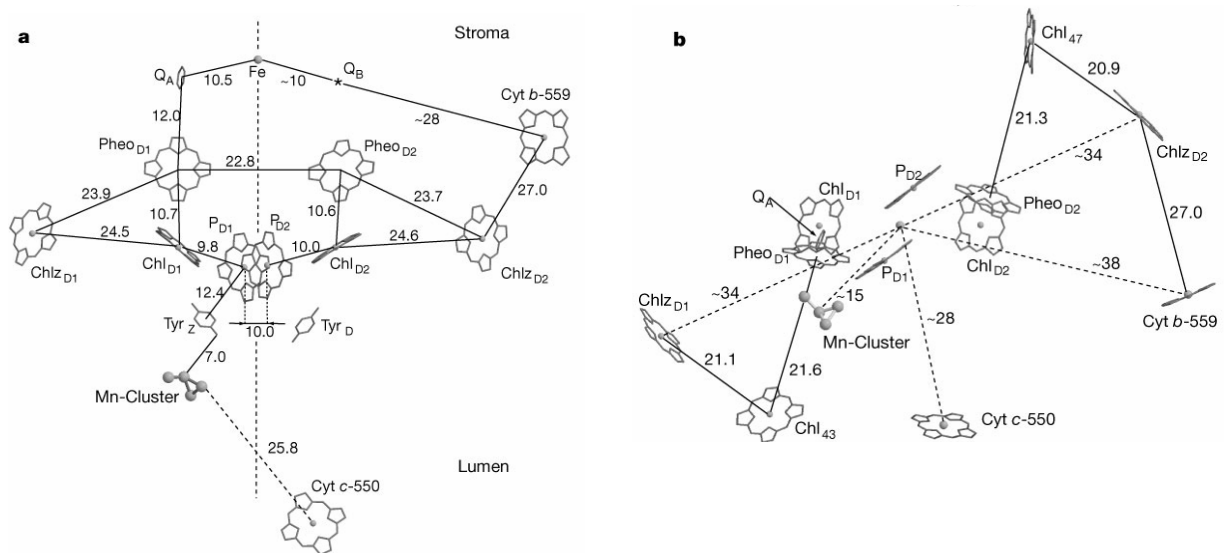


Abbildung 7: Darstellung des PS II von *Synechococcus elongatus*^[9b]

Bereits zuvor, im Jahr 1998 konnte das Photosystem II des „pflanzlichen“ Photosynthesesystems des Cyanobakteriums *Synechococcus elongatus* mit einer Auflösung von 3.8 Å röntgenkristallographisch aufgeklärt werden.^[9] Das *special pair* des PS II wird wiederum von zwei Chlorophyll *a*-Molekülen, deren interplanarer Abstand 5 Å beträgt, gebildet. Der *center-to-center* Abstand beträgt 10 Å und ist damit deutlich größer als in den beiden zuvor genannten *special pairs*.

Trotz der Unterschiede besitzen alle bis jetzt bekannten photosynthetisierenden Reaktionszentren folgende gemeinsame Strukturprinzipien^[10]:

1. in allen Reaktionszentren dienen Magnesium-Chlorophylle bzw. Magnesium-Bakteriochlorophylle als *special pair*, und somit als Ausgangspunkt des Elektronentransfers,
2. die beiden Untereinheiten des *special pairs* liegen immer nahezu cofacial,
3. die Ladungstrennung ist in allen Reaktionszentren der primäre energiespeichernde Schritt,
4. die Reaktionszentren weisen alle nahezu C₂-Symmetrie auf,
5. alle Elektronentransferschritte laufen aufgrund der geringen Entfernung zu den benachbarten Redoxgruppen sehr schnell ab,
6. alle Reaktionszentren erzeugen als Folge des Elektronentransfers ein transmembrales Potential.

1.5 MODELLSYSTEME FÜR DAS „SPECIAL PAIR“

Die einzelnen Schritte des Elektronen- und Energietransfers innerhalb der Photosynthese werden von organischen Chromophoren und Kofaktoren ausgeführt. Um diese besser verstehen zu können, sind einfache Modellsysteme nötig, welche die einzelnen Schritte getrennt voneinander nachahmen können und so eine Untersuchung dieser Schritte ermöglichen.

Die Übertragung der Anregungsenergie und der Elektronen hängt dabei von der räumlichen Anordnung der Donoren und Akzeptoren ab.^[3a] Die Anregungsenergie kann bei günstig ausgerichteten Übergangsdipolmomenten im Gegensatz zu Elektronen über größere Entfernungen übertragen werden. Für einen schnellen Elektronentransfer ist dagegen eine gute Orbitalüberlappung zwischen Donor und Akzeptor nötig.

Die Prozesse, die beim Energie- und anschließend Elektronentransfer stattfinden, lassen sich mit folgender Abbildung verdeutlichen.

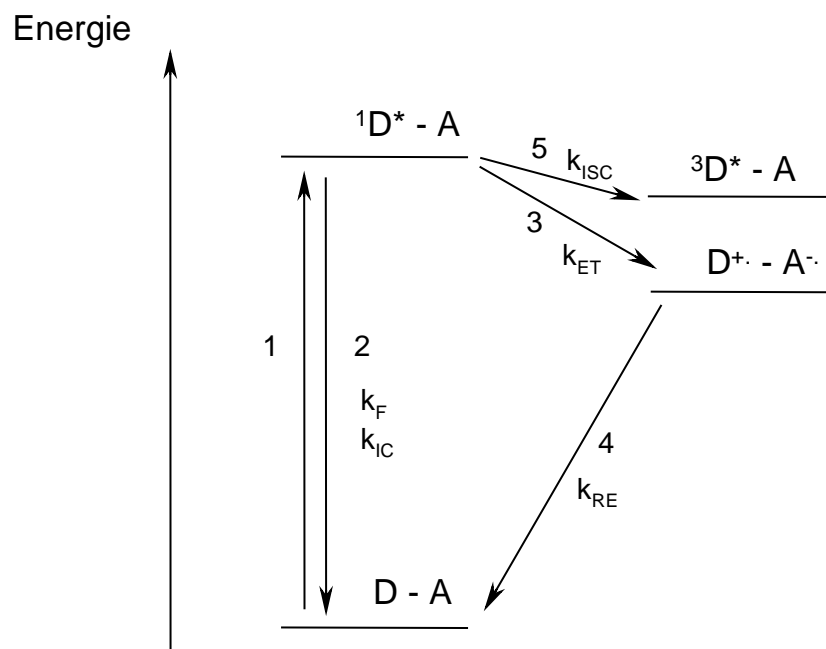


Abbildung 8: Lichtinduzierte Elektronenübertragung

Durch Übertragung von Anregungsenergie z.B. durch die Absorption eines Photons (1) (oder im photosynthetischen Reaktionszentrum von den Antennenkomplexen auf das *special pair*) gelangt der Chlorophyll-Donor (D) in seinen ersten angeregten Zustand. Vom angeregten Zustand kann der Donor ein Elektron mit der Geschwindigkeitskonstante k_{ET} zum Akzeptor (A) übertragen (3), so dass der ladungsgetrennte Zustand $D^{+\cdot} - A^{\cdot-}$ entsteht. Schließlich erfolgt Ladungsrekombination

(k_{RE}) und das System kehrt in seinen Grundzustand zurück. In Konkurrenz zur Landungstrennung kann das System durch Fluoreszenz (k_F) oder internal conversion (k_{IC}) direkt (**2**) oder indirekt durch intersystem crossing (**5**, k_{ISC}) und Phosphoreszenz (in Abbildung 7 nicht gezeigt) über den ersten angeregten Triplettzustand in den Grundzustand zurückreagieren.

Der Elektronentransfer kann durch die Marcus-Theorie^[11], für dessen Entwicklung der Chemiker R. A. Marcus 1992 den Nobelpreis für Chemie erhielt, beschrieben werden. Für die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} des Elektronentransfers ergibt sich nach der Marcus-Formel :

$$k_{ET} = \sqrt{\frac{1}{h^2 k_B T}} |V|^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \frac{\lambda}{2})^2}{4 k_B T}\right)$$

- Mit k_B = Boltzmann-Konstante
 λ = Reorganisationsenergie
 ΔG^0 = Freie Standardreaktionsenthalpie
 T = absolute Temperatur
 $|V|$ = elektronisches Matrixelement

Wichtig ist hierbei die Reorganisationsenergie λ , die aufgebracht werden muss, um vom Edukt- in den Produktzustand zu gelangen. Sie beschreibt, wie stark sich das Atomgerüst des Moleküls und dessen Umgebung nach dem Elektronentransfer verändern muss. Die Änderung der Freien Standardreaktionsenthalpie ist ein weiterer wichtiger Faktor für den Elektronentransport und hängt unter anderem vom Ionisationspotential des Donors ab.

Als Modellsysteme für das *special pair* sind daher kovalent gebundene Dimere von großer Bedeutung^[12], da sie die elektronischen Wechselwirkungen innerhalb des *special pairs* widerspiegeln. Als Untereinheiten an Stelle der Bakteriochlorophylle bzw. Chlorophylle fungieren meist Porphyrine, da diese sowohl totalsynthetisch wie auch partialsynthetisch leicht zugänglich sind, aber auch auf Chlorophyll basierende Modellsysteme^[13] wurden dargestellt.

Das erste Beispiel für ein solches System ist das Dimer **1**, welches 1976 von Boxer und Closs^[12b] synthetisiert wurde.

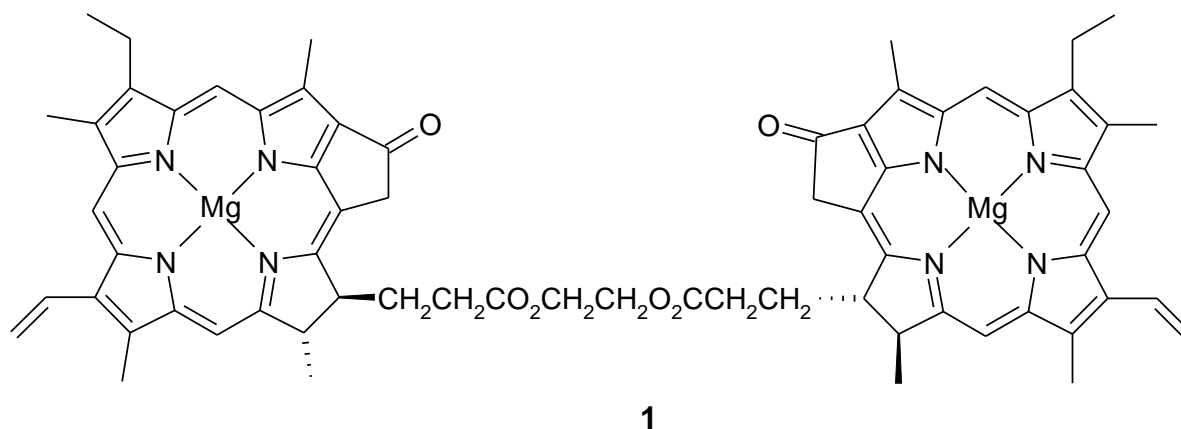


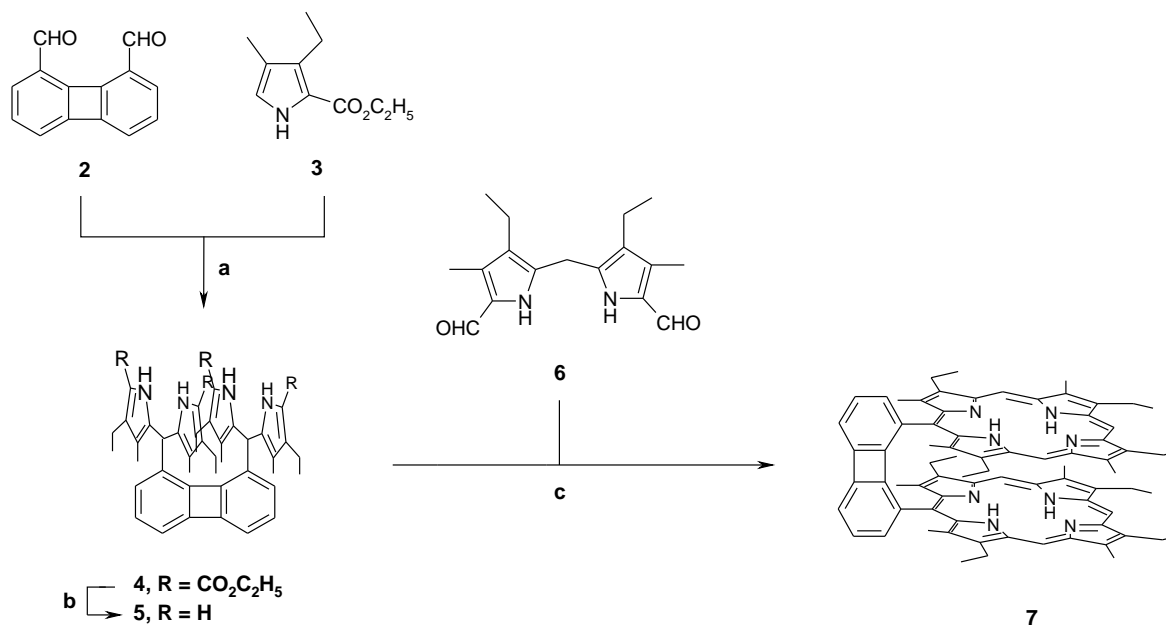
Abbildung 9: Chlorophylldimer von Boxer and Closs

Dieses Dimer war der Vorläufer einer Vielzahl von Porphyrin- und Chlorophyll-Dimeren. ^[12,13,14,15]

Um den delokalisierten Zustand des *special pairs* im photosynthetischen Reaktionszentrum möglichst gut widerspiegeln zu können, sollten die Modellsysteme folgende Eigenschaften aufweisen: Die zwei Tetracyclen sollten sich möglichst in unmittelbarer Nähe zueinander befinden, sie sollten in ihrem Substitutionsmuster dem der natürlichen Chlorophylle möglichst nahe kommen und die π -Elektronensysteme der beiden Einheiten sollten Wechselwirken können.^[14]

Vom besonderen Interesse sind daher Dimere mit parallel gestapelten cofacialen Tetracyclen, da diese eine erhebliche Überlappung der π -Elektronensysteme aufweisen und so die Situation *in vivo* besser wiedergeben als lineare Systeme.^[16]

Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist das Dimer **7**.^[17] Die Synthese war durch stufenweisen Aufbau möglich. Hierzu wurde zunächst der 1,8-Dialdehyd **2** mit 3-Ethyl-4-methyl-pyrrol-2-carbonsäureethylester **3** kondensiert und fast quantitativ das Bis(dipyrrylmethan) **4** erhalten. Dessen Estergruppen wurden verseift und die freie Säure decarboxyliert. Das so erhaltene α -unsubstituierte Dipyrrylmethan **5** wurde mit 5,5'-Diformyl-4,4'-dimethyl-3,3'-diethyl-2,2'-dipyrryl)methan **6** umgesetzt wobei das überbrückte Diporphyrin **7** erhalten wurde.



a: **2** + **3** (Molverhältnis 1:4), HCl, EtOH, 1h, Rückfluss; **b:** NaOH, H⁺, 2-Aminoethanol, 180°C; **c:** 0.4%ige HClO₄/MeOH, 5h, RT, o-Chloranilin.

Schema 1: Synthese eines gestapelten cofacialen Porphyrindimers **7**^[17]

Die meisten dieser gestapelten dimeren Modellsysteme für das *special pair* beruhen auf der Verwendung von Porphyrinen^[18], aber auch aus Chlorinen bzw. Chlorophyllderivaten konnten cofaciale Dimere dargestellt werden. Als Beispiel soll hier das Dimer **8** aufgeführt werden, das durch Verknüpfung eines 1,8-Bis(hydroxymethyl)-naphthalins und dem Carbonsäurederivat eines Methylprotopheophorbides synthetisiert werden konnte.^[13]

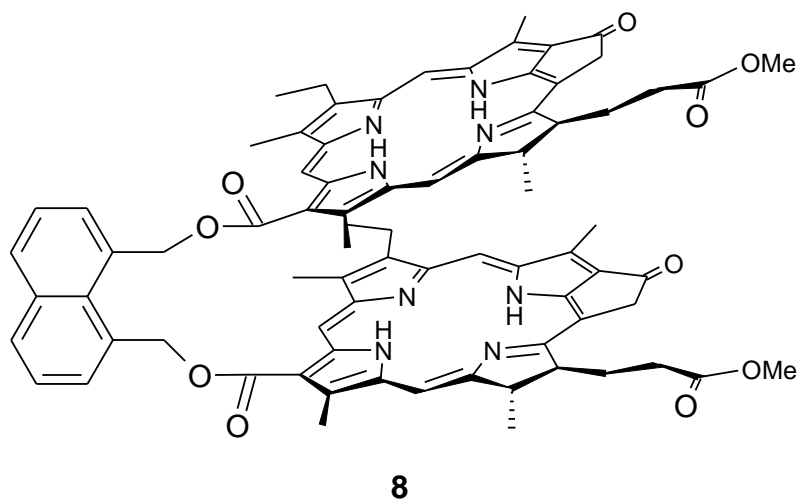


Abbildung 10: Cofaciales Chlorindimer **8**^[13]

In Gegensatz zu Porphyrinen besitzen Chlorine den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer geringen Symmetrie, ihrer starken Q-Bande, ihrer beträchtlich geringeren S₁-Energie und ihrer Redox-Aktivität den natürlich vorkommenden Pigmenten ähneln.

2 AUFGABENSTELLUNG

2.1 DARSTELLUNG EINES „SPECIAL PAIR“ MODELLS

Im photosynthetischen Reaktionszentrum werden die zwei Chlorophyllleinheiten des *special pairs* durch die umgebende Proteinmatrix in einem präzisen Abstand und präziser Orientierung zueinander fixiert, dieses ermöglicht die quantitative Ladungstrennung durch einen effizienten Elektronentransfer.^[13]

Das Ziel dieser Arbeit war die Nachahmung des *special pairs*, um dessen Rolle in der Elektronentransferkaskade besser verstehen zu können. Die meisten bisher beschriebenen Modellsysteme enthalten hauptsächlich Porphyrine als Untereinheiten^[19], diese spiegeln jedoch die Eigenschaften der in natürlichen Photosynthesystemen vorkommenden Chlorophylle bzw. Bakteriochlorine mit gegenüber Porphyrinen reduzierter Symmetrie nur unzureichend wieder. Bisherige auf Chlorophyllderivaten basierende *special pair*-Modelle haben den Nachteil, dass deren Untereinheiten sehr flexibel miteinander verknüpft sind und daher keine eindeutige, präzise fixierte Orientierung besitzen.

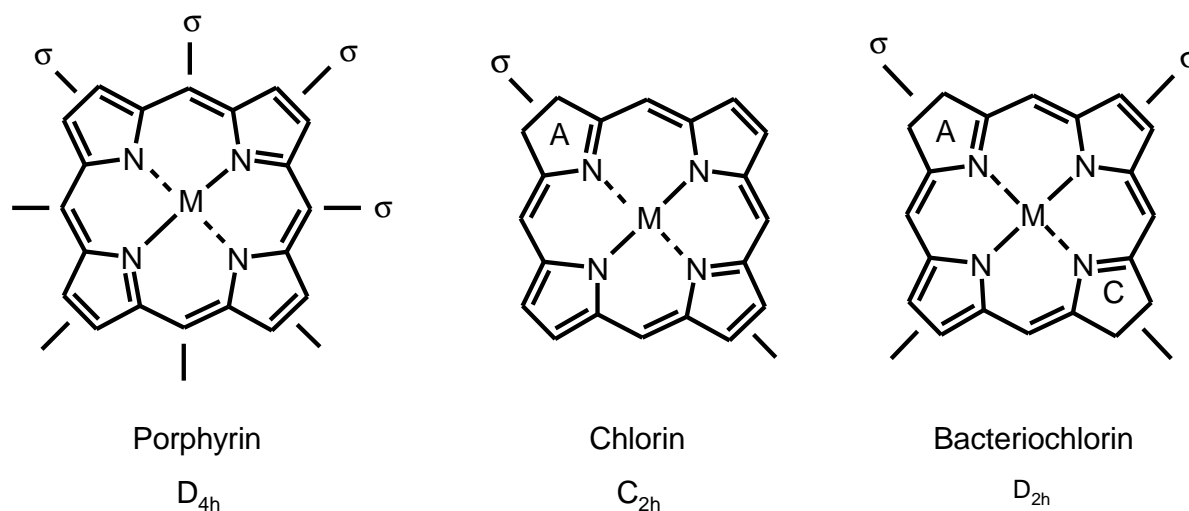
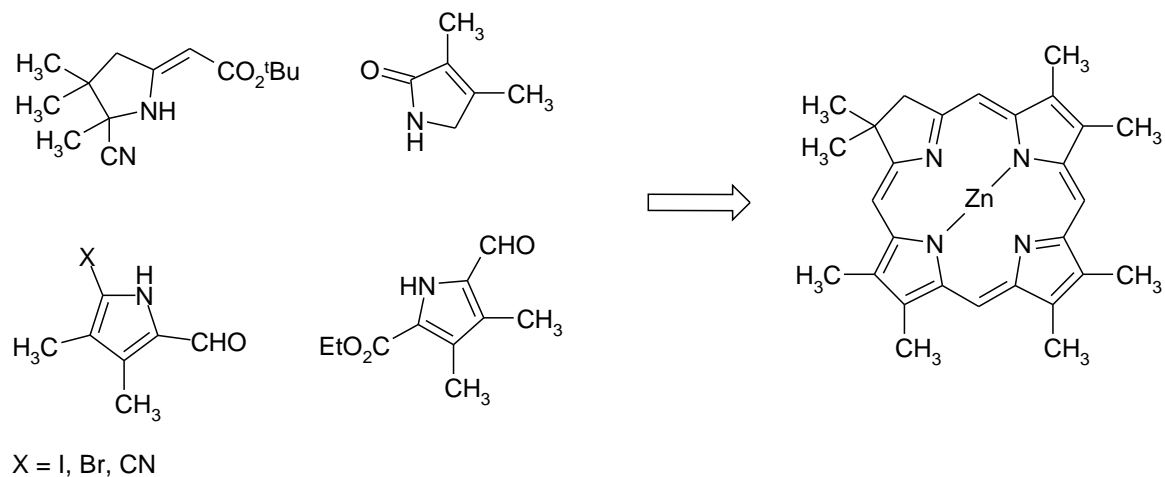


Abbildung 11 : Symmetrie von Porphyrinen, Chlorinen und Bakteriochlorinen

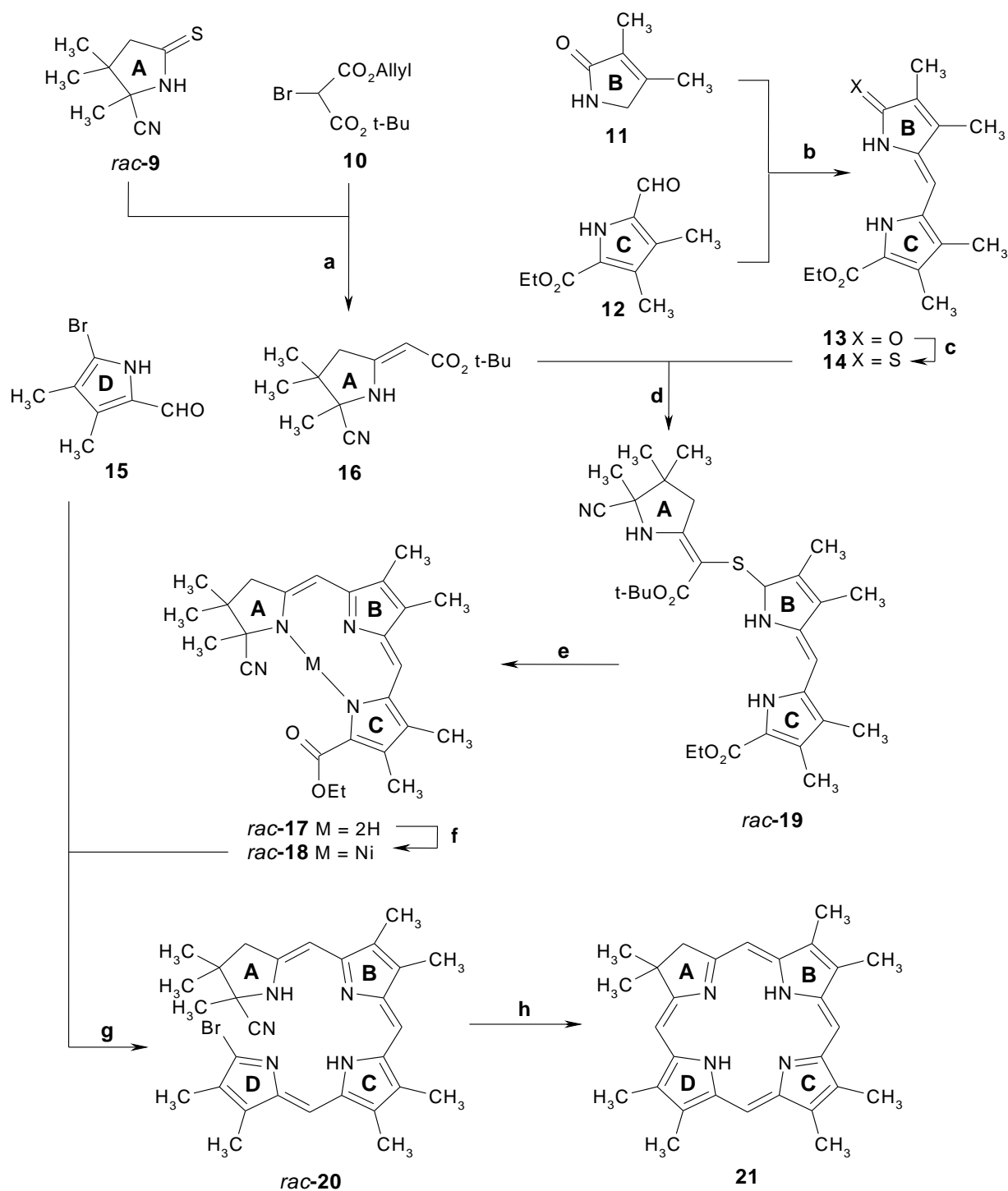
Durch Verwendung von Chlorinen, die eine geringere Symmetrie als die hochsymmetrischen Porphyrine aufweisen, lassen sich verschiedene Anordnungen erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher Chlorine, die den natürlichen Chromophoren wesentlich ähnlicher sind, als Untereinheiten eingesetzt und mit definierter Orientierung zueinander fixiert werden, um so Untersuchungen zum Primärschritt der Photosynthese, insbesondere zum Einfluss der Orbitalsymmetrie auf den lichtinduzierten Elektronentransfer, zu ermöglichen.

2.2 KONZEPT ZUR SYNTHESE VON CHLORINEN

Ein in unserem Labor entwickeltes Konzept zur Totalsynthese von Chlorinen zeichnet sich, da der Makrotetrazyklus aus vier einzelnen pyrrolischen Bausteinen aufgebaut wird, durch seine hohe Flexibilität aus.^[17] Durch Veränderungen an jedem der vier Bausteine lässt sich so eine Vielzahl von verschiedenen Chlorinen erhalten.



Schema 2: Retrosynthesekonzept zur Totalsynthese eines Modellchlorins



a: 1.) DBU, MeCN, 0°C à RT; 2.) P(OEt)₃, 80°C; 3.) Pd(PPh₃)₄, Piperidin, THF*, Rückfluss; 4.) 2N HCl/CH₂Cl₂. **b:** DBU*, Molsieb 3Å, THF*, Rückfluss. **c:** P₂S₅, NaHCO₃, THF*, RT. **d:** 1.) NBS, CH₂Cl₂, RT; 2.) DBU, MeCN, RT. **e:** TFA, P(CH₂CH₂CN)₃, Benzol, Rückfluss. **f:** Ni(OAc)₂*H₂O, NaOAc, MeOH/THF (2/1), RT. **g:** 1.) THF, KOH, MeOH/H₂O, (9/1), Rückfluss; 2.) *p*-TsOH*, CHCl₃, Rückfluss. **h:** 1.) Zn(OAc)₂*H₂O, KO*t*-Bu, *t*-BuOH, 70°C; 2.) 25% HCl/CH₂Cl₂.

Schema 3: Konzept zur Totalsynthese des Modellchlorins 21^[20]

Die Synthese eines Modellchlorins soll im Folgenden kurz skizziert werden, da dieses Konzept die Basis zur Synthese der in dieser Arbeit benötigten Chlorinuntereinheiten darstellt.

Das Modellchlorin wird in der Totalsynthese aus vier pyrrolischen Bausteinen aufgebaut. Das Pyrrolinon **11** nimmt dabei eine zentrale Rolle im Synthesekonzept ein, da es sich aufgrund seiner nucleophilen 5-Position basenkatalysiert mit dem Pyrrolaldehyd **12** zum Dipyrromethenon **13** umsetzen lässt, welches in sein Thioanalogon **14** überführt werden kann. Des Weiteren ermöglicht die elektrophile Thiolactamfunktion dieses Bicyclus **14** die Verknüpfung mit dem Ring A Baustein *rac*-**9** über eine selektiv spaltbare nucleophile Estereinheit **16** durch Sulfidkontraktion^[21]. Anschließende Komplexierung mit Ni(II) ergibt den Tricyclus *rac*-**18**. Der Ring D-Baustein kann anschließend durch säurekatalysierte Ankondensation angefügt werden. Durch baseninduzierte Cyclisierung wird das Modellchlorin **21** gebildet.

2.3 SYNTHESEPLANUNG

Über verschiedene Spacer sollten entsprechend funktionalisierte Chlorinuntereinheiten in zwei möglichen Orientierungen miteinander verknüpft werden:

- zum einen in *trans*-Anordnung, bei der sich die gesättigten Pyrrolringe der Chlorine gegenüber stehen
- zum anderen in der *cis*-Anordnung, in der die gesättigten Ringe benachbart sind.

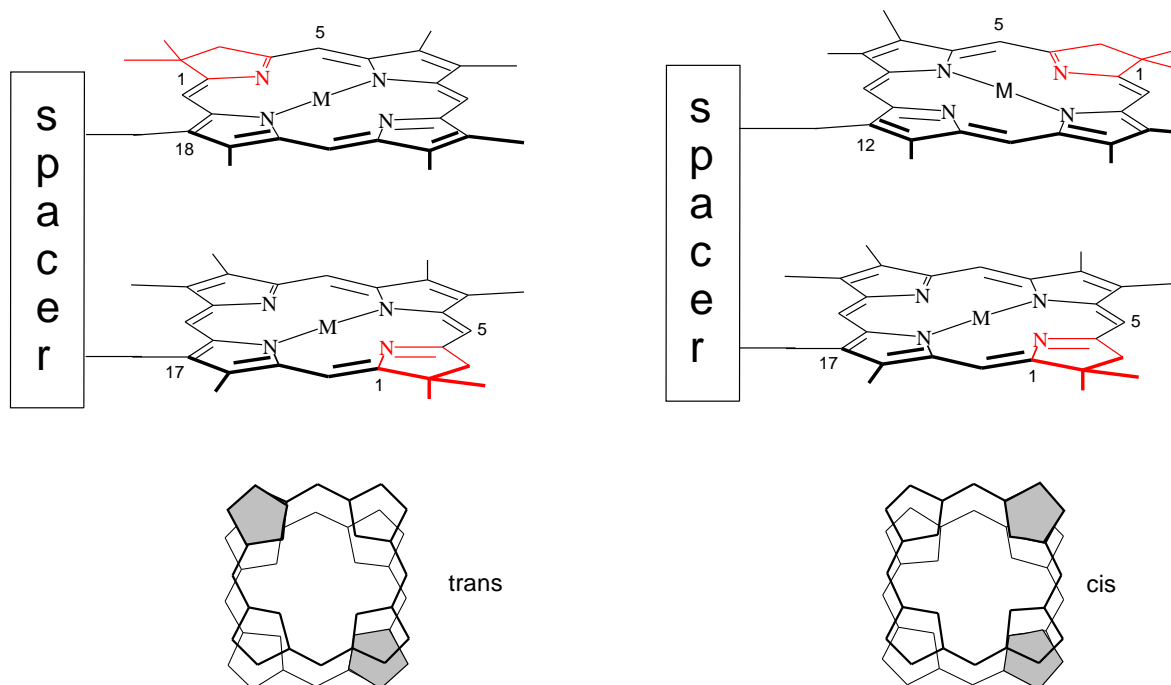


Abbildung 12: Chlorindimere als Modellsysteme für das *special pair* und ihre zwei unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten mit *trans*- bzw. *cis*-Anordnung der gesättigten Pyrrolringe

Diese unterschiedlichen Orientierungen sollten die Untersuchung des Einflusses der Symmetrie auf die Geschwindigkeit des lichtinduzierten Elektronentransfers und auf die Lebensdauer des ladungsseparierten Zustands ermöglichen. Die *trans*-Anordnung sollte eine stärkere Kopplung zwischen den Chlorinen aufweisen als die *cis*-Anordnung.

Beeinflusst werden diese Parameter auch vom Abstand der Chlorinuntereinheiten. Eine Variation der Abstände könnte durch unterschiedliche Spacer erreicht werden. Hierbei ist es notwendig, dass die Spacer eine parallele Anordnung im Chlorin-Dimer gewährleisten. Diese Voraussetzung erfüllen Polyarylspace.

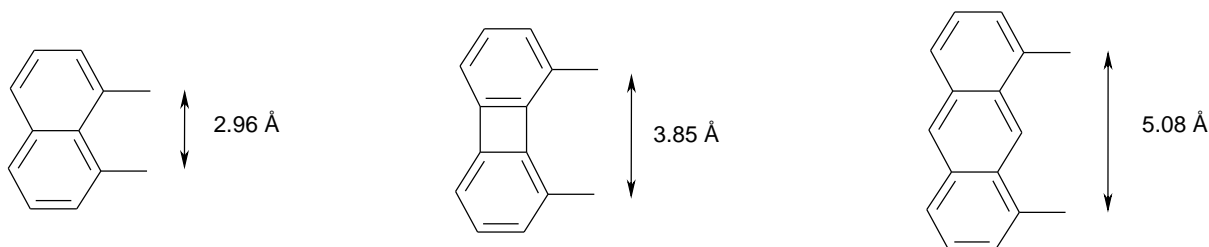


Abbildung 13: Mögliche Spaceruntereinheiten¹

Chlorindimere mit einem Biphenylen-Spacer, der einen Abstand von 3.85 Å gewährleistet, würden dem Bakteriochlorophylldimer im bakteriellen Reaktionszentrum (3.2 Å) bzw. dem Chlorophylldimer im PS I (3.6 Å) am stärksten ähneln.

Zur Synthese der cofacialen Chlorindimere sollte die Sonogashira-Kupplung genutzt werden, sie ermöglicht die Verknüpfung zwischen Halogenarylen und terminalen Alkinen. Die Spacereinheiten sollten dabei die Alkineinheit tragen. Es könnten daher folgende Spacer verwendet werden: 1,8-Bisethylnaphthalin **22**, 1,8-Bisethylnaphthalin **23** und 1,8-Bisethylnaphthalin **24**.

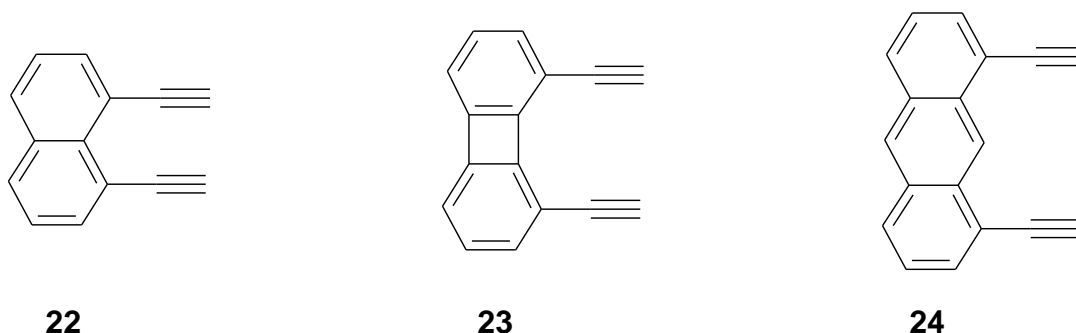


Abbildung 14: Terminale Alkine als Spacereinheiten für cofaciale Chlorindimere

¹ Abstände berechnet mit Hyper Chem Methode PM3

Zur Verknüpfung könnten in allen möglichen Positionen halogenierte, am besten iodierter, Chlorine als Untereinheiten eingesetzt werden. Zur Verwirklichung der beiden oben erwähnten möglichen Orientierungen ist es jedoch am sinnvollsten, die in 12-, 17- und 18-Position iodierten Chlorine einzusetzen, da diese synthetisch am besten zugänglich sind.

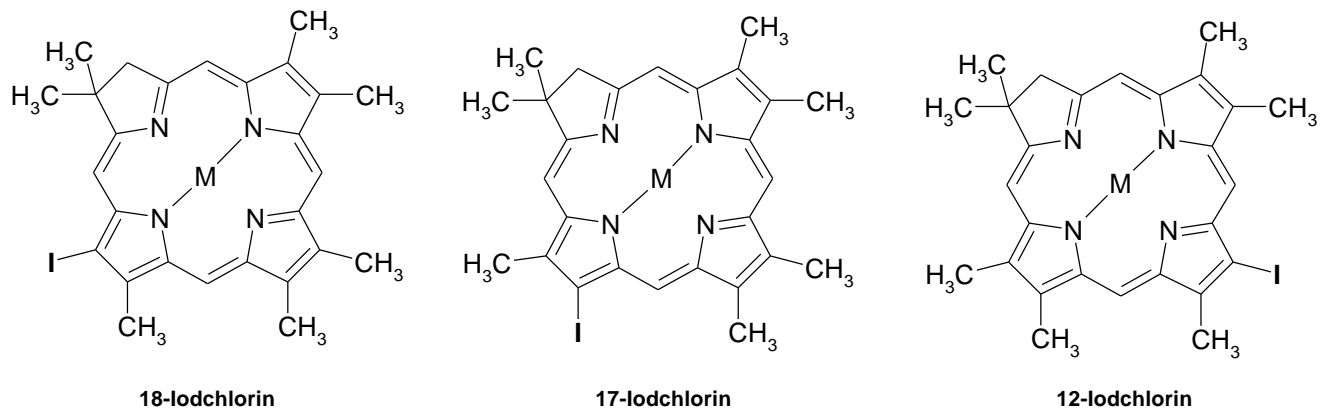
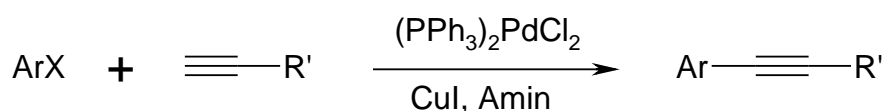


Abbildung 15: Iodchlorine als mögliche Untereinheiten

Die *trans*-Anordnung ergäbe sich aus der Verknüpfung des 18-Isomers mit dem 17-Isomer. Die Verknüpfung zwischen 17- und 12-Isomer ergäbe die *cis*-Anordnung. Das 17-Isomer kann somit zum Aufbau beider Orientierungen verwendet werden.

2.3.1 Sonogashira-Kupplung^[22]

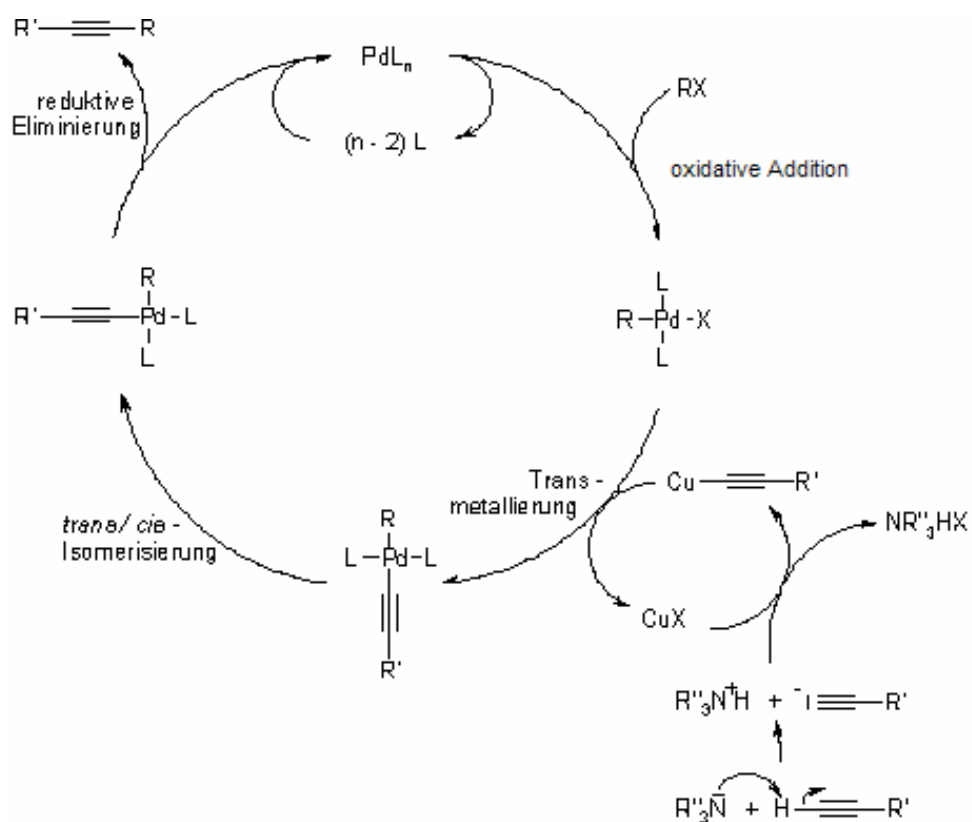
Als Sonogashira-Kupplung bezeichnet man eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion, die eine C-C-Verknüpfung zwischen Halogenarylen und terminalen Alkinen ermöglicht. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



Als Halogene (X) verwendet man zumeist Iodide, aber auch Reaktionen mit Bromiden und Chloriden konnten bereits erfolgreich durchgeführt werden. Palladium-II-Salze wie z.B. $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ werden als Katalysatoren eingesetzt, Kupferiodid fungiert als Co-Katalysator.

Im Gegensatz zu anderen metallorganischen Kupplungsreaktionen wird bei der Sonogashira-Kupplung das Kupplungsreagenz nicht bereits als Metallorganyl eingesetzt sondern während der Reaktion *in situ* erzeugt. Durch die relativ starke Acidität des terminalen Alkinprotons kann dieses mit Hilfe von Aminen, z.B. Triethylamin oder Diisopropylamin abgespalten werden, und das resultierende Anion kann mit Kupfer komplexieren. In einer Transmetallierung wird das deprotonierte Alkin auf die katalytisch aktive Palladium-Komponente, die bereits das in einer oxidativen Addition angefügte Halogenaryl trägt, übertragen. Das Endprodukt erhält man nach Isomerisierung und anschließender reduktiver Eliminierung.

Der Mechanismus der Sonogashira-Kupplung lässt sich am besten mit Hilfe eines katalytischen Cyclus darstellen.

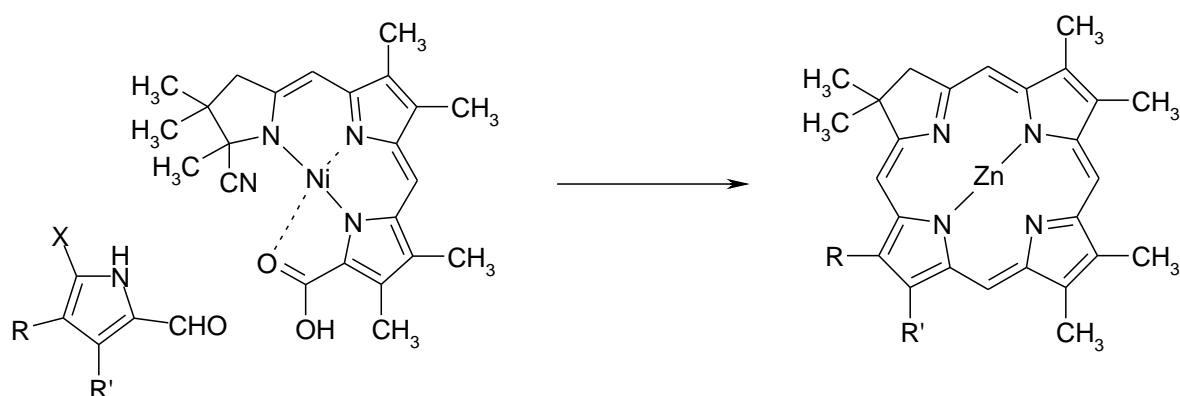


L= Ligand

Schema 4: Mechanismus der Sonogashira-Kupplung^[22a]

2.3.2 Konzept zur Synthese iodsubstituierter Chlorine

Die Synthese der in 17- bzw. in 18-Position iodierten Chlorine kann durch die Verknüpfung geeigneter Ring-D-Bausteine mit dem Ni-Tricyclus *rac-18* erfolgen.



X = I, Br, CN

25a R = CH₃, R' = I *rac-18*

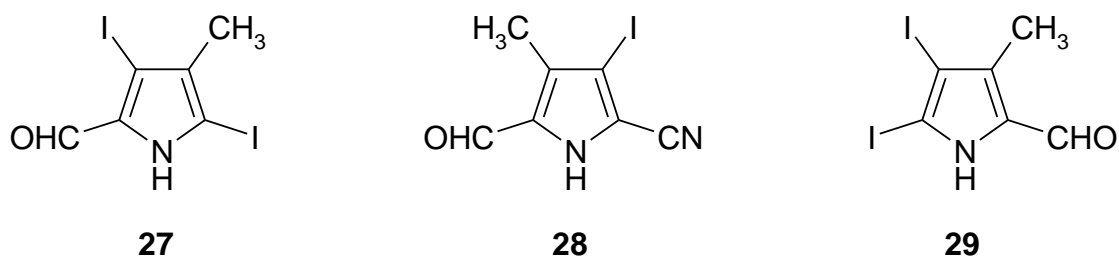
25b R = I, R' = CH₃

26a R = CH₃, R' = I

26b R = I, R' = CH₃

Schema 5: Konzept zur Synthese des Iodchlorins

Die Funktionalitäten der α -Positionen der Ring-D-Bausteine waren durch das Synthesekonzept vorgegeben. Für die Anknüpfung an den Tricyclus *rac-18* wurde eine Formylgruppe und zur anschließenden Cyclisierung eine Abgangsgruppe benötigt. Da sich Iod, Brom oder die Cyanogruppe in unserer Arbeitsgruppe als gute Abgangsgruppen erwiesen haben^[23], würde das 3,5-Diodpyrrol **27** einen geeigneten D-Baustein zur Synthese des 17-Iodchlorins darstellen; zur Synthese des 18-Iodchlorins könnten das Cyanoiodpyrrol **28** oder das 4,5-Diodpyrrol **29** verwendet werden.



Schema 6: Mögliche Ring D-Bausteine zur Synthese iodsubstituierter Chlorine

Zur Synthese eines 12-Iodchlorins muss zunächst ein geeigneter Ring C Baustein dargestellt werden und dieser in das allgemeine Konzept zur Synthese von Chlorinen

eingeschleust werden. Ein geeigneter Baustein wäre das 3-Iodpyrrol **30**, dieses trägt die in α -Position zur Verknüpfung nötigen Substituenten und sollte sich leicht mittels Knorr'scher Pyrrolsynthese aus einfachen Ausgangsverbindungen darstellen lassen.

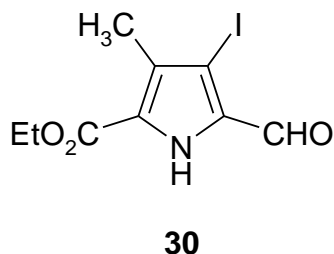


Abbildung 16: Möglicher Ring C-Baustein zur Synthese eines 12-Iodchlorins

2.3.3 Konzept zur Darstellung der Spacereinheiten

Sowohl 1,8-Diiodnaphthalin **31**, sowie 1,8-Dibrombiphenylen **32** und 1,8-Dichloranthracen **33** sollten nach Literaturvorgaben^[24,25,26] dargestellt werden.

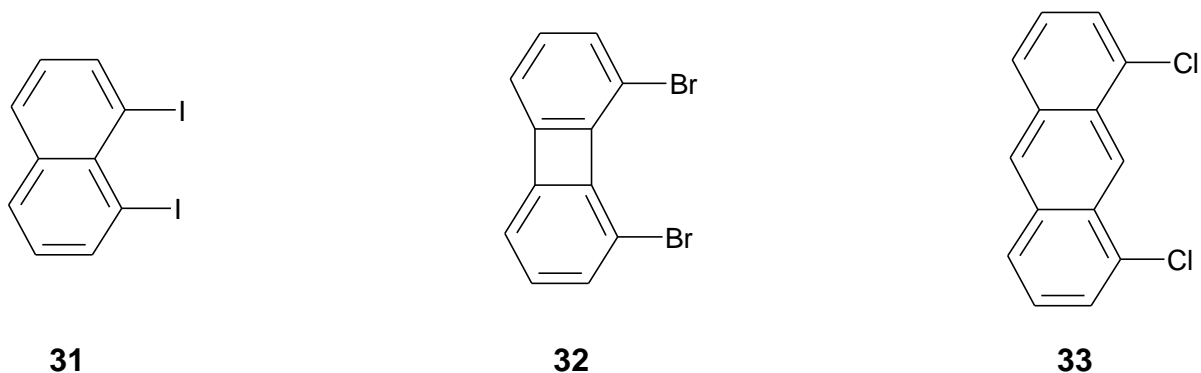
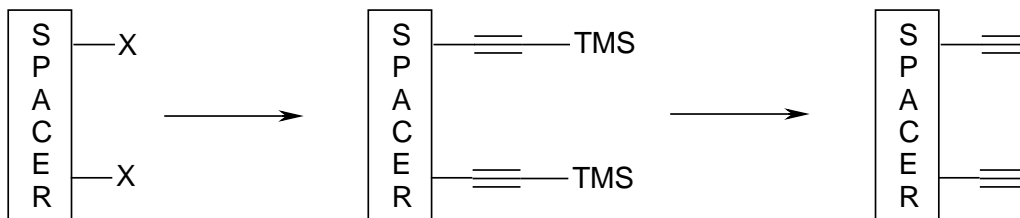


Abbildung 17: Bishalogenierte Spacereinheiten

Diese bishalogenierten Spacereinheiten sollten sich dann mittels Sonogashira-Kupplung in die benötigten terminalen Alkine überführen lassen. Die Kupplung mit den Acetyleneinheiten, die zur Verknüpfung mit den Iodchlorinen dienen soll, könnte jeweils durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylacetylen und anschließender Entfernung der TMS-Gruppe erfolgen.

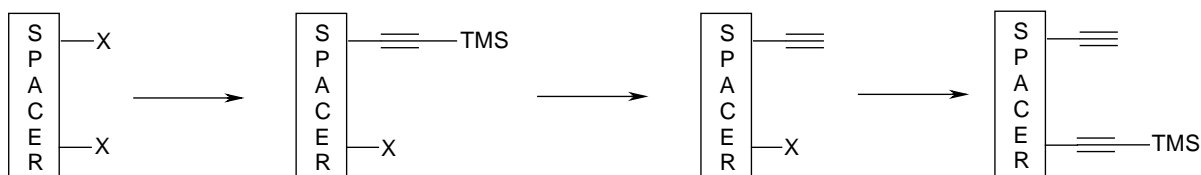


X = I, Cl oder Br

Schema 7: Konzept zur Funktionalisierung der Spaceruntereinheiten

Um eine konsekutive Kupplung zwischen den Spacereinheiten und den isomeren Iodchlorinen zu ermöglichen und so die Bildung von Dimeren identischer Chlorinuntereinheiten zu vermeiden, wäre es nötig, dass eine der terminalen Alkineinheiten geschützt vorliegt.

Hierzu sollte die bishalogenierte Spacereinheit zunächst nur mit einem Äquivalent Trimethylsilylacetylen gekuppelt werden, anschließend die Trimethylsilylgruppe entfernt und schließlich die zweite halogenierte Position ebenfalls mit Trimethylsilylacetylen gekuppelt werden.

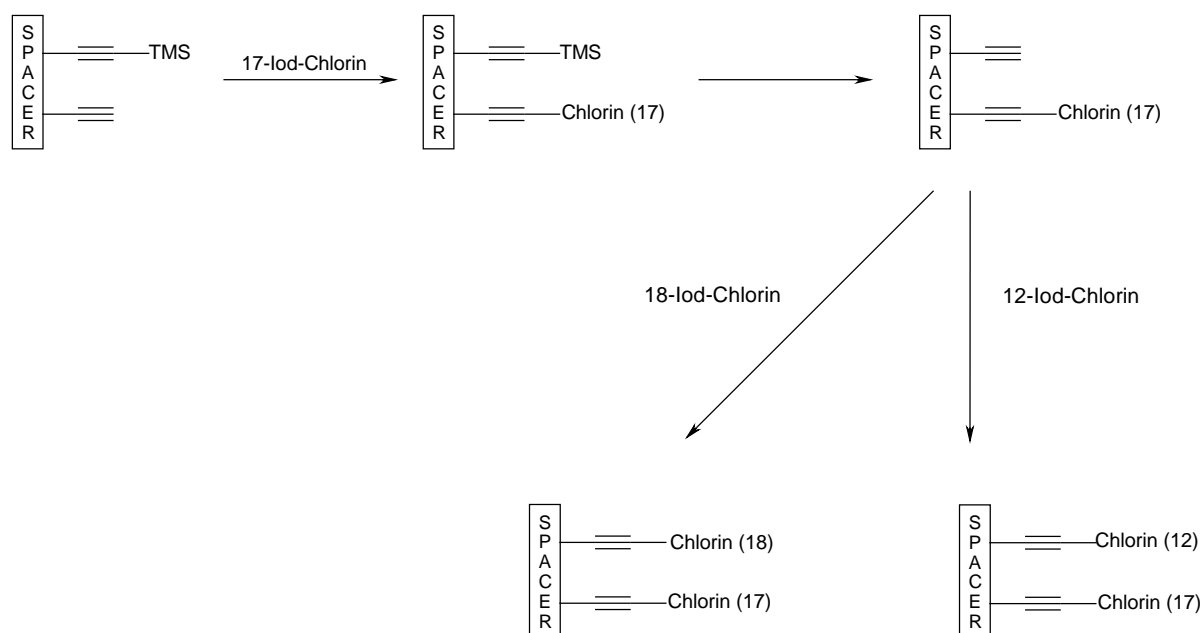


X = I, Cl oder Br

Schema 8: Konzept zur Darstellung einfach geschützter Spacereinheiten

2.3.4 Konzept zur Verknüpfung der Chlorin- und Spaceruntereinheiten

Die Verknüpfung mittels Sonogashira-Kupplung zwischen den Spacern und den isomeren Iodchlorinen muss konsekutiv erfolgen, um so die Bildung von Dimeren identischer Chlorinuntereinheiten zu vermeiden.



Schema 9: Konzept zur konsekutiven Verknüpfung zwischen Spacer- und Chlorinuntereinheit

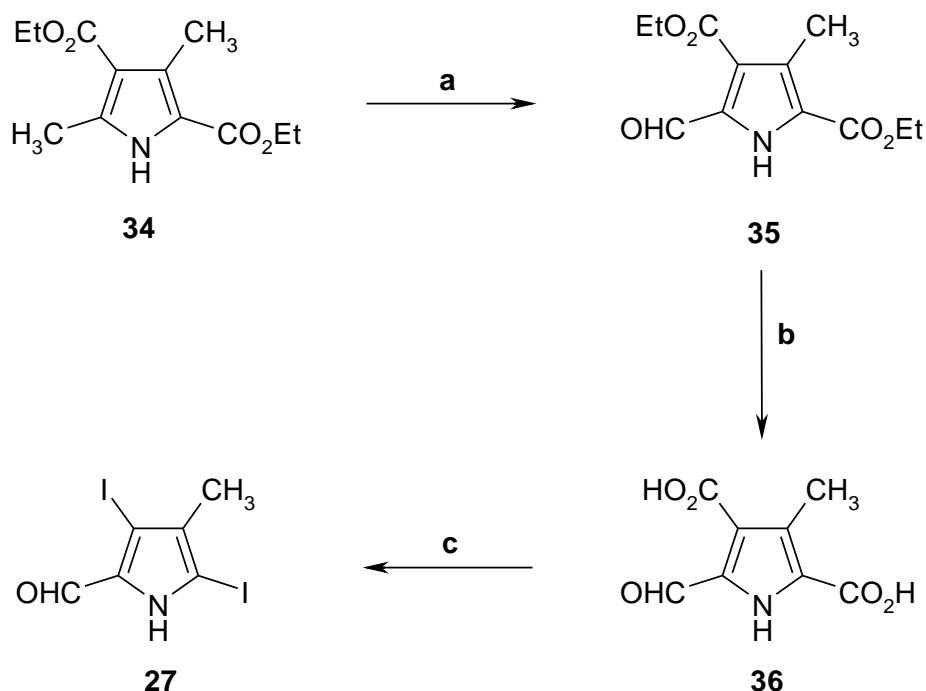
Eine Acetyleneinheit am Spacer soll dabei zunächst durch eine Trimethylsilyl-Gruppe geschützt werden und nach Anknüpfung der ersten Chlorinuntereinheit wieder entschützt werden, um so zur Kupplung mit der zweiten Untereinheit zur Verfügung zu stehen. Als erste Untereinheit sollte man das 17-Iodchlorin verwenden, da das so erzeugte Kupplungsprodukt sowohl für die Synthese der *cis*- als auch der *trans*-Anordnung verwendet werden könnte.

3 DURCHFÜHRUNG DER SYNTHESSEN

3.1 SYNTHESE DER PYRROLISCHEN RING D-BAUSTEINE

3.1.1 Synthese eines 3,5-Diiodpyrrols

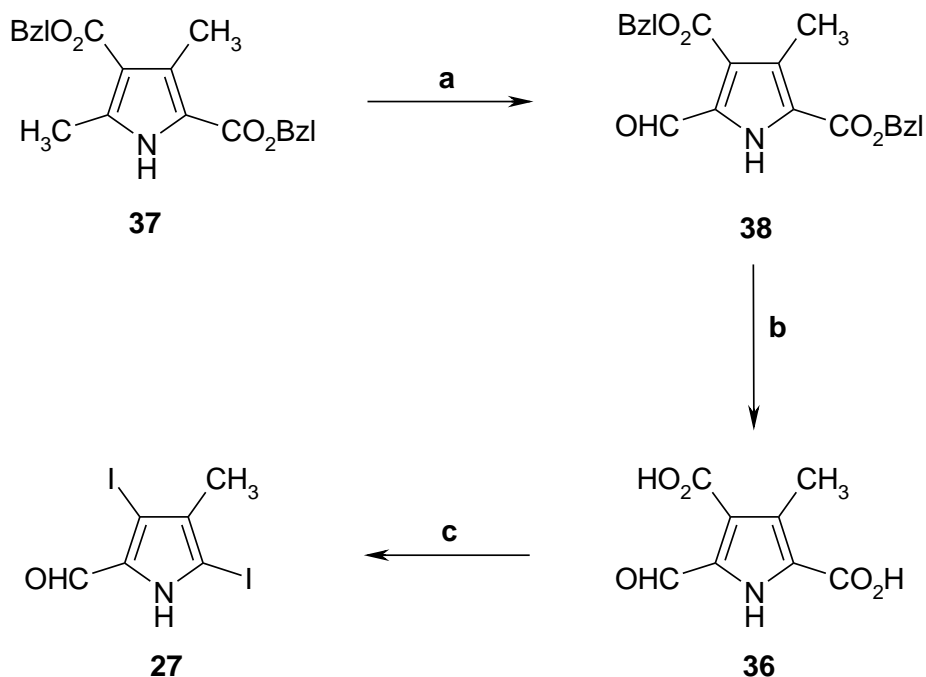
Die Synthese des Diiodpyrrols **27** aus einfachen Ausgangsstoffen konnte bereits im Rahmen der Dissertation von F. Löwer verwirklicht werden.^[27] Ausgehend vom Knorr'schen Pyrrol **34** wurde zunächst die α -ständige Methylgruppe oxidiert, dabei erhielt man das Formylpyrrol **35**. Anschließend wurden die Ethylestergruppen unter stark basischen Bedingungen hydrolysiert. Die so erhaltene Pyrroldicarbonsäure **36** konnte durch decarboxylative Iodierung zum Diiodpyrrol **27** umgesetzt werden.



a: SO_2Cl_2 , AcOH, 50°C , 80%; **b:** NaOH, 2h, Rückfluss, 51%; **c:** NaHCO_3 , I_2 , KI, 20 min, 70°C , 64%.

Schema 10: Darstellung des Diiodpyrrols **27**

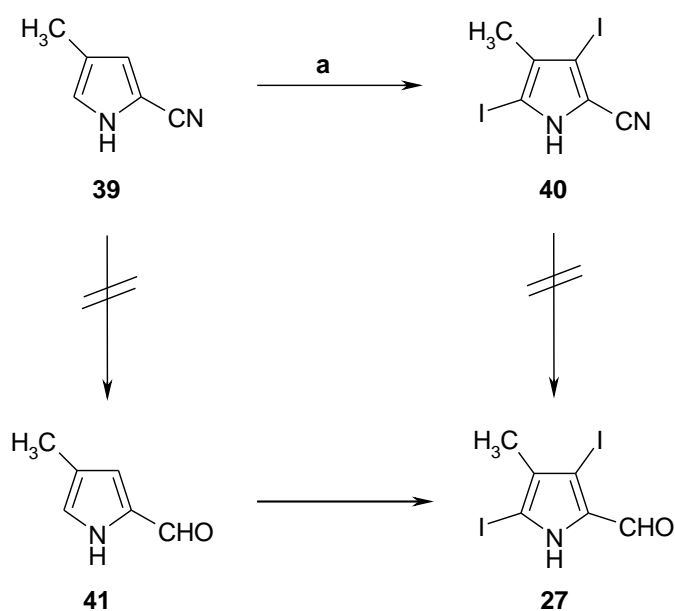
Dieses Konzept wurde auf den Pyrroldibenzylester **37**, der in großen Mengen zur Verfügung stand, übertragen und teilweise modifiziert. Die Oxidation der α -ständigen Methylgruppe erfolgte mittels Ammoniumcer(IV)nitrat^[28] zum Formylpyrrol **38**, dessen Benzylestergruppen anschließend hydrogenolytisch mit 10% Pd-Kohle als Katalysator^[29] zur Carbonsäure gespalten werden konnten. Die Pyrroldicarbonsäure **36** konnte dann wiederum decarboxylativ iodiert^[30] werden, so dass man das gewünschte Diiodpyrrol **27** erhalten konnte.



a: Ammoniumcer(IV)nitrat, THF, Wasser, AcOH, 1h, RT, 63%; **b:** 10% Pd-C, H₂, quan.; **c:** NaHCO₃, I₂, KI, 20 min, 70°C, 33%.

Schema 11: Darstellung des Diiodopyrrols 27

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung des Diiodopyrrols sollte vom Cyanopyrrol **39** ausgehen^[31,32], das in zwei einfachen Schritten das Diiodopyrrol ergäbe. Der erste Schritt war die Iodierung der freien α - und β - Positionen in DMF mit NaOH als Base^[33] mit einer Ausbeute von 51%. Eine Reduktion der Cyanogruppe zur Formylgruppe^[34] mittels Lithiumaluminiumhydrid gelang jedoch weder auf der Stufe des Cyanopyrrols **39** noch ausgehend vom Diiodopyrrol **40**.



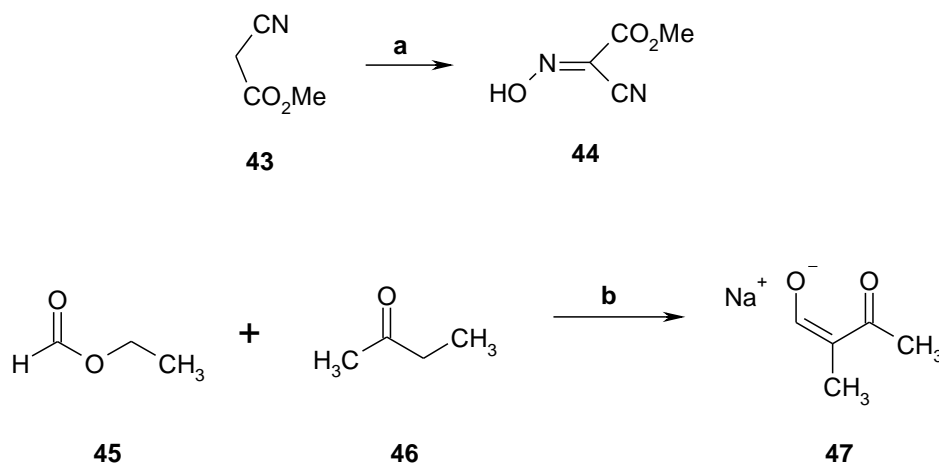
a: DMF, I₂, NaOH, 1h, 51%.

Schema 12: Versuche zur Darstellung des Diiodpyrrols **27** aus dem Cyanopyrrol **39**

Bei der Aufarbeitung der Reaktion von Cyanopyrrol **39** mit Lithiumaluminiumhydrid bildete sich beim Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer ein roter Feststoff, bei dem es sich vermutlich um ein Porphyrin handelt, dass sich durch Tetramerisierung des α -freien Reduktionsproduktes von **39** bilden könnte.

3.1.2 Synthese eines Cyanoiodpyrrols

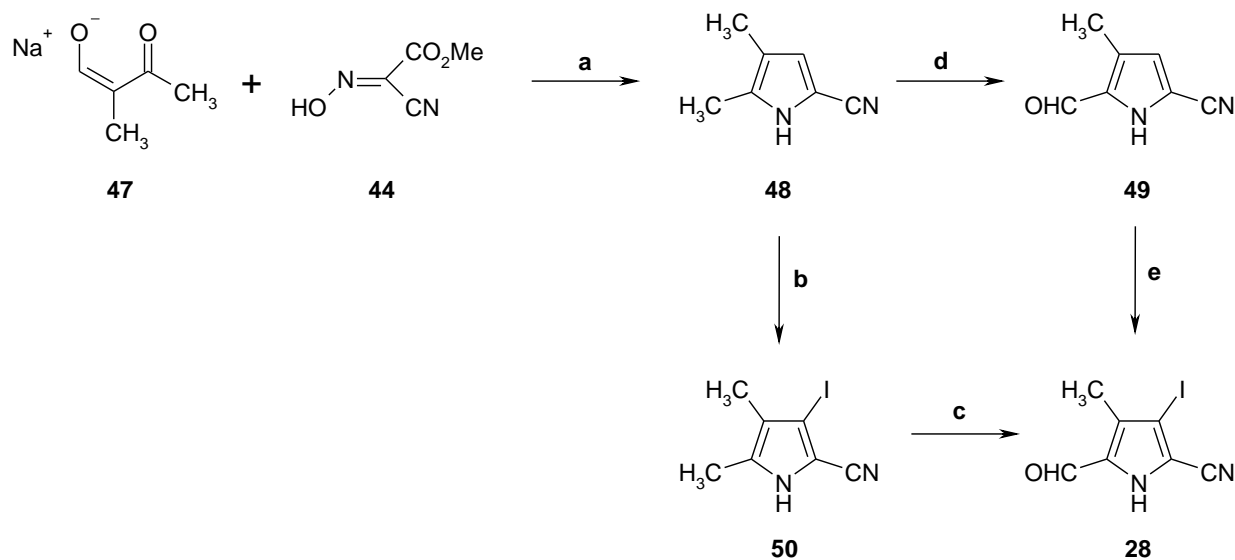
Die Synthese des Cyanoiodpyrrols **28** geht aus vom Cyanooxim **44**, das durch Umsetzung von Methylcyanoacetat **43** mit Natriumnitrit dargestellt wurde^[35] und dem Natriumsalz **47**, welches aus Ethylformiat **45** und Methylethylketon **46** mittels Claisen-Kondensation erhalten wurde.^[36]



a: NaOH, AcOH, NaNO₂, 3h, 40°C, 72%; **b:** Natrium, Ether*, 20h, 5°C, 71%.

Schema 13: Darstellung des Cyanooxims **44** und des Natriumsalzes **47**

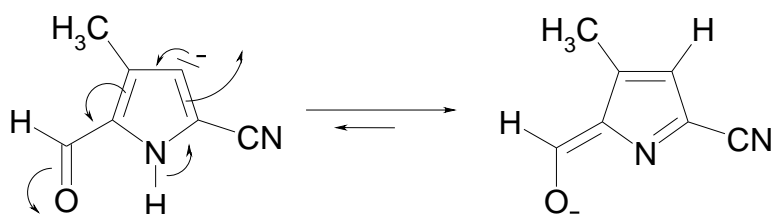
Das Natriumsalz **47** und das Oxim **44** konnten schließlich in einer Knorr'schen Pyrrolsynthese zum β -freien Cyanopyrrol **48** umgesetzt werden, welches durch Iodierung^[33] und Oxidation mit Ammoniumcer(IV)nitrat^[28] ins gewünschte Cyanoiodpyrrol **28** überführt wurde. Die beiden abschließenden Schritte ließen sich in beliebiger Reihenfolge durchführen.



a: Eisessig, Wasser, Zn, 30 min, 65°C, 16%; **b:** DMF*, NaOH, I₂, 45 min, RT, 82%; **c:** Ammoniumcer(IV)nitrat, THF, Wasser, AcOH, 1h, RT, 37%; **d:** Ammoniumcer(IV)nitrat, THF, Wasser, AcOH, 1h, RT, 45%; **e:** DMF*, NaOH, I₂, 45 min, RT, 44%.

Schema 14: Darstellung des Cyanoiodopyrrols 28

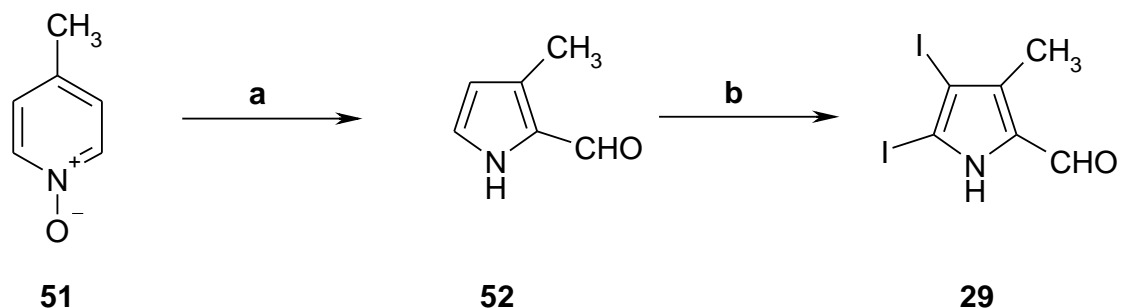
Eine bessere Gesamtausbeute erzielt man jedoch, wenn zunächst iodiert und anschließend oxidiert wird. Ursache hierfür ist die zusätzliche desaktivierende Wirkung der Formylgruppe auf die zu iodierende freie β -Position im Cyanoformylpyrrol **49**.



Schema 15: Desaktivierende Wirkung der Formylgruppe

3.1.3 Synthese eines 4,5-Diiodpyrrols

Die Synthese des 4,5-Diiodpyrrols **29** konnte in nur zwei Schritten realisiert werden.

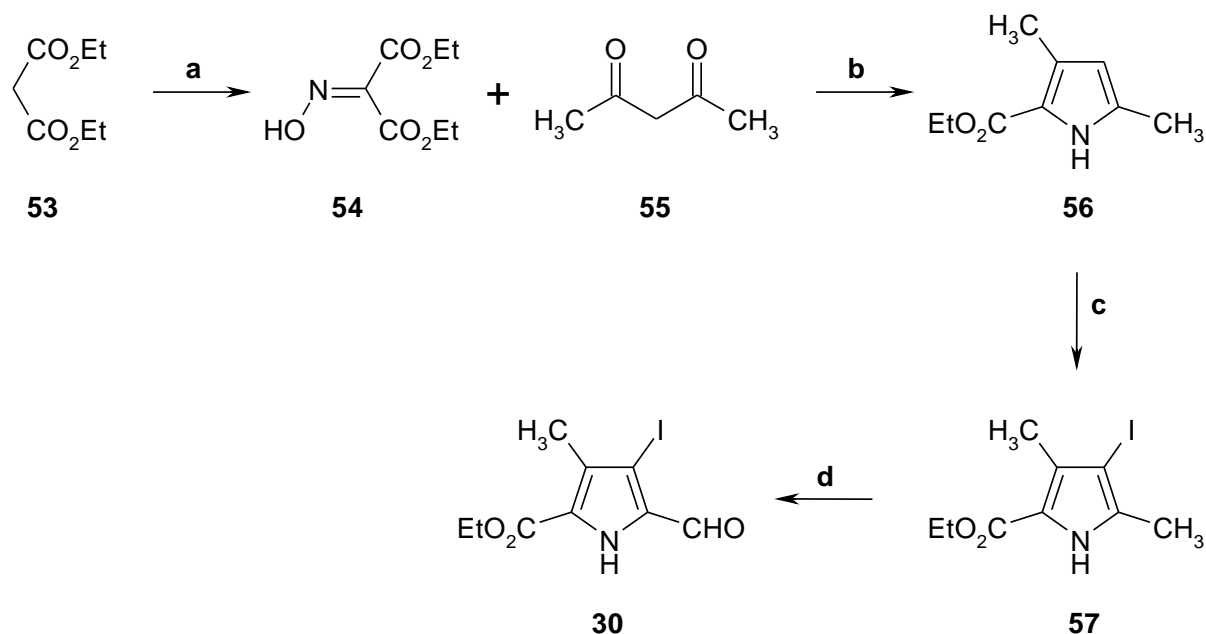


a: CuSO_4 , H_2O , $h\nu$, 40h, RT, 15%; **b**: DMF*, NaOH, I_2 , 1h, 40°C, 38%.

Schema 16: Darstellung des Diiodpyrrols **29**

Durch Belichtung mit einer Quecksilberhochdrucklampe in einer wässrigen Kupfersulfatlösung erfolgte die Umlagerung von γ -Picolin-N-oxid **51** in das α,β -freie Formylpyrrol **52**^[37], dieses wiederum ergab in einer doppelten Iodierung das 4,5-Diiodpyrrol **29**.

3.2 SYNTHESE EINES GEEIGNETEN RING C-BAUSTEINS FÜR DAS 12-IODCHLORIN



a: AcOH, NaOH, NaNO₂, 3h, RT, 90%; **b:** AcOH, Zn, NaOAc, 30 min, 105°C, 38%; **c:** DMF, NaOH, I₂, 45 min, RT, 56%; **d:** Ammoniumcer(IV)nitrat, THF, Wasser, AcOH, 1h, 10°C, 59%.

Schema 17: Darstellung von des Iodformylpyrrol **30**

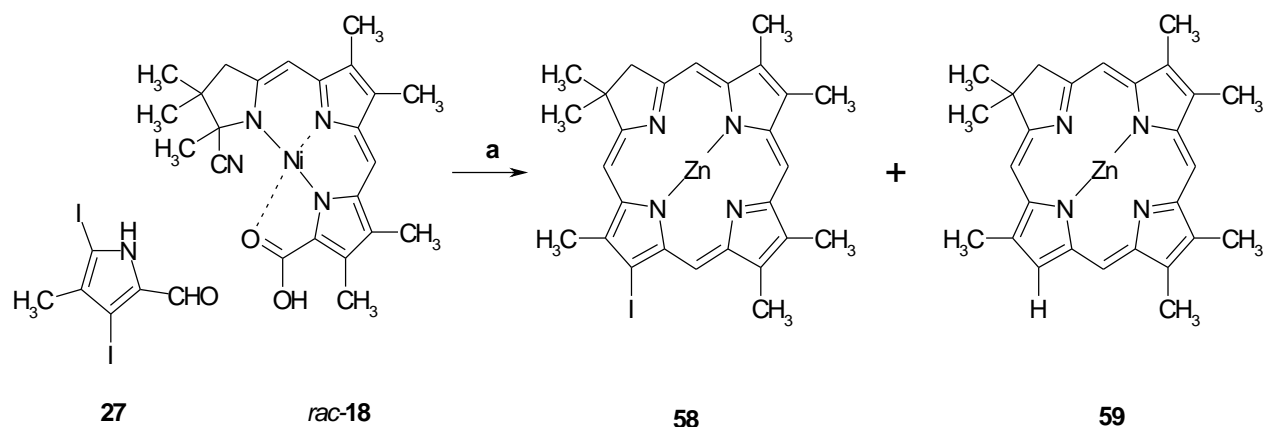
Die Darstellung des Iodformylpyrrols **30**, welches als Ring C-Baustein in der Synthese eines 12-Iodchlorins dienen sollte, konnte von H. Schaller im Rahmen ihres Forschungspraktikums realisiert werden.

Hierzu wurde zunächst das Oxim **54**, welches man durch Umsetzung von Malonsäurediethylester **53** mit Natriumnitrit erhielt^[38], in einer Knorr'schen Pyrrolsynthese^[39] mit Acetylaceton **55** zum β -freien Pyrrol **56** umgesetzt. Anschließend wurde die β -Position iodiert^[33] und die α -Methylgruppe mittels Ammoniumcer(IV)nitrat^[28] oxidiert.

3.3 SYNTHESE FUNKTIONALISierter CHLORINE

3.3.1 Synthese eines 17-Iodchlorins

Die Durchführung der Synthese des 17-Iodpyrrols **58** erfolgte nach den Angaben in der Dissertation von F. Löwer^[27].



a: 1.) *rac-18*, KOH, MeOH/H₂O (9/1), THF, 45 min, Rückfluss; 2.) **27**, *p*-Toluolsulfonsäure, CHCl₃^{*}, 30 min, Rückfluss; 3.) DBU^{*}, Sufolan^{*}, Zn(OAc)₂^{*}, 3h, 80°C, 61% **58**.

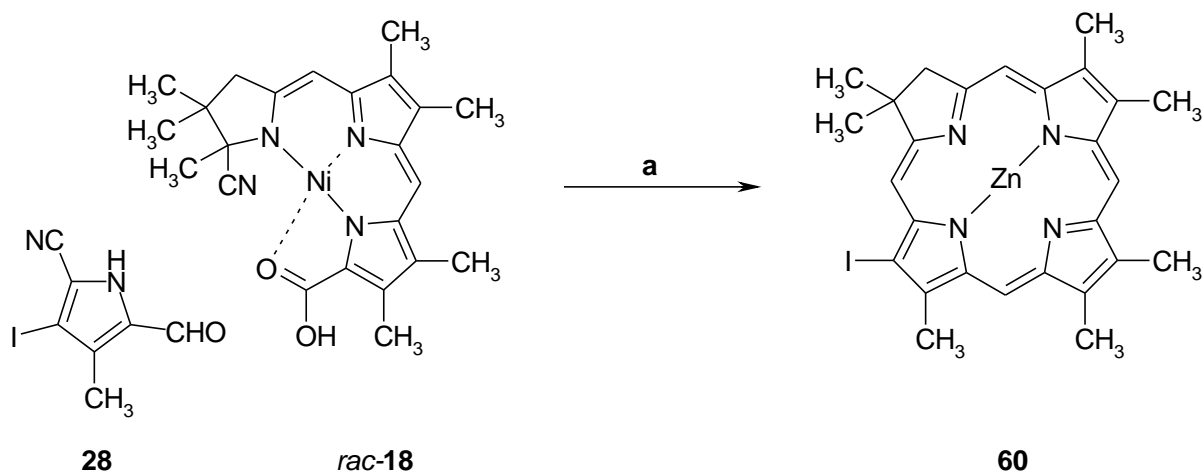
Schema 18: Darstellung des 17-Iodchlorins **58**

Die Anknüpfung des Rings D erfolgt nahezu quantitativ, bei der Cyclisierung kommt es jedoch zu Ausbeuteverlusten. Man erhält das gewünschte Iodchlorin **58** in 61 % Gesamtausbeute. Des Weiteren erhält man in geringen Mengen das iodfreie Chlorin **59** als Nebenprodukt.

3.3.2 Synthese eines 18-Iodchlorins

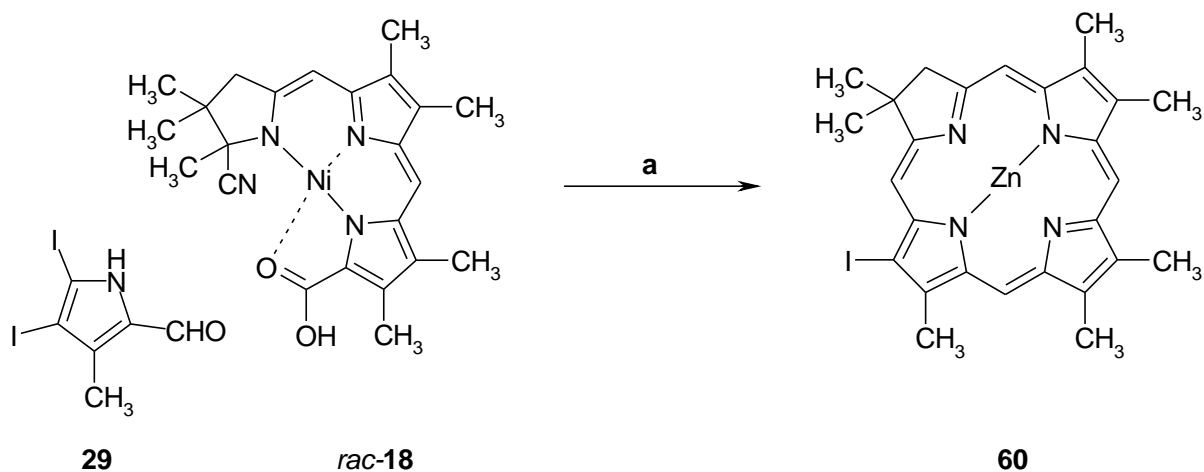
Zur Synthese des 18-Iodchlorins standen zwei Ring D-Bausteine zur Verfügung.

Die Synthese des 18-Iodchlorins **60** konnte unter klassischen basischen Bedingungen sowohl durch Reaktion des Ni-Tricyclus mit dem Cyanoiodpyrrol **28** als auch mit dem Diiodpyrrol **30** verwirklicht werden.



a: 1.) *rac*-**18**, KOH, MeOH/H₂O (9/1), THF, 45 min, Rückfluss; 2.) **28**, *p*-Toluolsulfonsäure, CHCl₃^{*}, 30 min, Rückfluss; 3.) DBU, Sufolan^{*}, Zn(OAc)₂, 3h, 80°C, 11%.

Schema 19: Synthese des 18-Iodchlorins **60**

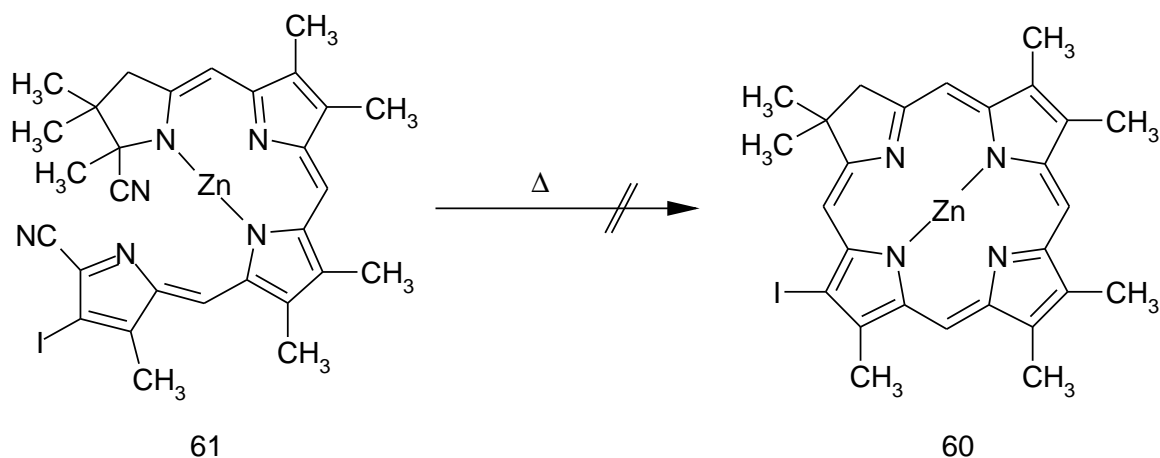


a: 1.) *rac*-**18**, KOH, MeOH/H₂O (9/1), THF, 45 min, Rückfluss; 2.) **29**, *p*-Toluolsulfonsäure, CHCl₃^{*}, 30 min, Rückfluss; 3.) DBU, Sufolan^{*}, Zn(OAc)₂, 3h, 80°C, 20%.

Schema 20: Synthese des 18-Iodchlorins **60**

In beiden Fällen ist jedoch die Gesamtausbeute (mit **28** 11%, mit **29** 20%) nicht zufriedenstellend.

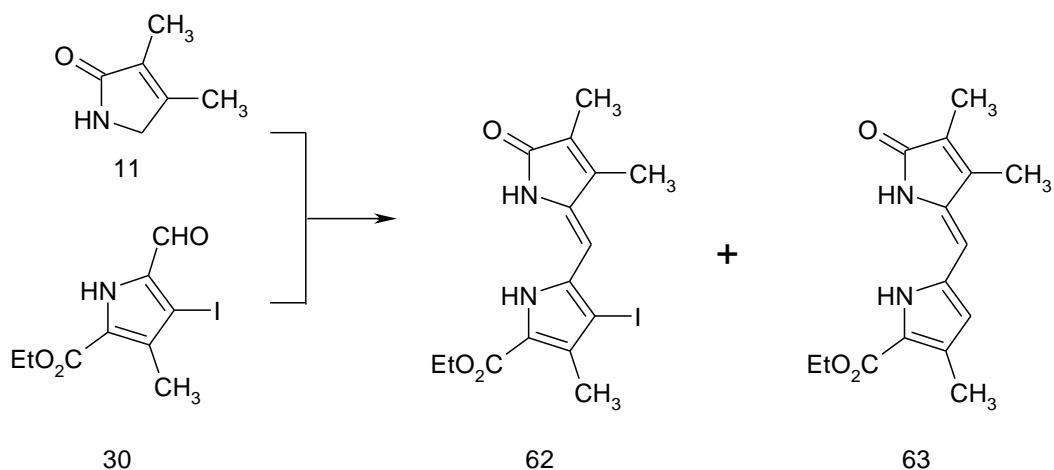
Versuche den aus dem Iodpyrrol **28** und *rac*-**18** gebildeten Tetracyclus **61** durch einfaches Erhitzen zu erhalten, führten zur kompletten Zersetzung des Ausgangsproduktes.



Schema 21: Versuchte thermische Cyclisierung zum Iodchlorin 60

3.3.3 Studien zur Synthese eines 12-Iodchlorins

Zur Synthese eines in 12 Position iodierten Chlorins stand mit dem Iodpyrrol **30** ein entsprechender Ring C-Baustein zur Verfügung. Dieser sollte nun mit dem Dimethylpyrrolinon **11** zum entsprechenden iodsubstituierten Bicyclus **62** umgesetzt werden.^[41]



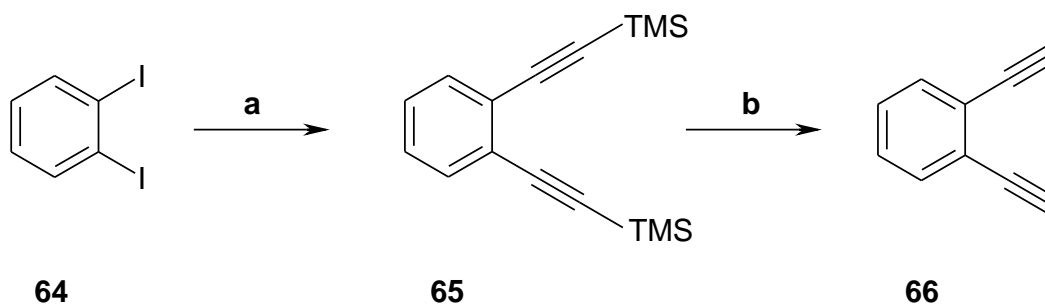
Schema 22: Versuch zur Darstellung des iodsubstituierten Porphyrinons 62

Sowohl die Umsetzung der beiden monocyclischen Bausteine mit DBU, sowie mit Schwesinger Base führten nur in geringen Mengen zum gewünschten Iodpyromethenon **62**. Hauptprodukt war das unter Verlust von Iod gebildete Pyromethenon **63**. Eine Trennung des Produktgemisches war wegen dessen Schwerlöslichkeit nicht möglich.

3.4 SYNTHESE DER SPACER –EINHEITEN

3.4.1 Synthese eines 1,2-disubstituierten Benzospacers

Zur Überprüfung des Verknüpfungskonzepts zwischen Spacer- und Chlorin-Einheit (siehe Kapitel 2.3.2) wurde zunächst 1,2-Diodbenzol **64** verwendet, da dieses käuflich war.

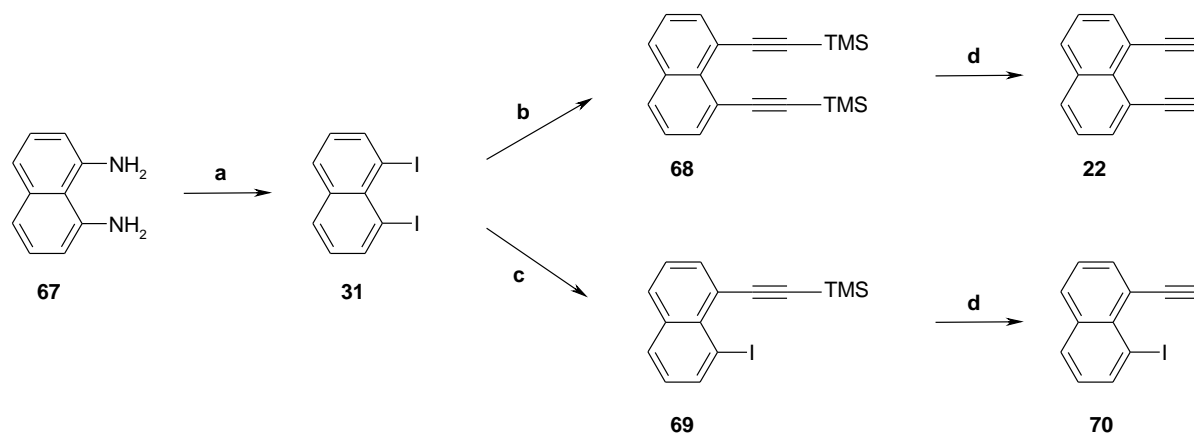


a: (*i*-Pr)₂NH, Trimethylsilylacetylen, (Ph₃P)₂PdCl₂, CuI, 16h, RT, quan. **b:** THF*, Bu₄NF, 2h, RT, 47%.

Schema 23: Darstellung von 1,2-Bisethinylbenzol **66**

Hierzu wurde das 1,2-Diodbenzol **64** zunächst mittels Bis(triphenylphosphin)palladium-II-chlorid als Katalysator und Kupferiodid als Cokatalysator mit Trimethylsilylacetylen in einer Sonogshira-Kupplung umgesetzt^[42], wobei man das 1,2-Bis(trimethylsilylacetylen)-benzol **65** in nahezu quantitativer Ausbeute erhielt. Die Trimethylsilylgruppen wurden anschließend mit Tetrabutylammoniumfluorid in THF zum Diethinylbenzol **66** abgespalten^[43].

3.4.2 Synthese der Naphthalin-Spacer-Untereinheiten

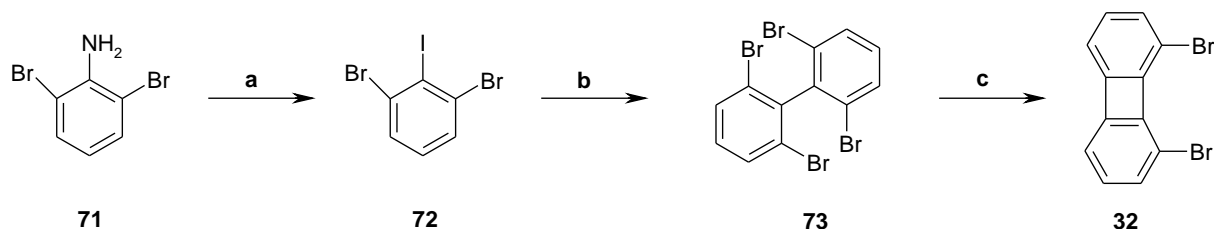


a: 1.) H_2SO_4 , NaNO_2 , KI , -15°C à 80°C , NaOH ; 2.) Ether, 16h, Rückfluss, 80%; **b:** NEt_3^* , Trimethylsilylacetylen, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, CuI , 6h, 60°C , 40%; **c:** NEt_3^* , Trimethylsilylacetylen, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, CuI , 6h, 60°C , 45%; **d:** THF^* , $\text{Bu}_4\text{NF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1h, RT, quan..

Schema 24: Darstellung der Naphthalin-Spacer-Untereinheiten **22** und **70**

Sowohl der Bisethynyl- **22**, als auch der Monoethynylnaphthalinspacer **70** ließen sich ausgehend vom 1,8-Diaminonaphthalin **67** gemäß Lit.^[24, 44] darstellen. Zunächst wurde das 1,8-Diaminonaphthalin **67** in einer Sandmeyer-Reaktion mit Natriumnitrit und Kaliumiodid in das 1,8-Diiodnaphthalin **31** überführt. Dieses konnte dann mit 1.5 eq bzw. 3.5 eq Trimethylsilylacetylen mittels Sonogashira-Kupplungen zu den Mono- oder Bis-Kupplungsprodukt umgesetzt werden. Die Abspaltung der Trimethylsilylgruppen gelang in beiden Fällen durch Reaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur nahezu quantitativ.

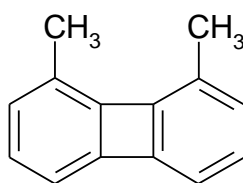
3.4.3 Studien zur Synthese einer Biphenylen-Spacer-Untereinheit



a: 1.) konz. HCl, NaNO₂, 0°C, 2.) KI, H₂O, 1h, RT, 36%; **b:** 1.) Ether*, *n*-BuLi, -78°C, 2h, 2.) CuCl₂, 8h, RT, 13%.

Schema 25: Darstellung eines Biphenylspacers mittels 1,8-Dibrombiphenylen 32

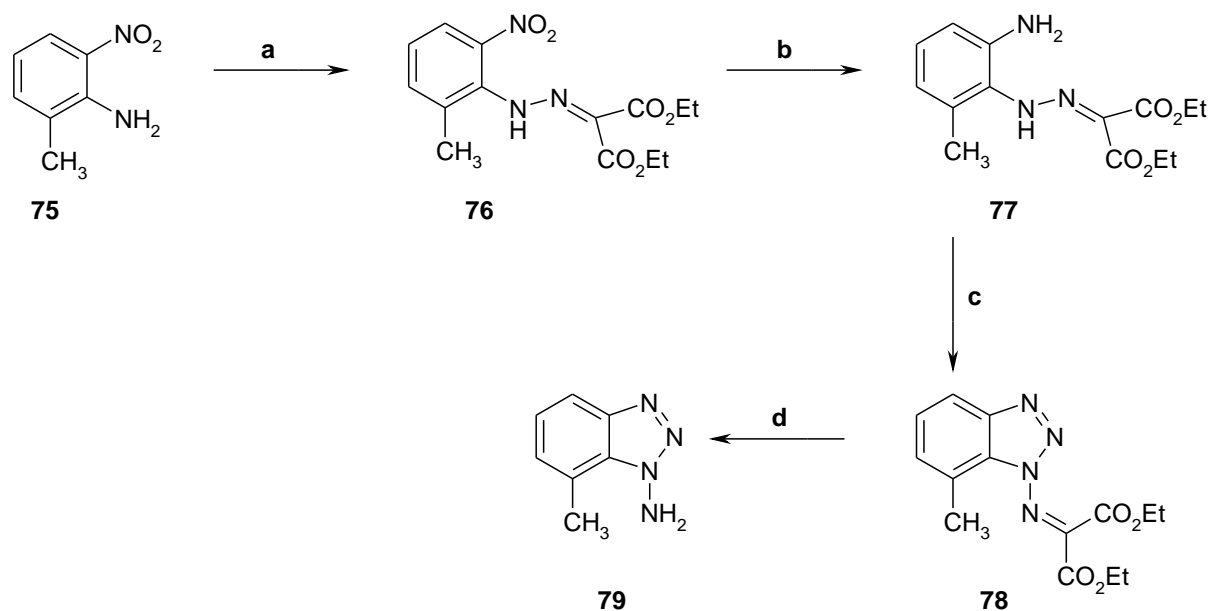
Die Möglichkeit^[25] zur direkten Darstellung eines terminalen Alkins mittels Sonogashira-Kupplung würde 1,8-Dibrombiphenylen **32** als Ausgangsprodukt bieten. Die Darstellung des 1,8-Dibrombiphenylens **32** geht vom 2,6-Dibromanilin **71** aus, welches zunächst durch eine Sandmeyer-Reaktion ins 2,6-Dibromiodbenzol **72** überführt wurde. Eine Dimerisierung konnte durch einen Iod-Lithium-Austausch mittels *n*-Butyllithium und Oxidation der entstandenen Lithium-Arylverbindung mittels Kupfer-II-Salz erreicht werden. Man erhielt das 2,2'-6,6'-Tetrabrombiphenyl **73**, welches sich gemäß Literatur^[25] ins 1,8-Dibrombiphenylen **32** überführen lassen sollte. Bei der Durchführung dieser Reaktion (c) traten jedoch präoperative Schwierigkeiten auf, die aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt werden konnten.



74

Abbildung 18: 1,8-Dimethylbiphenylen 74

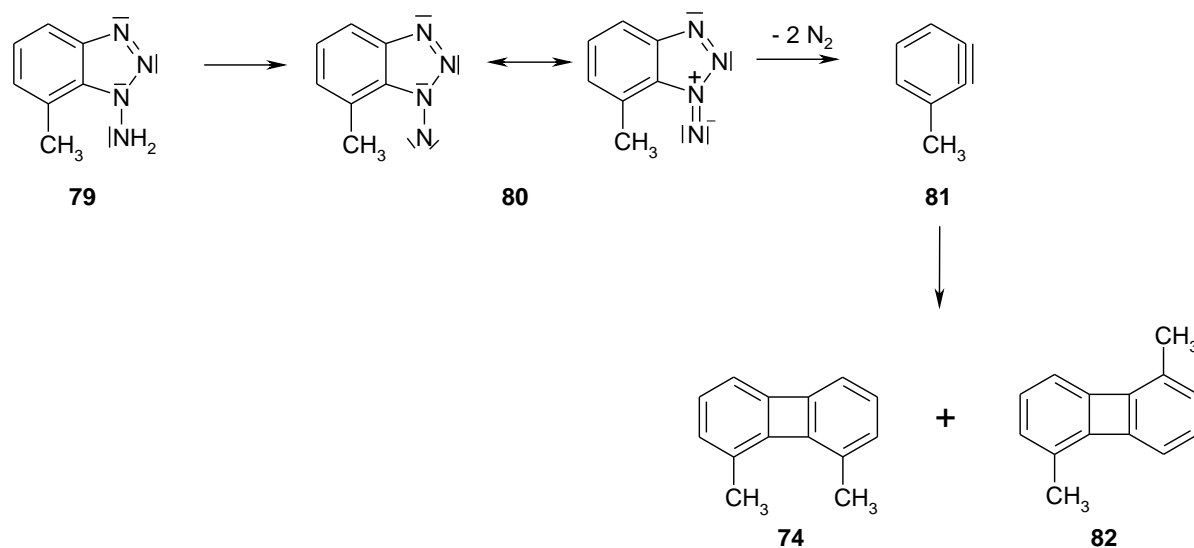
Ein anderes Ausgangsprodukt zur Darstellung eines Biphenylspacers ist das 1,8-Dimethylbiphenylen **74**.



a: HCl, H₂O, NaNO₂, Malonsäurediethylester, NaOAc, 1h, 5°C, 23%; **b:** MeOH*, 10% Pd-C, H₂, 5h, RT, 72%; **c:** MeOH, NaNO₂, HCl, 84%; **d:** HCl, 2h, RT, 75%.

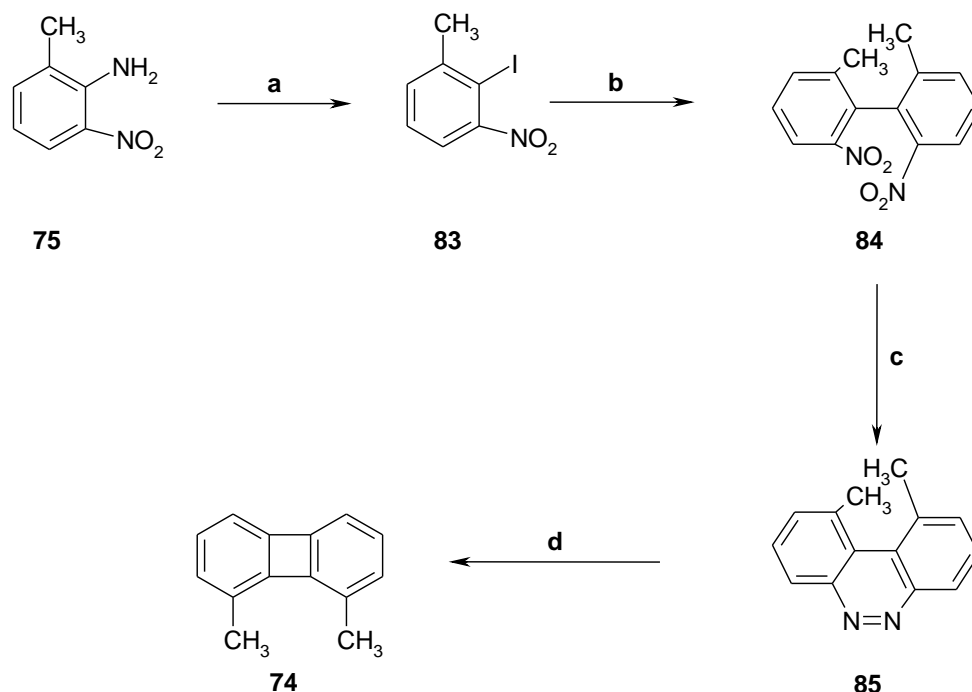
Schema 26: Darstellung eines Biphenylenspacers mittels Aminobenzotriazol **79**

Die Darstellung^[45] dieser Ausgangsverbindung geht vom 6-Methyl-2-nitroanilin **75** aus, welches diazotiert und mit Malonsäurediethylester zum Hydrazone **76** umgesetzt wird. Durch Reduktion erhielt man das korrespondierende Amin **77**, das durch Diazotierung mit Natriumnitrit und anschließender Abspaltung des Malonsäurediethylesters mit einer Ausbeute von 75% ins Aminotriazol **79** überführt wurde.



Schema 27: Umwandlung des Aminobenzotriazols **79** ins Biphenylen

Gemäß Literatur^[45] könnte dieses Trizaol nun mittels Bleitetraacetat in das gewünschte 1,8-Dimethylbiphenylen **74** und ins 1,5-Dimethylbiphenyl **82** umgewandelt werden. Dabei wird durch Oxidation das Nitren **80** gebildet, welches in 1-Methyl-cyclohexa-1,3-dien-5-in **81** und zwei Stickstoffmoleküle zerfällt. Durch Dimerisierung an den Dreifachbindungen entstehen sowohl 1,5-, sowie 1,8-Dimethylbiphenylen, die sich durch mehrfache fraktionierende Sublimation voneinander trennen lassen.^[45]



a: 1.) HCl, NaNO₂, 30 min, 0°C, 2.) KI, 10 min, 0°C, 89%; b: DMF, Cu, 6h, Rückfluss, 43%; c: Benzol*, LiAlH₄, Ether*, 71%; d: Pyrolyse, 600°C, 25 min, 14%.

Schema 28: Darstellung eines Biphenylspacers mittels Pyrolyse

Eine andere Möglichkeit^[46] zur Darstellung des 1,8-Dimethylbiphenylens **74** geht ebenfalls vom 6-Methyl-2-nitroanilin **75** aus, welches zunächst mittels Sandmeyer-Reaktion ins 2-Iod-3-methyl-nitrobenzol **83** überführt wurde. Nach einer Ullmann-Kupplung in Gegenwart von Kupfer unter Rückfluss in DMF erhielt man das 6,6'-Dimethyl-2,2'-dinitrobiphenyl **84**, welches in einer Ether-Benzol-Mischung mit Lithiumaluminiumhydrid zum 1,10-Dimethylbenzo[*c*]cinnolin **85** reduziert wurde. Die Pyrolyse dieses Benzocinnolins war der abschließende Schritt der Reaktionssequenz. In einer Pyrolyseapparatur, dessen Aufbau unten kurz skizziert ist, wurde das 1,10-Dimethylbenzo[*c*]cinnolin **85** mittels eines Metallbads für 35 min auf 220°C geheizt und in einem Pyrolyseofen, dessen Temperatur 600°C betrug

eingeleitet. Dabei erhielt man zunächst einen gelb-braunen Rückstand, der nach Säulenchromatographie das gewünschte 1,8-Dimethylbiphenylen **74** in 14 % Ausbeute ergab.

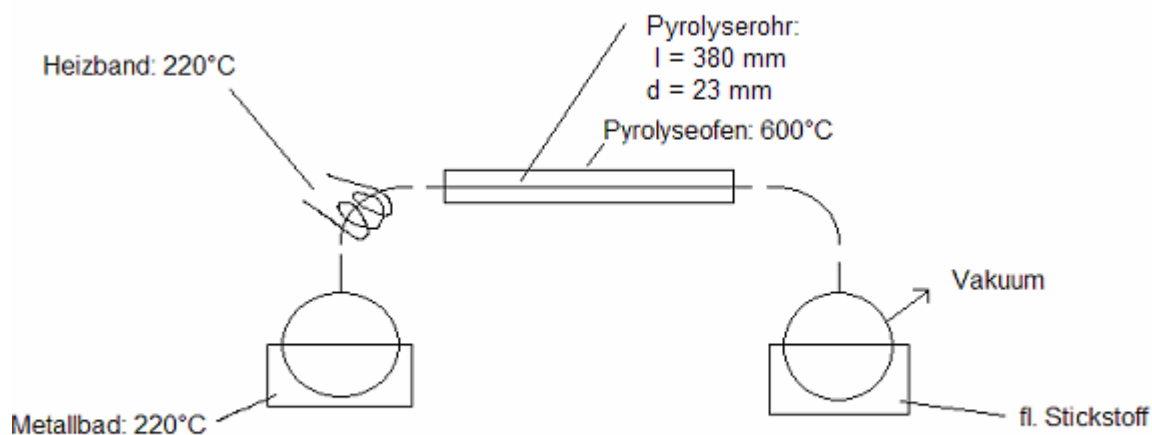
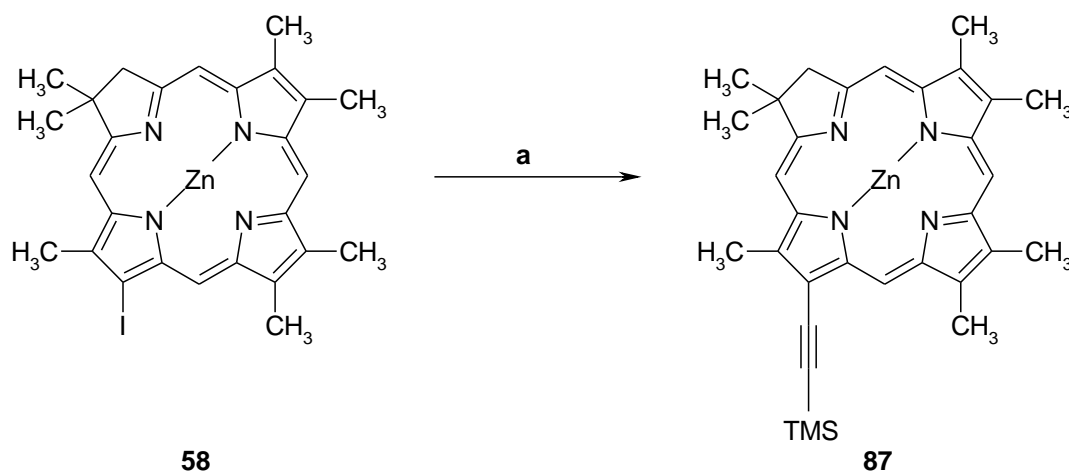


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Pyrolyseapparatur

Die Zwischenverbindung 1,8-Dimethylbiphenylen **74** lässt sich jedoch nicht direkt durch Kupplung mit Trimethylsilylacetylen in das benötigte terminale Bisalkin überführen. Hierfür sind mehrere Schritte^[47] notwendig, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, da diese wegen Zeitmangels nicht durchgeführt wurden.

3.5 STUDIEN ZUR VERKNÜPFUNG IODSUBSTITUIERTER CHLORINE MIT ALKINEINHEITEN MITTELS SONOGASHIRA KUPPLUNG

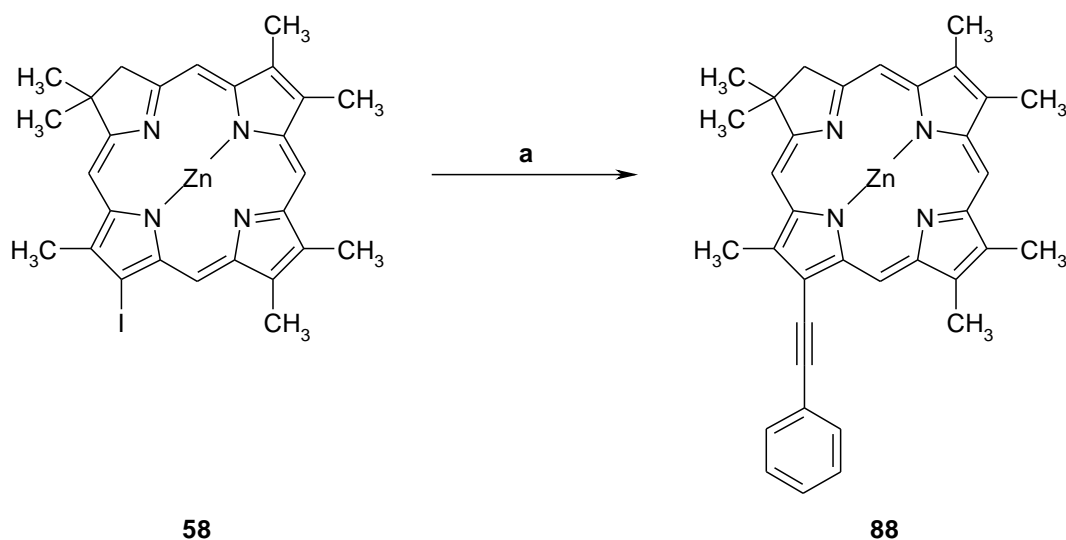
Mit dem 17-Iodchlorin **58** und 18-Iodchlorin **60** standen zwei Chlorine zur Verfügung, die sich mittels Sonogashira-Kupplung^[49] umsetzen lassen sollten. Um dieses zu Überprüfen, wurden zunächst Versuche mit einfachen terminalen Alkinen, hier Trimethylsilylacetylen sowie Phenylacetylen, durchgeführt.



a: NEt_3^* , Trimethylsilylacetylen, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, CuI , 4h, 40°C , 25%.

Schema 29: Sonogashira-Kupplung zwischen 17-Iodchlorin und Trimethylsilylacetylen

Zunächst wurde das 17-Iodchlorin **58** mit Trimethylsilylacetylen unter Sonogashira-Bedingungen in Triethylamin mit Bis(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid als Katalysator sowie Kupferiodid als Cokatalysator bei 40°C 4 Stunden gekuppelt. Man erhielt das in 17-Position trimethylsilyl-ethynylsubstituierte Chlorin **87** in 25% Ausbeute.



a: NEt_3^* , Phenylacetylen, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$, CuI , 16h, 40°C , 12%.

Schema 30: Sonogashira-Kupplung zwischen 17-Iodchlorin und Phenylacetylen

Auch eine Kupplung zwischen dem 17-Iodchlorin **58** und Phenylacetylen, welches den Spacern strukturell sehr ähnlich ist, gelang ebenfalls mit Bis(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid und Kupferiodid über Nacht bei einer Temperatur von 40°C und man erhielt mit 12% Ausbeute das 17-Phenylethynylchlorin **88**.

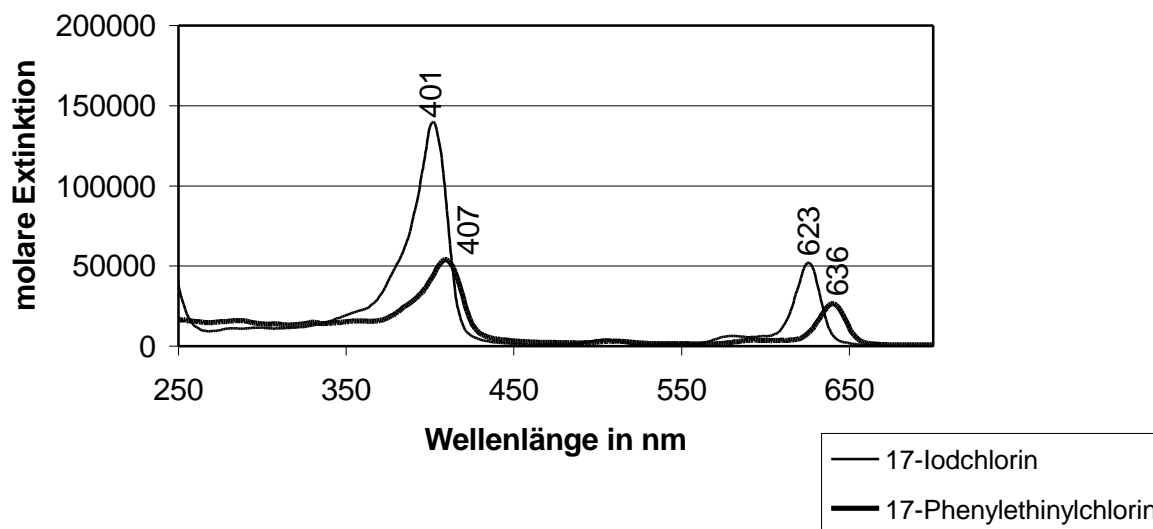


Abbildung 20: UV/ Vis-Spektren von 17-Iodchlorin **58 und 17-Phenylethynylchlorin **88** in CHCl_3**

Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren des 17-Iodchlorins **58** und des 17-Phenylethynylchlorins **88** zeigt, dass sowohl die Soret-Bande, wie auch die Q-Bande des 17-Phenylethynylchlorins **88** eine bathochrome Verschiebung aufweisen. Die Verschiebung der Q-Bande beträgt 16 nm und zeigt die verstärkte Delokalisierung der π -Elektronen an.

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In Rahmen dieser Arbeit wurden 3 verschiedene Pyrrole **27** – **29** als D-Bausteine für die Synthese von in 17- bzw. 18-Position iodierten Chlorinen dargestellt. Des Weiteren konnte das Pyrrol **30** als Ring-C-Baustein dargestellt werden, dieser sollte zur Synthese eines 12-Iodchlorins dienen.

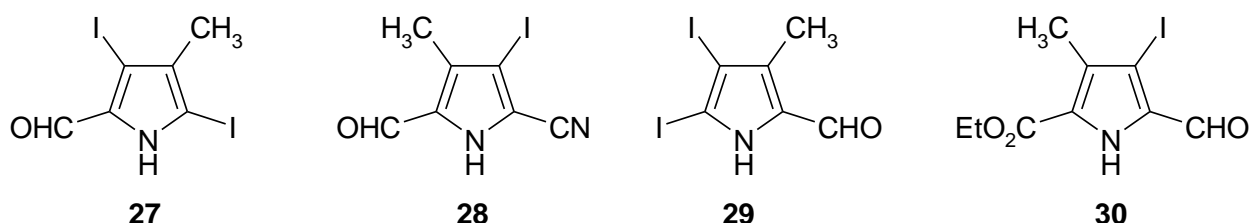


Abbildung 21: Die Ringbausteine **27**, **28**, **29** und **30**

Basierend auf der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Modellchlorinsynthese wurden mit den oben erwähnten Ring-D-Bausteinen, das 17-Iodchlorin **58** und das 18-Iodchlorin **60** als Untereinheiten für ein *special pair* Modellsystem synthetisiert.

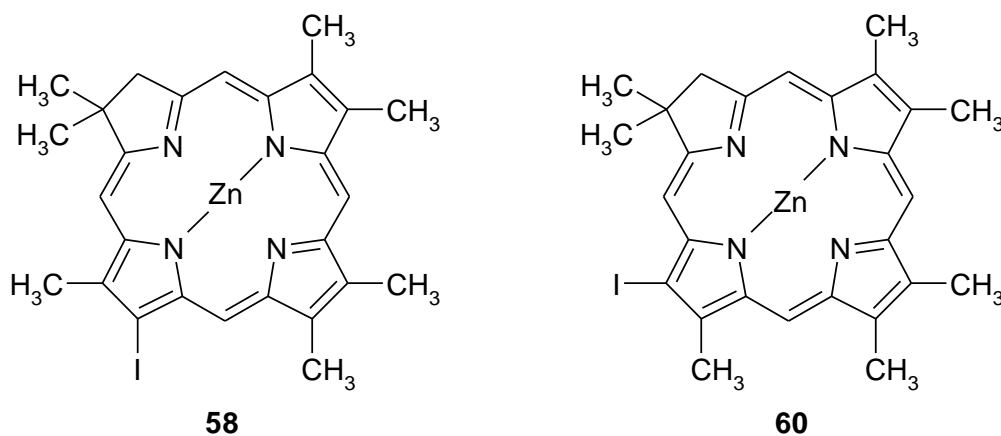


Abbildung 22: Chlorinuntereinheiten: 17-Iodchlorin **58** und 18-Iodchlorin **60**

Als Spaceruntereinheiten wurden das 1,2-Bisethinylbenzol **66** sowie das 8-Ethinyl-1-Iodnaphthalin **70** und das 1,8-Bisethinylnaphthalin **22** dargestellt. Das monosubstituierte Naphthalin **70** eröffnet die Möglichkeit zur späteren konsekutiven Verknüpfung mit den Chlorinuntereinheiten.

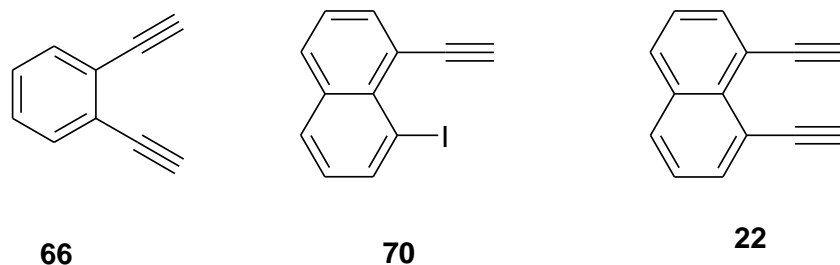


Abbildung 23: Spaceruntereinheiten: 1,2-Bisethynylbenzol 66, 8-Ethynyl-Iodnaphthalin 70, 1,8-Bisethynyl-naphthalin 22

Durch Umsetzung von 17-Iodchlorin **58** mit Trimethylsilylacetylen sowie mit Phenylacetylen wurde gezeigt, dass sich iodsubstituierte Chlorine mittels Sonogashira-Kupplung mit terminalen Alkinen verknüpfen lassen.

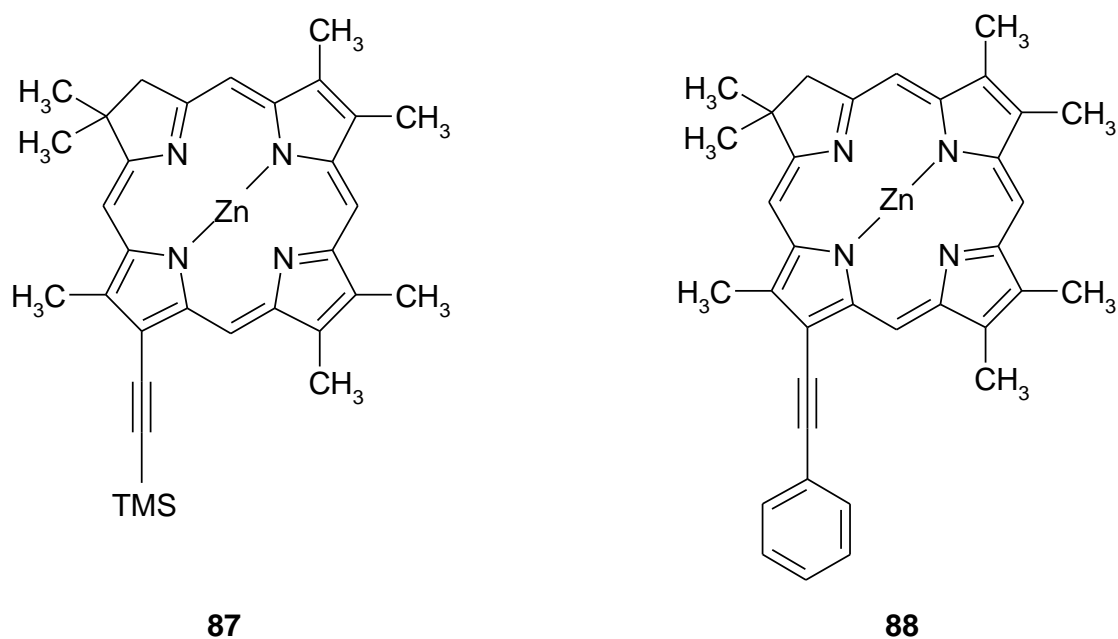


Abbildung 24: Durch Sonogashira-Kupplung dargestellte substituierte Chlorine

Eine Verknüpfung der Chlorinuntereinheiten und komplexerer Spaceruntereinheiten zu einem Dimer konnte aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr realisiert werden.

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 ALLGEMEINE EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

5.1.1 Qualität der verwendeten Chemikalien

Reagenzien: Die verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen Fluka, Merck, Merck-Schuchart, Aldrich, Janssen oder Riedel-de-Haën in der Qualität „zur Synthese“ oder höherer Reinheit bezogen. Sofern Edukte oder Reagenzien einer besonderen Vorbehandlung unterzogen wurden, ist dies in der Versuchsvorschrift erwähnt.-

Lösungsmittel: Die für die Dünnschicht- und Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden destilliert.

Wasserfreie Lösungsmittel bzw. Reagenzien sind im Text mit * gekennzeichnet; alle wasserfreien Lösungsmittel wurden jeweils unter einer Argonatmosphäre gereinigt.-

Im Text mit * gekennzeichnete Lösungsmittel bzw. Reagenzien wurden wie folgt gereinigt:

Benzol	über Natrium abdestilliert
Chloroform	über P_4O_{10} abdestilliert
DBU	über Calciumhydrid abdestilliert
Dichlormethan	über P_4O_{10} abdestilliert
Diethylether	über Natrium abdestilliert
DMF	über Calciumhydrid abdestilliert
Ethanol	über Calciumoxid abdestilliert
Methanol	über Calciumoxid abdestilliert
THF	über Natrium abdestilliert

5.1.2 Analytik und Chromatographie

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heiztischmikroskop nach Kofler der Firma Reichert oder mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Gallenkamp bestimmt und sind unkorrigiert.-

Kernresonanzspektroskopie (^1H - und ^{13}C -NMR, 1D-COSY, DEPT-135, HSQC, HMBC, NOE-Experimente): Die Experimente wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel am DPX-200, AM-360 oder DRX-600 der Firma Bruker-Daltonik in einem NMR-Röhrchen von 5 mm Durchmesser durchgeführt. Der Standard wurde durch die Spektrometersoftware der Firma Bruker Daltonik voreingestellt und musste zur Messung nicht hinzugefügt werden. Das „lock in“ erfolgte auf das Lösungsmittelsignal. Die chemische Verschiebung δ wurde in ppm angegeben und fixiert auf undeuterte Reste des Lösungsmittelsignals.

Die Feinstruktur der Signale wurde mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal usw. charakterisiert; die Kopplungskonstanten (xJ , x = Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen) beziehen sich auf ^1H , ^1H -Kopplungen; die Bezeichnung der Spinsysteme erfolgte nach der üblichen Konvention.

Massenspektrometrie (MS): Die Massenspektren wurden am doppelfokussierenden Sektorfeld Massenspektrometer MAT 8200 bzw. am doppelfokussierenden Sektorfeld Massenspektrometer MAT 95 der Firma Finnigan MAT Bremen aufgenommen. Die Probenzuführung erfolgte über Direkteinlass. Bei der Elektronenstoßionisation (EI) betrug die Elektronenenergie 70 eV und die Quelltemperatur, wenn nicht anders angegeben, 200 °C. Als Reaktandgas bei der Direkten Chemischen Ionisation (DCI) diente Ammoniak. Der Heizstrom durch den DCI-Faden wurde linear mit einer Heizrate von 8 mA/s erhöht. Die Massenspektren wurden kontinuierlich registriert. Zur Auswertung wurde das Spektrum herangezogen, welches die beste Molekülgruppe aufwies. Bei der Interpretation der Spektren wurden in der Regel alle Signale mit einer relativen Intensität von mehr als 5 % aufgeführt sowie solche, die für die Strukturbestimmung relevant sind.-

Hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS): Die Bestimmung der Präzisionsmasse erfolgte am doppelfokussierenden Sektorfeld Massenspektrometer

MAT 8200 bzw. am doppelfokussierenden Sektorfeld Massenspektrometer MAT 95 der Firma Finnigan MAT Bremen nach der „peak-matching“-Methode. Als Referenzsubstanz wurde Perfluorkerosin (PFK) verwendet. Angegeben ist weiterhin die Auflösung R , mit der das „peak-matching“ durchgeführt wurde.-

Dünnschichtchromatographie (DC): DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F 254, 20 * 20 cm, zurechtgeschnitten auf ca. 5 * 10 cm, Schichtdicke 0.2 mm (Fluka); Markierung der Chromatogramme im Fluoreszenztestgerät bei 254 nm oder in der Iodkammer.-

Flash-Chromatographie: Kieselgel 32 – 63 μm 60 Å (ICN Biomedicals); die Säulen wurden nach der Slurry-Methode (Aufschlämmen des Absorbens) mit Überdruck gepackt; die Trennung erfolgte bei Normaldruck oder bei leichtem Überdruck.-

Säulenchromatographie: Aluminiumoxid neutral, Aktivität II-III (N II-III) nach Brockmann (ICN Biomedicals). Die Säulen wurden nach der Sedimentationsmethode (Vorlagen des Elutionsmittels) gepackt.-

Infrarot-Spektroskopie (IR): Die Spektren wurden von Kaliumbromid-Preßlingen oder NaCl-Platten gegen Luft mit einem Perkin-Elmer Paragon 500 aufgenommen; die relative Intensität der Banden wurde mit s (strong), m (middle) und w (weak) charakterisiert. Die Wellenzahlen wurden jeweils auf ein ganzzahliges Vielfaches von 5 cm^{-1} gerundet.-

Ultraviolett-spektroskopie (UV/VIS): Die Messungen erfolgten aus etwa 10^{-5} molaren Lösungen im jeweils angegebenen Lösungsmittel an einem Cary 50 Spektrometer der Firma Varian. λ_{max} = Absorptionsmaximum, sh = Schulter.-

5.1.3 Formelbilder und Abkürzungen

Die verwendeten Abkürzungen orientieren sich an den allgemeinen Vorgaben der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* für die Zeitschrift *Angewandte Chemie*.^[50]

Als weitere Abkürzungen wurden verwendet:

ber.	berechnet
BRN	Beilstein-Registriernummer
Bzl	Benzyl
CAS-Nr.	CAS Registriernummer
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
d. Th.	der Theorie
EE	Essigsäureethylester
Ether	Diethylether
eq	Äquivalent(e)
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
Lit.	Literatur
Lsg	Lösung
rel.	relativ
THF	Tetrahydrofuran
Zers.	Zersetzung

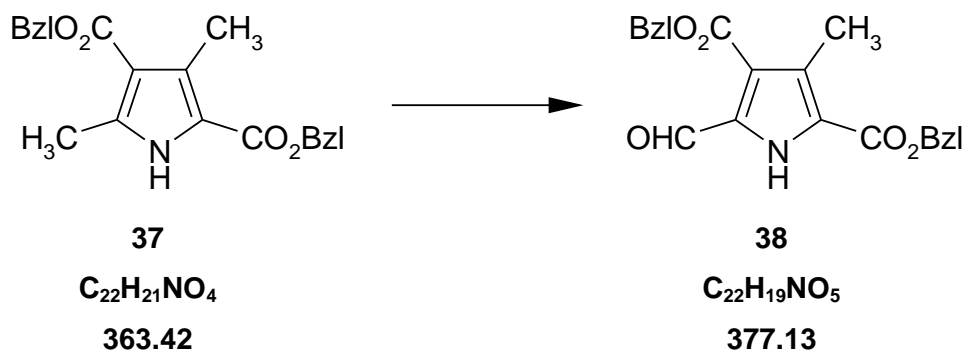
Alle im folgenden Abschnitt dargestellten chiralen Formelbilder repräsentieren racemische Gemische. Hier ist die arabische Ziffer mit dem Präfix „*rac*“ versehen.-

Hinweise zu den CAS und BRN-Nummern: Die jeweiligen Nummern sind am Ende der analytischen Daten einer Substanz angegeben. Ist keine Nummer vermerkt, so waren die Substanzen zum Zeitpunkt der Literaturrecherche vom 25.05.2004 nicht im MDL Beilstein Crossfire Commander V6 (Version 5.0, Datenbank BS 0302) vorhanden.-

5.2 SYNTHESE VON IN 17-POSITION SUBSTITUIERTEN CHLORINEN

5.2.1 Synthese eines 3,5-Diiodpyrrols

5.2.1.1 Darstellung von 5-Formyl-3-methyl-1*H*-pyrrol-2,4-dicarbonsäuredibenzylester **38**



726.0 mg (2.0 mmol) 3,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-2,4-dicarbonsäuredibenzylester **37** wurden in 20 ml THF*, 24 ml Essigsäure und 20 ml Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde mit 6.56 g (12.0 mmol, 6 eq) Ammoniumcer(IV)nitrat $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$ versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion überführte man das Reaktionsgemisch in einen mit 300 ml Wasser gefüllten Scheidetrichter. Man extrahierte dreimal mit je 50 ml Dichlormethan und wusch die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$ -Lsg neutral. Die organische Phase wurde durch Filtration über Watte getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt einen Feststoff, der über 50 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel chromatographiert wurde. Man kristallisierte isotherm aus Toluol/*n*-Pentan und erhielt 5-Formyl-3-methyl-1*H*-pyrrol-2,4-dicarbonsäure-dibenzylester **38** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 479.2 mg (1.27 mmol, 62.6 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 129°C (Toluol/*n*-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH_2Cl_2/EE (9+1)]: $R_f = 0.9$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm^{-1} (s, -NH), 3065 (w), 2900 (w), 1705 (s, C=O Aldehyd), 1695 (C=O, Benzylester), 1555 (m), 1485 (m), 1465 (m), 1455 (m), 1380 (m), 1360 (m), 1335 (m), 1280 (s), 1260 (s, C-O Ester), 1195 (m), 1120 (s), 1085 (m), 1030 (w), 950 (w), 915 (w), 880 (w), 830 (w), 785 (w), 770 (w), 750 (s, monosubstituierter Aromat), 670 (s, monosubstituierter Aromat), 655 (w), 630 (w), 585 (w), 510 (w).-

MS (EI, 70 eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 377 (9) [M^+], 359 (7), 287 (9) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_6$], 286 (52) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 271 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{10}$], 180 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_{15}\text{H}_{17}$], 178 (9), 159 (12), 137 (8), 136 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2$], 123(5), 112 (6), 111(5), 97 (8), 92 (10), 91 (100) [C_7H_7^+], 83 (12), 82 (6), 81 (20), 71 (10), 70 (9), 69 (40), 68 (6), 57 (20), 56 (6), 55 (13) , 43 (12), 41 (13).-

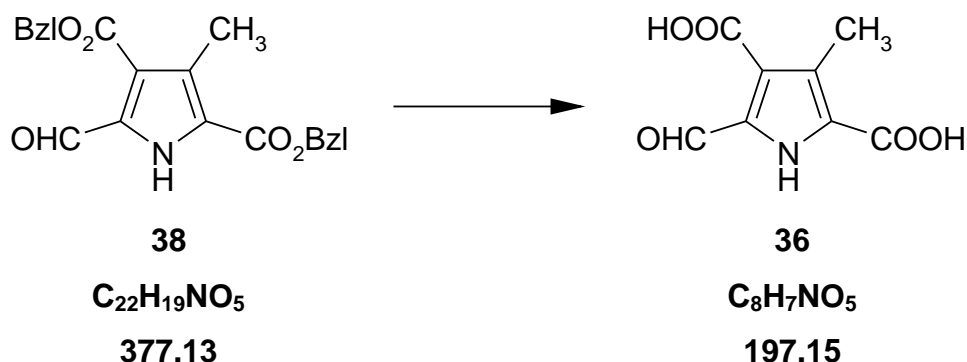
$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) δ = 2.63 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 5.38 (s, 4H, 2* $-\text{CH}_2-$), 7.42 (m, 10H, 2* C_6H_5), 9.87 (s br., 1H, -NH), 10.22 (s, 1H, -CHO).-

Präzisionsmasse: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ ber. 377.12631
gef. 377.12637 (R= 10000).-

BRN: 498286.-

CAS-NR: 52649-13-5.-

5.2.1.2 Darstellung von 5-Formyl-3-methyl-1*H*-pyrrol-2,4-dicarbonsäure **36**



In einem 25 ml-Löwenthalkolben mit Reitmeieraufsatz löste man 471.4 mg (1.25 mmol) 5-Formyl-3-methyl-1*H*-pyrrol-2,4-dicarbonsäuredibenzylester **38** in 10 ml THF* und versetzte mit 2-3 Tropfen Triethylamin*. Der Kolben wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit Argon begast. Diesen Vorgang wiederholte man dreimal und versetzte anschließend die Reaktionslösung mit einer Spatelspitze Pd-Kohle-Katalysator. Der Kolben wurde wiederum evakuiert, mit Wasserstoff begast und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert, mit viel Methanol nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Man erhielt einen farblosen Feststoff, der ohne nähere Charakterisierung weiter umgesetzt wurde.

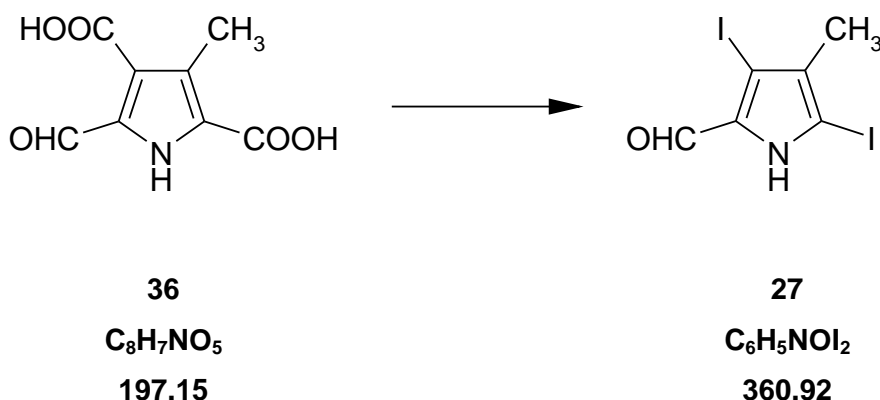
Ausbeute: 245.5 mg (1.25 mmol, quantitativ).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/EE (9+1)]: R_f = 0.05 .-

BRN: 170129.-

CAS-NR: 79754-38-4.-

5.2.1.3 Darstellung von 3,5-Diod-4-methyl-1H-pyrrol-2-carbaldehyd **27**



In einem 50ml-Löwenthalkolben mit Tropftrichter und Innenthermometer wurden 245.5 mg (1.25 mmol) Dicarbonsäure **36** und 420.1 mg (5.0 mmol, 4 eq.) NaHCO₃ in 10 ml Wasser gelöst und auf 70°C erwärmt. Hierzu wurde innerhalb von 30 min eine Lösung aus 507.6 mg (2.5 mmol, 2 eq) Iod und 1.24 g (7.5 mmol, 6 eq) Kaliumiodid in 15 ml Wasser getropft und noch weitere 20 min bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen versetzte man das Reaktionsgemisch mit 1-2 Tropfen Natriumhydrogensulfid-Lsg und überführte es in einen Scheidetrichter. Es wurde erschöpfend mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg gewaschen und zum Trocknen über heiße Watte filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und man erhielt das Rohprodukt, das aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Dichlormethan in mehreren Staffeln chromatographiert wurde. Hierzu wurde zunächst das Rohprodukt im Laufmittel suspendiert und nachdem sich der nicht gelöste Rückstand abgesetzt hatte, der Überstand abgenommen und über 20 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel chromatographiert. Dieser Vorgang wurde mehrfach wiederholt. Nach isothermer Umkristallisation aus Chloroform/n-Pentan erhielt man das Diiodpyrrol **27** als beige-farbende Kristalle.

Ausbeute: 146.5 mg (0.41 mmol, 32.5 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 175°C (CHCl₃/n-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/EE (9+1)]: R_f = 0.5 .-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3390 cm^{-1} (m), 3180 (m), 2840 (w), 1640 (s, C=O Aldehyd), 1430 (w), 1380 (m), 1350 (m), 1300 (m), 1225 (w), 1185 (w), 1055 (w, C-I), 1030 (w), 790 (m), 755 (w), 700 (w), 630 (w), 550 (w).-

MS (EI, 70 eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 361 (100) [M^+], 360 (25) [$\text{M}^+\text{-H}$], 234 (8) [$\text{M}^+\text{-I}$], 233 (6) [$\text{M}^+\text{-HI}$], 206 (6) [$\text{M}^+\text{-COI}$], 175 (9), 127 (8) [I^+], 107 (12) [$\text{M}^+\text{-I}_2$], 106 (9) [$\text{M}^+\text{-HI}_2$], 80 (6), 79 (17) [$\text{M}^+\text{-COI}_2$], 78 (13) [$\text{M}^+\text{-CHOI}_2$], 77 (5) [$\text{M}^+\text{-CH}_2\text{OI}_2$], 76 (6) [$\text{M}^+\text{-CH}_3\text{OI}_2$], 63 (6) [$\text{M}^+\text{-C}_2\text{H}_4\text{OI}_2$], 52 (40), 51 (40), 50 (27), 29 (8), 28 (10) [CO^+].-

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) δ = 2.10 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 9.19 (s, 1H, $-\text{CHO}$); 9.36 (s br., 1H, $-\text{NH}$).-

Präzisionsmasse: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOI}_2$

ber. 360.84607

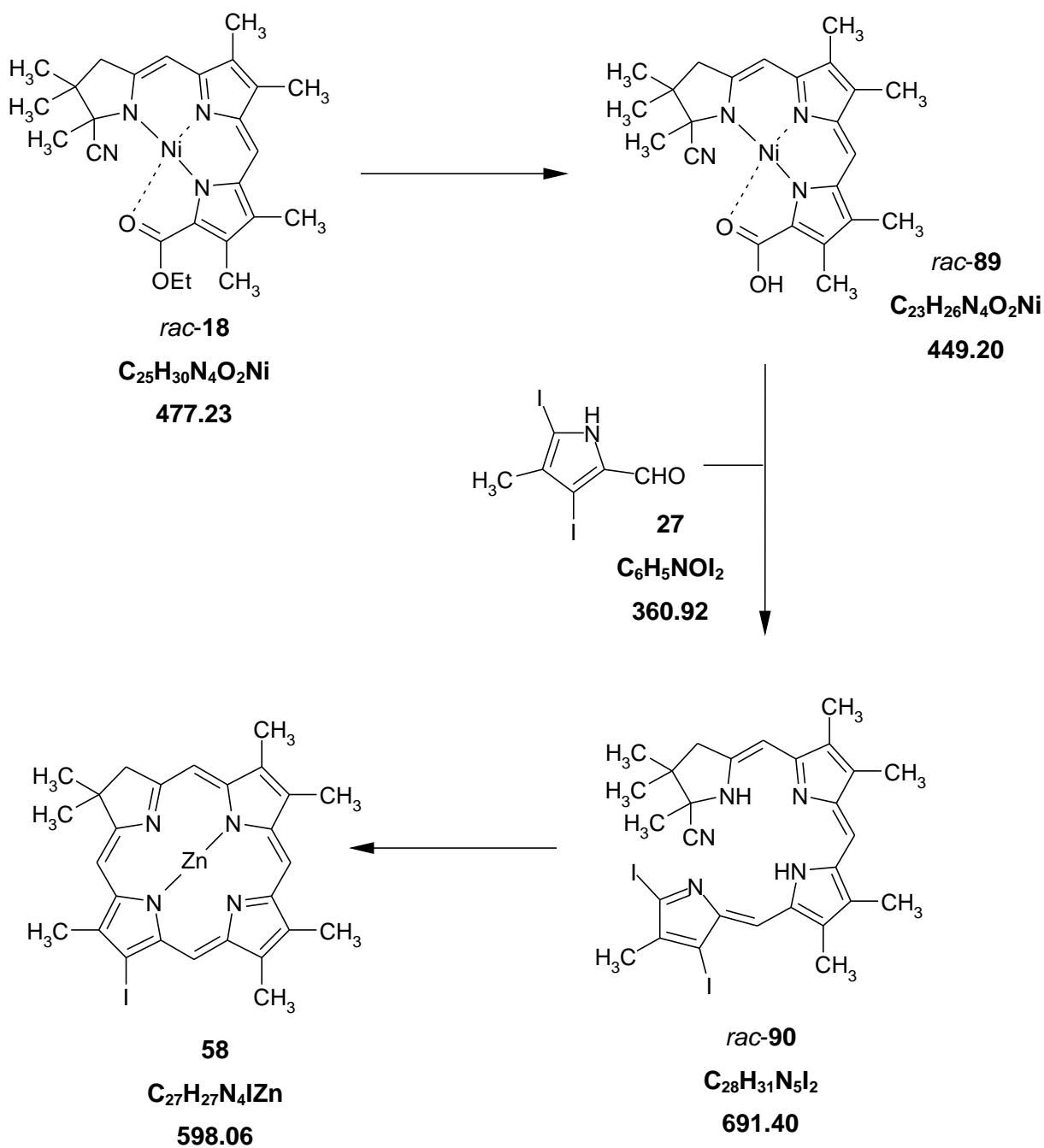
gef. 360.84551 (R=10000).-

BRN: 1526401.-

CAS-NR: 49569-09-7.-

5.2.2 Darstellung von in 17-Position substituierten Chlorinen

5.2.2.1 Darstellung von [17-Iodo-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,18-heptamethyl-porphyrinato]-zink(II) 58^[27]



Man löste 10 mg (20.9 μmol) Nickel-Tricyclus *rac*-**18** in 3 ml THF und gab 1.6 ml (8 mmol) einer 5 N Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser (9+1) hinzu. Die Lösung wurde im Ultraschallbad entgast und für 45 min unter Argonatmosphäre bei 70°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur überführte man das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, der 10 ml ges. NaHCO_3 -Lsg enthielt und extrahierte erschöpfend mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die freie Carbonsäure *rac*-**89** wurde in einen 25 ml-Löwenthalkolben mit Septumkappe überführt, an der Ölpumpe 20 min getrocknet und anschließend mit Argon begast.

Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen, die gesamte Reaktionsapparatur mehrfach mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und jeweils mit Argon begast. Zur Carbonsäure *rac*-**89** gab man eine entgaste Lösung von 18.4 mg (50.98 μmol) Diiodpyrrol **27** in 2 ml CHCl_3^* mittels Spritze hinzu und fügte sofort 0.7 ml (0.292 mmol) einer 0.4 N Lösung von wasserfreier p-Toluolsulfonsäure in CHCl_3^* zu. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min am Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen in einen 10 ml NaHCO_3 -Lsg enthaltenden Scheidetrichter überführt und erschöpfend mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der blaugefärbte Rückstand über 30 g Aluminiumoxid Akt. II-III (Säulendurchmesser 2 cm) mit Dichlormethan/ Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel chromatographiert. Das Bilin *rac*-**90** wurde in einen 25 ml-Rundkolben überführt und im Ölpumpenvakuum für 20 min getrocknet.

Man überschichtete das Bilin *rac*-**90** unter Argonatmosphäre mit Hilfe einer heißen Pasteurpipette mit ca. 3 ml Sulfolan* und ließ dieses erstarren. Auf die erstarrte Schmelze gab man 26.0 mg (0.14 mmol) Zinkacetat* und 0.8 ml (5.52 mmol) DBU*. Das Gemisch wurde in ein auf 40°C vorgewärmtes Ultraschallbad platziert und an der Ölpumpe durch mehrmaliges Evakuieren und Begasen mit Argon von Sauerstoffresten befreit. Man erhitzte das Reaktionsgemisch für 3 Stunden auf 80°C, überführte das Gemisch anschließend in einen 10 ml NaHCO_3 -Lsg enthaltenden Scheidetrichter und extrahierte dreimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wurde über 15 g Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert und

isotherm aus Chloroform/n-Hexan umkristallisiert. Man erhielt als 17-Iodchorin **58** in Form grüner Kristalle.

Ausbeute: 7.4 mg (12.3 μmol , 61 % d.Th.).-

Schmelzpunkt: 280°C (Zers.).-

DC rac-90: [Alox, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$ (9+1)]: $R_f = 0.90$.-

58 : [Kieselgel, CH_2Cl_2]: $R_f = 0.71$.-

UV/ Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 297 (11557), 402 (139795), 579 (6420), 626 (52034).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 603 (11) [M^+ , ^{68}Zn , ^{13}C], 602 (30) [M^+ , ^{68}Zn], 601 (23) [M^+ , ^{66}Zn , ^{13}C], 600 (44) [M^+ , ^{66}Zn], 599 (29) [M^+ , ^{64}Zn , ^{13}C], 598 (70) [M^+ , ^{64}Zn], sowie weitere Peakcluster.-

Isotopenverteilung des $[\text{M}]^+$-Peaks:	598	599	600	601	602	603
ber.:	100	32	62	27	43	13%
gef.:	100	41	62	33	43	15%

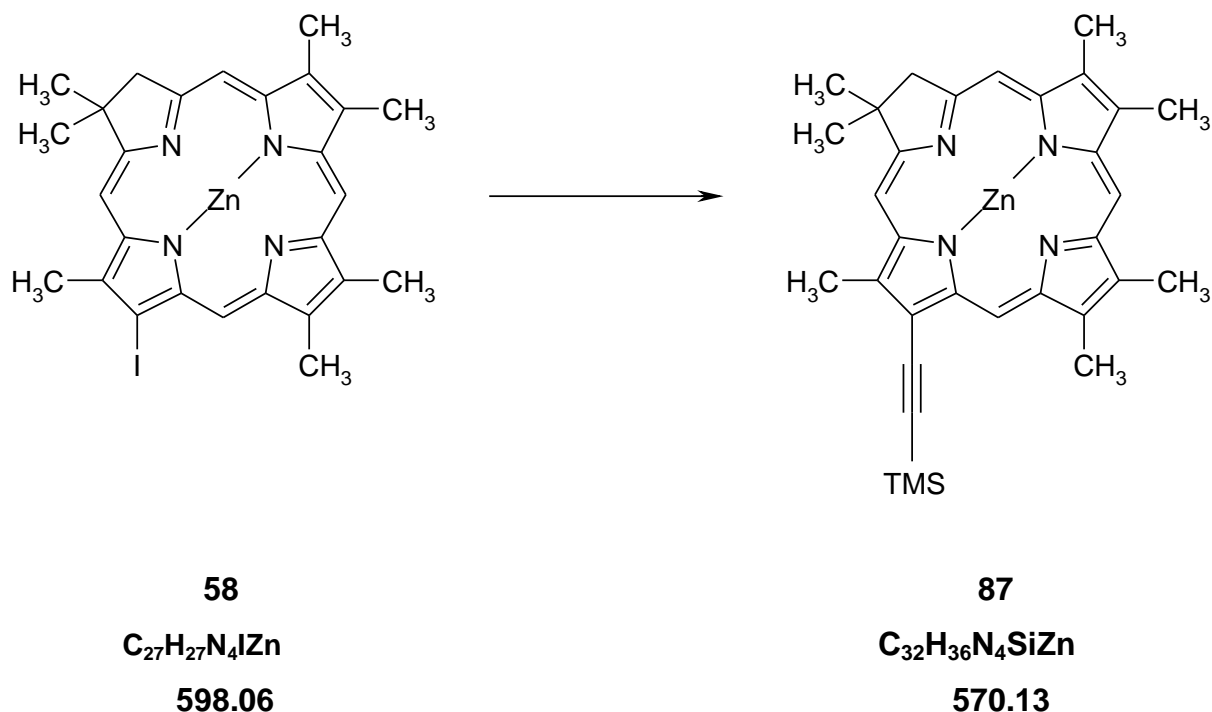
Präzisionsmasse: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{I}^{64}\text{Zn}$	ber. 598.05719
	gef. 598.05786 (R = 10000).-

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) δ = 2.03 ppm (s, 6H, 2*2- CH_3), 3.24, 3.30, 3.34, 3.44 (4*s, 15H, 7-, 8-, 12-, 13-, 18- CH_3), 4.53 (s, 2H, 3- CH_2), 8.59, 8.63, 9.36, 9.58 (4*s, 4*1H, Methin-Protonen an C-5, C-10, C-15, C-20).-

BRN: ---.-

CAS-NR: ---.-

5.2.2.2 Darstellung von [17-Trimethylsilylethynyl-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,18-heptamethyl-porphyrinato]-zink(II) **87**



In einem 25 ml Löwenthalkolben mit Septum und Rückflußkühler wurden 6.6 mg (11.0 μmol) 17-Iodchlorin **58** in 5 ml Triethylamin* gelöst und unter Argonschutz je eine Spatelspitze Bis(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$ und Kupferiodid zugefügt. Der Löwenthalkolben wurde mehrfach evakuiert, jeweils mit Argon begast und 0.1 ml (71.0 mg, 0.72 mmol) Trimethylsilylacetylen durch das Septum zugespritzt. Man ließ das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei 40°C rühren und überführte anschließend mit 10 ml Dichlormethan in einen 10 ml Wasser enthaltenden Scheidetrichter. Die organische Phase wurde abgetrennt, noch dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert, anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde über 5 g Kieselgel mit Dichlormethan als Lösungsmittel chromatographiert und man erhielt das 17-Trimethylethynyl-chlorin **87** in Form eines grünen Feststoffes.

Ausbeute: 1.6 mg (2.6 μmol , 25% d. Th.).-

Schmelzpunkt: 275°C (Zers.).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂]: R_f = 0.92.-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 573 (17) [M⁺, ⁶⁸Zn, ¹³C], 572 (46) [M⁺, ⁶⁸Zn], 571 (33) [M⁺, ⁶⁶Zn, ¹³C], 570 (67) [M⁺, ⁶⁶Zn], 569 (43) [M⁺, ⁶⁴Zn, ¹³C], 568 (100) [M⁺, ⁶⁴Zn], sowie weitere Peakcluster.-

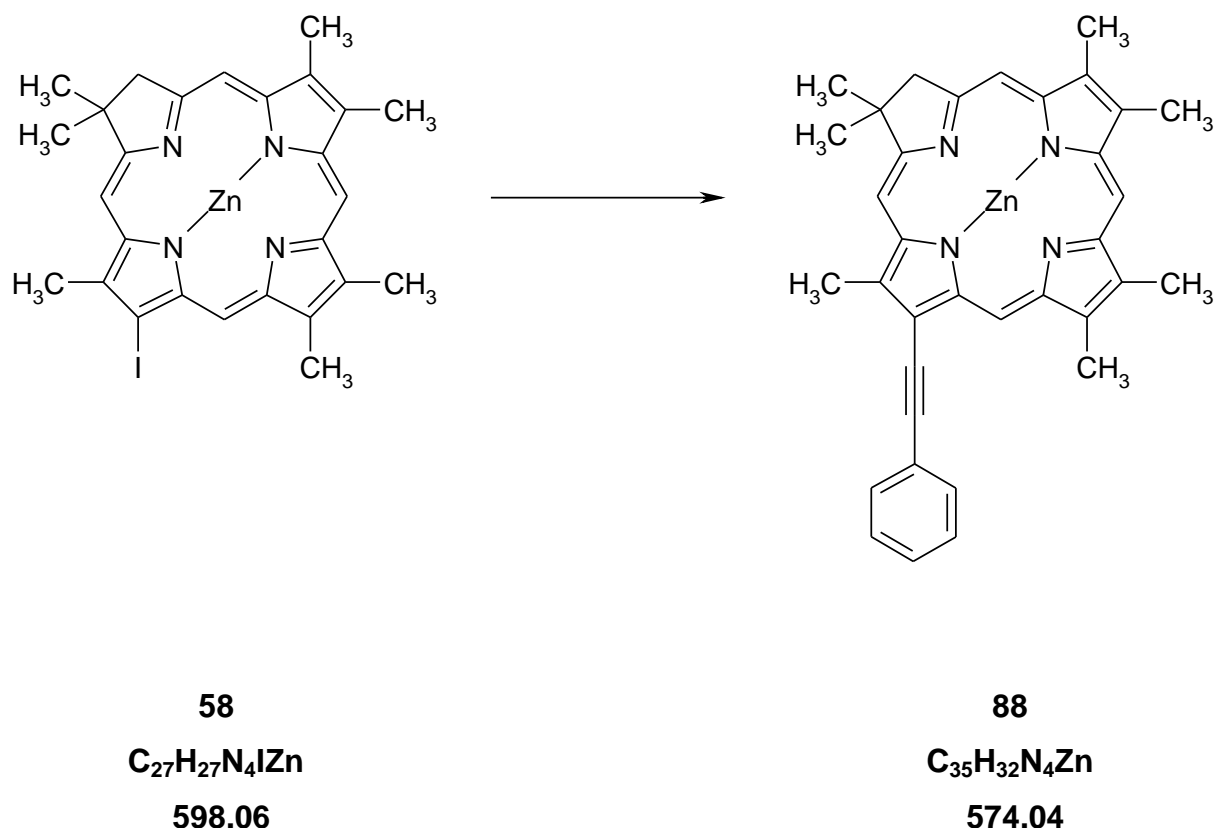
Isotopenverteilung des [M]⁺-Peaks:	568	569	570	571	572	573
ber.:	100	42	68	34	47	18%
gef.:	100	43	67	33	46	17%

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 0.59 ppm (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 2.02 (s, 6H, 2*2-CH₃), 3.20, 3.23, 3.28, 3.48 (4*s, 15H, 7-, 8-, 12-, 13-, 18- CH₃), 4.51 (s, 2H, 3-CH₂), 8.51, 8.55, 9.20, 9.65 (4*s, 4*1H, Methin-Protonen an C-5, C-10, C-15, C-20).-

BRN:----.-

CAS-NR:----.-

5.2.2.3 Darstellung von [17-Phenylethynyl-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,18-hepta-methyl-porphyrinato]-zink(II) **88**



In einem 10 ml-Kolben wurden 3.9 mg (6.5 μmol) 17-Iodchlorin **58** in 2 ml entgastem Triethylamin* gelöst und unter Argonatmosphäre wurden eine Spatelspitze Bis(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2]$, eine Spatelspitze Kupferiodid sowie 8.0 μl (64 μmol , 10 eq) Phenylacetylen zugefügt. Das Reaktionsgemisch ließ man über Nacht bei 40°C rühren und überführte es anschließend mit 10 ml Dichlormethan in einen 10 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung enthaltenden Scheidetrichter. Die wässrige Phase wurde noch dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde über 15 g Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (2+1) chromatographiert und man erhielt das 17-Phenylethynyl-chlorin **88** in Form eines grünen Feststoffes.

Ausbeute: 0.5 mg (0.8 μmol , 12 % d. Th.).-

UV/ VIS: λ_{\max} (rel. Int.) = 410 (1.0), 639 (0.5).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/PE]: R_f = 0.77.-

MS (DCI, negativ, 317 mA): m/z (% relative Intensität) = 576 (12) [M⁺, ⁶⁸Zn], 575 (8) [M⁺, ⁶⁶Zn, ¹³C], 574 (16) [M⁺, ⁶⁶Zn], 573 (10) [M⁺, ⁶⁴Zn, ¹³C], 572 (22) [M⁺, ⁶⁴Zn], 127 (100) [I⁺].-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 2.04 ppm (s, 6H, 2*2-CH₃), 3.24, 3.31, 3.34, 3.55 (4*s, 15H, 7-, 8-, 12-, 13-, 18- CH₃), 4.54 (s, 2H, 3-CH₂), 7.46 (m, 5H, Phenyl-H), 8.51, 8.55, 9.20, 9.65 (4*s, 4*1H, Methin-Protonen an C-5, C-10, C-15, C-20).-

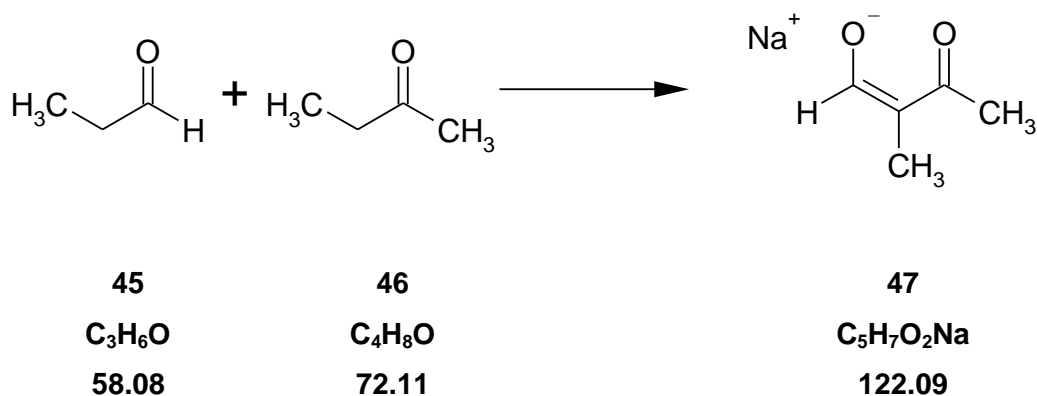
BRN:----.-

CAS-NR:----.-

5.3 SYNTHESE VON IN 18-POSITION SUBSTITUIERTEN CHLORINEN

5.3.1 Synthese eines Iodcyanopyrrols

5.3.1.1 Darstellung von Natrium-2-methyl-3-oxo-but-1-en-olat **47**^[36]



In einem 1000 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Innenthermometer tropfte man unter Schutzgasatmosphäre und Eisbad-Kühlung zu einer Mischung aus 400 ml Ether* und 20.7 g (0.9 mmol, 0.97 eq.) Natrium-Draht eine Mischung aus 69.0 g (75.0 ml, 0.93 mmol) Ethylformiat **45** und 67.0 g (83.8 ml, 0.93 mmol) Ethylmethylketon **46** so schnell hinzu, dass eine Innentemperatur von 5°C nicht überschritten wurde.² Nach Beendigung der Zugabe entfernte man das Eisbad und rührte über Nacht bei Raumtemperatur. Der Niederschlag wurde mittels Filtration über einen Büchnertrichter abgetrennt und zur Entfernung von Natriumresten mit wässrigem Ether gewaschen. Das Salz wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt. Man erhielt das Natrium-2-methyl-3-oxo-but-1-en-olat **47** in Form eines beige-farbenden Pulvers.

Ausbeute: 81.3 g (0.66 mmol, 71 % d.Th.).-

Schmelzpunkt: 200°C (Zers.).-

² Es bildete sich ein oranger Niederschlag.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3480 cm^{-1} (s), 3315 (m), 2970 (w, -CH), 2935 (w, -CH), 2870 (w, -CH), 2815 (w), 2765 (m), 1625 (s, C=O, β -Ketoaldehyd in Enolform), 1590 (s), 1545 (s), 1500 (s), 1450 (s), 1350 (s), 1310 (s), 1180 (m), 1055 (m), 990 (m), 765 (m), 695 (w), 630 (m), 515 (m).-

MS (FAB, positiv, NBA): m/z (% relative Intensität) = 155 (8) [M^+Na], 92 (7), 63 (15), 23 (100) [Na^+].-

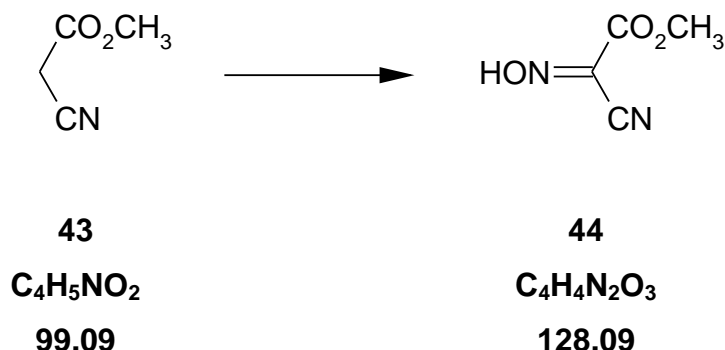
MS (FAB, negativ, NBA): m/z (% relative Intensität) = 153 (100), 99 (98) [M^-Na], 46 (100), 26 (72).-

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 1.37 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.87 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 9.03 (s, 1H, $-\text{CHO}$).-

BRN: 4271822.-

CAS-NR: 132247-74-6, 143193-92-4.-

5.3.1.2 Darstellung von Cyano-hydroxyimino-essigsäuremethylester **44** ^[35]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Tropftrichter wurden 6.0 g (150 mmol, 0.6 eq) Natriumhydroxid-Plättchen in 50 ml Essigsäure vorsichtig gelöst. In der Siedehitze (125°C) gab man 25.0 g (253 mmol) Cyanoessigsäuremethylester **43** hinzu. Das Reaktionsgemisch kühlte man auf 40°C ab und tropfte langsam eine Lösung aus 40.0 g (470 mmol, 1.85 eq) Natriumnitrit in 60 ml Wasser hinzu, so dass die Reaktionstemperatur bei ca. 40°C blieb. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 3 Stunden bei Raumtemperatur, gab anschließend 50 ml Wasser zu der gelb-orangefarbenen Reaktionslösung und bewahrte das Reaktionsgemisch für 3 Stunden im Kühlschrank auf. Während dieser Zeit fiel das Cyano-oxim **44** aus, das durch Filtration abgetrennt wurde. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man das Cyano-oxim **44** in Form hellgelber Nadeln, welche ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurden.

Ausbeute: 22.5 g (0.18 mol, 72 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 145°C.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3545 cm⁻¹ (s, -OH), 3445 (s, -OH), 2970 (w, -CH), 2225 (s, -CN), 1750 (s, C=O, Methylester), 1705 (s), 1645 (w, -NOH), 1565 (w), 1495 (w), 1440 (m), 1385 (s), 1285 (s), 1195 (m), 1170 (m), 1105 (s), 950 (w), 820 (w), 790 (w), 765 (s), 645 (w), 530 (m), 490 (w).-

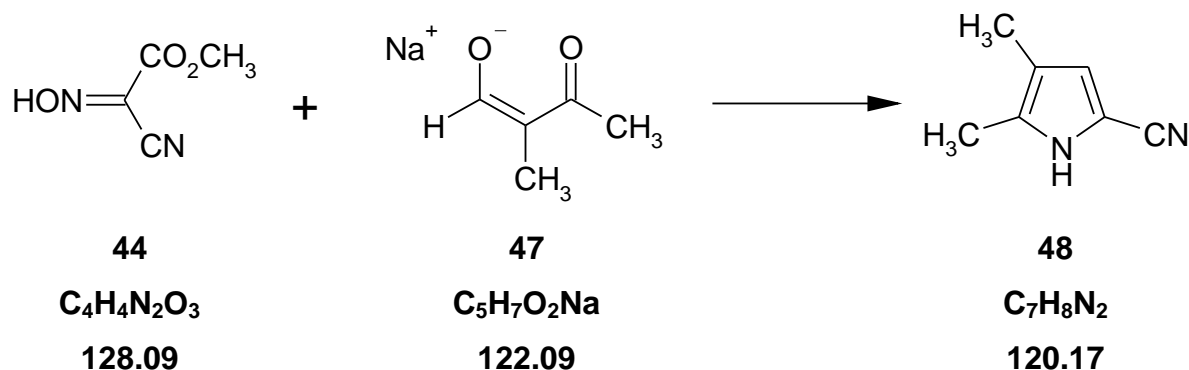
MS (EI, 70 eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 128 (30) [M⁺], 97 (12) [M⁺-NOH], 69 (20) [M⁺-C₂H₃O], 59 (100) [C₂H₃O₂⁺], 45 (50), 30 (22).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ= 4.00 ppm (s, 3H, O-CH₃), 9.12 (s, 1H, NOH).-

BRN: 1766673.-

CAS-NR.: 61295-92-9; 127745-39-5.-

5.3.1.3 Darstellung von 4,5-Dimethyl-1H-pyrrol-2-carbonitril **48**



In einem 50 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer und Rückflußkühler wurden 12.2 g (100 mmol) Natrium-2-methyl-3-oxo-butenolat **47** und 12.8 g (100 mmol) Oximinocyanoacetat **44** in 100 ml Wasser und 100 ml Eisessig gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde auf 65°C erwärmt und 25.0 g Zink-Staub portionsweise hinzugefügt, so dass die Reaktionstemperatur 70°C nicht überschritt. Nach Beendigung der Zugabe wurde weitere 30 min bei 65°C gerührt und anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen. Zur Entfernung des überschüssigen Zinks wurde das Reaktionsgemisch filtriert, mit 1000 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführt, erschöpfend mit Dichlormethan extrahiert und dreimal mit ges. NaHCO_3 -Lsg gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Aufreinigung wurde zunächst eine Chromatographie über 100 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel durchgeführt und anschließend isotherm aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert. Man erhielt das Cyanopyrrol **48** als farblose Kristalle.

Ausbeute: 1.87 g (15.6 mmol, 16 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 120°C (CHCl_3 /n-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH_2Cl_2 /EE (9+1)]: $R_f = 0.61$.-

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3275 \text{ cm}^{-1}$ (s, -NH), 3075 (m, -CH), 2920 (m, -CH), 2210 (s, -CN), 1675 (w), 1580 (m), 1455 (s), 1305 (s), 1260 (s), 1165 (m), 970 (m), 840 (s), 720 (s), 640 (s), 575 (w), 520 (m).-

MS (EI, 70 eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 120 (70) [M⁺], 119 (100) [M⁺-H], 118 (6), 105 (33) [M⁺-CH₃], 92 (10) [M⁺-CO], 78 (7), 52 (5), 51 (7), 42 (7), 39 (8).-

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 ppm (s, 3H, -CH₃), 2.20 (s, 3H, -CH₃), 6.64 (s, 1H, 3-H), 8.27 (s br., 1H, NH).-

Präzisionsmasse: C₇H₈N₂

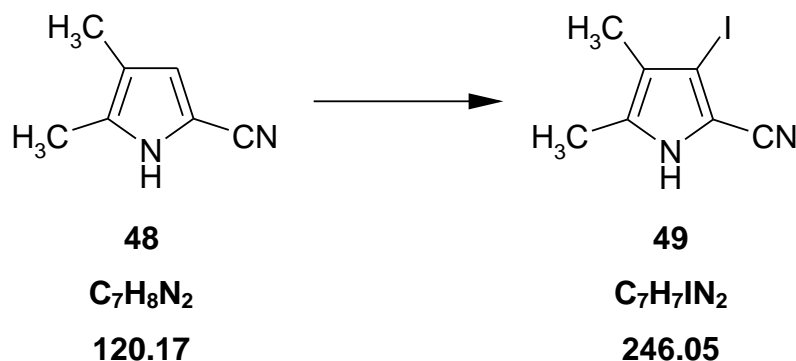
ber. 120.06875

gef. 120.06781 (R = 10000).-

BRN: 108697.-

CAS-NR: 26173-95-5.-

5.3.1.4 Darstellung von 3-Iod-4,5-dimethyl-1H-pyrrol-2-carbonitril **49**



218.0 mg (1.82 mmol) Cyanodimethylpyrrol **48** wurden in 5 ml DMF* gelöst, mit 254.8 mg (6.37 mmol, 3.5 eq) Natriumhydroxid versetzt und gerade so viel Wasser zugefügt bis sich das Natriumhydroxid vollständig aufgelöst hatte. Nun gab man in einer Portion 693.4 mg (2.73 mmol, 1.5 eq) Iod hinzu und rührte 45 min bei Raumtemperatur, anschließend überführte man das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, der zur Reduktion des überschüssigen Iods 20 ml ges. Na₂S₂O₃-Lsg enthielt, und extrahierte dreimal mit je 40 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man durch Filtration über Watte und entfernte das Dichlormethan am Rotationsverdampfer. Die DMF-Reste entfernte man durch Kugelrohrdestillation bei 50°C im Ölpumpenvakuum.

Das bräunliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie über 50 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel gereinigt und isotherm aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert. Man erhielt das Cyanoiodpyrrol **49** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 369.1 mg (1.50 mmol, 82.4 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 161°C (CHCl₃/ n-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/EE (9+1)]: R_f = 0.65.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3250 cm⁻¹ (s, -NH), 2220 (s, -CN), 1570 (m), 1460 (m), 1380 (w), 1370 (w), 1305 (w), 1250 (m), 1155 (m), 985 (w), 720 (m), 640 (w), 625 (m), 525 (w), 585 (w).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (relative Intensität) =247 (7) [M^+ , ^{13}C], 246 (100) [M^+], 245 (44) [M^+-H], 231 (14) [M^+-CH_3], 119 (7).-

1H -NMR: (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.98 ppm (s, 3H, $-CH_3$), 2.29 (s, 3H, $-CH_3$), 8.81 (s, br., 1H, $-NH$).-

Präzisionsmasse: $C_7H_7N_2I$

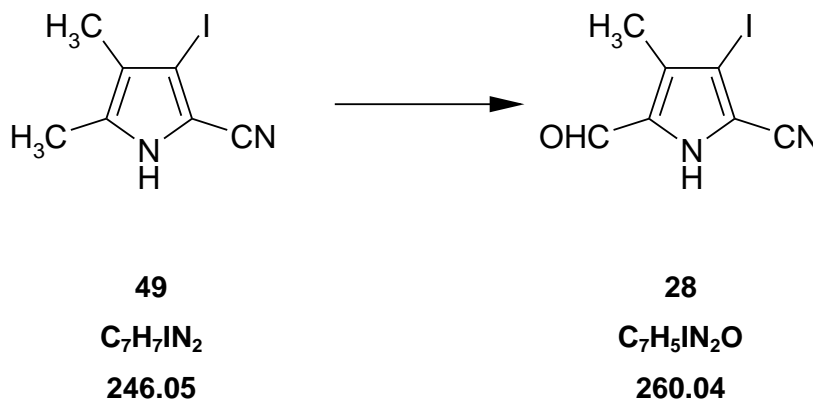
ber. 245.96540

gef. 245.96510 (R = 10000).-

BRN: ---.-

CAS-NR: ---.-

5.3.1.5 Darstellung von 5-Formyl-3-iod-4-methyl-1H-pyrrol-2-carbonitril **28**



162.6 mg (0.66 mmol) Cyanoiodpyrrol **49** wurden in 10 ml THF*, 12 ml Essigsäure und 10 ml Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1.48 g (2.7 mmol, 4 eq) Ammoniumcer(IV)nitrat [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆] versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion überführte man das Reaktionsgemisch in einen mit 300 ml Wasser gefüllten Scheidetrichter. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 ml Dichlormethan, wusch man die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaHCO₃-Lsg neutral. Die organische Phase wurde durch Filtration über Watte getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Feststoff über 20 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel chromatographiert. Nach isothermer Kristallisation aus Chloroform/n- Pentan erhielt man **28** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 63.8 mg (0.25 mmol, 37.1 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 218°C (CHCl₃/n-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/EE (9+1)]: R_f = 0.52.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3200 cm⁻¹ (m), 2230 (s, -CN), 1655 (s, C=O), 1435 (w), 1380 (w), 1250 (s), 1145 (w), 1045 (w), 855 (w), 755 (w), 560 (w).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 261 (10) [M^+ , ^{13}C], 260 (100) [M^+], 259 (36) [M^+-H], 231 (19) [M^+-CHO], 105 (7), 104 (15) [M^+-CHOI], 78 (11) [M^+-C_2HONI], 77 (15), 76 (15), 75 (6), 52 (6), 51 (9), 50 (9), 28 (9) [CO^+].-

1H -NMR: (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 2.35 ppm (s, 3H, $-CH_3$), 9.58 (s br., 1H, $-NH$), 9.76 (s, 1H, $-CHO$).-

Präzisionsmasse: $C_7H_5N_2OI$

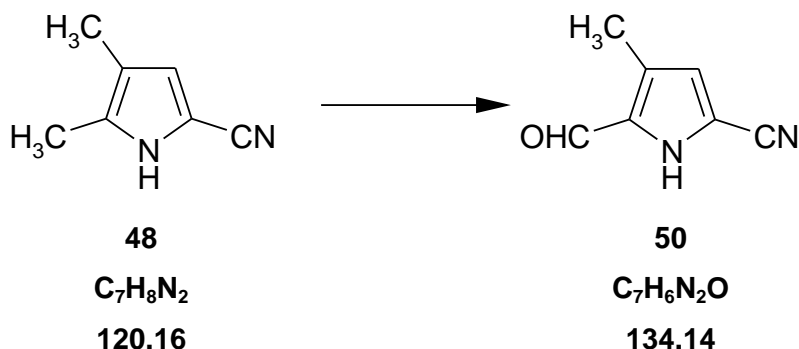
ber. 259.9447

gef. 259.9444 (R = 10000).-

BRN: ---.-

CAS-NR: ---.-

5.3.1.6 Darstellung von 5-Formyl-4-methyl-1H-pyrrol-carbonitril **50**



240 mg (2.0 mmol) Cyanopyrrol **48** wurden in 15 ml THF*, 18 ml Essigsäure und 15 ml Wasser gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde mit 6.5 g (12.0 mmol, 6 eq) Ammoniumcer(IV)nitrat [(NH₄)₂Ce(NO₃)₆] versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion überführte man das Reaktionsgemisch in einen mit 300 ml Wasser gefüllten Scheidetrichter. Es wurde dreimal mit 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaHCO₃-Lsg. neutral gewaschen und durch Filtration über Watte getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen Feststoff, welcher über 20 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel chromatographiert wurde. Nach isothermer Kristallisation aus Chloroform/n-Pentan erhielt man **50** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 122.5 mg (0.9 mmol, 45 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 156°C (Chloroform/n-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/EE (9+1)]: R_f = 0.42.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3235 cm⁻¹ (s), 2225 (s, -CN), 1655 (s, -C=O), 1475 (m), 1445 (m), 1415 (w), 1380 (s), 1315 (w), 1250 (s), 1150 (m), 1235 (w), 1000 (w), 850 (s), 830 (s), 720 (m).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 135 (10) [M⁺, ¹³C], 134 (100) [M⁺], 133 (87) [M⁺-H], 105 (50) [M⁺-CHO], 78 (43) [M⁺-C₂H₂NO], 76 (6), 53 (9), 52 (15), 51 (19), 50 (8), 28 (9) [CO⁺], 27 (8).-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ= 2.42 ppm (s, 3H, -CH₃), 6.70 (s, 1H, 3-CH), 9.59 (s br., 1H, -NH), 9.78 (s, 1H, -CHO).-

Präzisionsmasse: C₇H₆N₂O

ber. 134.04801

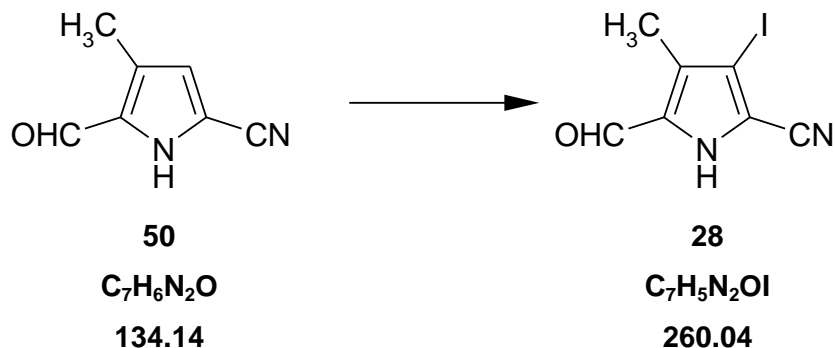
gef. 134.04732

(R = 10000).-

BRN: ---.-

CAS-NR: ---.-

5.3.1.7 Darstellung von 5-Formyl-3-iod-4-methyl-1H-pyrrol-2-carbonitril **28**



100 mg (0.75 mmol) Cyano-formylpyrrol **50** wurden in 5 ml DMF* gelöst, mit 40 mg (1.0 mmol) Natriumhydroxid versetzt und gerade so viel Wasser zugefügt bis sich das Natriumhydroxid vollständig aufgelöst hatte. Nun gab man in einer Portion 210.8 mg (0.83 mmol, 1.1 eq) Iod hinzu und rührte 1 Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend gab man zur Reduktion des überschüssigen Iods einige Tropfen NaHSO₃-Lsg zum Reaktionsgemisch, extrahierte dreimal mit je 40 ml Dichlormethan und wusch die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit Wasser. Die organische Phase wurden durch Filtration über Watte getrocknet und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Die DMF-Reste entfernte man durch Kugelrohrdestillation bei 50°C im Ölpumpenvakuum.

Das bräunliche Rohprodukt wurde durch eine Chromatographie über 50 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel gereinigt und isotherm aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert. Man erhielt **28** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 84.9 mg (0.33 mmol, 44 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 218°C (CHCl₃/n-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/EE (9+1)]: R_f = 0.52.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3200 cm⁻¹ (m), 2230 (s, -CN), 1655 (s, C=O), 1435 (w), 1380 (w), 1250 (s), 1145 (w), 1045 (w), 855 (w), 755 (w), 560 (w).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 261 (10) [M^+ , ^{13}C], 260 (100) [M^+], 259 (36) [M^+-H], 231 (19) [M^+-CHO], 105 (7), 104 (15) [M^+-CHOI], 78 (11) [M^+-C_2HONI], 77 (15), 76 (15), 75 (6), 52 (6), 51 (9), 50 (9), 28 (9) [CO^+].-

1H -NMR: (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 2.35 ppm (s, 3H, $-CH_3$), 9.58 (s br., 1H, $-NH$), 9.76 (s, 1H, $-CHO$).-

Präzisionsmasse: $C_7H_5N_2OI$

ber. 259.9447

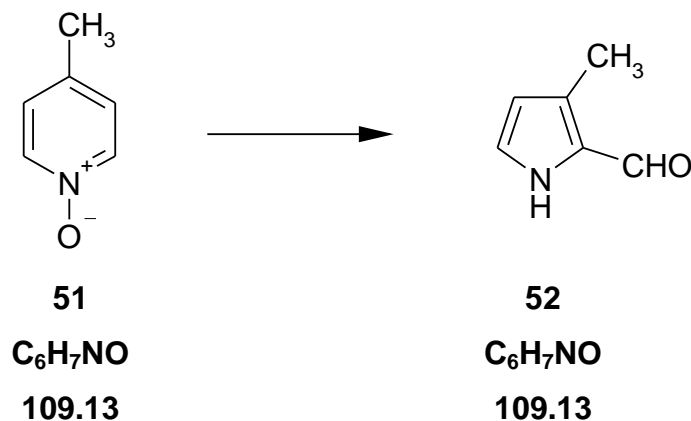
gef. 259.9444 (R = 10000).-

BRN: ---.-

CAS-NR: ---.-

5.3.2 Synthese eines 4,5-Diiodpyrrols

5.3.2.1 Darstellung von 3-Methyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd **52**^[37]



1.85 g (17 mmol) γ -Picolin-*N*-Oxid **51** und 58.7 g (235 mmol, 13.8 eq) Kupfersulfat-pentahydrat wurden in 300 ml Wasser gelöst und in einer Bestrahlungsapparatur 44 Stunden mit einer Quecksilberhochdrucklampe (500 W) bestrahlt. Anschließend extrahierte man das grün-braune Reaktionsgemisch dreimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelbraune Rückstand wurde durch Chromatographie über 50 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19+1) als Laufmittel gereinigt. Man erhielt das Formylpyrrol **52** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 280.7 mg (2.58 mmol, 15 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 95°C (CHCl₃/n-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/ EE (19+1)]: R_f = 0.46.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3245 cm⁻¹ (s, N-H), 3100 (m), 2915 (w, C-H), 2385 (w, C-H), 1770 (w), 1630 (s, C=O), 1605 (s), 1490 (m), 1375 (w), 1340 (s), 1175 (m), 1110 (w), 1055 (w), 975 (w), 900 (w), 805 (s), 700 (s), 655 (m), 625 (m), 610 (m), 545 (m).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 110 (14) [M^+ , ^{13}C], 109 (100) [M^+], 108 (97) [$M^+ - H$], 80 (71) [$M^+ - CHO$], 78 (7) [$M^+ - CH_3O$], 53 (10) [$M^+ - C_2H_2NO$], 52 (13) [$M^+ - C_2H_3NO$], 51 (10) [$M^+ - C_2H_4NO$], 50 (7), 39 (5) [$M^+ - C_3H_4NO$], 28 (9) [CO^+], 27 (13).-

1H -NMR: (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 2.40 ppm (s, 3H, $-CH_3$), 6.15 (s, 1H, C(5)**H**), 7.02 (s, 1H, C(4)**H**), 9.27 (s, br., 1H, $-NH$), 9.65 (s, 1H, $-CHO$).-

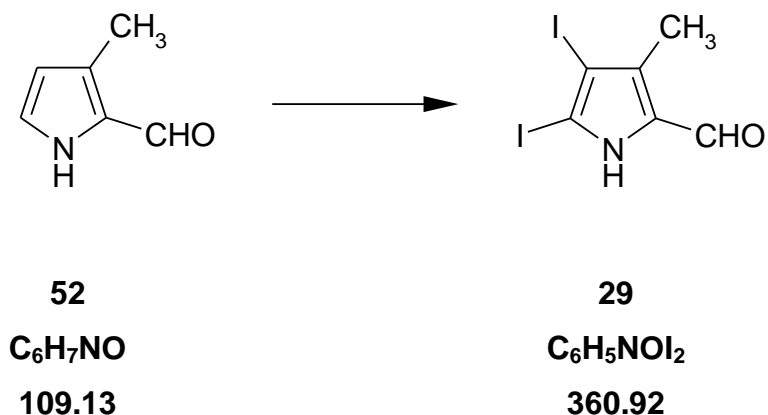
Präzisionsmasse: C_6H_7NO

ber. 109.05276

gef. 109.05288 (R = 10000).-

BRN: 107876.-

CAS-NR: 24014-18-4.-

5.3.2.2 Darstellung von 4,5-Diiod-3-methyl-1H-pyrrol-2-carbaldehyd **29**

100 mg (0.92 mmol) Formylpyrrol **52** wurden in 10 ml DMF* gelöst, 128.4 mg (3.21 mmol, 3.5 eq) festes Natriumhydroxid zugegeben und mit so viel Wasser (1-2 ml) versetzt bis sich das Natriumhydroxid vollständig aufgelöst hatte. Zum Reaktionsgemisch gab man 698.5 mg (2.75 mmol, 3 eq) Iod und erwärmte für 1 Stunde auf 40°C. Anschließend überführte man das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter mit 10 ml ges. Na₂S₂O₃-Lsg und extrahierte dreimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde über 40 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt das Diiodpyrrol **29** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 127.1 mg (0.35 mmol, 38 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 215 °C (Zers.) (CHCl₃/n-Pentan).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/ EE (9+1)]: R_f = 0.64 .-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm⁻¹ (s br.), 3230 (s, N-H), 1660 (s, C=O), 1635 (s), 1405 (m), 1355 (s), 1165 (m), 1125 (m), 1005 (m), 825 (w), 670 (w), 540 (w).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 362 (6) [M⁺, ¹³C], 361 (100) [M⁺], 360 (20) [M⁺-H], 332 (8) [M⁺-CHO], 51 (6) [M⁺- C₃H₄OI₂], 29 (7) [CHO⁺].-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 2.37 ppm (s, 3H, -CH₃), 9.36 (s br., 1H, -NH), 9.42 (s, 1H, -CHO),.-

Präzisionsmasse: C₆H₅NOI₂

ber. 360.84607

gef. 360.84591 (R=10000).-

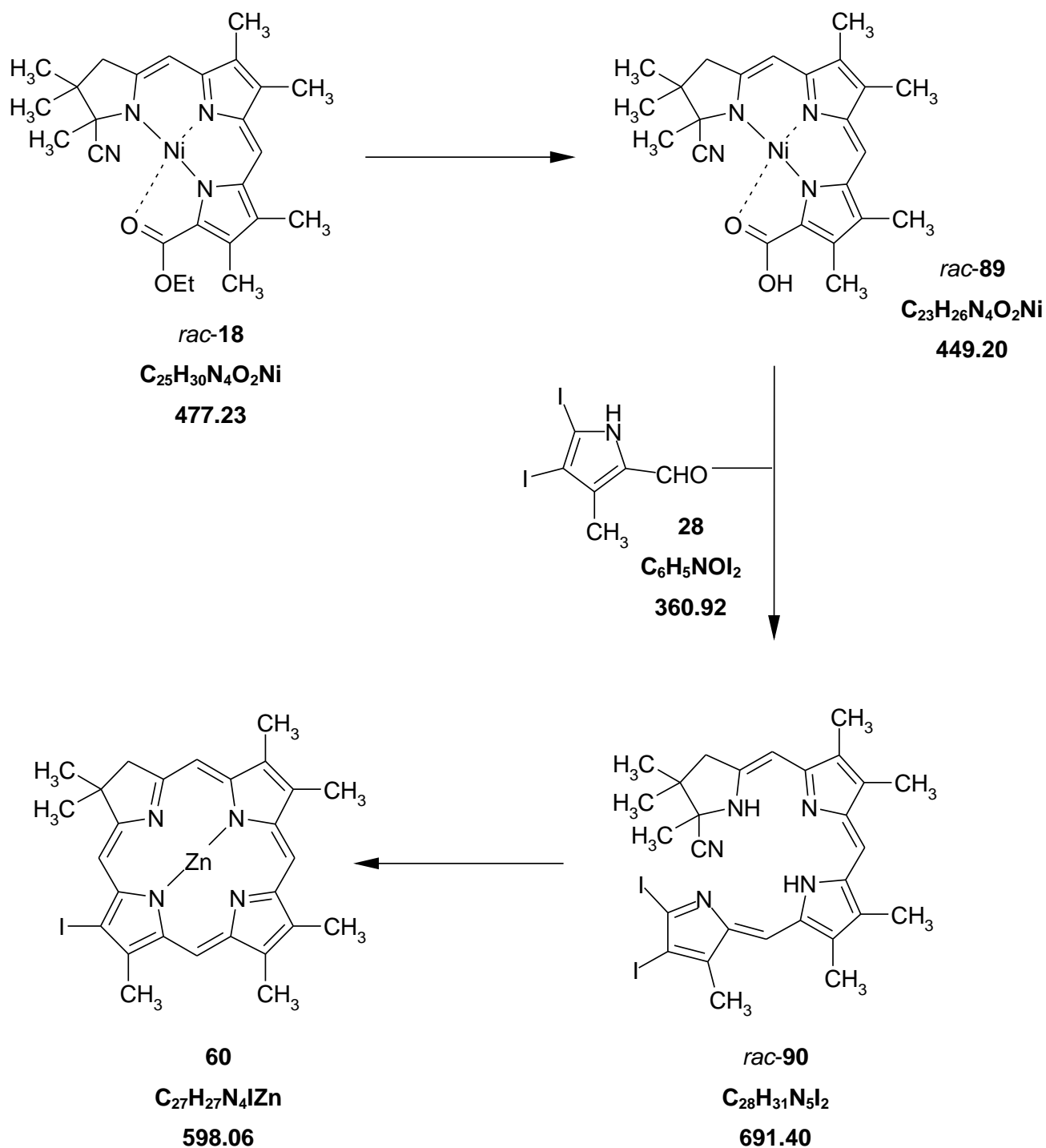
BRN: ---.-

CAS-NR: ---.-

5.3.3 Darstellung von in 18-Position substituierten Chlorinen

5.3.3.1 Darstellung von [18-Iodo-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17-heptamethyl-porphyrinato]-zink(II) 60

A. mit 4,5-Diiod-3-methyl-1H-pyrrol-2-carbaldehyd 28 als Ring-D-Baustein



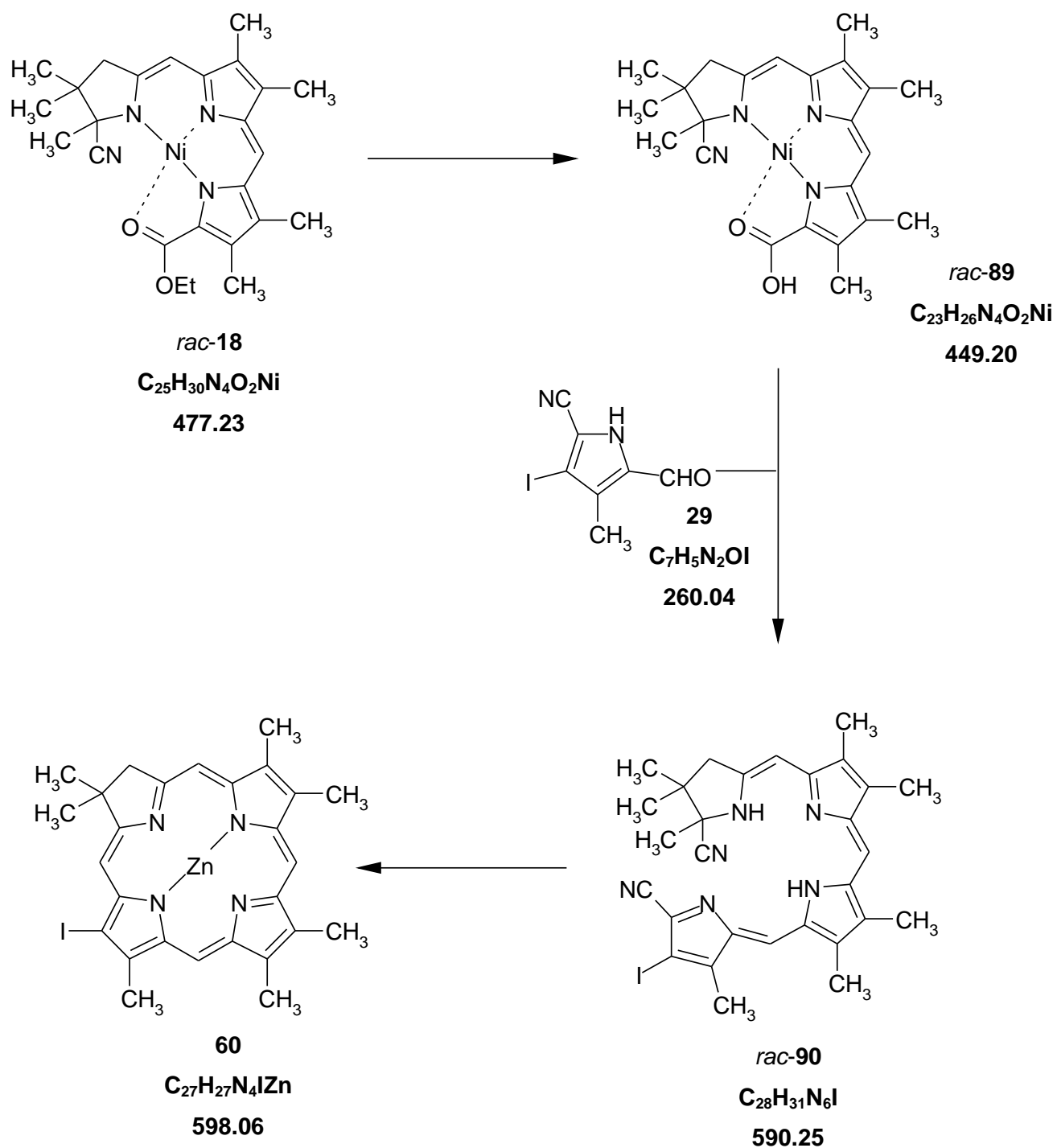
Man löste 10.0 mg (20.9 μmol) Nickel-Tricyclus *rac*-**18** in 3 ml THF und gab 1.6 ml (8 mmol) einer 5 N Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser (9+1) hinzu. Die Lösung wurde im Ultraschallbad entgast und für 45 min unter Argonatmosphäre auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur überführte man das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, der 10 ml ges. NaHCO_3 -Lsg enthielt und extrahierte erschöpfend mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die freie Carbonsäure *rac*-**89** wurde in einen 25 ml-Löwenthalkolben mit Septumkappe überführt, an der Ölpumpe 20 min getrocknet und anschließend mit Argon begast.

Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen, die gesamte Reaktionsapparatur mehrfach mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit Argon begast. Zur freien Carbonsäure *rac*-**89** gab man eine entgaste Lösung von 19.6 mg (54.3 μmol , 2.6 eq) Diiodpyrrol **28** in 3 ml CHCl_3^* mittels einer Spritze hinzu und fügte sofort 0.8 ml (0.32 mmol) einer 0.4 N Lösung wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in CHCl_3^* zu. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min am Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen in einen 10 ml NaHCO_3 -Lsg enthaltenden Scheidetrichter überführt und erschöpfend mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der blaue Rückstand über 30 g Aluminiumoxid Akt II-III (Säulendurchmesser 2 cm) mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Das Bilin *rac*-**90** wurde in einen 25 ml-Rundkolben überführt und im Ölpumpenvakuum für 20 min getrocknet.

Man überschichtete das Bilin *rac*-**90** unter Argonatmosphäre mit Hilfe einer heißen Pasteurpipette mit ca. 3 ml Sulfolan*. Auf die erstarrte Schmelze gab man 24.4 mg (0.13 mmol, 4.6 eq) Zinkacetat* und 0.8 ml DBU*. Das Gemisch wurde in ein auf 40°C vorgewärmtes Ultraschallbad platziert und an der Ölpumpe durch mehrmaliges Evakuieren und Begasen mit Argon von Sauerstoffresten befreit. Man erhitzte das Reaktionsgemisch für 3 Stunden auf 80°C, überführte anschließend in einen 10 ml NaHCO_3 -Lsg enthaltenden Scheidetrichter und extrahierte dreimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wurde über 15 g Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert und isotherm aus Chloroform/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das 18-Iodchorin **60** in Form grüner Kristalle.

Ausbeute: 2.5 mg (4.18 μmol , 20 % d. Th.).-

B. mit 5-Formyl-3-iod-4-methyl-1H-pyrrol-2-carbonitril 29



Man löste 10.0 mg (20.9 μmol) Nickel-Tricyclus *rac*-**18** in 3 ml THF und gab 1.6 ml (8 mmol) einer 5 N Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser (9+1) hinzu. Die Lösung wurde im Ultraschallbad entgast und für 45 min unter Argonatmosphäre auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur überführte man das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, der 10 ml ges. NaHCO_3 -Lsg enthielt und extrahierte erschöpfend mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die freie Carbonsäure *rac*-**89** wurde in einen 25 ml-Löwenthalkolben mit Septumkappe überführt, an der Ölpumpe 20 min getrocknet und anschließend mit Argon begast.

Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen, die gesamte Reaktionsapparatur mehrfach mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert und mit Argon begast. Zur freien Carbonsäure *rac*-**89** gab man eine entgaste Lösung von 14.1 mg (54.3 μmol , 2.6 eq) Cyanoiodpyrrol **29** in 2 ml CHCl_3^* mittels Spritze hinzu und fügte sofort 0.8 ml (0.32 mmol) einer 0.4 N Lösung von wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in CHCl_3^* zu. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min am Rückfluss erhitzt, nach dem Abkühlen in einen 10 ml NaHCO_3 -Lsg enthaltenden Scheidetrichter überführt und erschöpfend mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der blaue Rückstand über 30 g Aluminiumoxid Akt II-III (Säulendurchmesser 2 cm) mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Das Bilin *rac*-**90** wurde in einen 25 ml-Rundkolben überführt und im Ölpumpenvakuum für 20 min getrocknet. Man überschichtete das Bilin *rac*-**90** unter Argonatmosphäre mit Hilfe einer heißen Pasteurpipette mit ca. 3 ml Sulfolan*. Auf die erstarrte Schmelze gab man 24.4 mg (0.13 mmol, 4.6 eq) Zinkacetat* und 0.8 ml DBU*. Das Gemisch wurde in ein auf 40°C vorgewärmtes Ultraschallbad platziert und an der Ölpumpe durch mehrmaliges Evakuieren und Begasen mit Argon von Sauerstoffresten befreit. Man erhitzte das Reaktionsgemisch für 3 Stunden auf 80°C, überführte anschließend in einen 10 ml NaHCO_3 -Lsg enthaltenden Scheidetrichter und extrahierte dreimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Der grüne Rückstand wurde über 15 g Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert und isotherm aus Chloroform/*n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das 18-Iodchorin **60** in Form grüner Kristalle.

Ausbeute: 1.5 mg (2.51 μmol , 11 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 280°C (Zers.).-

UV/ Vis (CHCl_3) λ_{max} (ϵ) = 281 (10833), 294 (11002), 401 (139700), 579 (6261), 624 (52043).-

DC *rac-90* : [Alox, CH_2Cl_2]: R_f =0.90.-

60 : [Kieselgel, CH_2Cl_2]: R_f =0.88.-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 603 (7) [M^+ , ^{68}Zn , ^{13}C], 602 (24) [M^+ , ^{68}Zn], 601 (15) [M^+ , ^{66}Zn , ^{13}C], 600 (34) [M^+ , ^{68}Zn], 599 (18) [M^+ , ^{64}Zn , ^{13}C], 598 (50) [M^+ , ^{64}Zn], sowie weitere Peakcluster.-

Isotopenverteilung des $[\text{M}]^+$-Peaks:	598	599	600	601	602	603
ber.:	100	32	62	27	43	13%
gef.:	100	36	67	30	48	14%

Präzisionsmasse: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{I}^{64}\text{Zn}$ ber. 598.05719
gef. 598.05806 (R= 10000).-

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) δ = 2.05 ppm (s, 6H, 2*2- CH_3), 3.05, 3.23, 3.42 (3*s, 15H, 7-, 8-, 12-, 13-, 18- CH_3), 4.49 (s, 2H, 3- CH_2), 8.46, 8.62, 8.95, 9.06 (4*s, 4*1H, Methinprotonen an C-5, C-10, C-15, C-20).-

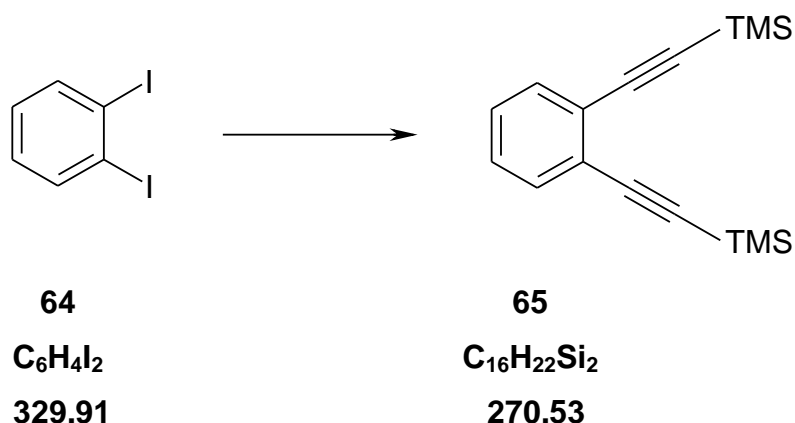
BRN: ---.-

CAS-NR: ---.-

5.4 SYNTHESE DER SPACER-EINHEITEN

5.4.1 Darstellung eines 1,2-substituierten Benzospacers

5.4.1.1 Darstellung von 1,2-Bis-trimethylsilylethynyl-benzol **65**^[42]



In einem 100 ml Löwenthalkolben mit Reitmeieraufsatz und Septum wurden 1.0 g (0.4 ml, 3.03 mmol) 1,2-Diodbenzol **64** in 40 ml Diisopropylamin gelöst. Nach mehrmaligem Evakuieren und Begasen des Kolbens mit Argon wurden jeweils eine Spatelspitze Kupferiodid sowie Bis(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid [(Ph₃P)₂PdCl₂] zugefügt, 1.07 ml (741.8 mg, 7.57 mmol, 2.5 eq) Trimethylsilylacetylen zugespritzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt³. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfers vom Reaktionsgemisch entfernt und man erhielt einen hellbraunen festen Rückstand. Dieser wurde in *n*-Hexan/Dichlormethan (10+1) aufgenommen und über 25 g Kieselgel chromatographiert. Geeignete Fraktionen wurden vereinigt, vom Lösungsmittel befreit und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt das 1,2-Bis-trimethylsilylethynyl-benzol **65** in Form eines schwach gelbgefärbten Öls.

Ausbeute: 810.0 mg (2.9 mmol, 96 % d. Th.).-

DC [Kieselgel, Hexan/ CH₂Cl₂ (10+1)]: R_f = 0.26.-

³ Es fällt ein beiger Niederschlag aus.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (w, Aryl-H), 2960 (s, C-H), 2900 (m, C-H), 2160 (s), 2070 (m), 1475 (s), 1440 (s), 1405 (w), 1250 (s), 1230 (s), 1200 (m), 1100 (m), 1035 (m), 840 (s), 760 (s, 1,2-disubstituierter Aromat), 670 (m), 640 (m).-

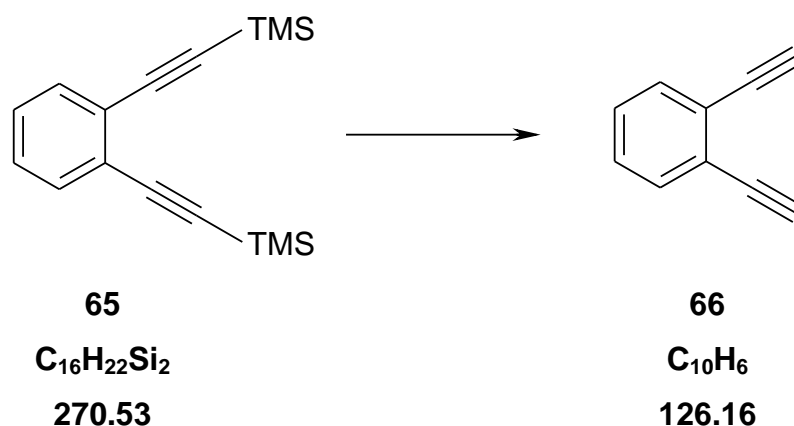
MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 270 (65) [M^+], 255 (100) [$M^+ - \text{CH}_3$], 120 (16), 73 (36) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$].-

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, d_6 -DMSO) $\delta = 0.22$ ppm (s, 18 H, $2^* - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.36, 7.47 (2*m, 4 H, Aryl-H).-

BRN: 4683455.-

CAS-NR: 73392-23-1.-

5.4.1.2 Darstellung von 1,2-Bisethinyl-benzol **66**



549.2 mg (2.03 mmol) Bistrimethylsilylethynyl-benzol **65** wurden in 3 ml THF* gelöst und eine Lösung aus 1.59 g (5.08 mmol, 2.5 eq) Tetrabutylammoniumfluorid-trihydrat in 3 ml THF* zugefügt. Das Reaktionsgemisch rührte man 2 Stunden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre und extrahierte anschließend das Reaktionsgemisch dreimal mit 10 ml Dichlormethan gegen 10 ml NaCl-Lsg. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wurde über Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan (8+1) chromatographiert und man erhielt das 1,2-Diethynylbenzol **66** als gelbliches Öl.

Ausbeute: 119.7 mg (0.95 mmol, 47 % d. Th.).-

DC [Kieselgel, Hexan/ CH₂Cl₂ (8+1)]: R_f = 0.23.-

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3290 cm⁻¹(s, -C=C-H), 3065 (w, Aryl-H), 1475 (s), 1440 (m), 1250 (w, br), 1090 (w), 1035 (w), 950 (w), 875 (w), 810 (w), 760 (s, 1,2-disubstituierter Aromat).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 126 (40) [M⁺], 84 (100) [CDCl₃⁺].-

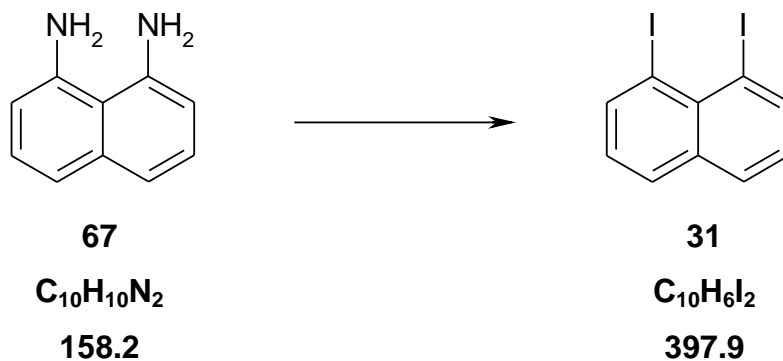
¹H-NMR: (200 MHz, d₆-DMSO) δ = 3.36 (s, 2 H, 2*Ethynyl -CH), 7.32, 7.53 (2*m, 4 H, Aryl-H).-

BRN: 2039101.-

CAS-NR: 21792-52-9.-

5.4.2 Synthese der Naphthalin-Spacer

5.4.2.1 Darstellung von 1,8-Diiodnaphthalin **31**^[24]



In einem 1000-ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Topftrichter und Innenthermometer wurden 8.38 g (0.05 mol) des Diamins **67** in 100 ml einer 6.9 molaren Schwefelsäure suspendiert und das Reaktionsgemisch mittels Ethanol-Stickstoff-Kältemischung auf $-20^{\circ}C$ abgekühlt. Hierzu wurde eine Lösung aus 10.8 g (0.15 mol, 3 eq) Natriumnitrit in 40 ml Wasser getropft, so dass die Reaktionstemperatur zwischen $-15^{\circ}C$ und $-20^{\circ}C$ lag. Direkt im Anschluss wurde eine Lösung aus 53.8 g (0.32 mol, 6 eq) Kaliumiodid in 45 ml Wasser zugetropft⁴, die Reaktionstemperatur wurde ebenfalls zwischen $-15^{\circ}C$ und $-20^{\circ}C$ gehalten. Nachdem der Tropftrichter gegen einen Rückflusskühler ausgetauscht wurde, erhitze man das Reaktionsgemisch für 15 min auf $80^{\circ}C$. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gab man so viel festes Natriumhydroxid hinzu, bis das Reaktionsgemisch einen alkalischen pH-Wert aufwies. Der ausgefallene schwarze Rückstand wurde abfiltriert und in einer Soxhlet-Apparatur mit 300 ml Ether über Nacht extrahiert. Die etherische Lösung wurde mit je 50 ml 10 % iger HCl, ges. $Na_2S_2O_3$ -Lsg und verd. NaOH-Lsg gewaschen und das Lösungsmittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Der hellbraune Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhielt das 1,8-Diiodnaphthalin **31** in Form hellgelber Kristalle.

Ausbeute: 16.02 g (0.04 mol, 80 %).-

Schmelzpunkt: $100^{\circ}C$.-

⁴ Achtung Gasentwicklung! Reaktionsgemisch schäumt stark!

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3440 cm^{-1} (w, br), 1530 (m, C=C), 1485 (w), 1415 (m), 1350 (m), 1315 (m), 1215 (w), 1175 (m), 1130 (s), 1090 (w, C-I Aryl), 880 (s), 745 (s, 3 benachbarte Aryl-H), 670 (w), 520 (m).-

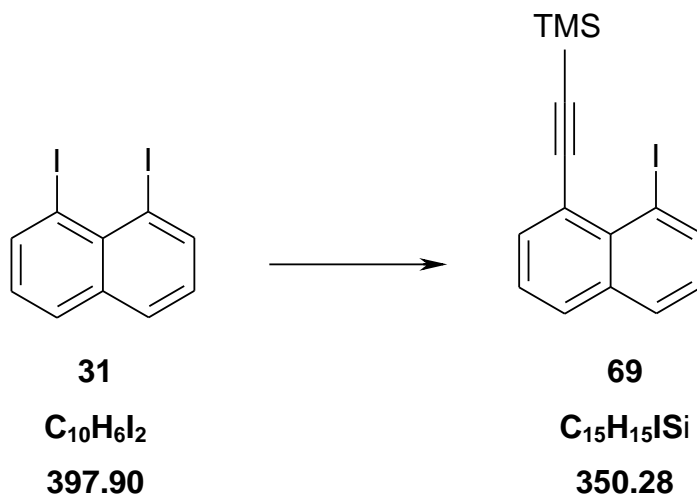
MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 380 (100) [M^+], 253 (40) [$\text{M}^+ - \text{I}$], 190 (8), 126 (65) [$\text{M}^+ - \text{I}_2$].-

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) δ = 7.10 ppm (dd, 2H, $2^* \text{}^3J = 7.70$ Hz, Aryl-H), 7.87 (dd, 2H, $^3J = 8.29, 0.94$ Hz, Aryl-H), 8.44 (dd, 2H, $^3J = 7.46, 1.06$ Hz, Aryl-H).-

BRN: 1065324.-

CAS-NR: 1730-04-7.-

5.4.2.2 Darstellung von 1-Iod-8-trimethylsilylethynyl-naphthalin **69**^[44a]



In einem 25 ml-Löwenthalkolben mit Rückflußkühler und Septum wurden 1.0 g (2.6 mmol) 1,8-Diiodnaphthalin **31** in 10 ml Triethylamin* gelöst, mehrfach evakuiert und mit Argon begast. Über das Septum wurden 0.39 g (0.5 ml, 3.9 mmol, 1.5 eq) Trimethylsilylacetylen zugespritzt, hierauf fügte man unter Argonatmosphäre je eine Spatelspitze Kupferiodid und Bis(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid zu und erwärmte das Reaktionsgemisch für 6 Stunden auf 60°C. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Man wusch die Etherphase zweimal mit 15 ml Wasser, zweimal mit 15 ml 5%iger Salzsäure und wiederum zweimal mit 15 ml Wasser. Die organische Phase wurde durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelbraune Rückstand wurde über 50 g Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (10+1) chromatographiert. Man erhielt das 1-Iod-8-trimethylsilylethynyl-naphthalin **69** als farbloses Öl.

Ausbeute: 420 mg (1.2 mmol, 45% d.Th.)

DC [Kieselgel, PE]: R_f = 0.24.-

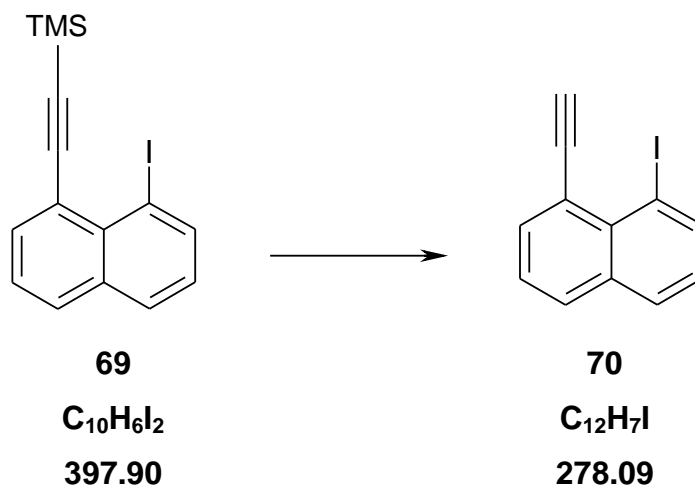
MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 350 (100) [M⁺], 335 (53) [M⁺-CH₃], 207 (16) [M⁺-CH₃I], 193 (23) [M⁺-C₂H₆I], 165 (96) [M⁺-C₂H₆Si], 43(14).-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ= -0.15 ppm (s, 9H, -Si(CH₃)₃), 7.45 (m, 2H, Aryl-H), 7.90 (m, 4H, Aryl-H)

BRN: 5431272.-

CAS-NR: ----

5.4.2.3 Darstellung von 8-Ethynyl-1-iod-naphthalin **70**^[44a]



Man löste 420 mg (1.2 mmol) 1-Iod-8-trimethylsilylethynyl-naphthalin **69** in 5 ml THF* und fügte hierzu eine Lösung von 566.9 mg (1.8 mmol, 1.5 eq) Tetrabutylammoniumflourid-trihydrat in 2 ml THF. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Den dunkeln Rückstand nahm man in ca. 25 ml Ether auf, wusch mit 15 ml Wasser und trocknete die organische Phase durch Filtration über Watte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, chromatographierte man das Rohprodukt mit Petrolether als Laufmittel über 15 g Kieselgel und erhielt das 1-Ethynyl-8-iodnaphthalin **70** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 280.5 mg (1.0 mmol, 84 % d.Th.).-

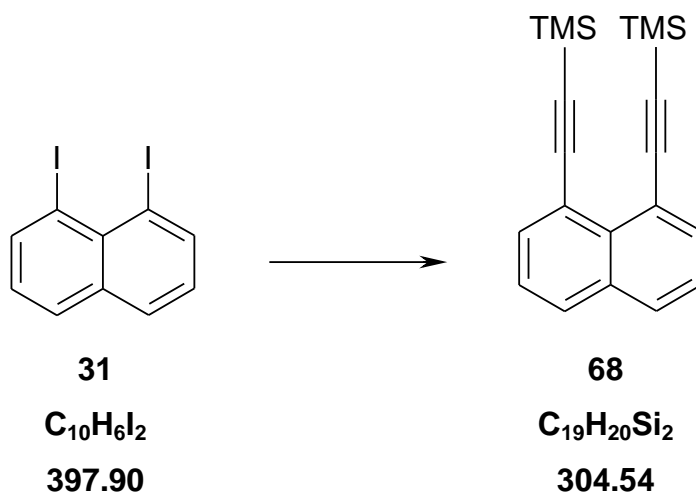
DC [Kieselgel, PE]: $R_f = 0.3$.-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 278 (100) [M^+], 151 (89) [$M^+ - I$], 139 (7) [$M^+ - CHI$], 98 (10), 75 (18), 51 (8).-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) $\delta = 3.67$ ppm (s, 1H, Ethynyl-H), 7.11 (dd, 1H, $2^* \ ^3J = 7.83$ Hz, Aryl-H), 7.43 (dd, 1H, $2^* \ ^3J = 7.54$ Hz, Aryl-H), 7.82 (s, 1H, Aryl-H), 7.86 (s, 1H, Aryl-H), 7.91 (dd, 1H, $^3J = 7.12, 1.14$ Hz, Aryl-H), 8.30 (dd, 1H, $^3J = 7.26, 0.99$ Hz, Aryl-H).-

BRN: 2555716.-

CAS-NR: 18083-66-4.-

5.4.2.4 Darstellung von 1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)-naphthalin 68 ^[44a]

In einem 25 ml-Löwenthalkolben mit Rückfußkühler und Septum wurden 500 mg (1.32 mmol) 1,8-Diiodnaphthalin **31** in 10 ml Triethylamin* gelöst, mehrfach evakuiert und mit Argon begast. Über das Septum wurden 0.35g (0.5 ml, 3.5 mmol, 3.5 eq) Trimethylsilylacetylen zugespritzt, hierauf fügte man unter Argonatmosphäre je eine Spatelspitze Kupferiodid und Bis(triphenylphosphin)-palladium-II-chlorid zu und erwärmte das Reaktionsgemisch für 6 Stunden auf 60°C. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Man wusch die Etherphase zweimal mit 15 ml Wasser, zweimal mit 15 ml 5%iger Salzsäure und wiederum zweimal mit 15 ml Wasser. Die organische Phase wurde durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelbraune Rückstand wurde über 50 g Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (10+1) chromatographiert. Man erhielt das 1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)-naphthalin **68** als farbloses Öl.

Ausbeute: 170.8 mg (0.33 mmol, 40 % d. Th.).-

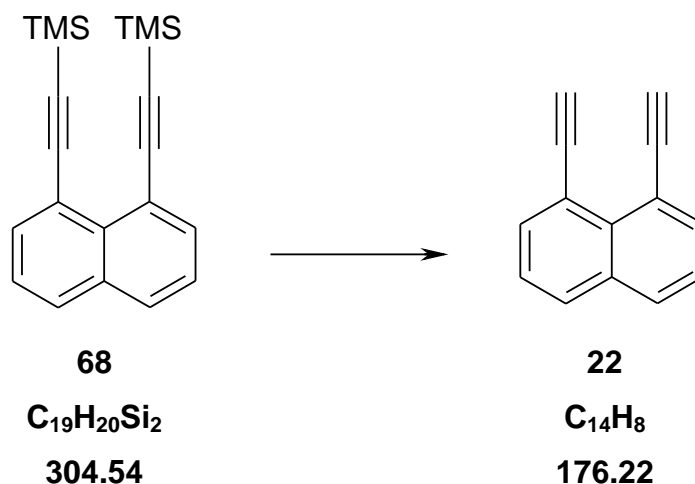
DC [Kieselgel, PE/EE (10+1)]: R_f = 0.60.-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 320 (31) [M⁺], 305 (16) [M⁺-CH₃], 247 (6) [M⁺-Si(CH₃)₃], 232 (11) [M⁺-C₄H₉Si], 217 (31) [M⁺-C₅H₁₂Si], 73 (100) [Si(CH₃)₃⁺], 45 (18).-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ= 0.32 ppm (s, 18H, 2*Si(CH₃)₃), 7.40 (m, 2H, Aryl-H), 7.80 (m, 4H, Aryl-H).-

BRN: 298815.-

CAS-NR: 27503-44-2.-

5.4.2.5 Darstellung von 1,8-Diethylnaphthalin **22^[44a]**

Man löste 170.8 mg (0.33 mmol) 1,8-Bis(trimethylsilylethynyl)-naphthalin **68** in 5 ml THF* und fügte hierzu eine Lösung von 418.9 mg (1.33 mmol, 2.5 eq) Tetrabutylammoniumflourid-trihydrat in 2 ml THF. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Den dunkeln Rückstand nahm man in ca. 25 ml Ether auf, wusch mit 15 ml Wasser und trocknete die organische Phase durch Filtration über Watte. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer chromatographierte man das Rohprodukt mit Petrolether als Laufmittel über 15 g Kieselgel und erhielt 1,8-Diethylnaphthalin **22** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 55.2 mg (0.31 mmol, 94 % d. Th.)

Schmelzpunkt: 73°C.-

DC [Kieselgel, PE]: R_f = 0.25.-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 176 (100) [M⁺], 150 (14), 88 (16), 75 (12), 57 (10), 28 (10).-

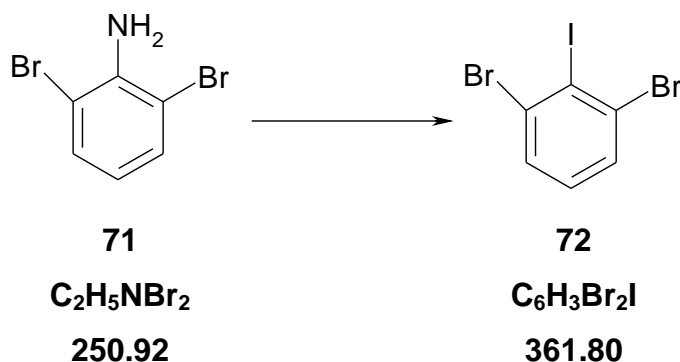
¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ= 3.45 ppm (s, 2H, Ethynyl -H), 7.44 (m, 2H, Aryl-H), 7.84 (m, 4H, Aryl-H).-

BRN: 2080148.-

CAS-NR: 18067-44-2.-

5.4.3 Studien zur Synthese eines Biphenylen-Spacers

5.4.3.1 Darstellung von 2,6-Dibromiodbenzol **72** ^[25a]



In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer wurden 5 g (20 mmol) 2,6-Dibromanilin **71** in 10 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Eisbades auf 0-5°C gekühlt. Bei dieser Temperatur gab man innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.44 g (20 mmol) Natriumnitrit in 7 ml Wasser unter Rühren hinzu. Diese Reaktionslösung filtrierte man vorsichtig durch Glaswolle zu einer Lösung aus 33.1 g (200 mmol, 10 eq) Kaliumiodid in 50 ml Wasser, ließ für eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und gab anschließend 70 ml Dichlormethan hinzu. Zur Entfernung überschüssigen Iods gab man 7 ml 1N NaS₂O₃-Lsg hinzu und überführte das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige Phase noch zweimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt einen hellroten Feststoff, den man mit wenig Petrolether wusch und schließlich isotherm aus Toluol/Ethanol umkristallisierte. Man erhielt 2,6-Dibromiodbenzol **72** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 2.62 g (7.2 mmol, 36 % d. Th.)

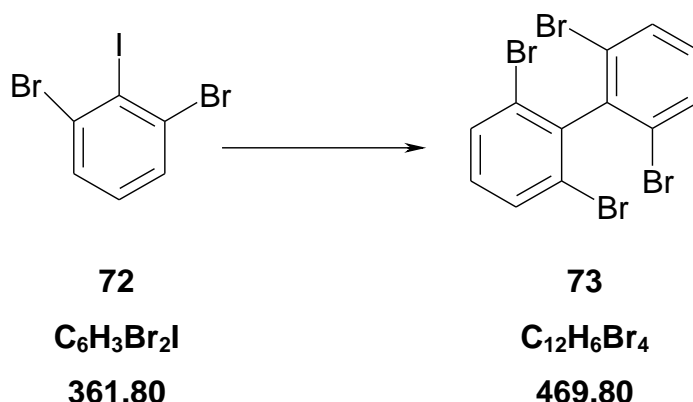
MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 364 (34) [M⁺, 2^{*81}Br], 362 (68) [M⁺, ⁸¹Br, ⁷⁹Br], 360 (34) [M⁺, 2^{*79}Br], 283 (4), [M⁺-Br, ⁸¹Br], 281 (5) [M⁺-Br, ⁷⁹Br], 237 (15) [M⁺-I, 2^{*81}Br], 235 (30) [M⁺-I, ⁸¹Br, ⁷⁹Br], 233 (15) [M⁺-I, 2^{*79}Br], 156 (25) [M⁺-I-Br, ⁸¹Br], 154 (27) [M⁺-I-Br, ⁷⁹Br], 75 (100) [M⁺-Br₂], 37 (8).-

¹H-NMR: (200 MHz,) δ = 7.08 ppm (dd, 1H, $2^*3J= 7.98$ Hz, 4-H), 7.57 (d, 2H, $^3J= 7.94$ Hz, 3-H, 5-H).-

BRN: 19369-11.-

CAS-NR: 19821-80-8.-

5.4.3.2 Darstellung von 2,2'-6,6'-Tetrabrombiphenylen **73** ^[25a]



In einem Löwenthalkolben mit Innenthermometer und Septum wurden 1 g (2.8 mmol) 2,6-Dibromiodbenzol **72** unter Argonatmosphäre in 50 ml Ether* gelöst, auf $-78^\circ C$ gekühlt und 2.05 ml (3.36 mmol, 1.2 eq) einer 1.65 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zugespritzt. Nach zwei Stunden bei $-78^\circ C$ ⁵ gab man 2.2 g (16.2 mmol) wasserfreies Kupfer-II-chlorid hinzu und ließ über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Am nächsten Morgen wurde das Reaktionsgemisch mit 20 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführt und nach Entfernen der wässrigen Phase noch weitere zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 20 ml Dichlormethan extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen durch Filtration über Watte getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurden mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 2,2'-6,6'-Tetrabrombiphenylen **73** in Form eines beigefarbenen Pulvers.

Ausbeute: 0.173 g (0.37 mmol, 13 % d.Th.)

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 474 (16) $[M^+, 4^{*81}Br]$, 472 (65) $[M^+, 3^{*81}Br, ^{79}Br]$, 470 (100) $[M^+, 2^{*81}Br, 2^{*79}Br]$, 468 (68) $[M^+, ^{81}Br, 3^{*79}Br]$, 466 (17) $[M^+, 4^{*79}Br]$, 393 (8) $[M^+-Br, 3^{*81}Br]$, 391 (28) $[M^+-Br, 2^{*81}Br, ^{79}Br]$, 389 (30) $[M^+-Br, ^{81}Br, 2^{*79}Br]$, 387 (10) $[M^+-Br, 3^{*79}Br]$, 312 (24) $[M^+-2^*Br, 2^{*81}Br]$, 310 (50) $[M^+-2^*Br, ^{81}Br, ^{79}Br]$, 308 (26) $[M^+-2^*Br, 2^{*79}Br]$, 331 (13) $[M^+-3^*Br, ^{81}Br]$, 229 (15) $[M^+-3^*Br, ^{79}Br]$, 196 (15), 150 (90) $[M^+-4^*Br]$, 75 (30).-

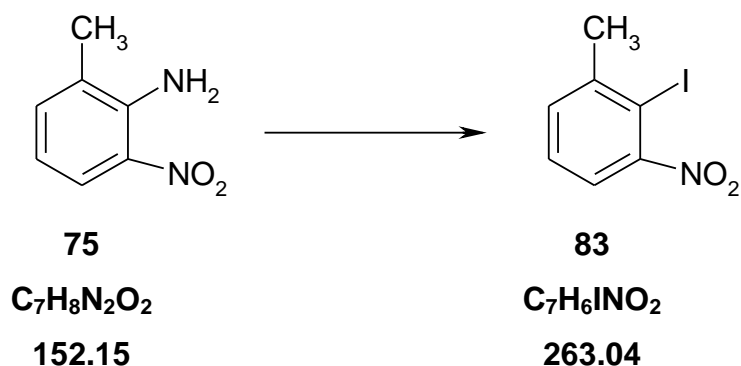
⁵ Es bildet sich ein weißer Niederschlag.

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ= 7.18 ppm (m, 2H, Aryl -H), 7.66 (s, 2H, Aryl-H), 7.70 (s, 2H, Aryl-H).-

BRN: 2531676.-

CAS-NR: 97038-96-5.-

5.4.3.3 Darstellung von 2-Iod-3-methylnitrobenzol **83** ^[46]



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und KPG-Rührer wurden 15 g (98.7 mmol) 2-Methyl-6-nitroanilin **75** in 75 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert und das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt. Man tropfte eine Lösung aus 8.55 g (123.5 mmol, 1.2 eq) Natriumnitrit in 30 ml Wasser so langsam hinzu, dass die Temperatur bei ca. 5°C lag. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 30 min, gab das Reaktionsgemisch dann vorsichtig zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 32.7 g (197.4 mmol, 2 eq) Kaliumiodid in 125 ml Wasser und rührte weitere 10 min. Zur Entfernung überschüssigen Iods gab man in Portionen ges. Natriumhydrogensulfidlösung zum Reaktionsgemisch bis dieses sich entfärbte. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 2-Iod-3-methylnitrobenzol **83** in Form eines beigefarbenen Pulvers.

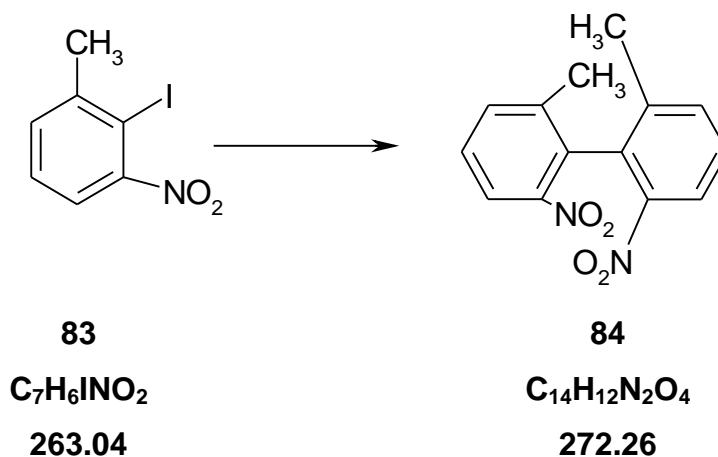
Ausbeute: 25.03 g (87.6 mmol, 88.7 % d.Th.)

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 263 (98) [M⁺], 246 (5), 217 (16) [M⁺-NO₂], 136 (6) [M⁺-I], 106 (11), 90 (100) [M⁺-NO₂I], 63 (30), 39 (8).-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ= 2.59 ppm (s, 3H, -CH₃), 7.43 (m, 3H, Aryl-H).-

BRN: 2691415.-

CAS-NR: 6277-17-4.-

5.4.3.4 Darstellung von 6,6'-Dimethyl-2,2'-dinitrobiphenyl **84** ^[46]

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, KPG-Rührer und Thermometer wurden 25.0 g (87.4 mmol) 2-Iod-3-methylnitrobenzol **83** in 100 ml DMF gelöst, 25 g Kupfer zugefügt und bei 160°C gerührt. Nach 4 Stunden fügte man weitere 25 g Kupfer hinzu, rührte noch 2 Stunden unter Rückfluss und filtrierte nach Abkühlen des Reaktionsgemisches mit viel Ether über Celite. Der Ether wurde am Rotationsverdampfer entfernt, das Reaktionsgemisch auf 750 ml Wasser gegossen und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der ausgefallene Feststoff wurde in einem Büchnertrichter abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 6,6'-Dimethyl-2,2'-dinitrobiphenyl **84** in Form farbloser Kristalle.

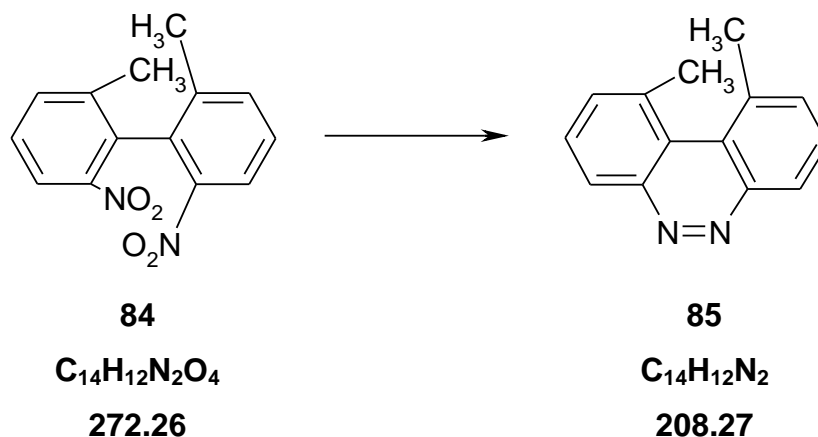
Ausbeute: 9.90 g (37.6 mmol, 43 % d.Th.)

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 272 (10) [M^+], 226 (100) [$M^+ - NO_2$], 196 (10) [$M^+ - C_2H_6NO_2$], 165 (16) [$M^+ - CH_3NO_2$], 152 (22), 115 (12), 77 (10), 65 (8).-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 2.00 ppm (s, 6H, 2* -CH₃), 7.49 (dd, 2H, ³J = 7.31 Hz, 8.10 Hz, 4,4'-H), 7.75 (d, 2H, ³J = 7.31 Hz, 5,5'-H), 8.01 (d, 2H, ³J = 8.10 Hz, 3,3'-H).-

BRN: 1996263.-

CAS-NR: 55153-02-1, 70352-19-1, 82570-14-7, 134522-33-1.-

5.4.3.5 Darstellung von 1,10-Dimethylbenzo[c]cinnolin **85** ^[46]

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 4.0 g (14.6 mmol) 6,6'-Dimethyl-2,2'-nitrobiphenyl **84** in 60 ml Benzol* gelöst und eine Lösung aus 2.67 g (70.9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 60 ml Ether* so schnell zugetropft, dass das Lösungsmittel gerade siedete. Nach beendeter Zugabe gab man vorsichtig 3 ml Wasser, 3 ml 15 %ige Natronlauge und weitere 9 ml Wasser hinzu, um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert, mit Ether nachgewaschen und durch die so entstandene orangefarbene Reaktionslösung eine Stunde Druckluft geleitet. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und erhielt 1,10-Dimethylbenzo[c]cinnolin **85** in Form eines braun-gelben Feststoffes.

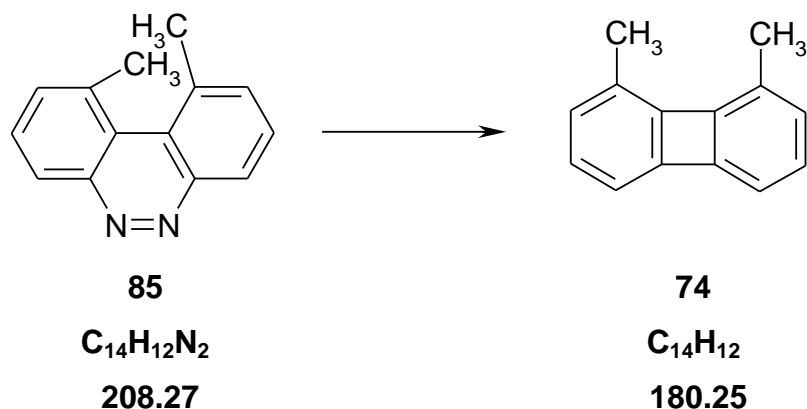
Ausbeute: 2.18 g (10.4 mmol, 71 % d.Th.)

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 208 (81) [M⁺], 179 (76) [M⁺-HN₂], 165 [M⁺-CH₃N₂], 153 (15), 89 (25) [M⁺-C₇H₇N₂], 76 (23), 51 (10).-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ = 2.66 ppm (s, 6H, 2*-CH₃), 7.79 (m, 4H, Aryl-H), 8.56 (m, 2H, Aryl-H).-

BRN: 159675.-

CAS-NR: 60984-22-7.-

5.4.3.6 Darstellung von 1,8-Dimethylbiphenylen 74 ^[37]

1,10-Dimethylbenzo[c]cinnolin **85** wurde einer Pyrolyse unterworfen. Hierzu wurden 500 mg (2.4 mmol) 1,10-Dimethylbenzo[c]cinnolin in einem 10 ml Einhalskolben vorgelegt, dieser Kolben war über einen Adapter mit dem Quarzpyrolyserohr, das von einem Ofen umgeben war, verbunden. An das Pyrolyserohr schloß sich ein Kolben mit Vakuumvorstoß an, dieser wurde während der Pyrolyse mittels flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einer Ölpumpe verbunden. Die Reaktionsapparatur wurde evakuiert, der Ofen auf 600°C geheizt und der Eduktkolben langsam mittels eines Metallbades erhitzt. Nachdem man eine Temperatur von 220°C erreicht hatte, wurde diese für 35 min gehalten. Sowohl aus dem Pyrolyserohr wie auch aus dem Auffangkolben ließ sich ein brauner Feststoff isolieren. Dieser Feststoff wurde über Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel chromatographiert und man erhielt nach Entfernen des Lösungsmittels 1,8-Dimethylbiphenylen **74** im Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 60 mg (0.33 mmol, 14 % d.Th.)

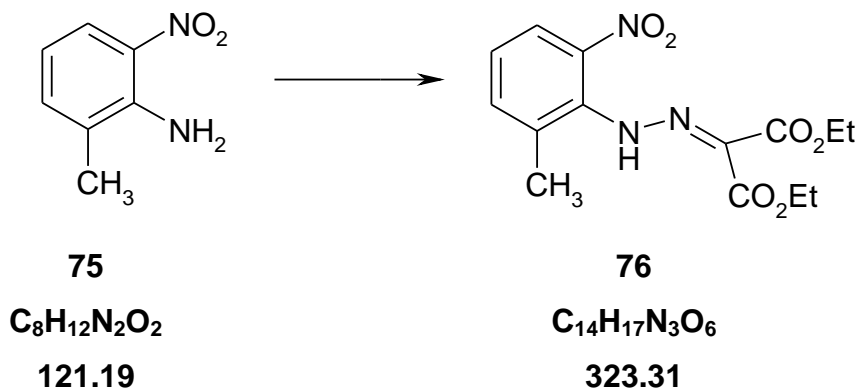
MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 180 (100) [M⁺], 165 (26) [M⁺-CH₃], 152 (6), 90 (10) [M²⁺], 76 (8), 32 (8), 28 (32).-

¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ= 2.20 ppm (s, 6H, 2*-CH₃), 6.54 (m, 6H, Aryl-H).-

BRN: 2042837.-

CAS-NR: 36230-17-8.-

5.4.3.7 Darstellung von 2-Methyl-6-nitrophenyl-hydrazonmalonsäurediethyl-ester **76**^[45]



In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter wurden 5.55 g (37 mmol) 2-Methyl-6-nitroanilin **75** in 17 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert, 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 25 ml Wasser zugefügt. Diese Suspension kühlte man auf 0°C und tropfte innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 2.95 g (43 mmol, 1.2 eq) Natriumnitrit in 6 ml Wasser hinzu. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde durch einen Faltenfilter filtriert, zu einer auf 5°C gekühlten Emulsion aus 5,92 g (37 mmol) Malonsäurediethylester in 25 ml Wasser getropft und gleichzeitig portionsweise 15 g Natriumacetat als Puffer zugefügt. Anschließend ließ man eine Stunde bei 5°C rühren, während dieser Zeit fiel das Rohprodukt aus. Der Feststoff wurde in einem Büchnertrichter abgetrennt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 2-Methyl-6-nitrophenyl-hydrazonmalonsäurediethylester **76** in Form von orange-gelben Kristallen.

Ausbeute: 1.86 g (5.7 mmol, 23 % d. Th.).-

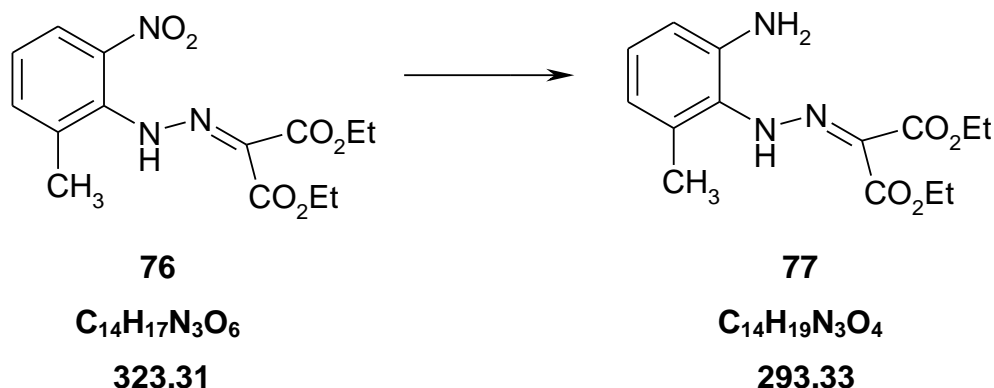
MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 323 (50) [M^+], 259 (21), 204 (9) [$M^+ - C_3H_5O_4N$], 187 (17), 104 (25), 65 (100), 45 (29).-

¹H-NMR: (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.36 ppm, 1.42 (2*t, 6H, 3J = 6.97, 7.16 Hz, 2*- CH_2CH_3), 2.59 (s, 3H, - CH_3), 4.31, 4.44 (2*q, 4H, 3J = 6.84, 7.10 Hz, - CH_2CH_3), 7.15 (dd, 1H, 3J = 7.35, 8.13 Hz, 4-**H**), 7.49 (d, 1H, 3J = 7.35 Hz, 3-**H**), 7.91 (d, 1H, 3J = 8.13 Hz, 5-**H**), 13.37 (s br., 1H, -**NH**-).-

BRN: 8009321.-

CAS-NR: ----.-

5.4.3.8 Darstellung von 2-Amino-6-methylphenylhydrazonmalonsäurediethyl-ester **77**^[45]



In einem 100 ml Löwenthalkolben wurden 1.0 g (3.09 mmol) 2-Methyl-6-nitrophenylhydrazonmalonsäurediethylester **76** unter Argonatmosphäre in 20 ml Methanol* suspendiert, eine Spatelspitze 10% Pd-Kohle als Katalysator zugefügt, der Kolben mehrfach im Wasserstrahlvakuum evakuiert und mit Wasserstoff begast. Man ließ 5 Stunden bei Raumtemperatur rühren (DC-Kontrolle) und filtrierte anschließend das Reaktionsgemisch mit viel Methanol über Celite. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt aus Methanol kristallisiert. Man erhielt 2-Amino-6-methylphenylhydrazonmalonsäurediethylester **77** in Form orangefarbener Kristalle.

Ausbeute: 651.6 mg (2.23 mmol, 72 % d. Th.).-

DC [Kieselgel, CH_2Cl_2]: $R_f = 0.66$.-

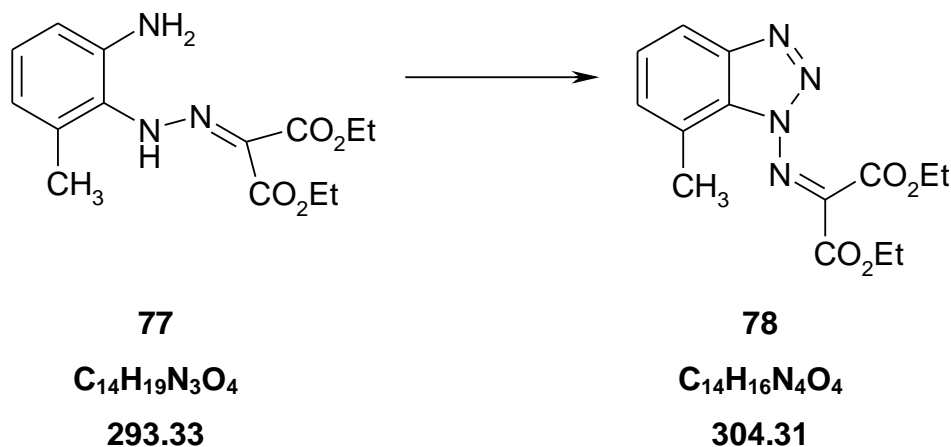
MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 293 (95) [M^+], 248 (7) [$M^+ - C_3H_9$], 220 (49) [$M^+ - C_3H_5O_2$], 191 (13) [$M^+ - C_5H_{10}O_2$], 147 (18) [$M^+ - C_6H_{10}O_4$], 121 (100) [$M^+ - C_7H_{10}O_4N$], 94 (69) [$M^+ - C_8H_{10}O_4N_2$], 77 (24), 28 (22).-

1H -NMR: (200 MHz, $CDCl_3$) $\delta =$ 1.35 ppm, 1.42 (2*t, 6H, $^3J = 7.08, 7.31$ Hz, 2*- CH_2CH_3), 2.37 (s, 3H, - CH_3), 4.30, 4.39 (2*q, 4H, $^3J = 7.00, 7.15$ Hz, 2*- CH_2CH_3), 5.55 (s br., 2H, - NH_2) 6.58 (d, 1H, $^3J = 10.05$ Hz, 3-H oder 5-H), 6.62 (d, 1H, $^3J = 10.96$ Hz, 3-H oder 5-H), 6.89 (dd, 1H, $^3J = 10.81, 10.12$ Hz, 4-H), 13.49 (s br., 1H, -NH-).-

BRN: 8005348.-

CAS-NR: ----.-

5.4.3.9 Darstellung von 2-(7'-Methyl-benzotriazol-1'-ylimino)-malonsäure-diethylester **78** ^[46]



651.6 mg (2.23 mmol) 2-Amino-6-methylphenylhydrazonmalonsäurediethylester **77** wurden in 25 ml Methanol gelöst und tropfenweise eine Lösung aus 1.68 g (2.44 mmol, 1.1 eq) Natriumnitrit in 6 ml Wasser zugefügt. Dieses Reaktionsgemisch tropfte man zu einer auf 5°C gekühlten Lösung aus 1.25 ml konzentrierter Salzsäure in 5 ml Wasser und lies 10 min bei dieser Temperatur rühren. Der entstandene weiße Feststoff wurde mittels einer Fritte abgetrennt, mit Wasser gewaschen und anschließend mit Dichlormethan und Methanol wieder gelöst. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 2-(7'-Methyl-benzotriazol-1'-ylimino)-malonsäurediethylester **78** in Form farbloser Kristalle.

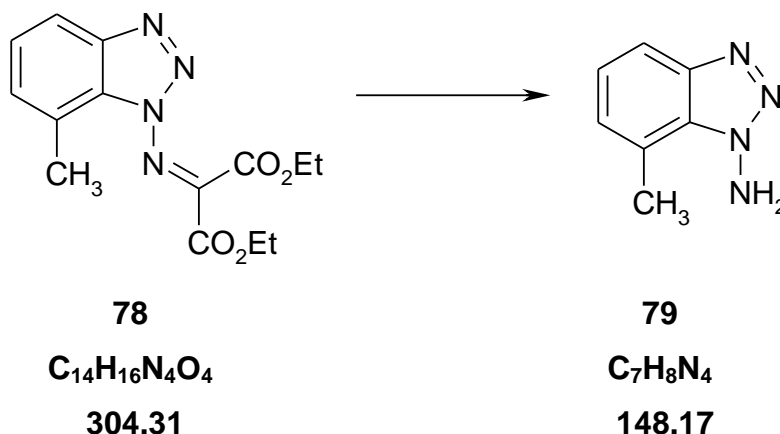
Ausbeute: 571.0 mg (1.88 mmol, 84 % d. Th.).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) =304 (22) [M^+], 259 (5) [$M^+ - C_3H_9$], 174 (100), 147 (25) [$M^+ - C_7H_{10}O_4$], 118 (24) [$M^+ - C_7H_{10}N_2O_2$], 104 (16) [$M^+ - C_8H_{12}N_2O_2$], 91 (14) [$M^+ - C_7H_{10}N_4O_2$], 77 (39), 51 (19), 29 (64).-

1H -NMR: (200 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.44 ppm (t, 6H, $^3J = 7.08$ Hz, $2^*-CH_2CH_3$), 2.82 (s, 3H, $-CH_3$), 4.47, 4.56 (2^*q , 4H, $2^{*3}J = 7.14$ Hz, $-CH_2CH_3$), 7.38 (m, 2H, Aryl-H), 7.88 (m, 1H, Aryl-H).-

BRN: 8007332.-

CAS-NR: ----.-

5.4.3.10 Darstellung von Amino-7-methylbenzotriazol **79^[46]**

220 mg (0.723 mmol) Diethyl-(7-methylbenzotriazol-1-yl)-iminomalonat **78** wurden in 5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 10 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführt und dreimal mit 10 ml Ether gewaschen. Die Etherphasen wurden verworfen, die wässrige Phase mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und schließlich dreimal mit 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus Benzol-Petrolether umkristallisiert. Man erhielt Amino-7-methylbenzotriazol **79** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 80 mg (0.54 mmol, 75 % d. Th.).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 148 (15) [M⁺], 119 (35) [M⁺-N₂H], 91 (100)[M⁺-N₄H], 78 (30), 65 (42), 51 (16), 39 (13).-

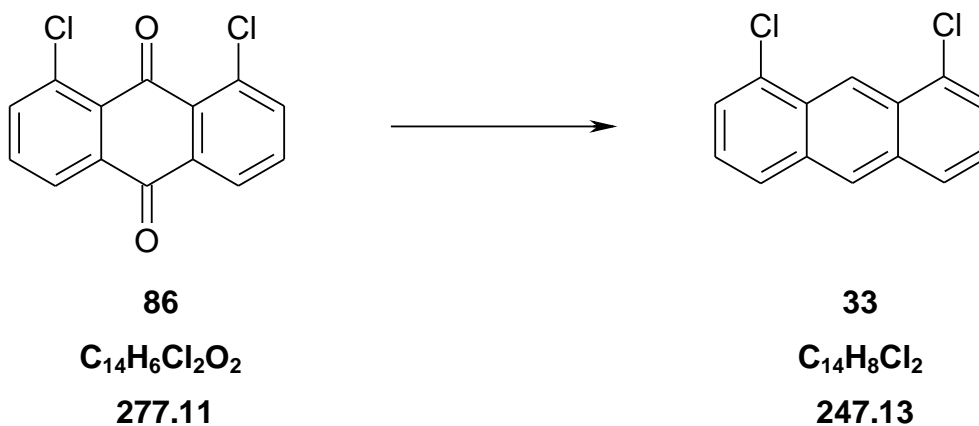
¹H-NMR: (200 MHz, CDCl₃) δ= 2.18 ppm (s, 3H, -CH₃), 5.75 (s br., 2H, -NH₂), 7.22 (m, 2H, Aryl-H), 7.83 (m, 1H, Aryl-H).-

BRN: 1567787.-

CAS-NR: 21978-58-5.-

5.4.4 Studien zur Synthese eines Anthracen-Spacers

5.4.4.1 Darstellung von 1,8-Dichloranthracen **33**^[26]



In einem 500 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer wurde eine Suspension aus 10.0 g (36.1 mmol) 1,8-Dichloranthrachinon **86** in 120 ml einer 25%igen NH₃-Lsg und 90 ml Wasser auf 10°C abgekühlt und unter Rühren 50 g (0.77 mol, 20 eq) Zinkstaub portionsweise innerhalb von 15 min hinzugefügt. Die rote Reaktionslösung ließ man nach Entfernen des Eisbads auf Raumtemperatur aufwärmen, erhitze anschließend langsam auf 75°C und rührte 4 Stunden bei dieser Temperatur⁶. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und trennte den Feststoff durch Filtration ab. Das Filtrat wurde dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert und der Feststoff zweimal in jeweils 100 ml heißem Dichlormethan suspendiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt einen beigefarbenen Feststoff, der in 440 ml *iso*-Propanol und 40 ml 12 molarer Salzsäure 3 Stunden unter Rückfluss (90°C) erhitzt wurde. Die über Nacht im Kühlschrank ausgefallenen Kristalle wurden in einem Büchnertrichter abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 1,8-Dichloranthracen **33** in Form hellgelber Nadeln.

Ausbeute: 4.14 g (16.8 mmol, 46.5% d.Th.).-

Schmelzpunkt: 155°C.-

⁶ Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich zu gelb und ein weißer Feststoff fiel aus.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$ (w, Aryl-H), 3020 (w, Aryl-H), 1665 (m), 1615 (m), 1535 (m), 1310 (s), 1210 (m), 1160 (m), 1120 (m), 1055 (w), 955 (s), 900 (m), 865 (s), 805 (w), 775 (s, drei benachbarte Aryl-H), 730 (s), 675 (s), 525 (m).-

MS (EI, 70eV, Direkteinlass): m/z (% relative Intensität) = 247 (63) $[\text{M}^+\text{+H}]$, 246 (100) $[\text{M}^+]$, 227 (20), 176 (35) $[\text{M}^+\text{-Cl}_2]$, 123 (12).-

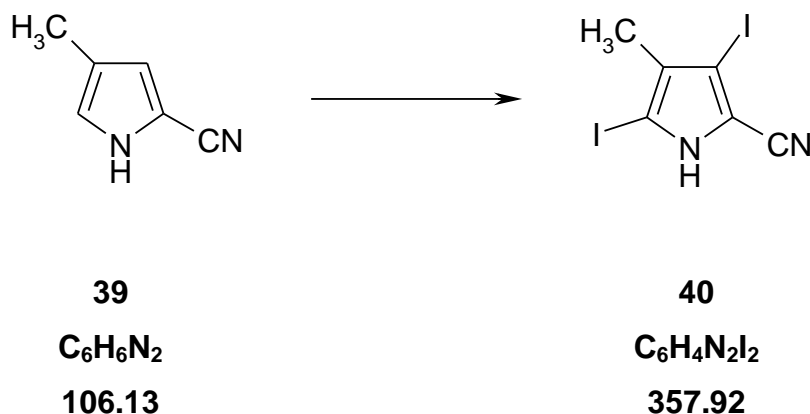
$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.44$ ppm (dd, 2H, $^3J = 8.41, 7.37$ Hz, **H-3** und **H-6**), 7.67 (d, 2H, $^3J = 7.37$ Hz, **H-2/7** oder **H-4/5**), 7.97 (d, 2H, $^3J = 8.41$ Hz, **H-2/7** oder **H-4/5**), 8.49 (s, 1H, **H-10**), 9.27 (s, 1H, **H-9**).-

BRN: 2050633.-

CAS-NR: 14381-66-9.-

5.5 DARSTELLUNG WEITERER PYRROLE

5.5.1 Darstellung von 3,5-Diiod-4-methyl-1H-pyrrol-carbaldehyd **40**



50 mg (0.47 mmol) Cyanomethylpyrrol **39** wurden in 5 ml DMF* gelöst, mit 68.9 mg (1.64 mmol, 3.5 eq) Natriumhydroxid versetzt und gerade so viel Wasser zugefügt bis sich das Natriumhydroxid vollständig aufgelöst hatte. Nun gab man in einer Portion 305 mg (1.18mmol, 2.5 eq) Iod hinzu und rührte 60 min bei Raumtemperatur. Man überführte das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, der zur Reduktion überschüssigen Iods 15 ml ges. Na₂S₂O₃-Lsg enthielt, und extrahierte dreimal mit je 30 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man durch Filtration über Watte und entfernte das Dichlormethan am Rotationsverdampfer. Die DMF-Reste wurden durch Kugelrohrdestillation bei 50°C im Ölpumpenvakuum entfernt.

Das bräunliche Rohprodukt wurde durch Chromatographie über 50 g Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (9+1) als Laufmittel gereinigt und isotherm aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert. Man erhielt das Cyanoiodpyrrol **40** in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 85.6 mg (0.24 mmol, 51 % d. Th.).-

Schmelzpunkt: 205°C (Zers.).-

DC [Kieselgel, CH₂Cl₂/EE (9+1)]: R_f = 0.76.-

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Renger, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28, 118-130.
- [2] J. Kurreck, D. Niethammer, H. Kurreck, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, 33, 72-83.
- [3] a) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849-871;
b) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872-892;
c) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Chem.* **1984**, 180, 385-398;
d) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, 318, 618-624.
- [4] D. Gust, T. A. Moore in J. Mattay (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer III*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1991**, S.105.
- [5] W. W. Parson, R. J. Cogdell, *Biochim. et Biophys. Acta* **1985**, 809, 291-310.
- [6] a) L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum, Heidelberg, 4. Auflage, **1996**, S. 698-699;
b) A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Prinzipien der Biochemie*, Spektrum, Heidelberg, 2. Auflage, **1994**, S. 640-650.
- [7] a) K. Möbius, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 129-139;
b) H. Levanon, K. Möbius, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Structur* **1997**, 26, 495-540.
- [8] P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krauß, *Nature* **2001**, 411, 909-917.
- [9] a) K.-H. Rhee, E. P. Morris, J. Barber, W. Kühlbrandt, *Nature* **1998**, 396, 283-286;
b) A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauß, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, 409, 739-743.
- [10] L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum, Heidelberg, 4. Auflage, **1996**, S. 704.
- [11] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161-1172.
- [12] a) M. R. Wasilewski in *Chlorophylls* (Hrsg.: H. Scheer), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1991**, S. 269;
b) D. Gust, T. A. Moore, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 159, 103.
- [13] A. Osuka, Y. Wada, S. Shinoda, *Tetrahedron* **1996**, 4311-4326.
- [14] L. Jaquinod, M. O. Senge, R. K. Pandey, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 16, 1982-1984.
- [15] R. R. Bucks, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 340-343.

- [16] M. O. Senge, K. R. Gerzevske, M. G. H. Vicente, T. P. Forsyth, K. M. Smith, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 745-747.
- [17] C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 154-155.
- [18] a) A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4454-4456;
b) C. K. Chang, I. Abdalmihdi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *48*, 5388-5390;
c) J. P. Collmann, D. A. Tyvoll, L. L. Chang, H. T. Fish, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1926-1931;
d) J. T. Fletcher, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12393-12394.
- [19] a) D. Gust, T. A. More, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 103.
b) I. Willer, B. Willer, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 153;
c) M. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435-461;
d) J. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929-947.
- [20] a) F.-P. Montforts, M. Glasenapp-Breiling in *Progress in Hetrocyclic Chemistry, Vol. 10* (Hrsg.: G. W. Gribble, T. L. Gilchrist), Pergamon, Oxford, **1998**, S. 1-24;
b) F.-P. Montforts, M. Glasenapp-Breiling, D. Kusch in *Houben-Weyl, Methods of Organic Chemistry, Vol. E9d* (Hrsg.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **1998**, S 577-716;
c) F.-P. Montforts, B. Gerlach, F. Höper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 327-347;
d) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 795-796;
e) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1228-1253;
f) F.-P. Montforts, *Habilitationsschrift*, Universität Frankfurt am Main, **1981**.
- [21] a) M. Roth, P. Dubs, E. Götschi, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 3039;
b) M. Roth, P. Dubs, E. Götschi, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 710-734.
- [22] a) www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Sonogashira.htm am 15. Juni 2004;
b) M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis*, Wiley, 2. Auflage, **2002**;
c) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467-4470;
d) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-629.
- [23] L. Bore, *Dissertation*, Universität Bremen, **1997**.
- [24] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 7, 1003-1010.

- [25] a) A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, C. R. Ross, J.J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7272-7279;
b) S. M. Humayun Kabir, M. Iyoda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 2329-2330;
c) S. M. Humayun Kabir, M. Hasegawa, Y. Kuwatani, M. Yoshida, H. Matsuyama, M. Iyoda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 159-165.
- [26] H. O. House, J. A. Hrabie, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 921-929.
- [27] F. Löwer, *Dissertation*, Universität Bremen, **1998**.
- [28] T. Thyraann, D. A. Lightner, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 315-318.
- [29] Hayes et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 3779-3782.
- [30] a) Webb, Threlheld, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1406-1409;
b) Corwin, Kleinspehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2089-2093.
- [31] a) W. G. Terry, A. H. Jackson, G. W. Kenner, G. Kornis, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4389-4393;
b) T. D. Lash, C. Hoehner, *J. Hetrocycl. Chem.* **1991**, *28*, 1671-1676.
- [32] K. Freudenberg, H. Eichel, F. Leutert, *Chem. Ber.* **1932**, *65*, 1183-1193.
- [33] T. Sakamoto, T. Nagano, Y. Kondo, H. Yamanaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*, 2248-2252.
- [34] G. H. Barnett, H. J. Anderson, C. E. Loader, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 409-411.
- [35] a) L. Cheng, D. A. Lightner, *Synthesis* **1999**, *1*, 46-48;
b) J.-C. Rozé, J.-P. Pradere, G. Daguary, A. Guerel, H. Quiniou, S. Poinant, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1169-1175.
- [36] a) P. S. Clezy, A. W. Nichol, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 1977-1987;
b) M. Xie, D. A. Lightner, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2185-2200.
- [37] C. Lohse, L. Hagedorn, A. Albin, E. Fasani, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2591-2600.
- [38] J. B. Paine, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5598-5604.
- [39] G. G. Kleinspehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *77*, 1546-1551.
- [40] a) O. Kutzki, *Dissertation*, Universität Bremen, **2000**;
b) J. Ceron, *Dissertation*, Universität Bremen, **2002**.
- [41] G. Haake, *Dissertation*, Universität Bremen, **1994**.
- [42] Q. Zhou, P. J. Carrol, T. Swager, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1294-1301.
- [43] T. Gan, S. G. Van Ornum, J. M. Cook, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8453-8458.
- [44] a) A. Cobas, E. Guitián, L. Castedo, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4896-4897;
b) H.-J. Knölker, A. Braier, D. J. Bröcher, P. G. Jones, H. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8075-8078;

- c) Y. Badrieh, J. Blum, H. Schuhmann, *J. Mol. Cat.* **1994**, *90*, 231-244.
- [45] a) C. D. Campbell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 742-747;
b) M. A. Birkett, D. W. Knight, R. G. Giles, M. B. Mitchell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2301-2305.
- [46] a) C. F. Wilcox, K. R. Lassila, S. Kang, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4333-4339;
b) J. P. Collmann, J. E. Hutchison, M. A. Lopez, A. Tabard, R. Guilard, W. K. Seok, J. A. Ibers, M. L'Her, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9869-9877.
- [47] a) C. F. Wilcox, G. D. Grantham, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2889-2895;
b) R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1397-1405.
- [48] a) F. Vögtle, H. Koch, K. Rissanen, *Chem. Berichte* **1992**, *125*, 2129-2135;
b) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179-2183;
c) S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2298-2301.
- [49] a) Y. Kubo, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 7435-7438;
b) C. Clausen, D. T. Gryko, R. B. Dabke, N. Dontha, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7363-7370;
c) J. Brettar, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, N. Solladié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 733-734;
d) N. Solladié, N. Aubert, S. Bouatra, C. Bourgone, F. Bregier, J. Brettar, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, R. Rein, C. Sooambar, V. Troiani, M. Walther, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 270-281;
e) N. Solladié, M. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3359-3362.
- [50] Instruction for Authors, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 19-23.

Lebenslauf

Persönliche Daten: Daniela Hanke geb. Meyer
Geb. am 26.06.1976 in Bremen
Verheiratet

Schulbildung:
08/1982-07/95 Grundschule, Orientierungsstufe und Gymnasium in Bremen
Abitur

Hochschulausbildung:
10/1995-10/2000 Studium der Chemie, Universität Bremen
Diplomarbeit: „Isolierung und Strukturaufklärung von Pigmenten aus marinen Sedimentbakterien“ unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.-P. Montforts am Institut für Organische Chemie der Universität Bremen
09/1997 Vordiplom in Chemie
10/2000 Diplom in Chemie
11/2000-03/2001 Mitarbeit am Forschungsvorhaben „Einfluss von Symmetriefaktoren auf den lichtinduzierten Elektronentransfer“ am Institut für Organische Chemie der Universität Bremen
04/2001-08/2004 Anfertigung der Dissertation mit dem Thema „Studien zur Synthese von cofacialen Chlorindimeren zur Untersuchung des Symmetrie-Einflusses auf den lichtinduzierten Elektronentransfer“ unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.-P. Montforts am Institut für Organische Chemie der Universität Bremen
04/2001-03/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter für Forschung und Lehre im Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen
seit 04/2004 Promotionsabschlußstipendium der Universität Bremen

Veröffentlichungen:
Patent T.-L. Tan, D. Meyer, F.-P. Montforts, **2002**, DE 10063712 C1
Poster 3th International Conference of Porphyrins and Phthalocyanines New Orleans, Juli 2004