

**ZINK-PORPHYRIN-HALTIGE
UND
BARBITURSÄURE-HALTIGE
BAUSTEINE
ZUM AUFBAU
SUPRAMOLEKULARER STRUKTUREN**



Als Dissertation vorgelegt von

Cornelia Renner

Otto-Diels-Institut für Organische Chemie

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

2008

Referent: Prof. Dr. U. Lüning

Korreferent:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt:

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

PROF. DR. ULRICH LÜNING

am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

im Zeitraum von April 2002 bis Dezember 2008 angefertigt.

Teile der eigenen Diplomarbeit wurden übernommen.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde versucht, Moleküle herzustellen, die zum Aufbau von Dendrimeren geeignet sind. Bei den zu synthetisierenden Molekülen handelte es sich um Porphyrine, die kovalent gebundene wasserstoffbrückenmustertragende Substituenten enthalten.

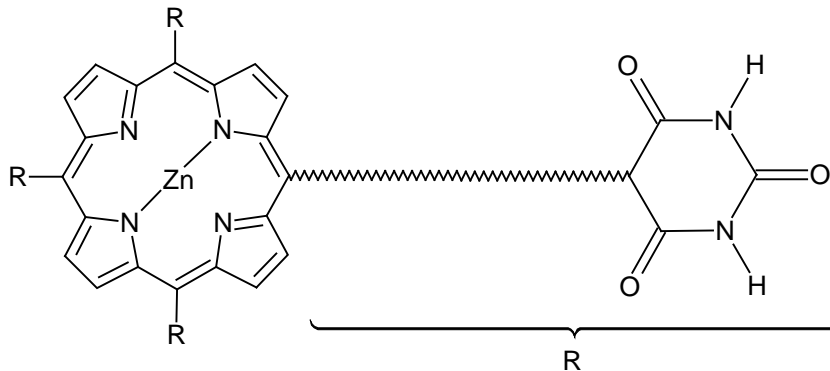


Abbildung: Zielmolekül, bestehend aus einem Zinkporphyrin mit einem kovalent gebundenen wasserstoffbrückenmustertragenden Substituenten

Dazu wurden Porphyrine und Barbitursäuren hergestellt, die mit verschiedenen funktionellen Gruppen versehen wurden. Anschließend wurde dann versucht, die Einzelbausteine miteinander zu verknüpfen.

Bei den Porphyrinen konnten einige funktionelle Gruppen direkt bei der Porphyrinsynthese eingebaut werden, andere wurden erhalten, indem in weiteren Reaktionen die funktionellen Gruppen durch andere oder sogar durch längere Reste ersetzt wurden. Hierzu durchgeführte Reaktionen waren eine Reduktion, eine Diazotierung, eine Sandmeyer-Reaktion und Veretherungsreaktionen.

Funktionalisierte Barbitursäuren wurden auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Ausgangsmaterial des einen Weges war Malonester. Dieser wurde ein- oder zweimal mit einem noch eine weitere funktionelle Gruppe tragenden Alkylierungsmittel alkyliert und anschließend mit Harnstoff zur entsprechenden Barbitursäure umgesetzt. Auf dem anderen Weg wurden die funktionalisierten Barbitursäuren erhalten, indem reine Barbitursäure durch Knoevenagel-Reaktionen mit substituierten Benzaldehyden umgesetzt wurde. Außerdem gelang es, die dabei entstandenen ungesättigten Verbindungen durch Hydrierung in die gesättigten Verbindungen zu überführen.

Somit standen funktionalisierte Porphyrine und Barbitursäuren zur Verfügung, mit denen zahlreiche Verknüpfungsreaktionen ausprobiert wurden, zum einen Veretherungsreaktionen, zum anderen C-C-Kupplungsreaktionen wie die Heck-Reaktion, die Suzuki-Kupplung und die Sonogashira-Reaktion.

ABSTRACT

A number of molecules have been developed in this work, which are useful for the preparation of supramolecular dendrimers. The target molecules are porphyrins which contain covalently bound substituents with binding sites for hydrogen bonds (Fig. A).

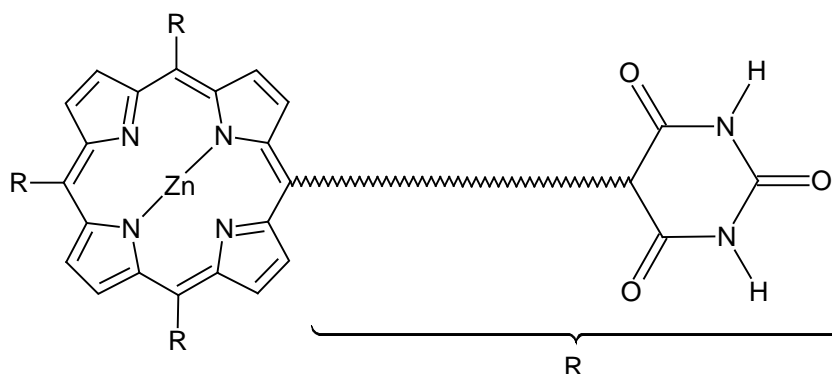


Figure A: core molecule containing a zinc porphyrin carrying a covalently bound substituent with binding sites for hydrogen bonds.

For this purpose porphyrins and barbituric acids with different functional groups were synthesized. The next task was to connect these building blocks.

Functional groups could be inserted during porphyrin synthesis or via replacement of functional groups by other or even longer substituents. A reduction, diazotisation, Sandmeyer reaction and etherifications were carried out.

Functionalized barbituric acids were synthesized in two different ways. At first a malonic ester was alkylated once or twice with a molecule containing another functional group, followed by reaction with urea to give a barbituric acid. Functionalized barbituric acids were also synthesized by Knoevenagel reactions between barbituric acid and substituted benzaldehydes. It was also possible to transform the unsaturated products into saturated ones by hydrogenation.

Therefore functionalised porphyrins and barbituric acids were available to try numerous coupling reactions like etherifications or metall-organic reactions such as Heck reaction, Suzuki coupling and Sonogashira reaction.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Supramolekulare Chemie	1
1.2	Wasserstoffbrückenbindungen	5
1.3	Koordinative Bindung	6
1.4	Molekulare Erkennung	7
1.5	Dendrimere	10
1.6	Porphinfarbstoffe	16
1.7	Barbitursäuren	22
2	AUFGABENSTELLUNG	24
3	SYNTHESEN	26
3.1	Porphyrin-Gerüst	26
3.2	Zink-Einbau	28
3.3	Reaktionen an Porphyrinen	29
3.3.1	Reduktion	30
3.3.2	Diazotierung	31
3.3.3	Sandmeyer-Reaktion	32
3.4	Barbitursäure(-Derivate)	34
3.4.1	Malonester-Alkylierung	35
3.4.2	Knoevenagel-Reaktion	40
3.4.3	Reaktionen an Barbitursäuren	44
3.5	ADDA-Bausteine	47
3.6	C-C-Kupplungen	49
3.6.1	Suzuki-Kupplung	50
3.6.2	Heck-Reaktion	53
3.6.3	Sonogashira-Reaktion	57
3.7	Williamson-Veretherungen	60

4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	64
4.1	Porphyrine	64
4.2	Barbitursäuren	67
4.3	ADDA-Bausteine	70
4.4	C-C-Kupplungen	71
4.5	Sonstige Reaktionen und Ausblick	73
5	HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL	76
5.1	Geräte	76
5.1.1	Schmelzpunkte	76
5.1.2	IR-Spektren	76
5.1.3	Massenspektren	76
5.1.4	NMR-Spektren	77
5.2	Verwendete Chemikalien	77
5.3	Lösungsmittel	78
5.4	Absorbentien für Chromatographie und Filtration	79
5.5	Trockenmittel	79
6	SYNTHESEN	80
6.1	Porphyrine	80
6.1.1	5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-porphyrin (16)	80
6.1.2	5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin (17)	80
6.1.3	5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin (27)	81
6.1.4	5,10,15,20-Tetrakis[4-(4-brombutoxy)-phenyl]-porphyrin-Zinkkomplex (55)	82
6.1.5	5,10,15,20-Tetrakis{4-[(5,5-diethoxycarbonyl)-pentoxy]-phenyl}- porphyrin-Zinkkomplex (56)	83
6.1.6	5,10,15,20-Tetrakis(4-bromphenyl)-porphyrin (108)	84
6.1.7	5,10,15,20-Tetrakis(4-bromphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (109)	85
6.1.8	5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (110)	86
6.1.9	5,10,15,20-Tetrakis(4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl)-porphyrin- Zinkkomplex (118)	87
6.1.10	5,10,15,20-Tetrakis{4-[4-(4-formylphenoxy)-butoxy]-phenyl}- porphyrin-Zinkkomplex (128)	88

6.1.11	5,10,15,20-Tetrakis{4-[6-(4-formylphenoxy)-hexoxy]-phenyl}- porphyrin-Zinkkomplex (129) -----	90
6.1.12	5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin (130) -----	91
6.1.13	5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (131) -----	92
6.1.14	5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxymethoxyphenyl)-porphyrin (134) -----	93
6.1.15	5,10,15,20-Tetrakis(4-octyloxyphenyl)-porphyrin (135) -----	94
6.1.16	5,10,15,20-Tetrakis(4-octyloxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (136) -----	94
6.1.17	5,10,15,20-Tetrakis[4-(2-bromethoxy)-phenyl]-porphyrin-Zinkkomplex (137) -----	95
6.1.18	5,10,15,20-Tetrakis[4-(6-bromhexoxy)-phenyl]-porphyrin-Zinkkomplex (138) -----	96
6.1.19	5,10,15,20-Tetrakis(4-allyloxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (139) -----	97
6.1.20	5,10,15,20-Tetrakis<4-{6-[4-(1-buten-3-onyl)-phenoxy]-hexoxy}- phenyl>-porphyrin-Zinkkomplex (140) -----	98
6.1.21	Tetraphenylporphyrin (141) -----	99
6.1.22	Tetraphenylporphyrin-Zinkkomplex (142) -----	100
6.1.23	5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-porphyrin (143) -----	101
6.1.24	5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (144) -----	102
6.1.25	5,10,15,20-Tetrakis(4-chlorphenyl)-porphyrin (145) -----	103
6.1.26	5,10,15,20-Tetrakis(4-chlorphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (146) -----	104
6.1.27	5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (147) -----	104
6.1.28	5,10,15,20-Tetrakis(4-(9-chlor-1,4,7-trioxanonyl)-phenyl)-porphyrin- Zinkkomplex (148) -----	105
6.1.29	5,10,15,20-Tetrakis[(4'-methylbiphenyl)-4-yl]-porphyrin-Zinkkomplex (151) -----	106
6.2	Malonester -----	107
6.2.1	Butylmalonsäurediethylester (41) -----	107
6.2.2	Allylmalonsäurediethylester (43) -----	108
6.2.3	2,2-Diethoxyethylmalonsäurediethylester (45) -----	109
6.2.4	3,6,9-Trioxaundecylmalonsäurediethylester (47) -----	110
6.2.5	Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediethylester (49) -----	111
6.2.6	Propargylmalonsäurediethylester (51) -----	111
6.2.7	Bis[(4-bromphenyl)-methyl]-malonsäurediethylester (54) -----	112

6.2.8	Butyl-(2,2-diethoxyethyl)-malonsäurediethylester (57)	113
6.2.9	2,2-Diethoxyethyl-3,6,9-trioxaundecyl-malonsäurediethylester (58)	114
6.3	Barbitursäuren	116
6.3.1	Barbitursäure (Pyrimidin-2,4,6-trion) (33)	116
6.3.2	5-Allyl-pyrimidin-2,4,6-trion (59)	116
6.3.3	Bis[(4-bromphenyl)-methyl]-barbitursäure (60)	117
6.3.4	Cyclopropylbarbitursäure (5,7-Diaza-spiro[2.5]octan-4,6,8-trion) (61)	118
6.3.5	5-Butyl-5-(2,2-diethoxyethyl)-barbitursäure (62)	119
6.3.6	5-(4-Brombenzyliden)-barbitursäure (72)	120
6.3.7	5-(4-Hydroxybenzyliden)-barbitursäure (73)	120
6.3.8	4-[5-(Pyrimidinyliden-2,4,6-trion)-methyl]-phenylboronsäure (75)	121
6.3.9	5-[4-(6-Bromhexoxy)-benzyliden]-barbitursäure (77)	122
6.3.10	5-(4-Hydroxybenzyl)-barbitursäure (79)	123
6.3.11	4-[5-(Pyrimidinyl-2,4,6-trion)-methyl]-phenylboronsäure (80)	123
6.3.12	5-Butyl-5-(formylmethyl)-barbitursäure (97)	124
6.3.13	5-Butyl-5-(2-carboxymethyl)-barbitursäure (98)	125
6.3.14	5-Butyl-5-[2-(4-chlorphenylimino)-ethyl]-pyrimidin-2,4,6-trion (100)	126
6.3.15	5-[4-(2-Bromethoxy)-benzyl]-barbitursäure (149)	126
6.4	ADDA-Bausteine	127
6.4.1	2-(Ethoxycarbonylamino)-pyridin (103)	127
6.4.2	<i>N,N'</i> -Di(pyrid-2-yl)-harnstoff (104)	128
6.4.3	5-Brom-2-(ethoxycarbonylamino)-pyridin (106)	129
6.4.4	<i>N</i> -(5-Brompyridin-2-yl)- <i>N'</i> -(pyridin-2-yl)-harnstoff (107)	129
6.5	Sonstige	131
6.5.1	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)-ester (46)	131
6.5.2	4-(6-Bromhexoxy)-benzaldehyd (76)	131
6.5.3	4-(4-Brombutoxy)-benzaldehyd (127)	133
6.5.4	2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (154)	133
6.5.5	4-Formylphenylboronsäure (155)	134
6.5.6	4,4'-Diformylbiphenyl (156)	135
7	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	137
8	LITERATURVERZEICHNIS	139

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

1.1 Supramolekulare Chemie

Unter dem Begriff der „Supramolekularen Chemie“^[1-5] versteht man die Chemie, die sich mit der Assoziation von Molekülen zu übergeordneten Strukturen beschäftigt. Die übergeordneten Assoziante werden auch Supramoleküle genannt. Sehr oft wird die Supramolekulare Chemie auch als Wirt-Gast-Chemie bezeichnet. Ausgiebig beschäftigt haben sich mit ihr die Forscher Cram, Lehn und Pedersen, die für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet der Chemie im Jahre 1987 den Nobelpreis erhielten. Wichtige Entdeckungen wurden aber schon lange vorher gemacht. So entdeckten z.B. Davy im Jahre 1810 das Chlorhydrat und Villiers und Hebd 1891 Cyclodextrin-Einschlußverbindungen. Fischer sprach 1894 vom Schlüssel-Schloß-Prinzip, Watson und Crick, Franklin und Wilkins klärten 1953 die Struktur der DNA auf.^[4] Alle diese und viele weitere entdeckte Assoziante haben eines gemeinsam: die einzelnen Moleküle werden nicht durch kovalente Bindungen, sondern durch elektrostatische Wechselwirkungen zusammengehalten. Darin besteht auch der grundlegende Unterschied zur Molekularen Chemie: während man sich in der Molekularen Chemie mit Atomen und deren Verknüpfung durch kovalente Bindungen zu Molekülen beschäftigt, wird in der Supramolekularen Chemie das Verhalten der Moleküle untereinander untersucht. Zu den zwischenmolekularen Kräften, die diese zu Übermolekülen verbinden, gehören Wasserstoffbrückenbindungen, Ion-Ion-, Ion-Dipol-, Dipol-Dipol-, Kation- π -Wechselwirkungen oder van-der-Waals-Kräfte. Zu den Zielen der Forschung auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie gehören eine verbesserte Einsicht in die Natur von Enzym-Substrat-Komplexen, der Zugang zu verbesserten Katalysatoren und die Möglichkeit, neue Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu synthetisieren.

In der Biologie zeigt sich die Bedeutung der Supramolekularen Chemie in der Bindung von Substraten an Enzyme, beim Transport von Ionen durch Membranen oder der Entschlüsselung des genetischen Codes. Bei Enzymen handelt es sich um Proteine, die chemische Reaktionen katalysieren können. Dazu wird das Substrat durch nicht-kovalente Bindungen, meist Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatische Wechselwirkungen, an einer bestimmten Stelle des Enzyms, dem aktiven Zentrum, gebunden.

Dort findet dann die Reaktion statt. Wichtig ist in dem Zusammenhang die Stärke der Bindung: sie muß groß genug sein, um eine genügend hohe Substratkonzentration für eine Reaktion zur Verfügung zu haben. Auch die Bindestärke zwischen Enzym und Übergangszustand sollte möglichst groß sein, um den Übergangszustand zu stabilisieren. Das Produkt der Reaktion dagegen darf nicht so stark gebunden werden, um es wieder vom Enzym zu trennen und das Enzym für einen weiteren Katalysezyklus zur Verfügung zu stellen.

Wichtige Anwendungen der Supramolekularen Chemie sind die Katalyse und Transportvorgänge. Ein bekannter Naturstoff, der für den Transport von Ionen durch Membranen verantwortlich ist, ist das Valinomycin^[6]. Seine Struktur ist in Abbildung 1-1 dargestellt.

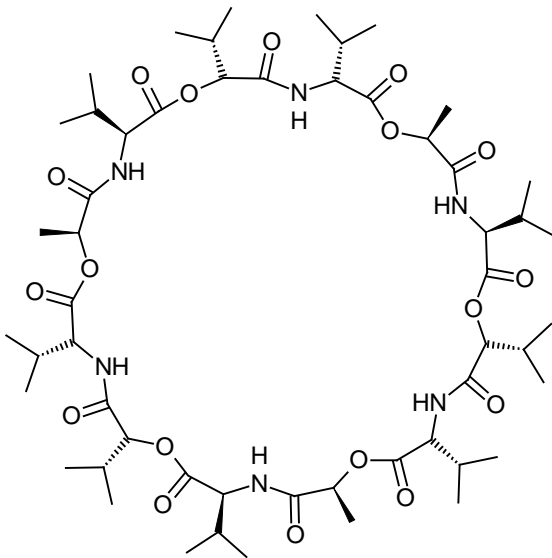


Abb. 1-1: Struktur des Valinomycin

Im Inneren des Käfigs können selektiv Kaliumionen komplexiert und dann durch Membranen transportiert werden. Die für die Bindung verantwortlichen Kräfte sind hierbei Wechselwirkungen zwischen den Dipolen der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen und den Kationen.

Aus den Kenntnissen über die Bindungsverhältnisse in natürlichen Systemen resultierten Überlegungen, künstliche Enzyme und Transportsysteme herzustellen. Sehr gut

erforscht sind z.B. die Kronenether durch Pedersen^[7]. Hierbei handelt es sich um sauerstoffhaltige Makrocyclen, in die Alkaliionen eingeschlossen werden können. Einige Beispiele sind in Abbildung 1-2 dargestellt.

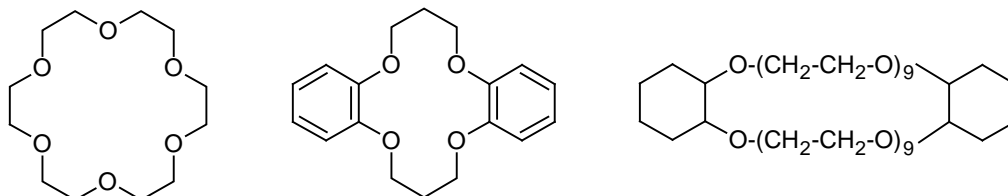


Abb. 1-2: verschiedene Kronenether: [18]Krone-6, Dibenzo-[14]Krone-4,
Dicyclohexano-[60]Krone-20
[m]Krone-n: m=Zahl der Ringatome, n=Zahl der O-Atome

Die Selektivität für die Einlagerung bestimmter Ionen hängt von der Größe des Ringsystems ab. Kronenether wie [18]Krone-6 sind sehr spezifisch für Kaliumionen. Allerdings haben neben der Größe auch die Zahl der Bindestellen, Substituenten und das Lösungsmittel einen Einfluß auf die Komplexbildungskonstante.

Da anzunehmen war, daß die gebildeten Komplexe noch stabiler werden würden, wenn das Kation in einem Hohlraum eingeschlossen werden kann, wurden bicyclische Systeme entwickelt.^[8] Dazu wurden Stickstoffatome in die Kronenether eingebaut, die mit einer weiteren Etherkette überbrückt wurden. Ein einfacher Vertreter eines sogenannten Cryptanden ist in Abbildung 1-3 dargestellt.

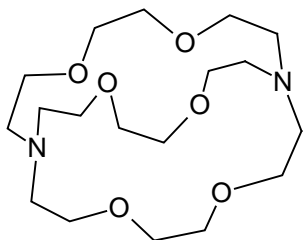


Abb. 1-3: [2.2.2]Cryptand
[l.m.n]Cryptand: l,m,n = Zahl der O-Atome in den Etherketten

Eine weitere wichtige Verbindungsklasse sind Cyclodextrine. Hierbei handelt es sich um cyclische Oligosaccharide aus in der Regel sechs bis neun α -1,4-glycosidisch ver-

knüpften Glucosemolekülen, die einen hydrophoben Innenraum besitzen und nach außen hin hydrophil sind. Damit spielen sie eine wichtige Rolle in der pharmazeutischen Forschung: die meist nur schlecht wasserlöslichen Wirkstoffe können im Inneren des Cyclodextrins gebunden werden und damit einerseits in eine wasserlösliche Form gebracht werden, andererseits vor äußeren Einflüssen wie Oxidation, Strahlung oder Temperatur geschützt werden. Abbildung 1-4 zeigt das β -Cyclodextrin.

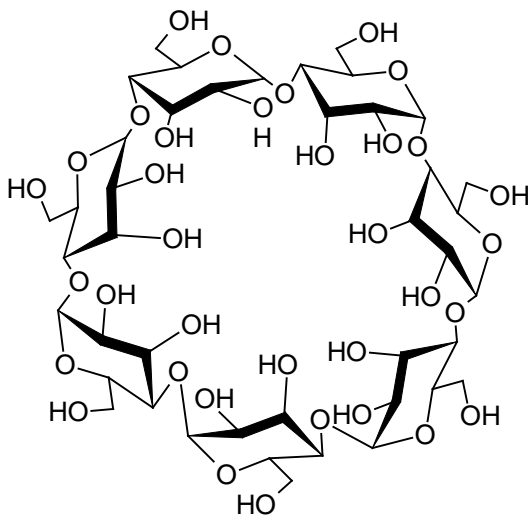


Abb. 1-4: β -Cyclodextrin

Zu den supramolekularen Aggregaten, in denen der Zusammenhalt der Moleküle nicht durch Kation-Dipol-Wechselwirkung erfolgt, gehören die Catenane und Rotaxane.

Catenane sind zwei oder mehr ineinander verschlungene Ringe. Die Moleküle sind nicht durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft, können aber ohne den Bruch einer solchen nicht voneinander getrennt werden.

Rotaxane sind lineare Moleküle mit einem aufgefädelten Ring. Das Herunterrutschen des Rings wird durch Stopper an beiden Seiten der Achse verhindert.

1.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Eine wichtige Rolle für den Zusammenhalt von Supramolekülen spielen Wasserstoffbrückenbindungen^[9, 10]. Sie haben Bindungsstärken zwischen 8 und 40 kJ/mol. Damit sind sie deutlich schwächer als kovalente Bindungen (ca. 400 kJ/mol) oder ionische Anziehungskräfte (ca. 250 kJ/mol), aber stärker als van-der-Waals-Kräfte, die eine Bindungsenergie von nur etwa 2 kJ/mol haben.

Eine Wasserstoffbrückenbindung, wie sie in Abbildung 1-5 dargestellt ist, wird zwischen einem Wasserstoffatom, das an ein stark elektronegatives Element gebunden ist, und einem freien Elektronenpaar eines weiteren elektronegativen Elements gebildet. Dabei liegen das wasserstoffatomtragende Element, das Wasserstoffatom und das Element mit dem freien Elektronenpaar meist in einer Linie. Die Bindung kann man sich als 3-Zentren-4-Elektronenbindung vorstellen. Die wasserstoffatomtragende Einheit wird (Wasserstoffbrücken-)Donor D, das freie Elektronenpaar zu Verfügung stellende Element (Wasserstoffbrücken-)Akzeptor A genannt. Typische Donorverbindungen sind Amide, Amine, Säuren oder Alkohole, also Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen. Als Akzeptoren fungieren meist Carbonylsauerstoff- oder Pyridinstickstoffatome, aber auch die Sauerstoffatome aus Hydroxygruppen, wie sie in Alkoholen und Wasser vorkommen, eignen sich als Akzeptoren. Vom Zustandekommen einer Wasserstoffbrücke spricht man dann, wenn der Abstand H–Y zwischen dem Wasserstoffatom (H) und dem das freie Elektronenpaar tragenden Element (Y) kleiner ist als die Summe der van-der-Waals-Radien der beiden Atome. Dagegen ist der Abstand der kovalenten Bindung X–H zwischen dem das acide Wasserstoffatom tragenden Element (X) und dem Wasserstoffatom (H) größer als im freien Molekül. Die typische Bindungslänge einer Wasserstoffbrücke beträgt 2.8 – 3 Å.

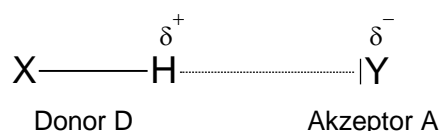


Abb. 1-5: Wasserstoffbrücke

Wasserstoffbrückenbindungen sind für die Eigenschaften vieler Substanzen verantwortlich. So lassen sich z.B. die besonderen Eigenschaften des Wassers erklären: durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen werden die Wassermoleküle untereinander stärker zusammengehalten. Dies hat, im Vergleich zu anderen Molekülen mit ähnlichen Molekülmassen, deutlich höhere Schmelz- und Siedepunkte zur Folge. Im festen Zustand bilden sich durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen Hohlräume, so daß Eis eine geringere Dichte als flüssiges Wasser hat, auf diesem schwimmt und so das Überleben vieler Wasserlebewesen im Winter sichert. Auch in der Biochemie spielen Wasserstoffbrückenbindungen eine wichtige Rolle: so werden z.B. der Zusammenhalt und die charakteristische Struktur vieler Biopolymere wie der Proteine, der DNA oder der Cellulose durch Wasserstoffbrücken erreicht.

1.3 Koordinative Bindung

Die Ausbildung von koordinativen Bindungen^[11, 12] erfolgt bei der Bildung von Komplexen. Komplex- oder auch Koordinationsverbindungen bestehen aus einem Zentralteilchen und einer Ligandenhülle. Beim Zentralteilchen, auch Koordinationszentrum genannt, handelt es sich meist um ein Metall bzw. ein Metallkation. Liganden können Anionen, neutrale polarisierte oder polarisierbare Moleküle oder organische Moleküle mit polaren Gruppen sein, die ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Die Bildung eines Komplexes läßt sich demnach als Lewis-Säure-Base-Reaktion verstehen, bei der das Komplexzentrum als Lewis-Säure und die Liganden als Lewis-Base reagieren. Im Gegensatz zur kovalenten Bindung, die durch Wechselwirkung halbgefüllter Atomorbitale beider Bindungspartner entsteht, überlappen bei der Ausbildung einer koordinativen Bindung die vollständig gefüllten Orbitale der Liganden mit den leeren Orbitalen des Zentralatoms. Die Stärke einer Komplexbindung hängt stark von der Art der Liganden ab. Mehrzählige Liganden besitzen mehrere Koordinationsstellen, mit denen sie an das Zentralteilchen koordinieren und sogenannte Chelatkomplexe bilden (griechisch: χηλή: Krepsschere). Beispiele dafür sind z.B. die in Kapitel 1.1 erwähnten Kronenether oder die in Kapitel 1.6 beschriebenen Porphyrine. Da zum Lösen eines Chelatkomplexes mehrere Bindungen gleichzeitig gebrochen werden müssen, handelt es sich

bei ihnen um starke Komplexe. Einzählige Liganden, die nur ein freies Elektronenpaar für die Bindung zur Verfügung stellen, bilden dagegen schwächere Komplexe aus. Zu den wichtigen einzähligen Liganden gehören Wasser oder Ammoniak, die in Metallsalzlösungen die entsprechenden Aqua- bzw. Ammin Komplexe bilden.

1.4 Molekulare Erkennung

Unter molekularer Erkennung^[2, 4, 5] versteht man die Eigenschaft eines Moleküls, mit einem zu ihm komplementären Molekül aus einer Molekülmischung einen stabilen Komplex zu bilden. Der Zusammenhalt der Komplexe kann dabei durch verschiedene Arten intermolekularer Kräfte erfolgen, z.B. durch π - π -, Kation-Dipol-, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen.

Ein Beispiel für die molekulare Erkennung sind die in Kapitel 1.1 beschriebenen Kronenether. Jeder Kronenether hat einen definierten Hohlraum, in den nur Ionen einer bestimmten Größe hineinpassen und entsprechend fest gebunden werden können. Aus einer Kationen-Mischung kann also selektiv durch Zugabe eines Kronenethers eine Art herausgeholt werden.

Das wohl bekannteste Beispiel für die molekulare Erkennung durch Wasserstoffbrückenbindungen aus dem Bereich der Biochemie ist die DNA^[13]. DNA besteht aus einem Zucker-Phosphat-Rückgrat, an das vier verschiedene Nucleobasen gebunden sind, deren Abfolge den genetischen Code bestimmt. DNA liegt normalerweise als durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltener Doppelstrang vor. Für die Zellteilung muß der Strang geteilt und ein identischer neu gebildet werden. Dies geschieht dadurch, daß an die Basen nach der Strangteilung Nucleotide mit den komplementären Basen angelagert und verknüpft werden. Da jede Base ein spezifisches Wasserstoffbrückenmuster aufweist und nur eine der anderen Basen komplementär gebaut ist und optimales Bindungsverhalten zeigt, können so aus einem DNA-Strang zwei neue identische Stränge aufgebaut werden. Abbildung 1-6 zeigt die Basenpaarungen der DNA.

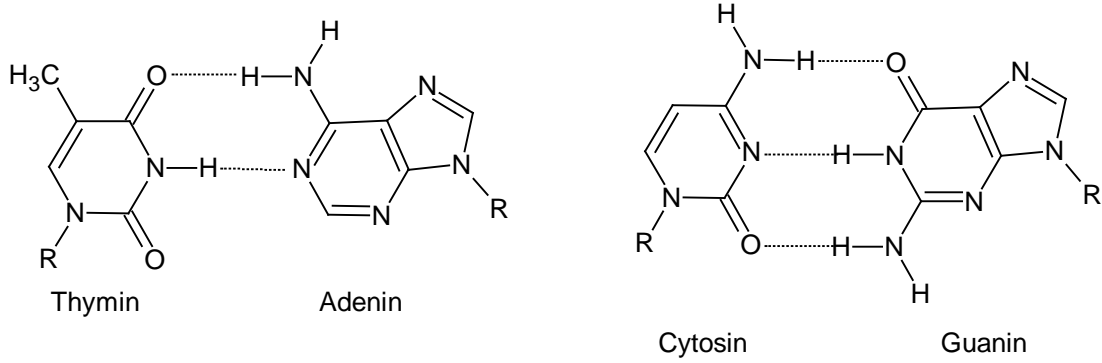


Abb. 1-6: Baasenpaarungen in der DNA

In Anlehnung an die Natur wurden künstliche Systeme entwickelt^[14-19], die durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen Wirt-Gast-Beziehungen eingehen. In Abbildung 1-7 sind zwei Beispiele gezeigt, in denen die beiden Moleküle über drei bzw. vier Wasserstoffbrückenbindungen assoziieren.

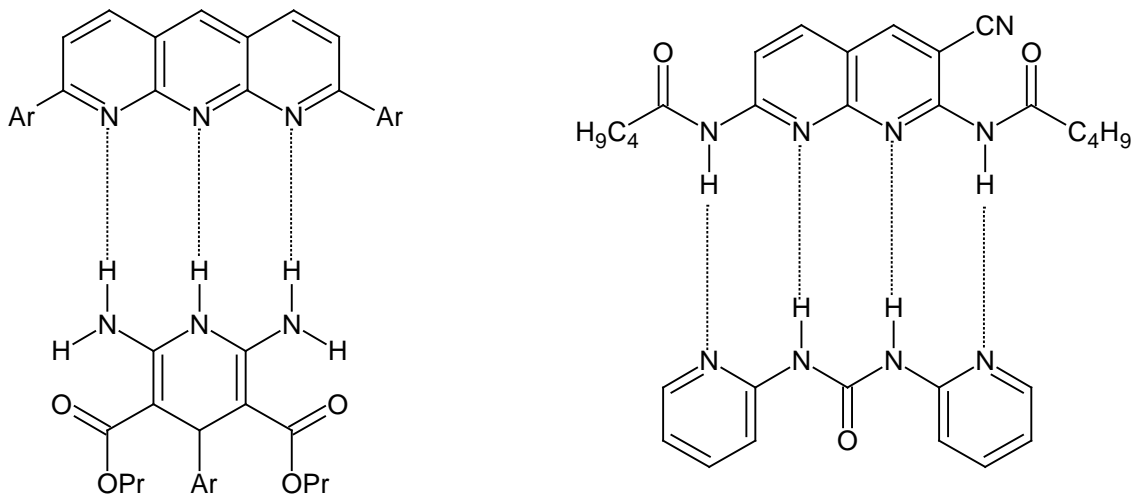


Abb. 1-7: Künstliche Wirt-Gast-Systeme: AAA-DDD-Komplex (links)^[16], DAAD-ADDA-Komplex (rechts)^[14,18]

Es ist auch möglich, selbstkomplementäre Systeme herzustellen. Diese weisen ein solches Wasserstoffbrückenmuster auf, das eine Komplexbildung mit einem zweiten gleichartigen Molekül ermöglicht.

Moleküle, die mehrere Erkennungsdomänen tragen, können größere Aggregate aufbauen, deren Struktur von der Art und Anordnung der Wasserstoffbrückenmuster und der restlichen Substituenten abhängt^[20-22]. So lassen sich Bänder^[21] (s. Abbildung 1-8) oder Ringe^[20, 22] (s. Abbildung 1-9) aufbauen.

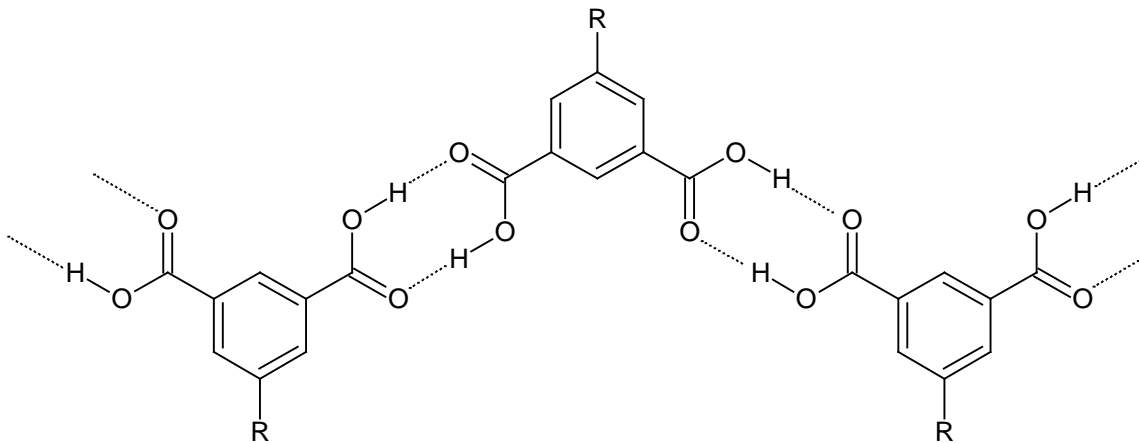


Abb. 1-8: Assoziation von Dicarbonsäuren zu einem Band^[21]

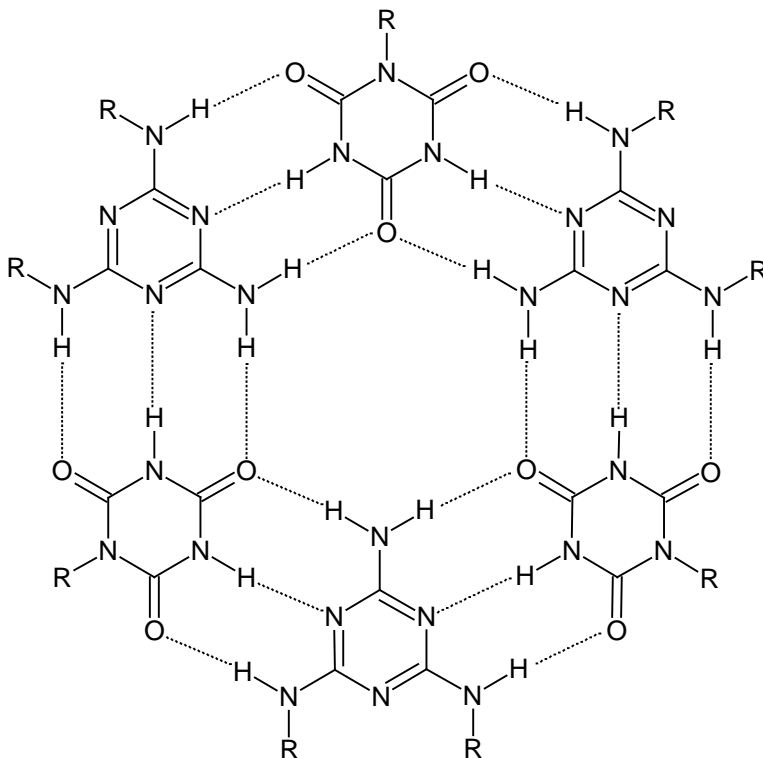


Abb. 1-9: Assoziation von Cyanursäure und Melamin zu einem Ring^[20]

1.5 Dendrimere

Unter dem Begriff Dendrimer^[2, 4, 5, 23-25] versteht man ein Molekül, das sich, ausgehend von einem Kern, nach außen immer weiter verzweigt. Der Name leitet sich von seiner baumartig verästelten Struktur ab (griechisch: δένδρον: der Baum; μέρος: der Körper). Ein weniger gebräuchlicher Name für Dendrimere ist „Arborole“ (lateinisch: arbor: der Baum).

Ein Dendrimer besteht aus einem Kernbaustein, an den ein oder mehrere Teilchen geknüpft sind, die eine Verzweigungseinheit tragen. An jede dieser Verzweigungseinheiten sind wiederum Verzweigungsstellen tragende Teilchen geknüpft. Dieses Prinzip kann weiter fortgesetzt werden, und es entstehen Moleküle, die nach außen immer größer werden und deren Zahl der Verzweigungseinheiten von innen nach außen exponentiell zunimmt. Die Größe eines Dendrimers wird meist in Anzahl an Generationen angegeben, die aber nicht unendlich groß werden kann, da die Packung der endständigen Gruppen mit jeder neu hinzukommenden Generation immer dichter wird. So wird durch sterische Gründe dem Wachstum ein Ende gesetzt.

Die Dendrimersynthese kann generell auf zwei Wegen erfolgen, zum einen divergent, zum anderen konvergent.

Bei der divergenten Synthese (s. Abbildung 1-10)^[26] erfolgt der Aufbau von innen her. Dabei beginnt man mit dem Kern, an den Verzweigungseinheiten geknüpft werden. Im nächsten Syntheseschritt werden an diese dann neue Verzweigungseinheiten synthetisiert.

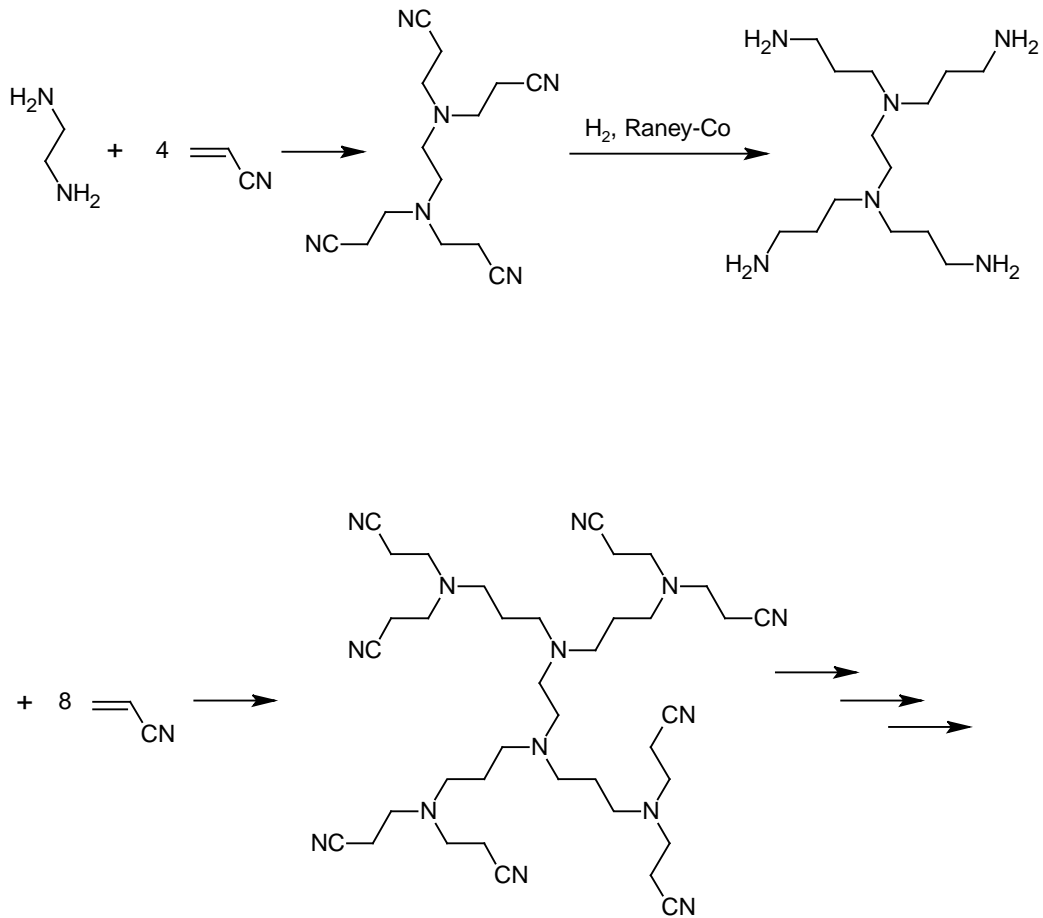


Abb. 1-10: Divergente Synthese eines Dendrimers, ausgehend von 1,2-Diaminoethan als Kernbaustein^[26]

Bei der konvergenten Synthese (s. Abbildungen 1-11 und 1-12)^[27] beginnt man mit der äußersten Generation des zu synthetisierenden Dendrimers. Diese Moleküle werden an Verzweigungseinheiten geknüpft. Die dabei entstehenden Verbindungen entsprechen den beiden äußeren Generationen des Dendrimers und werden ihrerseits wieder an eine Verzweigungseinheit geknüpft. Auf diese Weise erhält man sogenannte Dendronen, die im letzten Syntheseschritt an den Dendrimerkern gekuppelt werden.

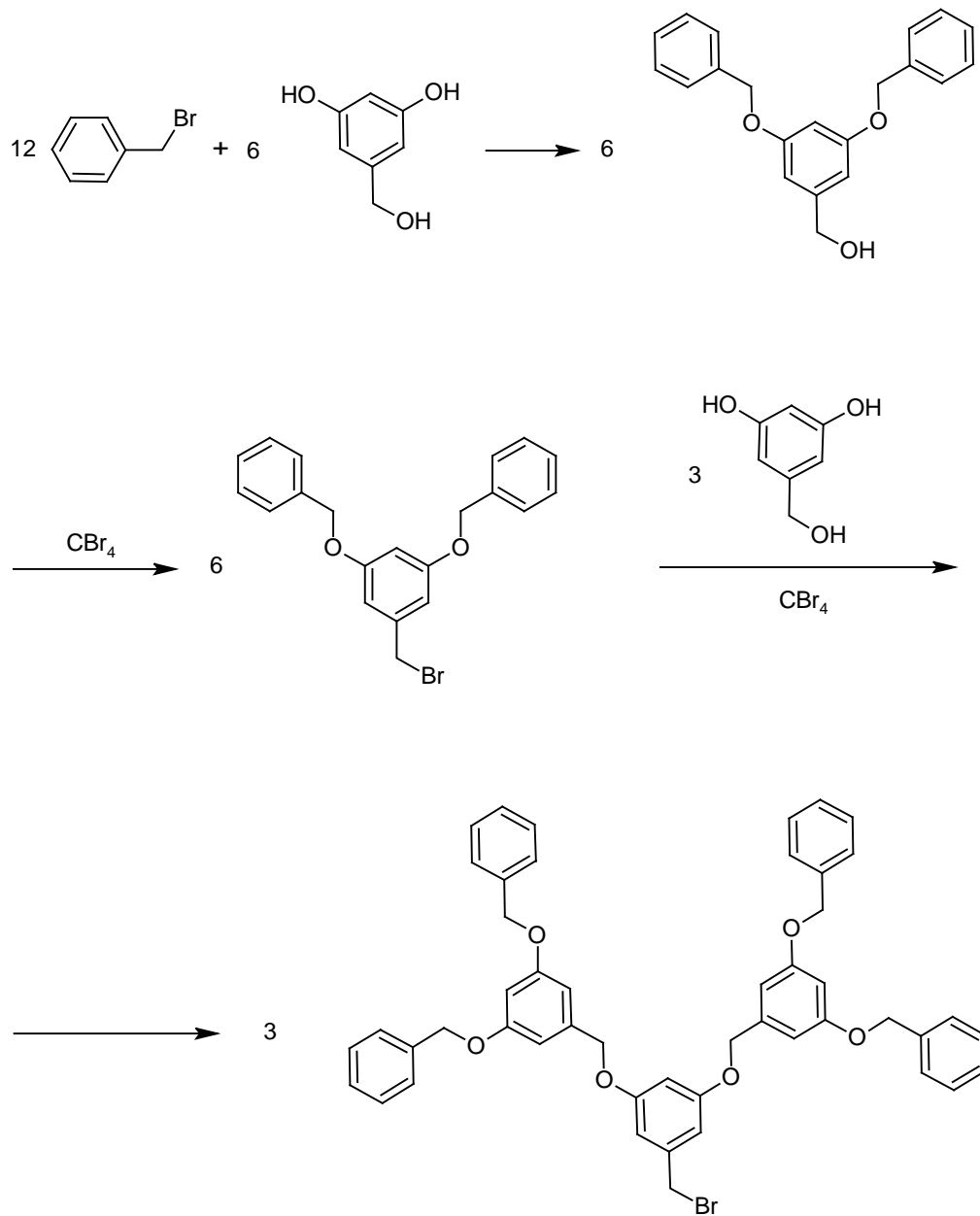


Abb. 1-11: Konvergente Synthese eines Dendrimers^[27]: Darstellung der Dendronen

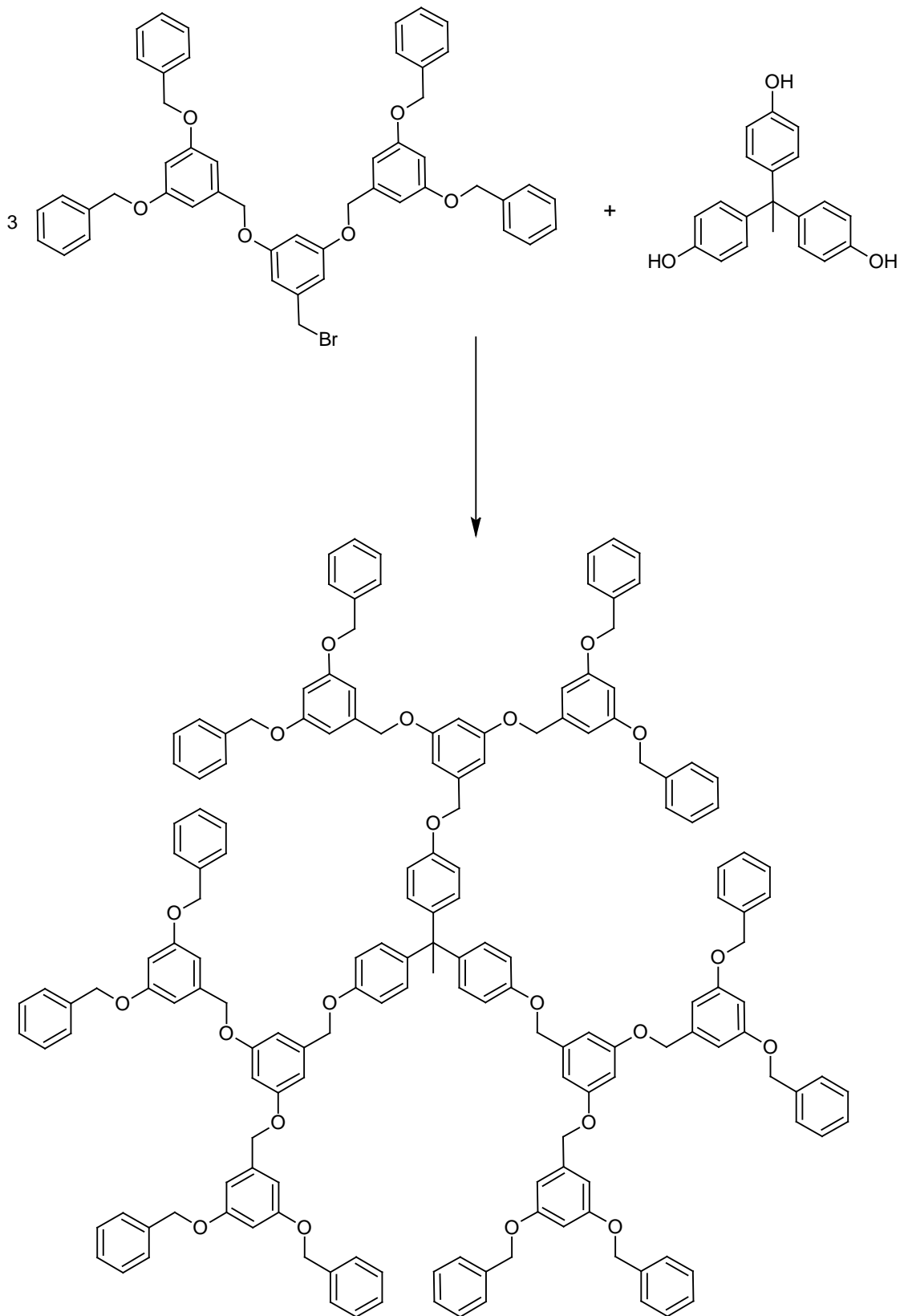


Abb. 1-12: Konvergente Synthese eines Dendrimers^[27]: Verknüpfung der Dendronen mit einem Dendrimerkern

Die auf diesen beiden Wegen dargestellten Dendrimere sind einzig durch kovalente Bindungen aufgebaut. Es lassen sich jedoch auch Dendrimere herstellen, die durch nichtkovalente Bindungen zusammengehalten werden. Beispielsweise wurde ein Kernbaustein synthetisiert, der mit einem bestimmten Wasserstoffbrückenmuster substituiert ist. Bei Zugabe von Verzweigungsbausteinen, die das komplementäre Muster tragen, lagern sich diese an den Dendrimerkern an. In Abbildung 1-13 sind der Dendrimerkern und ein Verzweigungsbaustein eines von Hirsch dargestellten Dendrimers zu sehen.^[28, 29]

1.6 Porphinfarbstoffe

Zu den Porphinfarbstoffen zählen mehrere wichtige, in der Natur vorkommende Verbindungen, nämlich die Porphyrine, das Hämoglobin, Chlorophyll, Vitamin B₁₂ und die Phthalocyanine.^[30]

Porphyrene^[30,31] sind eine Verbindungsklasse, in der vier Pyrrolringe über Methinbrücken miteinander verknüpft sind. Der Grundkörper, das Porphin, ist ein 16-gliedriges, mesomeriestabilisiertes, planares Ringsystem, das in zwei mesomeren Formen dargestellt werden kann. Abbildung 1-14 zeigt das Porphin und seine Nomenklatur. Die Positionen 5, 10, 15 und 20 werden auch *meso*-Positionen genannt.

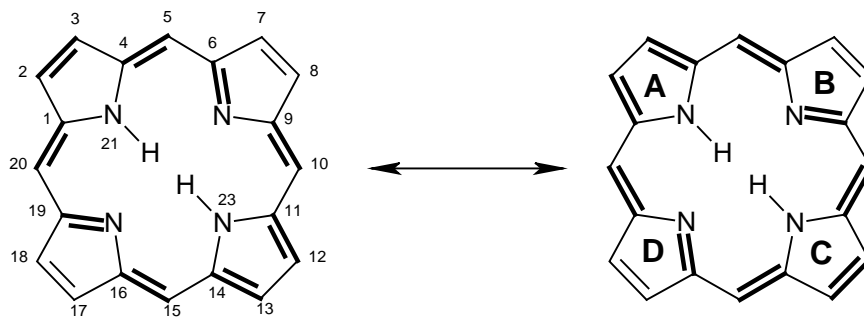


Abb. 1-14: Grundkörper der Porphyrine: das Porphin. Das konjugierte, aus 18 π -Elektronen bestehende π -System, ist fett dargestellt.

Die beiden Protonen an den Stickstoffatomen der Porphyrine lassen sich durch Metallkationen ersetzen, wobei Komplexe, die sogenannten Metalloporphyrine, entstehen (s. Abbildung 1-15).

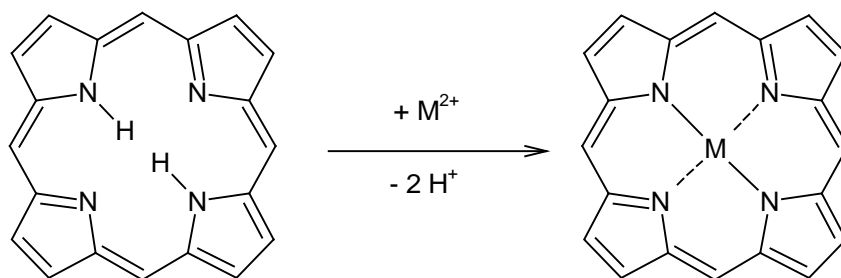


Abb. 1-15: Komplexbildung von Porphyrinen mit Metallkationen

Über das Kation im Porphyrinsystem können weitere Liganden an das Porphyrin gebunden werden. Da die zusätzlichen Liganden senkrecht auf der Porphyrinebene stehen, entstehen, je nachdem, ob sich 1:1- oder 1:2-Komplexe bilden, quadratisch-pyramidale oder quadratisch-bipyramidale Komplexe.

Während die Metalloporphyrine in der Regel sehr stabil sind, findet der Austausch der axialen Liganden relativ schnell statt. So lassen sich für viele Metalloporphyrine Assoziationskonstanten für die Komplexbildung mit stickstoffhaltigen Liganden bestimmen. Sehr gut erforscht sind z.B. Zink-Porphyrine mit Pyridin oder Piperidin. Hierbei bilden sich 1:1-Komplexe von Metalloporphyrin und Ligand, deren Komplexstabilitäten durch UV/VIS-Spektroskopie ermittelt wurden. Weitere Metalle, die oft zur Komplexbildung eingesetzt werden, sind Palladium, Platin oder Nickel.

Die in der Natur vorkommenden Porphinfarbstoffe enthalten ein Eisen-, Magnesium- oder Cobaltkation. Die wohl bekanntesten Vertreter sind hierbei das Hämoglobin, das Chlorophyll und das Vitamin B₁₂.^[30]

Beim Hämoglobin^[30] handelt es sich um den Farbstoff der roten Blutkörperchen, der zu etwa 4 % aus einer Farbkomponente, dem Häm, und zu ca. 96 % aus einer Eiweißkomponente besteht. Das Häm ist ein Eisenkomplex eines substituierten Porphyrins, an das die Eiweißkomponente axial gebunden ist. Die Bedeutung des Hämoglobins liegt darin, daß an das Eisenkation auch ein Sauerstoffmolekül gebunden werden und dann im Organismus verteilt werden kann. Die Struktur des Häms zeigt Abbildung 1-16.

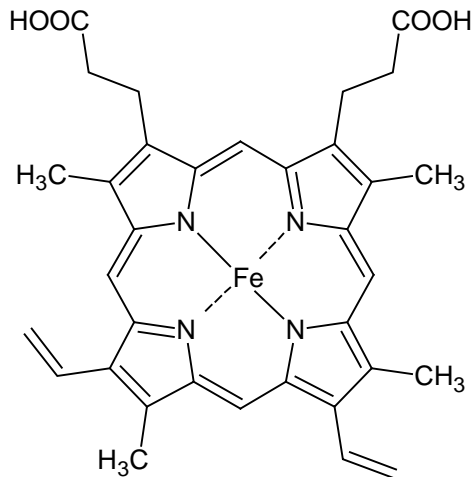
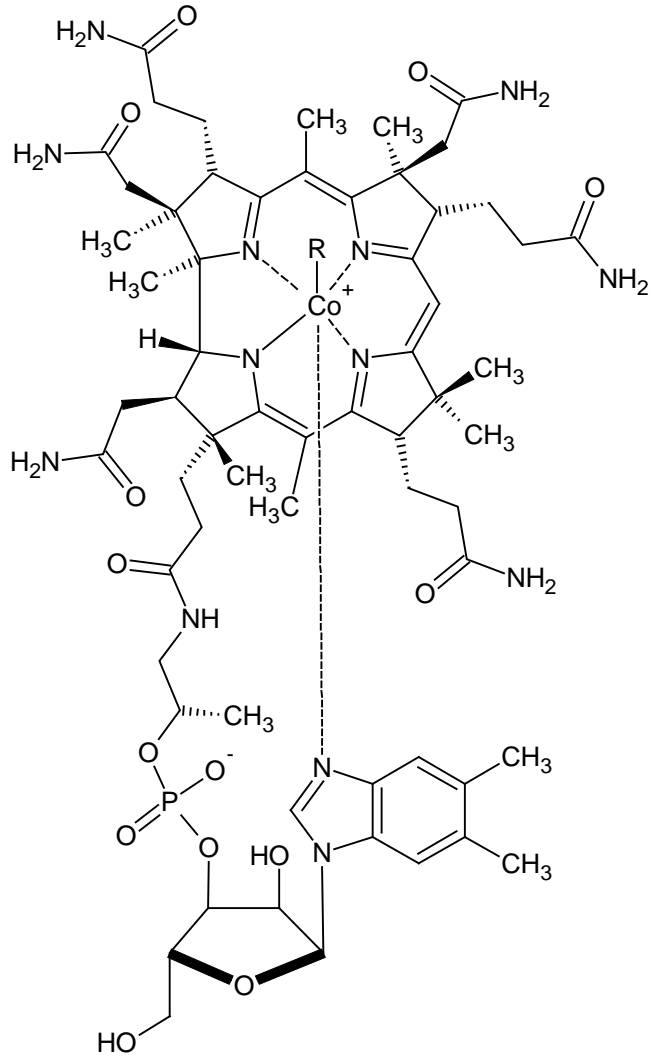
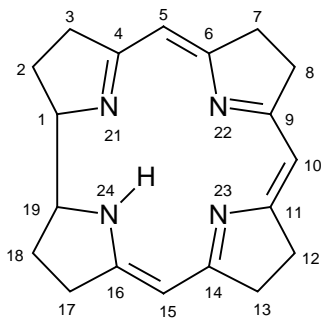


Abb. 1-16: Häm

Grundkörper der Chlorophylle^[30] ist nicht das Porphin, sondern das Chlorin, das sich vom Porphin dadurch unterscheidet, daß eine der Ringdoppelbindungen hydriert ist. Chlorophyll ist der grüne Blattfarbstoff von Pflanzen. Es besteht aus zwei ähnlichen Komponenten, dem blaugrünen Chlorophyll a und dem gelbgrünen Chlorophyll b. Es ist in den Chloroplasten der Zellen zu finden, ist dort an ein Eiweiß gebunden und liegt als Magnesiumkomplex vor. Seine Bedeutung hat das Chlorophyll bei der Photosynthese. Abbildung 1-17 zeigt das Chlorophyll a und seinen Grundkörper, das Chlorin.



Cyanocobalamin: R = CN
 Hydroxycobalamin: R = OH
 Vitamin B₁₂: R = 5'-Desoxyadenosyl

Abb. 1-18: Corrin (links) und Cobalamine (rechts)

Wie oben schon erwähnt, wurden Zinkporphyrine und deren Komplexbildung gut untersucht. Eine Anwendung findet die Komplexbildung bei der Cyclisierung von Porphyrin-oligomeren^[32, 33]. Dabei erfahren lineare Vorläufermoleküle durch Zugabe von als Liganden geeigneten Molekülen eine Vororientierung, so daß ein anschließender Ringschluß ermöglicht wird (s. Abbildung 1-19).

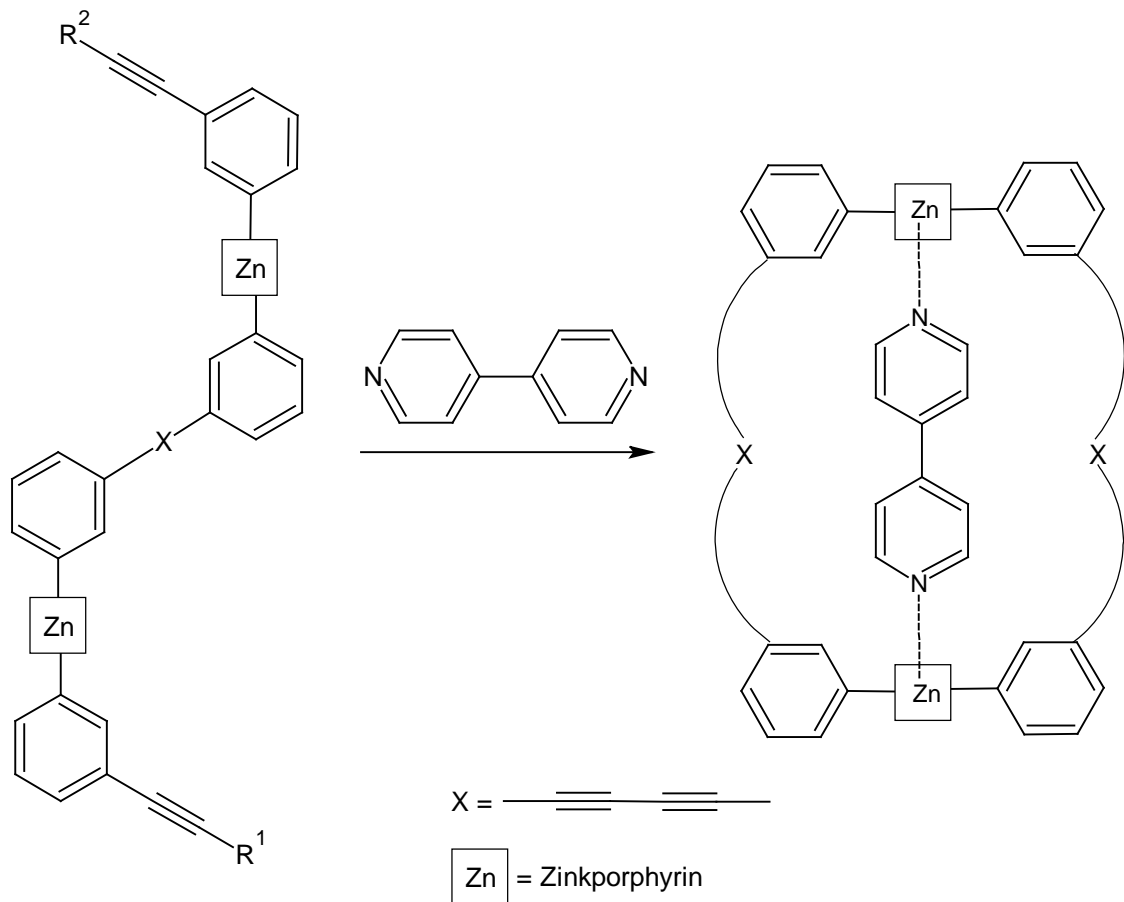


Abb. 1-19: Cyclisierung eines Porphyrin-Dimers^[33]: das als Templat zugegebene 4,4'-Bipyridyl koordiniert an die beiden Zinkkationen, so daß die Reste R¹ und R² des linearen Moleküls in räumliche Nähe kommen und eine Kupplungsreaktion möglich ist.

Weitere Forschung findet auf dem Gebiet der Selbstorganisation von Porphyrinen durch Wasserstoffbrückenbindungen statt^[34]. Dabei tragen die Substituenten des Porphyrins ein selbstkomplementäres Wasserstoffbrückenmuster, so daß eine Komplexbildung eines Porphyrins mit einem weiteren gleichartigen Molekül ermöglicht wird. Abbildung 20 zeigt ein aus durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenes Aggregat aus vier Porphyrinmolekülen.

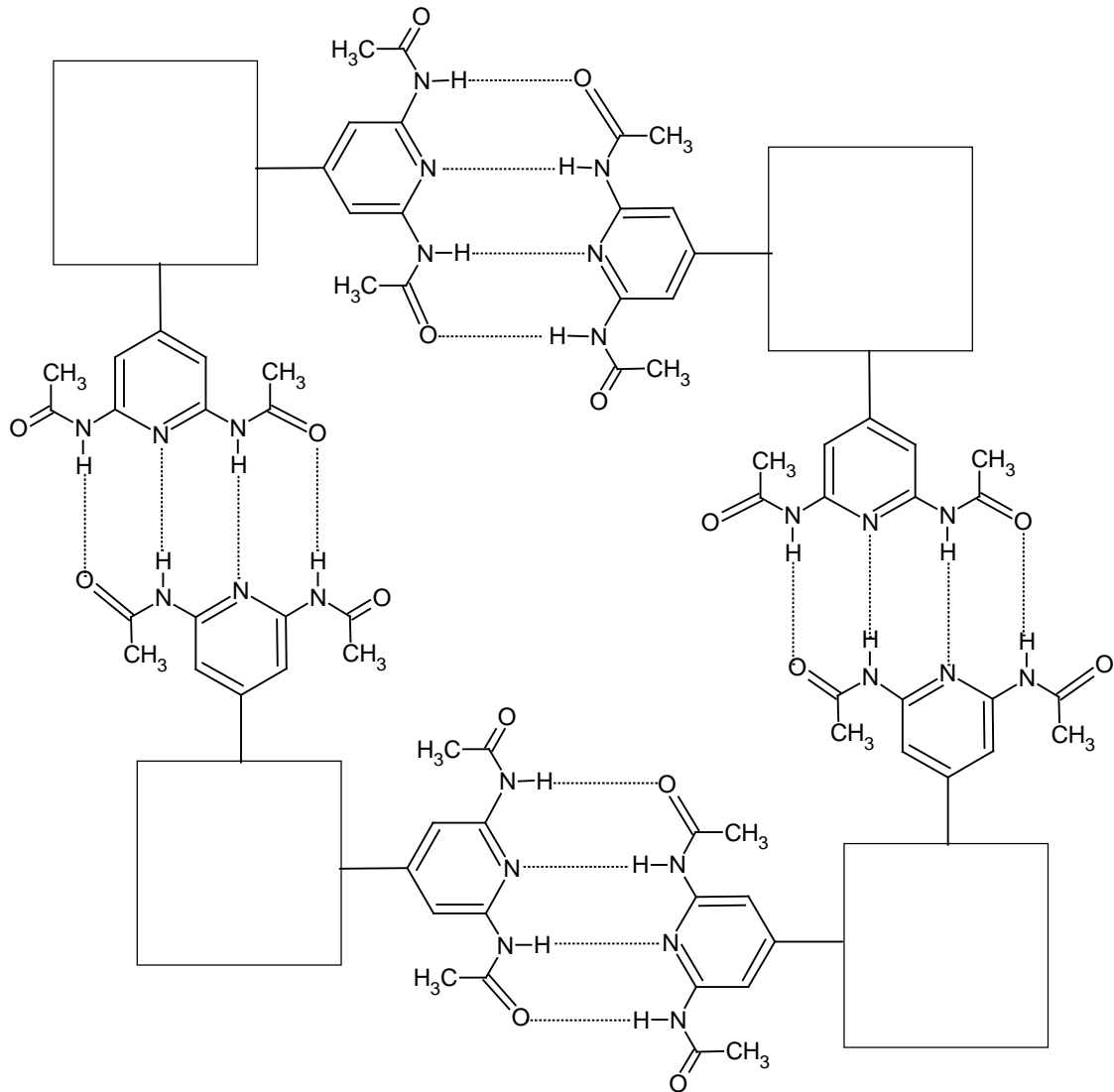


Abb. 1-20: Aggregat aus vier Porphyrinmolekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden^[34] (Das Viereck symbolisiert den Porphyringrundkörper)

1.7 Barbitursäuren

Barbitursäure und ihre Derivate^[30], die Barbiturate, sind Abkömmlinge des Pyrimidins. Sie lassen sich durch Kondensation von Malonsäureestern mit Harnstoff gewinnen. Barbiturate spielen in der Medizin eine große Rolle und werden dort als Schlafmittel oder leichte Narkosemittel eingesetzt. Wichtige Beispiele sind das 5,5-Diethylbarbiturat, das unter dem Namen Barbital als Schlafmittel Verwendung fin-

det, oder die 5-(1-Cyclohexenyl)-1,5-dimethylbarbitursäure (Hexobarbital, Evipan), die für Kurznarkosen verwendet wird. Die genannten Beispiele sind in Abbildung 1-21 dargestellt.

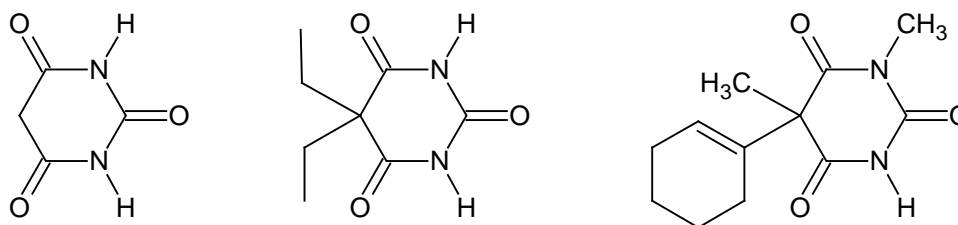


Abb. 1-21: Barbitursäure (links) und Barbiturate: Barbitur (mitte), Hexobarbital (rechts)

Für die Forschung in der Supramolekularen Chemie sind Barbitursäurederivate vor allem wegen ihrer Wasserstoffbrückendonator- und -akzeptorstellen interessant.^[35] Sie können, wie Abbildung 1-22 zeigt, mit ihrer gewinkelten Erkennungsdomäne ADA[^]ADA, wobei A für eine Wasserstoffbrückenakzeptor-, D für eine Wasserstoffbrückendonorstelle und [^] für die gewinkelte Struktur stehen, vom komplementären Hamiltonrezeptor mit einer DAD[^]DAD-Struktur gebunden werden.

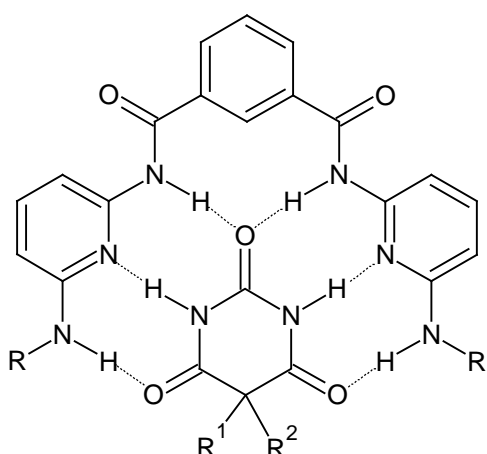


Abb. 1-22: von einem Hamiltonrezeptor^[35] durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenes Barbiturat

2 AUFGABENSTELLUNG

Übergeordnetes Ziel dieser Arbeit soll es sein, supramolekulare Strukturen aufzubauen. Bausteine für die zu bildenden Dendrimere sollen dabei Metalloporphyrine sein. Das Wachstum der Dendrimere soll durch Zugabe von Molekülen erreicht werden, die jeweils durch nichtkovalente Bindungen an die vorherige Generation gebunden werden sollen. Außerdem soll die Verzweigung in zwei Dimensionen erfolgen, und zwar durch unterschiedliche Arten von nichtkovalenten Wechselwirkungen: zum einen soll an das Metallatom des Porphyrins ein Ligand *axial* durch eine *Koordinative Bindung* gebunden werden, zum anderen sollen die Substituenten *in* der Porphyrinebene zur Bindung weiterer Generationen über *Wasserstoffbrückenbindungen* genutzt werden. So könnten dann durch Zugabe der passenden Reaktionspartner zum Dendrimerkern dreidimensionale verzweigte Strukturen entstehen.

Um dieses Fernziel zu erreichen, sollte in dieser Arbeit versucht werden, die entsprechenden substituierten Metalloporphyrine zu synthetisieren. Das Ziel war es, Porphyrine mit einem Zinkatom herzustellen, die Substituenten mit einem Wasserstoffbrückenmuster tragen. Da viel Forschungsarbeit in die Synthese eines Verzweigungsbausteins auf der Grundlage eines Hamiltonrezeptors (DAD[^]DAD-Erkennungsdomäne) gesteckt wird, sollte das Porphyrin einen Barbitursäuresubstituenten enthalten, der die zum Hamiltonrezeptor komplementäre ADA[^]ADA-Erkennungsdomäne besitzt. Abbildung 2-1 zeigt die beiden zum Zielmolekül verknüpften Bausteine.

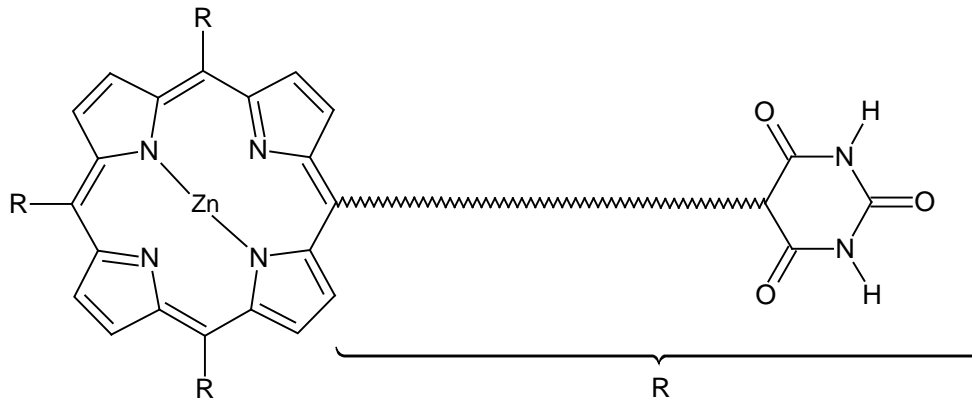


Abb. 2-1: Zielmolekül, bestehend aus einem Zinkporphyrin mit einem ein wasserstoffbrücken-mustertragenden kovalent gebundenen Substituenten

Dazu sollten sowohl Porphyrine als auch Barbitursäuren mit verschiedenen funktionellen Gruppen dargestellt werden. Dann mußten geeignete Kupplungsreaktionen gefunden werden, um die Moleküle miteinander zu verknüpfen.

Ein weiteres schon auf seine Koordinationsfähigkeit über Wasserstoffbrückenbindungen untersuchtes Molekül ist ein ADDA-Baustein. Da auch dieser an Porphyrine gebunden werden könnte, sollte versucht werden, ihn mit einer funktionellen Gruppe für Kupplungsreaktionen zu substituieren.

3 SYNTHESSEN

3.1 Porphyrin-Gerüst

Die Synthese von Porphyrinen kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: zum einen einstufig^[36-38], zum anderen zweistufig^[39, 40]. Bei der einstufigen Synthese kondensieren vier Äquivalente Pyrrol (**1**) unter dem katalytischen Einfluß einer Säure mit vier Äquivalenten Aldehyd **2**. Die zweistufige Synthese erfolgt über Diazomethine als Zwischenstufe. Dabei kondensieren im ersten Schritt zwei Äquivalente Pyrrol (**1**) mit einem Äquivalent Aldehyd **2** zu einem Diazomethin. In einem zweiten Reaktionsschritt reagieren dann zwei Moleküle Diazomethin mit zwei Aldehydmolekülen **2** zum Porphyrin **3**.

Da es schon in der Diplomarbeit nicht gelang, nach den in der Literatur beschriebenen Vorschriften Diazomethine herzustellen, um daraus Porphyrine zu synthetisieren, dagegen durch einstufige Synthesen Porphyrine dargestellt werden konnten, wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet, weitere Versuche für die zweistufige Synthese zu unternehmen. Die Porphyrine wurden alle durch die beiden im folgenden beschriebenen einstufigen Verfahren hergestellt.

Nach der von Fréchet^[38] beschriebenen Vorschrift für die Reaktion von Pyrrol (**1**) mit 3,5-Dimethoxybenzaldehyd wird das Porphyrin **3** in einer Ausbeute von 52 % erhalten. Die Reaktion erfolgt unter milden Bedingungen mit Bortrifluorid-diethyletherat als Katalysator und in stark verdünnter Lösung mit Chloroform als Lösungsmittel. 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) wird zugegeben, um das zunächst entstehende Chlorin zum gewünschten Porphyrin **3** zu oxidieren. Zur Isolation und Reinigung wird das Rohprodukt über reichlich Kieselgel filtriert und anschließend umkristallisiert. Abbildung 3-1 zeigt das Reaktionsschema für diese Reaktion.

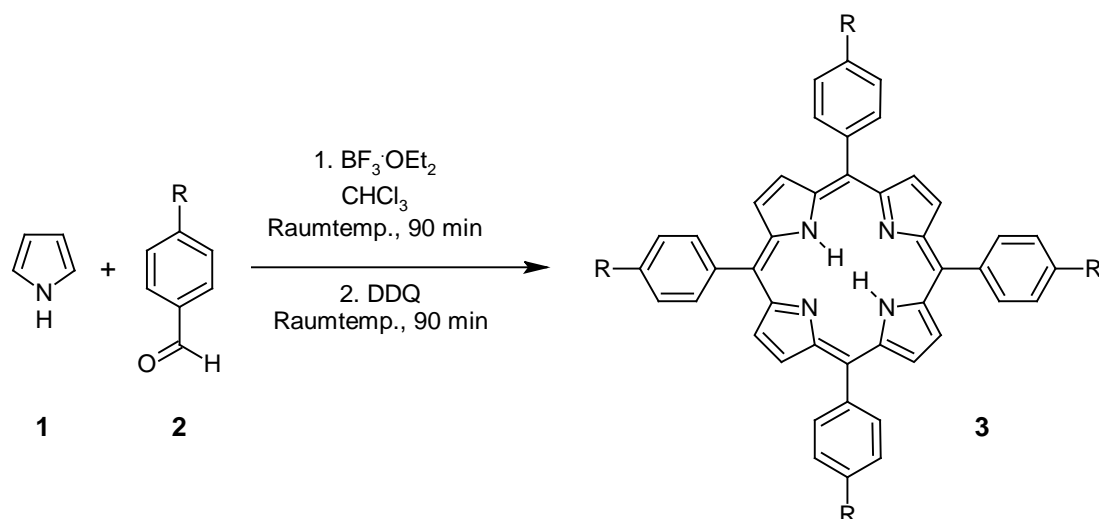


Abb. 3-1: Synthese eines Porphyrins nach Fréchet^[38]

Die im Rahmen dieser Arbeit nach dieser Vorschrift synthetisierten Porphyrine **3** wurden in Ausbeuten von 43 – 51 % erhalten. Dabei wurden die in Abbildung 3-2 dargestellten Aldehyde eingesetzt.

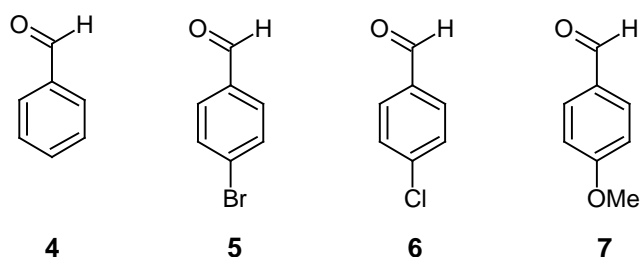


Abb. 3-2: eingesetzte Aldehyde für die Porphyrinsynthese nach Fréchet^[38]

Bei einer zweiten von Johnstone und Gonsalves^[37] beschriebenen Synthesevorschrift finden die Kondensation von Aldehyd **2** und Pyrrol (**1**) und die Oxidation zum Porphyrin **3** in einem siedenden Gemisch aus Essigsäure und Nitrobenzol statt (s. Abbildung 3-3). Das Rohprodukt fällt hierbei aus der Reaktionsmischung aus und kann durch Absaugen abgetrennt werden. Als weitere Reinigungsschritte schließen sich Filtrieren und Ausfällen an. Die in der Literatur angegebenen Ausbeuten variieren stark und liegen zwischen 0 und 49 %.

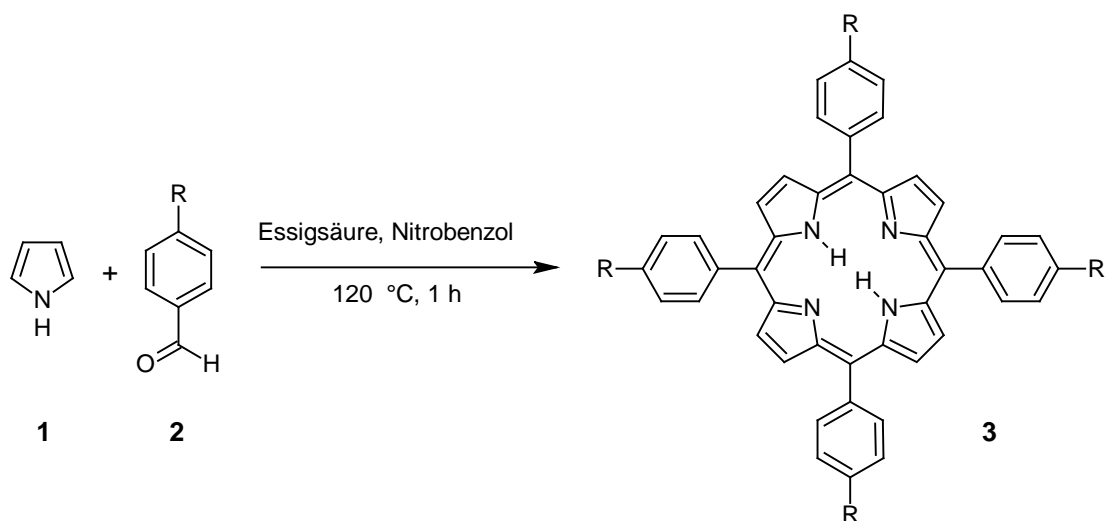


Abb. 3-3: Synthese eines Porphyrins nach Johnstone und Gonsalves^[37]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, je nach eingesetztem Aldehyd, Ausbeuten von 20 bis 54 % erreicht. Dabei wurden die in Abbildung 3-4 dargestellten Aldehyde eingesetzt.

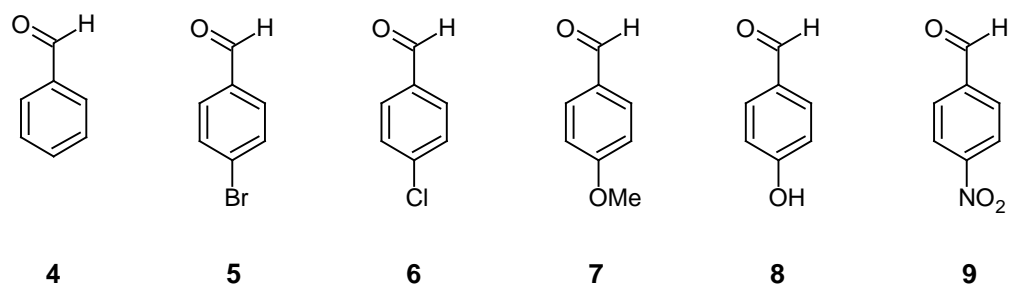


Abb. 3-4: eingesetzte Aldehyde für die Porphyrinsynthese nach Johnstone und Gonsalves^[37]

3.2 Zink-Einbau

Der Einbau des Zink-Kations in das Porphyrin **10** erfolgte in Anlehnung an eine von Fréchet^[38] beschriebene Vorschrift (s. Abbildung 3-5). Für einige Porphyrine konnte sie genauso übernommen werden, für andere wurden Lösungsmittel und Aufarbeitung auf-

grund eines anderen Löslichkeitsverhaltens des Porphyrins verändert. Im Normalfall wurde das Porphyrin **10** mit Zinkacetat in einer Mischung aus Chloroform und Methanol ca. 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach wäßriger Aufarbeitung und Extraktion mit Chloroform wurde das Rohprodukt zur Reinigung aus wenig Lösungsmittel ausgefällt. Eine Abwandlung der Vorschrift mußte für das in Chloroform unlösliche 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin (**130**) vorgenommen werden. Die Reaktion selbst wurde in reinem Methanol durchgeführt, die Extraktion erfolgte mit Diethylether. Da das Produkt aber auch hierin nur mäßig löslich ist, mußten relativ große Lösungsmittelmengen verwendet werden. Auf die weitere Reinigung durch Ausfällen mußte wegen des Löslichkeitsverhaltens verzichtet werden.

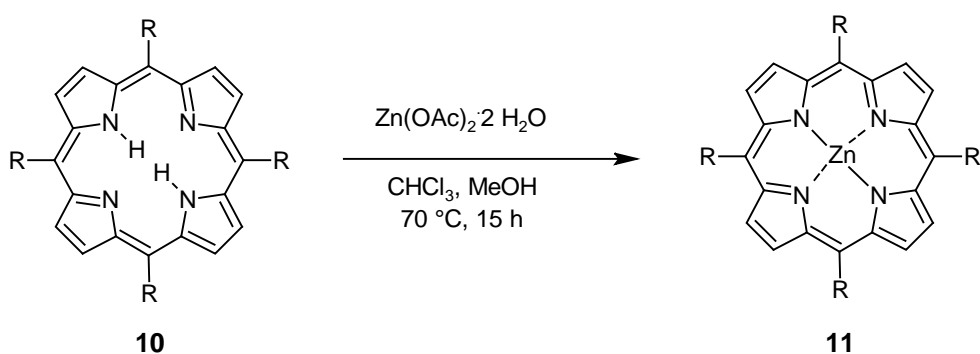


Abb. 3-5: Zink-Einbau nach Fréchet^[38]

3.3 Reaktionen an Porphyrinen

Um Porphyrine darzustellen, bei denen die benötigten Aldehyde nicht oder nur schwer erhältlich sind, wurden die Substituenten von leicht herzustellenden Porphyrinen in Folgereaktionen ersetzt. Es handelte sich dabei um eine Reduktion, eine Diazotierung und um eine Sandmeyer-Reaktion. So konnten auch das 5,10,15,20-Tetrakis(4-amino-phenyl)- (**17**) und das 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin (**27**), ausgehend vom 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-porphyrin (**16**), das nach der Vorschrift von

Johnstone und Gonsalves aus 4-Nitrobenzaldehyd (**9**) und Pyrrol (**1**) hergestellt wurde, dargestellt werden.

3.3.1 Reduktion

5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-porphyrin (**16**) ließ sich nach Murray^[41] zum 5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin (**17**) reduzieren. Reduktionsmittel war Zinn(II)chlorid, das in saurer Lösung zum Zinn(IV)chlorid oxidiert wird. Die ablaufenden Reaktionen sind in Abbildung 3-6 dargestellt.

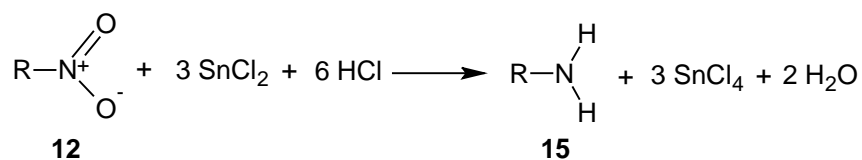
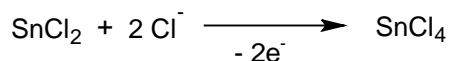
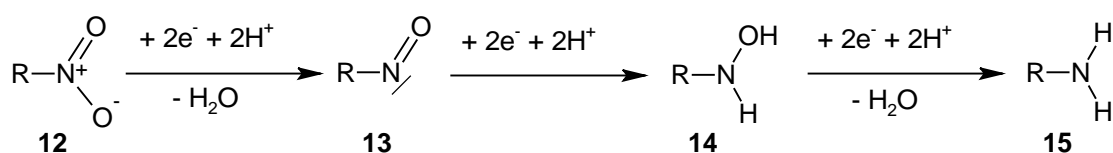


Abb. 3-6: Teilgleichungen für Reduktion (oben) und Oxidation (Mitte) und Bruttogleichung (unten)

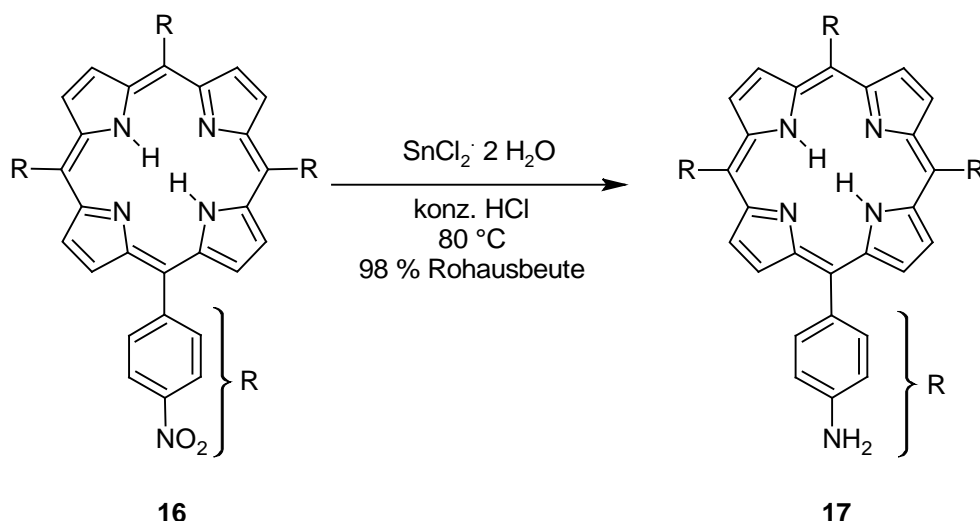


Abb. 3-7: Reduktion des 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-porphyrins zu 5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin

Die Reduktion des 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-porphyrins (**16**), wie sie in Abbildung 3-7 dargestellt ist, verlief in guten Ausbeuten; als problematisch erwies sich jedoch die Reinigung, die nach der in der Literatur angegebenen Methode überhaupt nicht funktionierte. Laut Vorschrift hätte das Produkt aus dem Rohprodukt durch mehrstündige Extraktion mit Chloroform herausgelöst werden sollen. Allerdings erwies sich das Produkt als in Chloroform nahezu unlöslich. Es gelang jedoch, das Produkt mit Aceton aus dem Rohgemisch zu isolieren. Leider sind im Aceton auch Verunreinigungen löslich, so daß das Produkt nur in verunreinigter Form erhalten werden konnte.

Um das 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin (**27**) herzustellen, schlossen sich eine Diazotierung nach Murray^[41] und eine Sandmeyer-Reaktion nach Semeikin^[42] an.

3.3.2 Diazotierung

Den Mechanismus der Diazotierung^[43] kann man sich nach Laue, Plagens^[44] und Becker et al.^[45] wie folgt vorstellen: Aus der in situ aus Natriumnitrit und Schwefelsäure hergestellten Salpetrigen Säure bildet sich das Anhydrid der Salpetrigen Säure N_2O_3 bzw. das Nitrosylkation NO^+ . Dieses greift das freie Elektronenpaar der Amino-

gruppe an. Nun wird ein Proton abgegeben, und es entsteht ein Nitrosamin **19**. Nach Tautomerisierung und Protonierung wird Wasser abgespalten und man erhält ein Diazoniumion **22** (s. Abbildung 3-8).

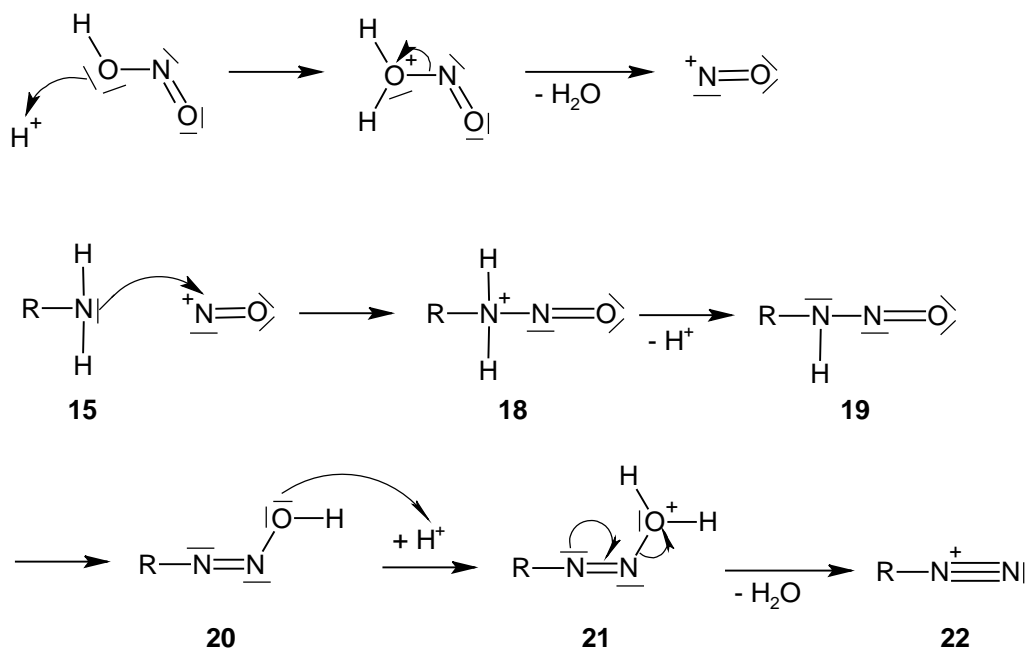


Abb. 3-8: Bildung des Nitrosylkations und Diazotierung eines Amins

3.3.3 Sandmeyer-Reaktion

Für die Sandmeyer-Reaktion^[44, 45] nimmt man einen radikalischen Mechanismus an, bei dem ein Kupfer(I)-Salz als Katalysator wirkt (s. Abbildung 3-9).

Die Herstellung der Diazoverbindung erfolgte in schwefelsaurer wäßriger Lösung unter Eiskühlung. Um daraus das 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin (**27**) zu synthetisieren, wurde die Lösung mit Kaliumiodid versetzt und solange erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt chromatographiert, allerdings nicht, wie die Vorschrift vorgab, über Aluminiumoxid, sondern es wurde aufgrund der Erfahrungen mit anderen halogenierten Porphyrinen Kieselgel verwendet. Statt der in der Literatur^[42] angegebenen Ausbeute von 68 % wurden leider nur 7 % erreicht. Das mag daran gelegen haben, daß das Edukt für die Diazotierung als Rohprodukt eingesetzt wurde und damit erstens keine exakte Einwaage möglich war und zweitens mögliche Beimengungen die Reaktion gestört haben könnten.

3.4 Barbitursäure(-Derivate)

Die Darstellung von Barbitursäurederivaten kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen kann man von Malonester (**28**) ausgehen, diesen mit Alkylhalogeniden **29** alkylieren und anschließend mit Harnstoff (**31**) zum Barbiturat **32** umsetzen. Zum zweiten kann man sich einer Knoevenagel-Reaktion bedienen und reine Barbitursäure (**33**), die käuflich erhältlich ist, sich aber auch leicht aus Malonester (**28**) und Harnstoff (**31**) herstellen läßt, mit Benzaldehyden **2** umsetzen. Dabei erhält man eine Doppelbindung, die sich mit Wasserstoff hydrieren läßt^[46]. Die beiden Syntheschemata sind in den Abbildungen 3-11 und 3-12 dargestellt.

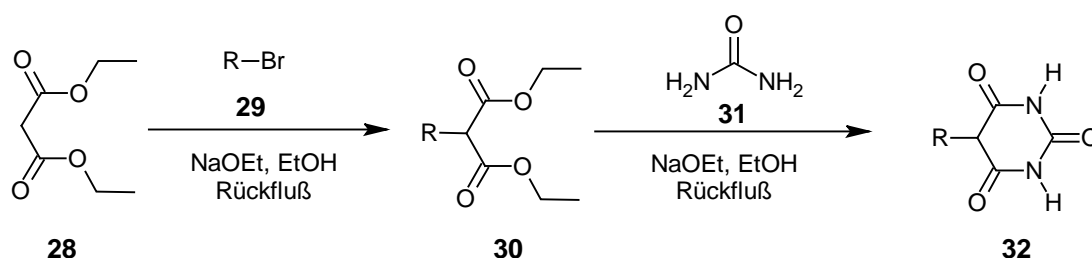


Abb. 3-11: Darstellung von Barbitursäurederivaten durch Alkylierung von Malonester und Umsetzung mit Harnstoff

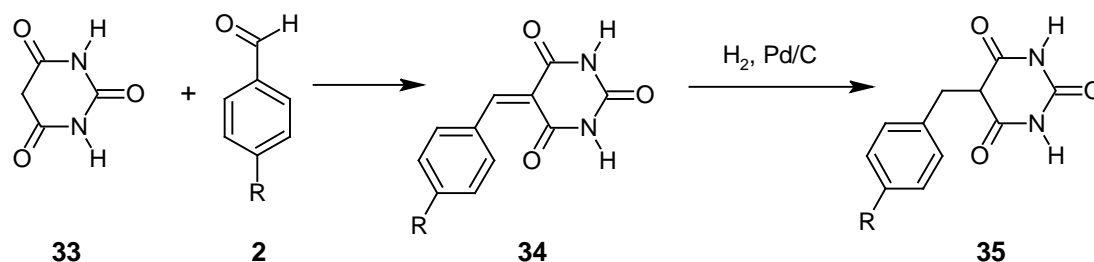


Abb. 3-12: Darstellung von Barbitursäurederivaten durch Knoevenagelreaktion mit Barbitursäure

Mit der Funktionalisierung der Barbitursäuren sollten zwei verschiedene Ziele verfolgt werden. Zum einen sollten die eingeführten Reste eine funktionelle Gruppe tragen, an der weitere Reaktionen zur Verknüpfung mit Porphyrinen durchgeführt werden konnten. Zum anderen sollte versucht werden, die Löslichkeit der Barbitursäuren zu verbessern. Deshalb wurden in einigen Versuchen Zweitsubstituenten, in einem Fall ein Butylrest, in einem anderen eine Etherkette, eingeführt.

3.4.1 Malonester-Alkylierung

Bei Malonestern **36** handelt es sich um β -Dicarbonylverbindungen, die zwei acide H-Atome tragen. Durch Deprotonierung entstehen aus ihnen mesomeriestabilisierte Enolate **37**. Als Elektrophil wirkt bei der Reaktion ein Alkylhalogenid **38**, und es erfolgt eine Alkylierung des Malonesters^[44, 45, 47, 48]. Abbildung 3-13 zeigt den Mechanismus.

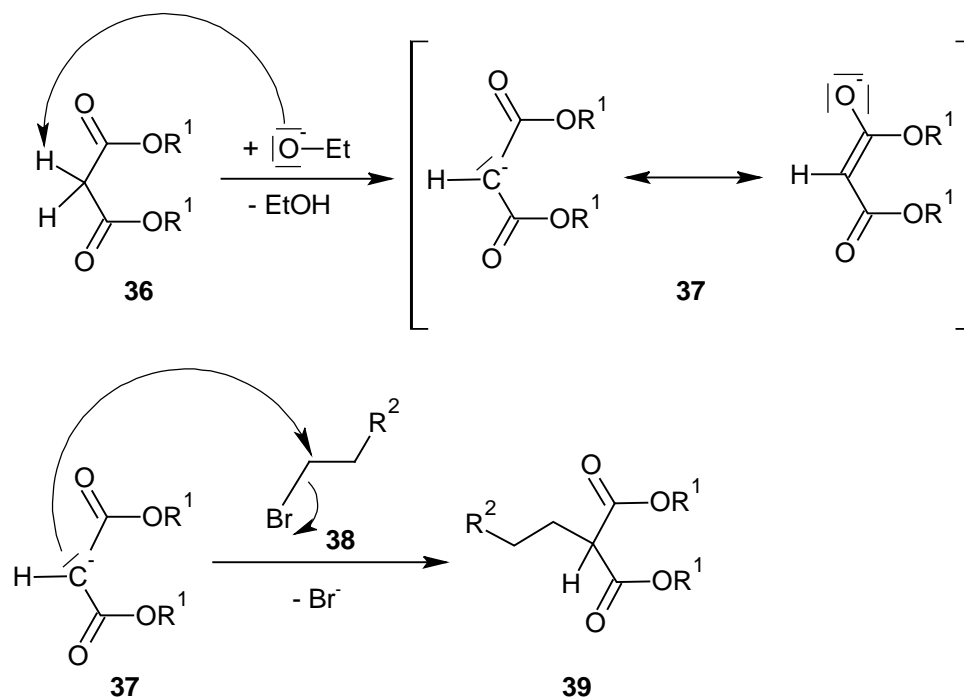


Abb. 3-13: Malonesteralkylierung

Die einfache Alkylierung des Malonesters (**28**) wurde in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift aus dem Organikum^[45] vorgenommen: aus Natrium und Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt, zu der anschließend der Malonester (**28**) und dann das Alkylierungsmittel **29** gegeben wurden. Die Ansätze wurden mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann wäßrig aufgearbeitet. Die weitere Reinigung erfolgte durch Destillation oder Chromatographie. Leider konnte das gewünschte einfach alkylierte Produkt nicht immer in reiner Form isoliert werden: es entstand häufig im Gemisch mit nicht umgesetztem oder mit dem zweifach alkylierten Malonester.

Problemlos gelang die Einfachalkylierung mit Butylbromid (**40**), Allylbromid (**42**) und Bromacetaldehyddiethylacetal (**44**). Auch die Einführung einer Etherkette (**46**) zur Löslichkeitssteigerung verlief erfolgreich (s. Abbildung 3-14).

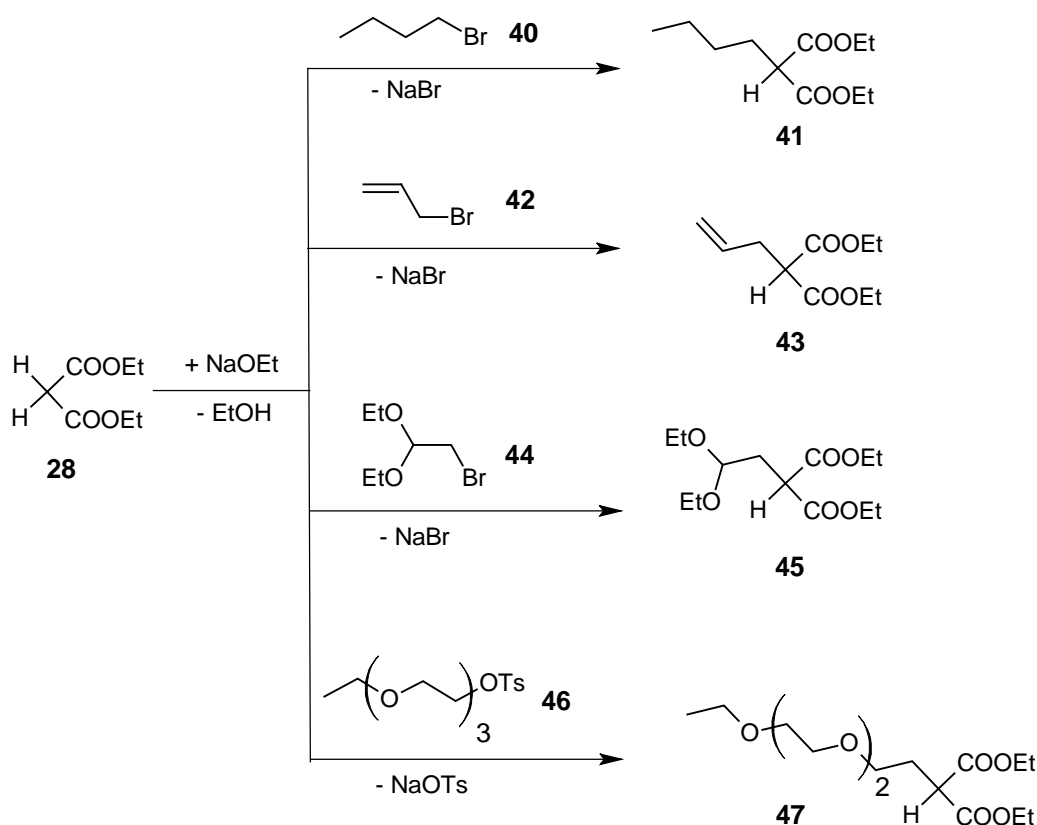


Abb. 3-14: erfolgreich durchgeführte Einfachalkylierungen von Malonester

Bei Verwendung von Dibrommethan (**48**) als Alkylierungsmittel erfolgte eine intramolekulare Zweitalkylierung, so daß ein Cyclopropanring entstand und nicht, wie erhofft, das zweite Bromatom für weitere Reaktionen erhalten blieb. Das Reaktionsgemisch nach Alkylierung mit Propargylbromid (**50**) ließ sich nicht befriedigend trennen, desgleichen das Gemisch nach Alkylierung mit einem Alkylbromid, das an ein Porphyrin verethert war (**55**). Die Alkylierung mit 4-Brombenzylbromid (**53**) lieferte ausschließlich den zweifach alkylierten Malonester (**54**). Abbildung 3-15 zeigt die unerwünschten Zweitalkylierungen, Abbildung 3-16 den mit einem Porphyrin alkylierten Malonester.

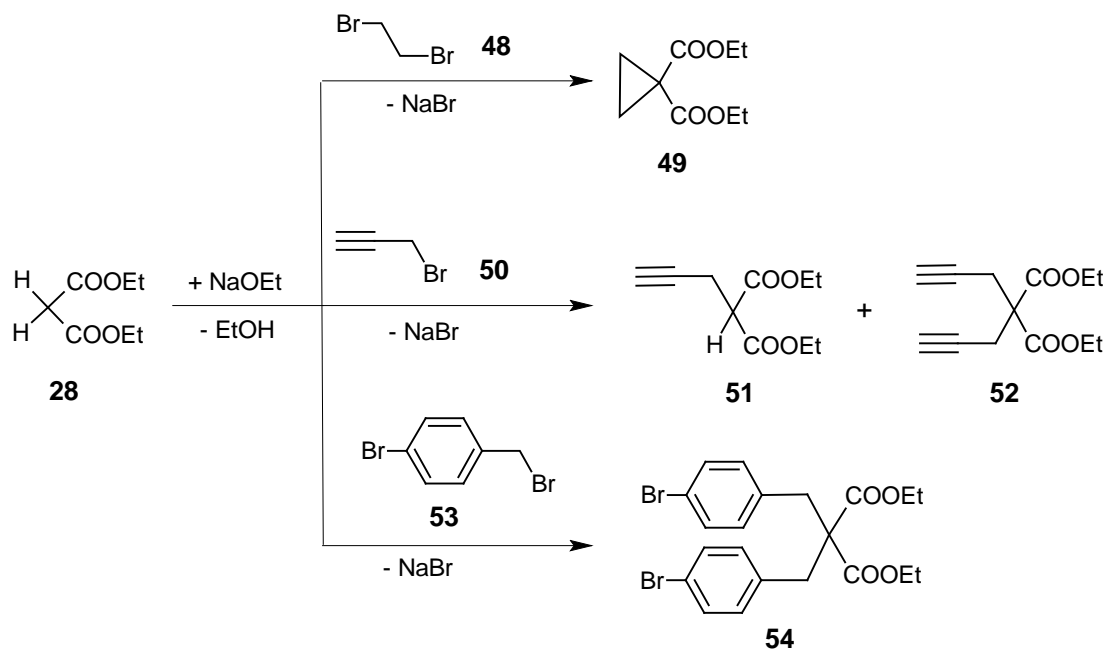


Abb. 3-15: unbeabsichtigte Zweifachalkylierungen von Malonester

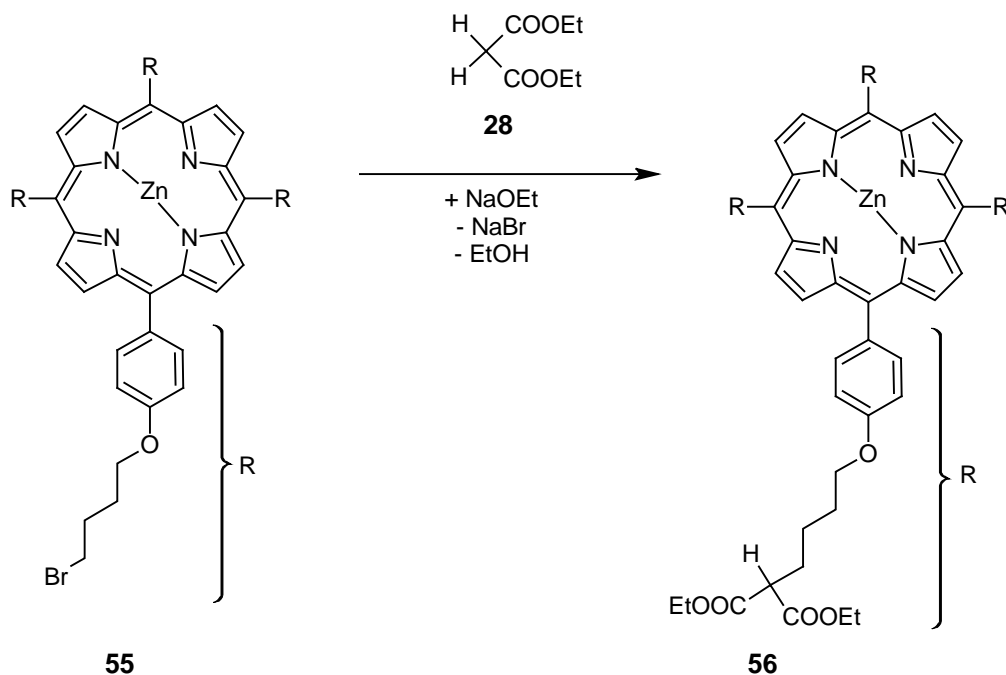


Abb. 3-16: Malonesteralkylierung mit einem Porphyrin: die Reaktion mußte hierbei an jedem Porphyrinmolekül viermal erfolgen

In den Fällen, in denen der Malonester (**28**) zur Steigerung der Löslichkeit mit einem zweiten Substituenten alkyliert wurde, wurde die erste Alkylierung wie oben beschrieben mit Ethanolat in Ethanol vorgenommen. Die Zweitalkylierung erfolgte nach einer Vorschrift von Hamilton^[49], bei der mit der Base Kalium-*tert*-butylat und dem Lösungsmittel Toluol gearbeitet wird. Die durchgeführten Reaktionen gibt Abbildung 3-17 wieder.

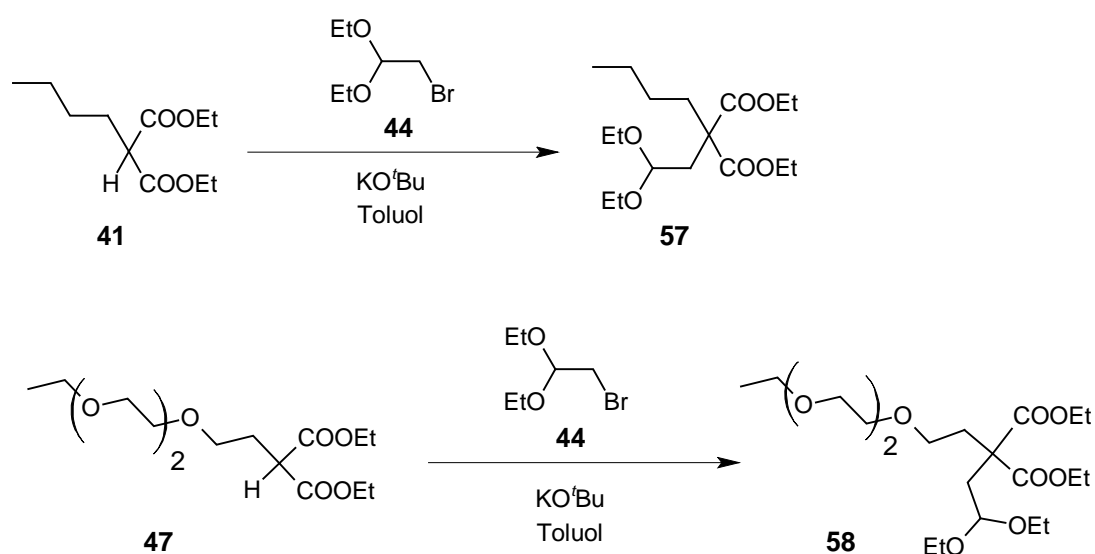


Abb. 3-17: Zweitalkylierung von einfach alkylierten Malonestern

Einige der durch einfache und zweifache Alkylierung erhaltenen Malonester wurden zu den entsprechenden Barbitursäuren umgesetzt. Dazu wurden sie, wie oben beschrieben, in natriumethanolathaltigem Ethanol mit Harnstoff (**31**) unter Rückfluß erhitzt.^[17] Die in Abbildung 3-18 gezeigten Verbindungen konnten so problemlos erhalten werden.

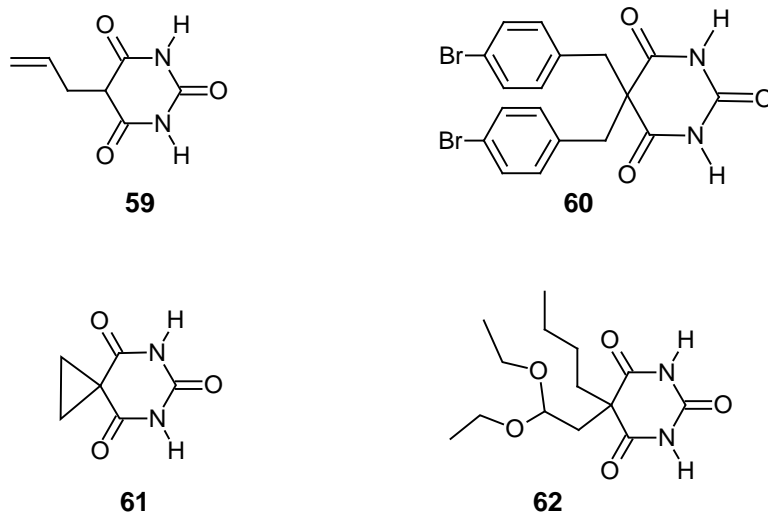


Abb. 3-18: aus Malonestern durch Umsetzung mit Harnstoff erhaltene Barbitursäurederivate

3.4.2 Knoevenagel-Reaktion

Eine weitere Möglichkeit, funktionalisierte Barbitursäuren herzustellen, bietet die Knoevenagel-Reaktion^[44, 50]. Dabei handelt es sich um eine Kondensationsreaktion von Aldehyden oder Ketonen mit aktiven Methylenverbindungen. Im Normalfall verläuft die Reaktion basenkatalysiert. Ein allgemeiner Mechanismus, wie er in Abbildung 3-19 dargestellt ist, soll im folgenden am Beispiel eines Malonesters **36** erläutert werden. Im ersten Schritt abstrahiert die Base ein acides Proton des Malonesters **36**. Es entsteht ein Carbanion **37**, welches das Carbonylkohlenstoffatom des Aldehyds **63** angreift. Nach Protonierung erhält man ein aldolartiges Zwischenprodukt **65**, aus dem Wasser abgespalten wird. Dabei entsteht das α,β -ungesättigte Produkt **66**.

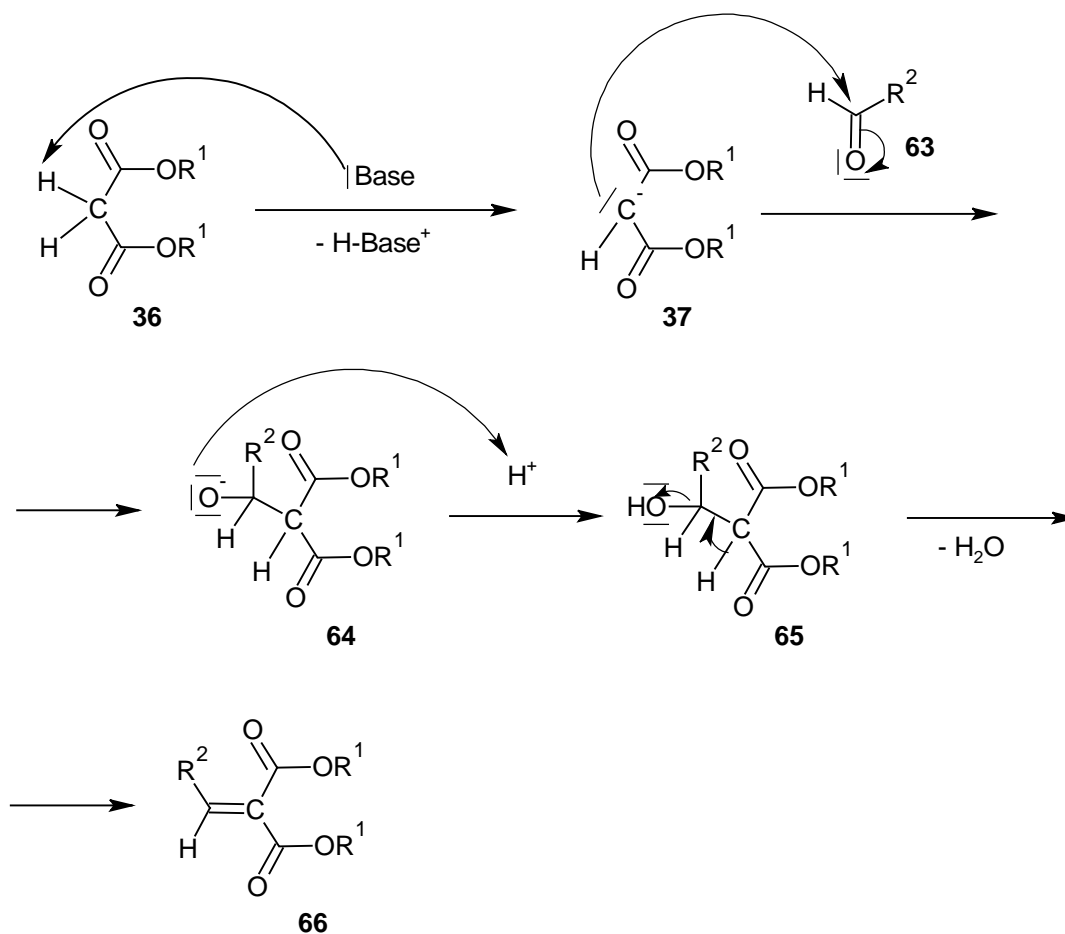


Abb. 3-19: Mechanismus der Knoevenagel-Reaktion

Da beim Versuch, die Knoevenagel-Reaktion an Barbitursäuren nach literaturbekanntem Methoden durchzuführen, die gewünschten Ergebnisse nicht erzielt wurden, wurden die Bedingungen so weit variiert, daß die herkömmlichen Knoevenagel-Bedingungen (Basenkatalyse, Entfernung des entstehenden Wassers durch Zugabe wasserentziehender Reagenzien oder azeotropes Abdestillieren) nicht mehr erfüllt waren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen fanden weitgehend in saurer Lösung statt. Auch wurden keine wasserentziehenden Reagenzien zugesetzt, sondern die Reaktion fand teilweise sogar in wäßriger Lösung statt. Im folgenden soll ein möglicher Mechanismus für die Reaktion in saurer Lösung gezeigt werden (s. Abbildung 3-20). Zum einen kann der Aldehyd **63** durch Protonierung für einen nukleophilen Angriff aktiviert werden. Zum anderen wird die Einstellung des Keto-Enol-Tautomerie-Gleichgewichts des Malonesters **36**, **68** beschleunigt, so daß das bei der Reaktion verbrauchte Enol schnell nachgeliefert wird.

Bei der Reaktion greift die Doppelbindung des Enols **68** den protonierten Aldehyd **67** an, wobei das Addukt **69** entsteht, aus dem durch Protonenwanderung, Wasser- und Protonenabspaltung das Knoevenagel-Produkt **66** entsteht.

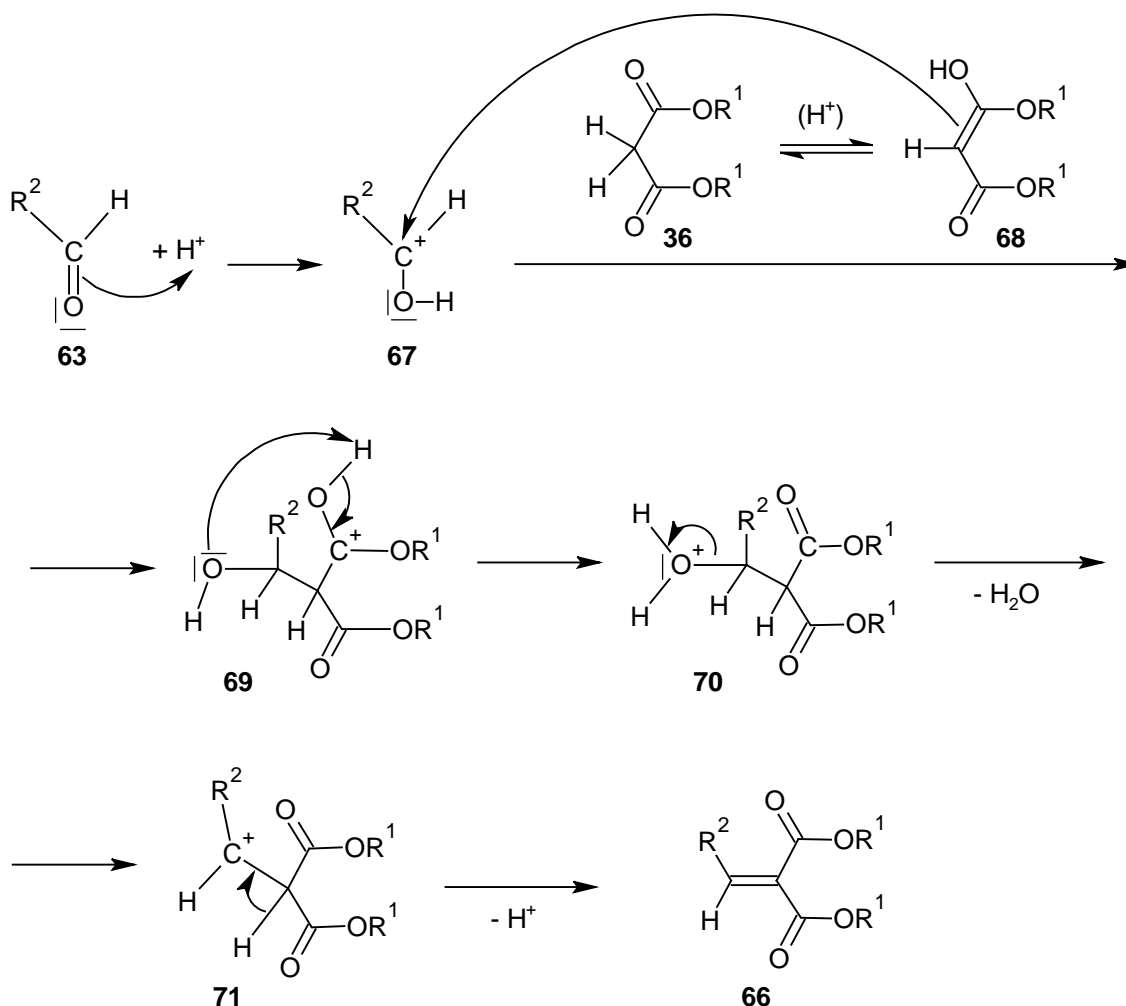


Abb. 3-20: möglicher Mechanismus der Knoevenagel-Reaktion im sauren Reaktionsmilieu

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Benzylidenverbindungen aus Barbitursäure (**33**) und verschiedenen Benzaldehyden hergestellt werden. Die Reaktionsbedingungen waren dabei für jeden eingesetzten Aldehyd andere (s. Abbildung 3-21) und mußten jedesmal neu gefunden werden. Mit aliphatischen Aldehyden wurden keine Knoevenagel-Produkte gefunden. Auch die Reaktion der Benzaldehyde mit Malonester (**28**) war nicht erfolgreich.

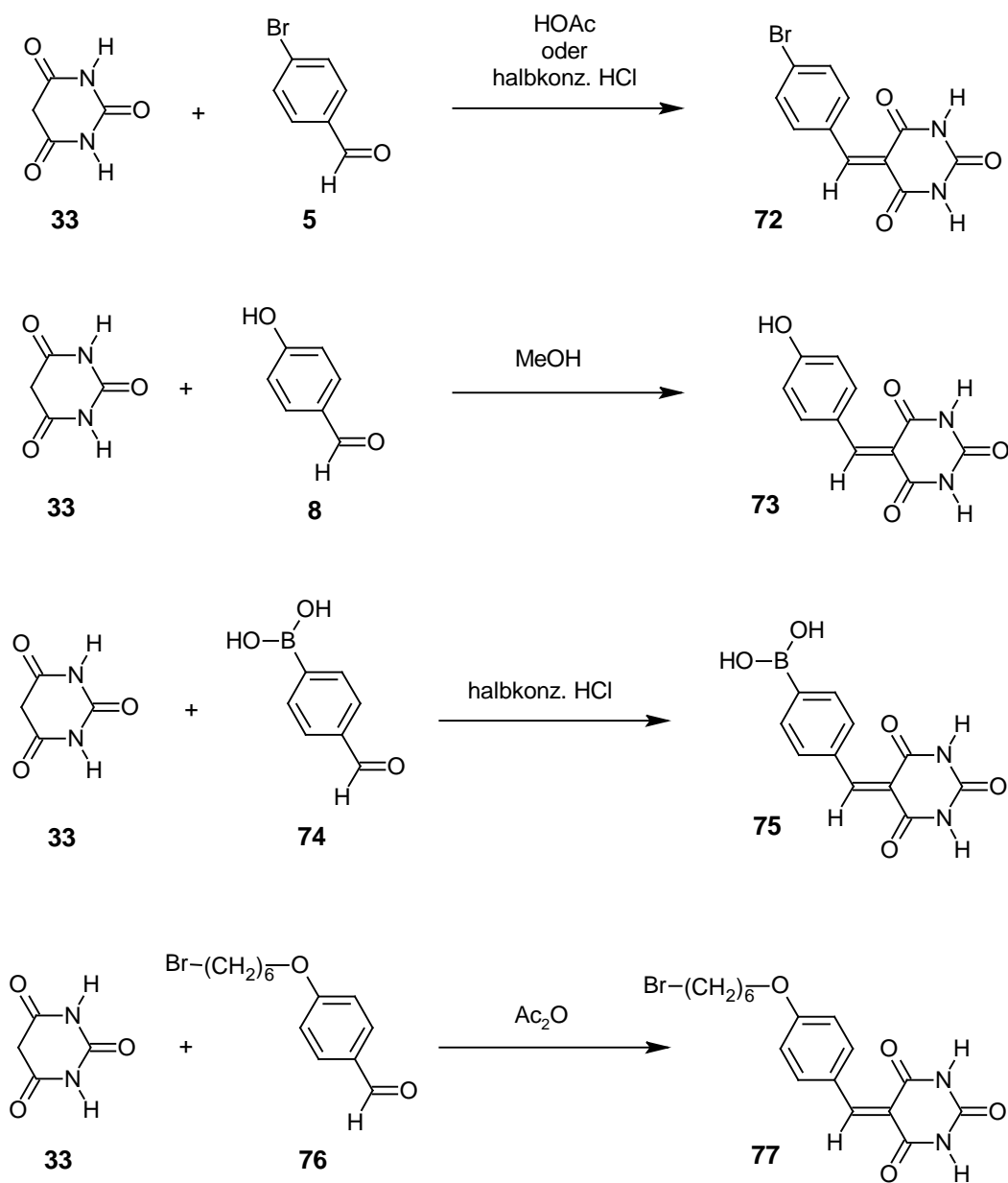


Abb. 3-21: erfolgreich durchgeführte Knoevenagel-Reaktionen

Da sich die in dieser Arbeit durch Knoevenagel-Reaktionen hergestellten Benzylidenverbindungen **34** in Folgereaktionen als instabil erwiesen, wurden die Doppelbindungen hydriert, und man erhielt die Barbitursäurederivate **35** (s. Abbildung 3-12). Für die Reaktion wurden die Reaktanden in Methanol gelöst, mit Palladium auf Aktivkohle versetzt und mehrere Stunden oder Tage in Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur

gerührt. Erhöhter Druck war hierbei nicht nötig, es genügte ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon. Man erhielt dann die in Abbildung 3-22 abgebildeten Verbindungen.

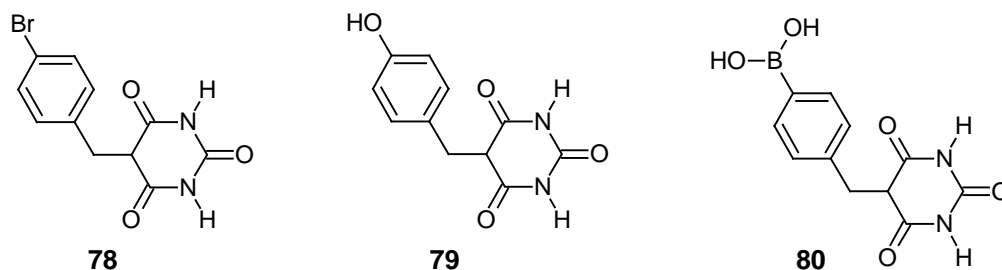


Abb. 3-22: durch Knoevenagel-Reaktion und anschließende Hydrierung erhaltene funktionalisierte Barbitursäuren

3.4.3 Reaktionen an Barbitursäuren

Um weitere funktionelle Gruppen zu erhalten und um Erfahrungen zum Reaktionsverhalten der Barbitursäuren zu sammeln, wurden mit den dargestellten Barbitursäurederivaten verschiedene Folgereaktionen durchgeführt.

Ein Reaktionstyp war die Veretherung nach Williamson, auf die in einem eigenen Kapitel eingegangen wird.

Eine weitere Reaktion war die Abspaltung einer Schutzgruppe, und zwar handelte es sich um die Reaktion eines Acetals zu einem Aldehyd. Hierbei ging man nach einer Vorschrift von Hamilton^[49] vor, bei der die Reaktion in mit HCl-Gas gesättigtem Aceton stattfindet. Wie man dem in Abbildung 3-23 dargestellten Mechanismus entnehmen kann, bedarf es einer äquimolaren Menge Wassers, um den Aldehyd zu erhalten. Merkwürdigerweise wird dem Reaktionsansatz aber kein Wasser zugefügt. Es scheint also das in nicht getrocknetem Aceton enthaltene Wasser auszureichen.

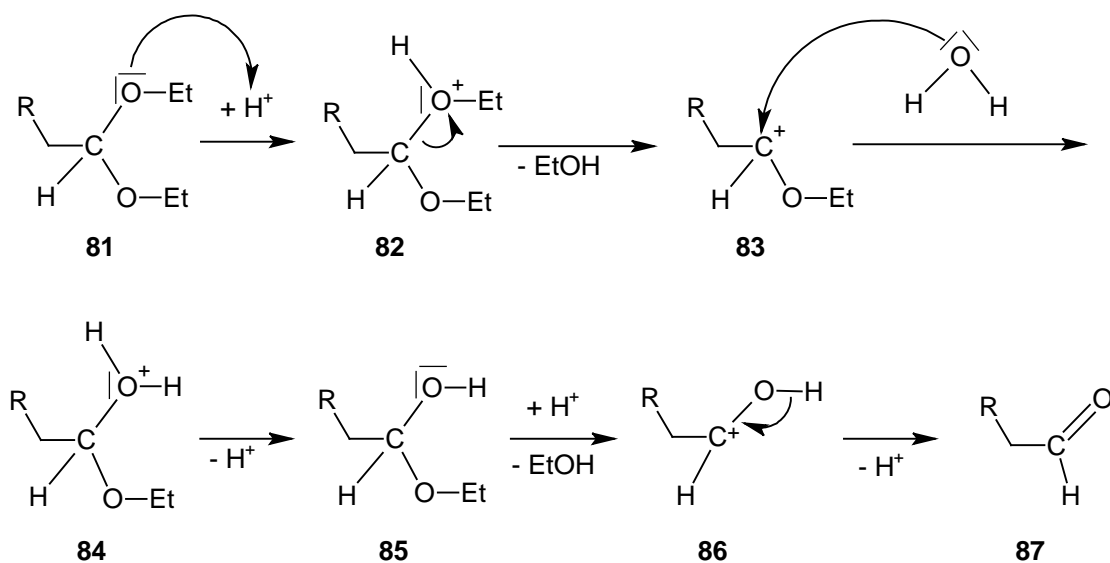


Abb. 3-23: Mechanismus für die Entfernung einer Acetal-Schutzgruppe

Der so erhaltene Aldehyd läßt sich nach Hamilton^[49] zur entsprechenden Carbonsäure oxidieren. Als Oxidationsmittel fungiert Kaliumpermanganat, das, da die Reaktion in alkalischer Lösung stattfindet, zu Braunstein reduziert wird. Abbildung 3-24 zeigt die Teilgleichungen für Oxidation und Reduktion und die Bruttogleichung der Redoxreaktion.

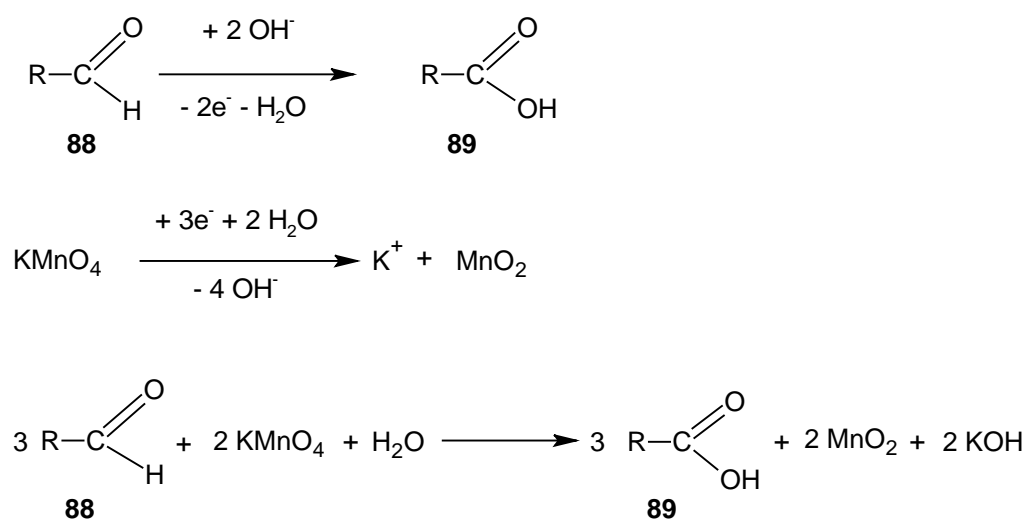


Abb. 3-24: Teilgleichungen (formal) für Oxidation (oben) und Reduktion (Mitte) und Bruttogleichung (unten)

Eine weitere durchgeführte Reaktion war die Umsetzung eines Aldehyds mit einem primären Amin zu einem Imin. Bei dieser Reaktion (s. Abbildung 3-25) erfolgt im ersten Schritt ein Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffs auf das Carbonylkohlenstoffatom. Durch anschließende Wanderung eines Protons entsteht ein Halbaminal **93**. Nun wird die OH-Gruppe protoniert, und Wasser wird abgespalten. Nach Abspaltung des Protons vom Stickstoff entsteht das Imin **96**, welches auch als Azomethin oder Schiff'sche Base bezeichnet wird.

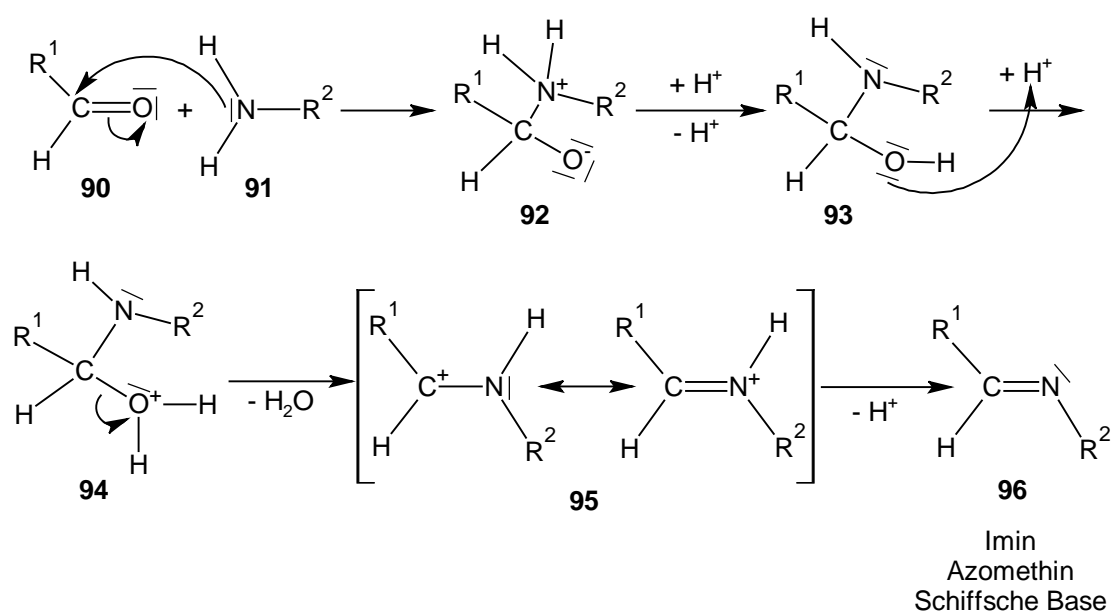


Abb. 3-25: Mechanismus der Iminbildung

In Abbildung 3-26 sind die in dieser Arbeit durchgeführten Folgereaktionen der substituierten Barbitursäure **62** dargestellt. Diese waren die Abspaltung der Acetal-Schutzgruppe, die Oxidation der Aldehydfunktion zur Säure und die Umsetzung der Aldehydfunktion zum Imin.

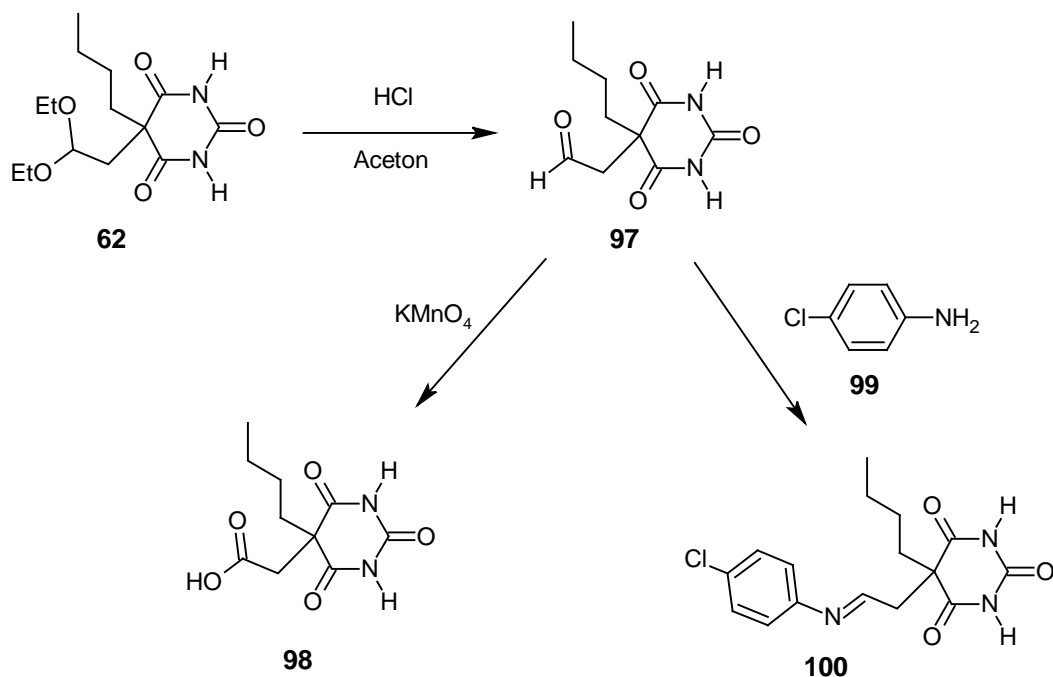


Abb. 3-26: mit der substituierten Barbitursäure **61** durchgeführte Folgereaktionen

3.5 ADDA-Bausteine

Bei den im Arbeitskreis untersuchten Molekülen mit einem ADDA-Wasserstoffbrückenmuster handelt es sich um Harnstoffderivate, bei denen jedes der beiden Stickstoffatome mit einem Pyridylrest substituiert ist. Die am häufigsten angewendeten Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen beruhen auf der Umsetzung von Aminen mit Phosgen, Isocyanaten, Carbamidsäurechloriden und Urethanen.^[51]

Das unsubstituierte ADDA-Molekül läßt sich problemlos in einer zweistufigen Synthese, ausgehend von 2-Aminopyridin (**101**) und Chlorameisensäureethylester (**102**), synthetisieren (s. Abbildung 3-27). Es handelt sich bei beiden Reaktionsschritten um Reaktionen, in denen aus einem Amin und einem Carbonsäurederivat eine Amidbindung geknüpft wird. Im Rahmen dieser Arbeit konnten beide Stufen nachvollzogen und die Produkte in Literatursausbeuten von knapp 70 % für die erste und 40 – 50 % für die zweite Stufe erhalten werden.

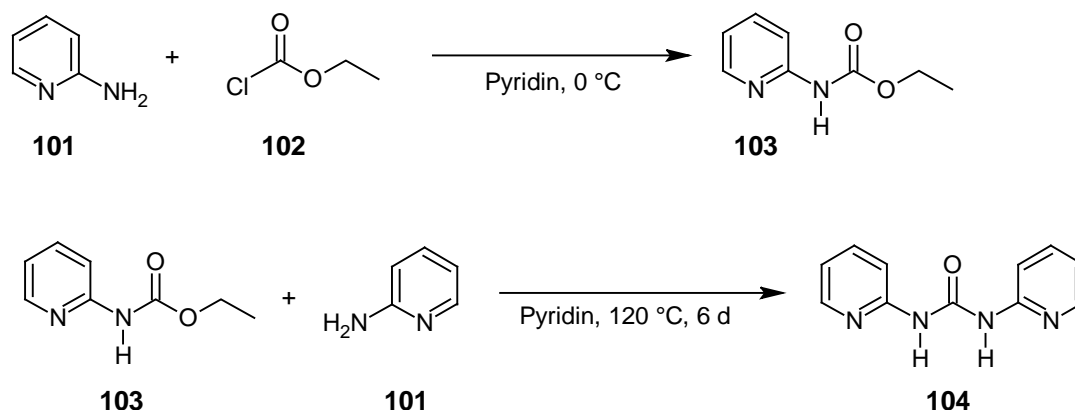


Abb. 3-27: Synthese des ADDA-Bausteins

In Analogie zu dieser Reaktion sollte auch ein funktionalisierter ADDA-Baustein hergestellt werden. Als Substituent für den Pyridinring wurde Brom gewählt, da sich bromierte Aromaten gut in C-C-Kupplungsreaktionen einsetzen lassen. Als Ausgangssubstanz sollte 2-Amino-5-brompyridin (**105**) eingesetzt werden, allerdings nur in einer der beiden Stufen, da das Zielmolekül nur an einem der beiden Pyridinringe funktionalisiert sein sollte. Abbildung 3-28 zeigt die beiden Reaktionsmöglichkeiten, um den einfach bromierten ADDA-Baustein (**107**) zu erhalten. Die Ausbeute für die erste Stufe bei Verwendung von 2-Amino-5-brompyridin (**105**) anstelle von 2-Aminopyridin (**101**) war mit 83 % höher als für die Originalreaktion (69 %). Dagegen konnte für die zweite Reaktionsstufe eine Ausbeute von nur 12 bzw. 29 % statt der erwarteten 40 % erreicht werden.

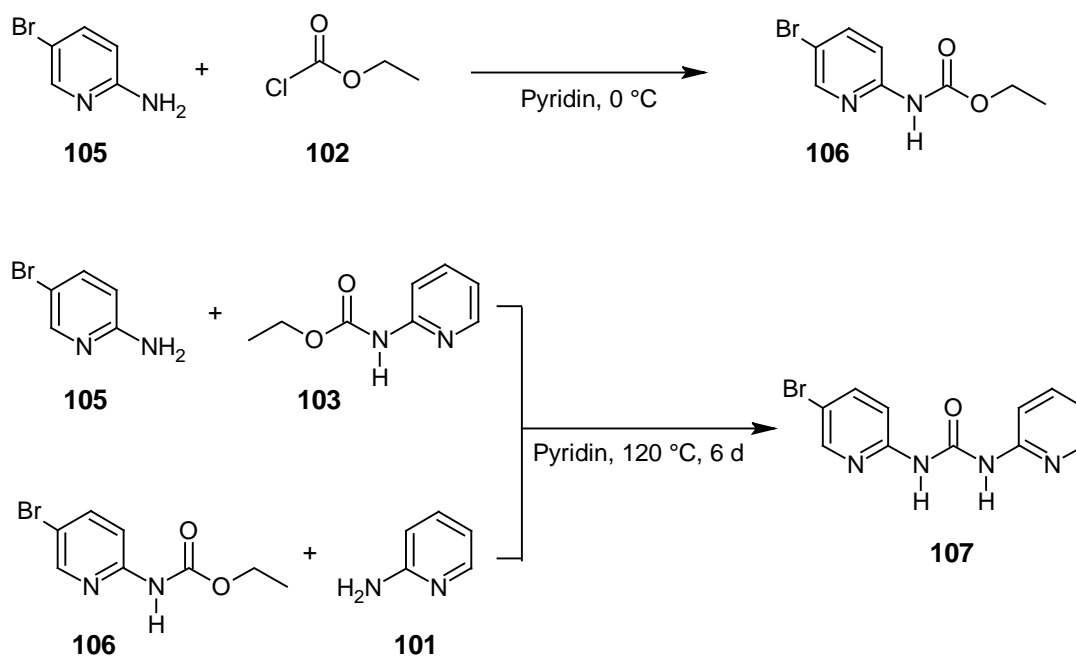


Abb. 3-28: Synthese des bromsubstituierten ADDA-Bausteins 107

3.6 C-C-Kupplungen

Zur Verknüpfung zweier Moleküle gibt es viele verschiedene Möglichkeiten. Ein wichtiger Typ sind dabei C-C-Verknüpfungsreaktionen, zu denen die Stille-, Heck-, Sonogashira- und Suzuki-Kupplung gehören. Es handelt sich in allen Fällen um palladiumkatalysierte Reaktionen. Bei der Stille-Reaktion wird eine Organozinnverbindung mit einem Kohlenstoffelektrophil gekuppelt, bei der Heck-Reaktion findet eine Arylierung eines Olefins statt und bei der Sonogashira-Reaktion reagieren Alkine mit Arylhalogeniden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden viele Versuche unternommen, die Reaktanden durch eine Suzuki-, Heck- oder Sonogashira-Kupplung miteinander zu verknüpfen. Deshalb werden diese Reaktionen im folgenden näher erläutert.

3.6.1 Suzuki-Kupplung

Bei der Suzuki-Kupplung^[44, 52-54] handelt es sich um eine Reaktion, bei der Organoborverbindungen eingesetzt und mit Aryl-, Alkenyl- oder Alkinylhalogeniden umgesetzt werden. Ein allgemeiner Mechanismus ist in Abbildung 3-29 dargestellt. Der erste Schritt ist eine oxidative Addition, bei der das Halogenid mit dem Palladium(0)-Katalysator umgesetzt wird. Es entsteht dabei ein Palladium(II)-Addukt. Im zweiten Schritt, der Transmetallierung, erfolgt eine Übertragung des Restes der zuvor durch die Base aktivierten Organoborverbindung auf das Palladium. Der dritte Schritt ist eine reduktive Eliminierung, bei der das Reaktionsprodukt freigesetzt und der Katalysator regeneriert wird.

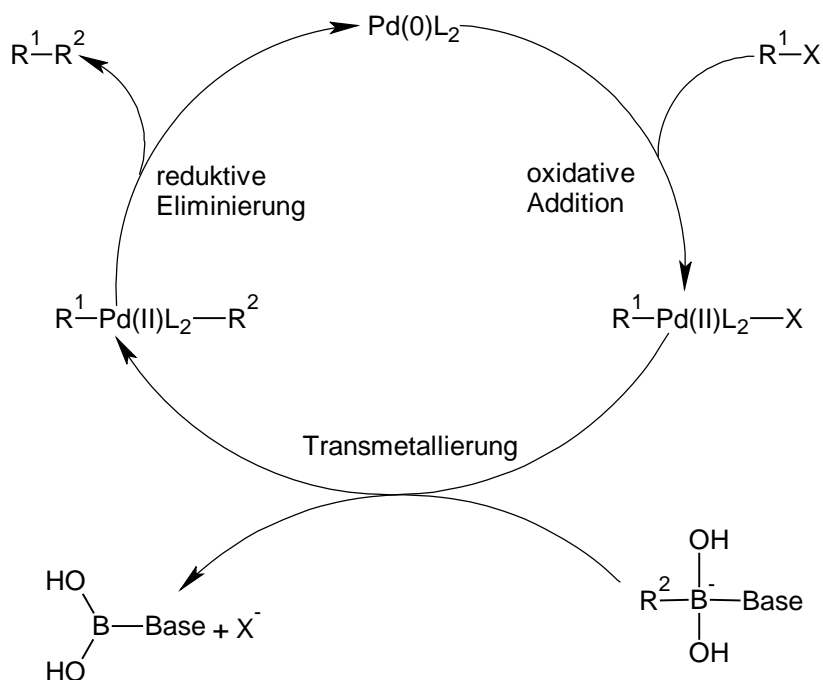


Abb. 3-29: Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung

Aus der Literatur sind mittlerweile sehr viele verschiedene Reaktionsbedingungen für die Suzuki-Kupplung bekannt. Meistens findet die Reaktion in einem Zweiphasengemisch, bestehend aus Wasser und Toluol, statt. Aber auch Benzol, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan und Aceton sind als Lösungsmittel bekannt. Als Basen werden anor-

ganische Salze wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Kaliumphosphat, Natriumhydroxid oder Bariumhydroxid verwendet, die in der wäßrigen Phase gelöst sind. Beim Katalysator handelt es sich normalerweise um Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0). Aber auch Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid kann eingesetzt werden. Bei Verwendung anderer Palladium(II)-Quellen wie Palladiumacetat, die keine neutralen Liganden besitzen, muß Triphenylphosphin zum Reaktionsansatz zugegeben werden. Die Kupplungen verlaufen meist besonders gut, wenn als Arylhalogenide die Bromide oder Iodide verwendet werden. Als Organoborverbindungen können neben den Borsäuren auch Borsäureester eingesetzt werden. Literaturbekannt sind vor allem der Catechol- und der Pinakolester.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Reaktionsbedingungen ausprobiert, um Porphyrine mit wasserstoffbrückenmustertragenden Molekülen zu verknüpfen. Um Erfahrungen zu sammeln, ob und wie Porphyrine überhaupt auf Suzuki-Bedingungen reagieren, wurde eine Testreaktion durchgeführt, in der 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**109**) mit 4-Tolylboronsäure (**150**) umgesetzt wurde. Unter den üblichen Bedingungen – als Katalysator wurde Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) eingesetzt, Base war 2 M Kaliumcarbonatlösung und als Lösungsmittel diente Toluol – konnte das Kupplungsprodukt mit 64 % Ausbeute isoliert werden. Dies entspricht, berücksichtigt man, daß die Kupplung hierbei viermal erfolgt ist, einer Ausbeute von 89 % für jedes umgesetzte Halogenatom. Leider benötigte die Reaktion relativ viel Zeit: der Ansatz mußte zehn Tage unter Rückfluß erhitzt werden. Um eine vollständige, d.h. vierfache Kupplung am Porphyrinmolekül zu erreichen, wurde die Boronsäure im Überschuß eingesetzt (vier Äquivalente pro Halogenatom). Die überschüssige Boronsäure konnte bei der Reinigung des Produktes problemlos entfernt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Versuche unternommen, Porphyrine mit barbitursäuresubstituierten Molekülen über eine Suzuki-Kupplung zu verknüpfen (s. Abbildung 3-30). Dabei war das Porphyrin, welches sowohl metallfrei als auch als Zink-Komplex eingesetzt wurde, die Arylhalogenidkomponente in Form des Bromids bzw. Iodids, und die Barbitursäure enthielt die Boronsäurefunktionalität. Die umgekehrte Reaktion scheiterte an der Darstellung des boronsäurefunktionalisierten Porphyrins.

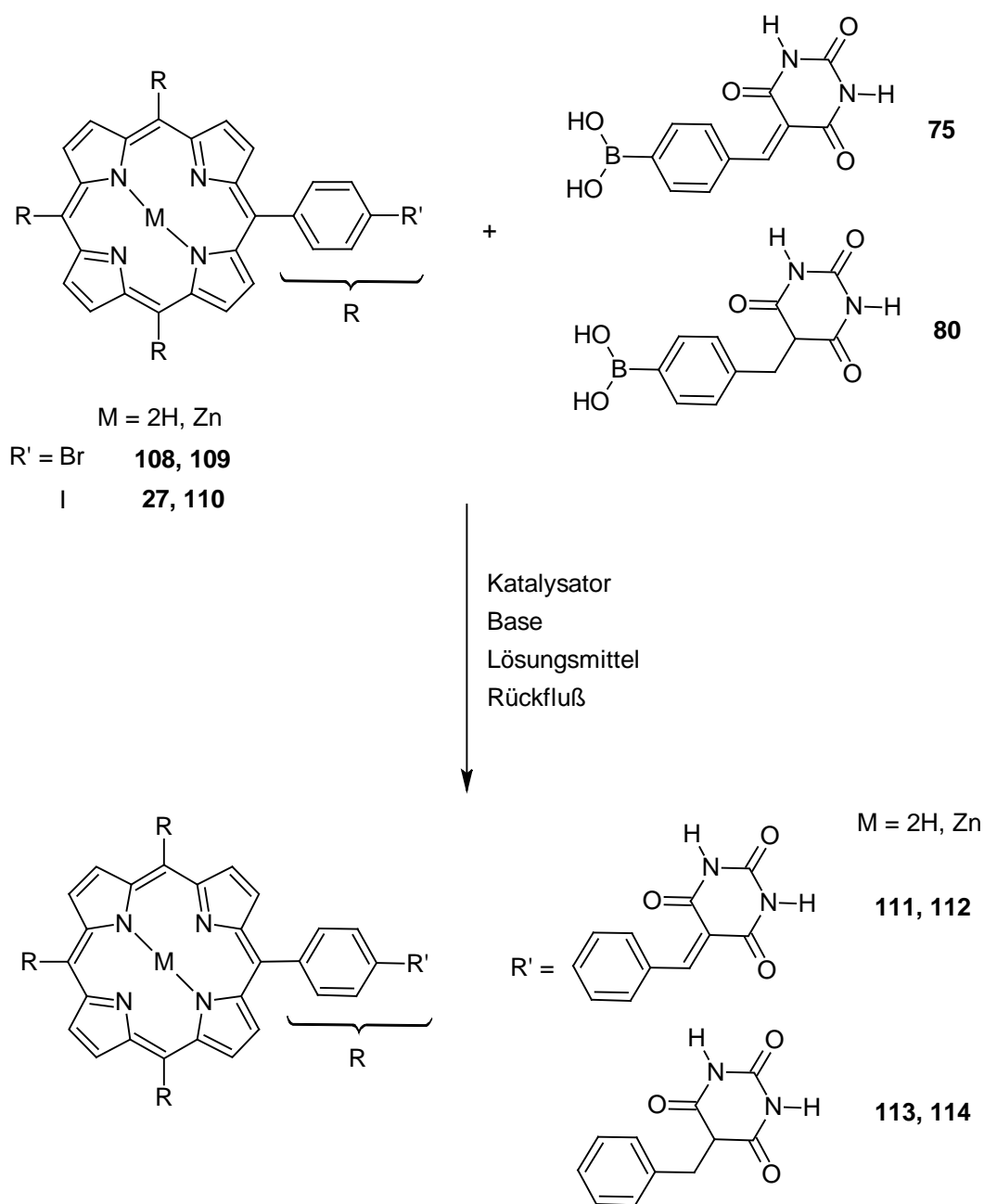


Abb. 3-30: Versuche zur Suzuki-Kupplung

Die verwendeten Katalysatoren waren Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), Tris(benzylidenaceton)-dipalladium und Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid. Als Base kam meist Kaliumcarbonat zum Einsatz, aber auch Cäsiumcarbonat und Bariumhydroxid wurden ausprobiert. Verwendete Lösungsmittel waren Toluol,

N,N-Dimethylformamid, Dimethoxyethan und Aceton. Die Versuche wurden sowohl mit als auch ohne Zusatz von Wasser unternommen. Leider konnte bei keinem der Kupplungsversuche das gewünschte Reaktionsprodukt erhalten werden. Teilweise konnte das Edukt zurückgewonnen werden, in anderen Fällen entstanden nicht trenn-, isolier- und analysierbare Gemische. Dafür kann es mehrere Erklärungsmöglichkeiten geben. Zum einen scheinen Porphyrine, wie schon aus der Testreaktion bekannt war, sehr lange Reaktionszeiten zu benötigen. Möglicherweise reichte also die Reaktionszeit, die allerdings schon relativ lange gewählt wurde, nicht aus, um die vierfach gekuppelten Produkte zu erhalten. Der andere, wahrscheinlich entscheidende Faktor, ist die Löslichkeit der Edukte. Bei den in der Literatur beschriebenen Kupplungsreaktionen handelt es sich um solche, bei denen die beiden Edukte im verwendeten organischen Lösungsmittel löslich sind. Die Base wird durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen war es allerdings so, daß nur das Porphyrin in der organischen Phase gelöst war. Die Barbitursäure dagegen löste sich nur in der alkalisch-wäßrigen Phase. Dies mag ein Grund dafür sein, daß die ohnehin nur schwer und langsam ablaufende Kupplung nun gar nicht mehr stattfand. Zudem stellte sich heraus, daß einige der barbitursäuresubstituierten Boronsäuren in wäßriger alkalischer Lösung instabil waren und sich bei längerem Erhitzen unter Rückfluß zersetzten. Dies konnte in einem Testversuch, in dem eine solche Boronsäure in wäßriger alkalischer Lösung gerührt wurde, bestätigt werden. Daraufhin wurde in einem weiteren Testexperiment die Reaktionsfreudigkeit der barbitursäuresubstituierten Boronsäure untersucht, indem diese mit einem einfachen Arylbromid gekuppelt werden sollte. Auch dieser Versuch verlief unter Standardbedingungen negativ. Deshalb wurden im folgenden Kupplungsreaktionen ohne Wasserzusatz ausprobiert. Allerdings lagen dann Base und Boronsäure in ungelöster Form vor und es wurden wieder keine Kupplungsprodukte erhalten.

3.6.2 Heck-Reaktion

Die Heck-Reaktion^[44, 55-59] ist eine palladiumkatalysierte Reaktion, bei der Aryl- oder Vinylhalogenide mit Olefinen umgesetzt werden. Die katalytisch wirksame Spezies ist

ein Palladium(0)-Komplex, der in situ aus Palladium(II)-acetat und Triphenylphosphin unter Oxidation eines kleinen Teils des Olefins entsteht (s. Abbildung 3-31).

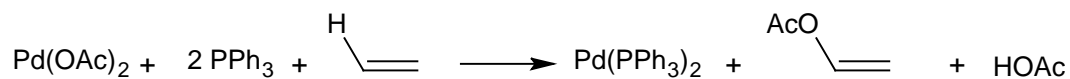


Abb. 3-31: In-situ-Generierung der Palladium(0)-Komponente

In Abbildung 3-32 ist der Katalysezyklus für die Heck-Reaktion dargestellt. Der erste Schritt ist, wie auch bei der Suzuki-Kupplung, eine oxidative Addition, bei der aus dem Arylhalogenid und dem Palladium(0)-Komplex ein Arylpalladium(II)-Komplex entsteht. Dann schließt sich die Addition des Olefins an (Olefininsertion). Der dritte Schritt ist eine β -Eliminierung des Palladiumkomplexes, wobei das arylierte Olefin freigesetzt wird. Der vierte und letzte Schritt ist die Regenerierung des Katalysators durch eine Base.

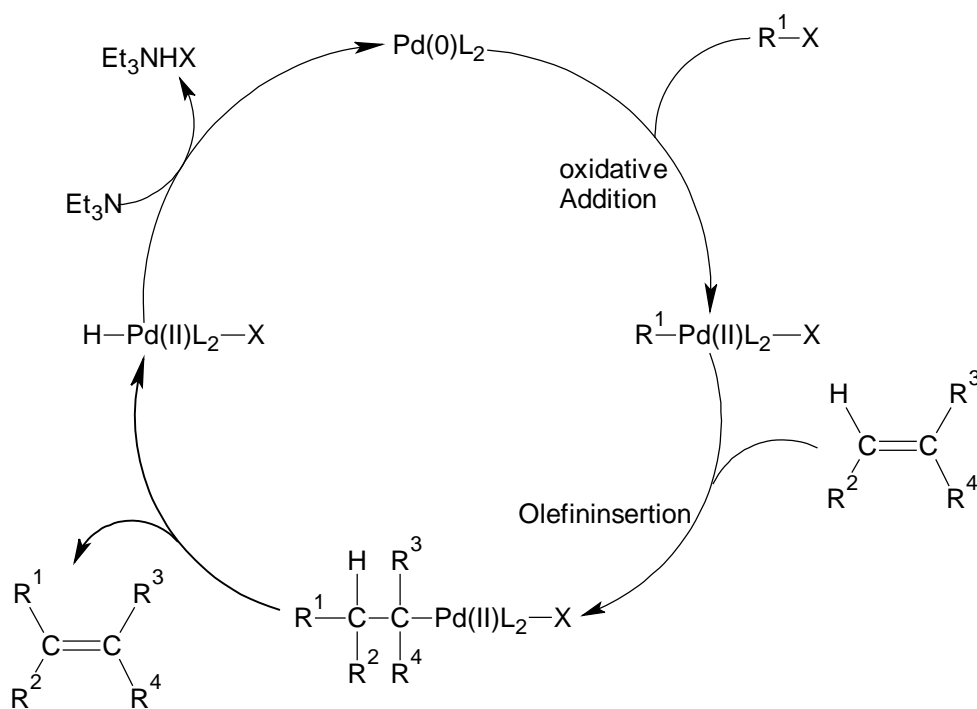


Abb. 3-32: Mechanismus der Heck-Reaktion

Als Katalysator wird neben dem schon erwähnten Palladiumacetat auch Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid eingesetzt. Da die Reaktionen in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Acetonitril oder *N,N*-Dimethylformamid durchgeführt werden, in denen die Palladiumkomplexe löslich sind, kann in homogener Lösung gearbeitet werden. Die Reaktionszeiten betragen wenige Stunden bis einige Tage. Die in der Literatur angegebenen Ausbeuten liegen oft bei 70 – 90 %, in anderen Fällen aber auch nur bei 30 %.

In dieser Arbeit wurde versucht, 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromphenyl)-porphyrin (**108**), 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin (**27**) und die entsprechenden Zink-Komplexe **109** und **110** mit 5-Allyl-pyrimidin-2,4,6-trion (**59**) unter Heck-Bedingungen umzusetzen (s. Abbildung 3-33). Verwendete Katalysatoren waren Tetrakis(triphenylphosphin), Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid und Palladiumacetat mit Triphenylphosphin. Als Base wurde Triethylamin eingesetzt. Außerdem wurden verschiedene Lösungsmittel ausprobiert: *N,N*-Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Acetonitril und Triethylamin. Die Ansätze wurden einige Stunden bis mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt. Das gewünschte Kupplungsprodukt wurde jedoch unter keiner der gewählten Bedingungen erhalten. Während sich bei den Versuchen in *N,N*-Dimethylformamid offensichtlich schon nach wenigen Stunden die Edukte zersetzten – die typische violette Porphyrinfarbe war verschwunden, der Ansatz war schwarz und auf Dünnschichtchromatogrammen waren keine Porphyrine mehr zu erkennen – konnte bei den Reaktionen in Triethylamin oft das eingesetzte Porphyrin zurückgewonnen werden.

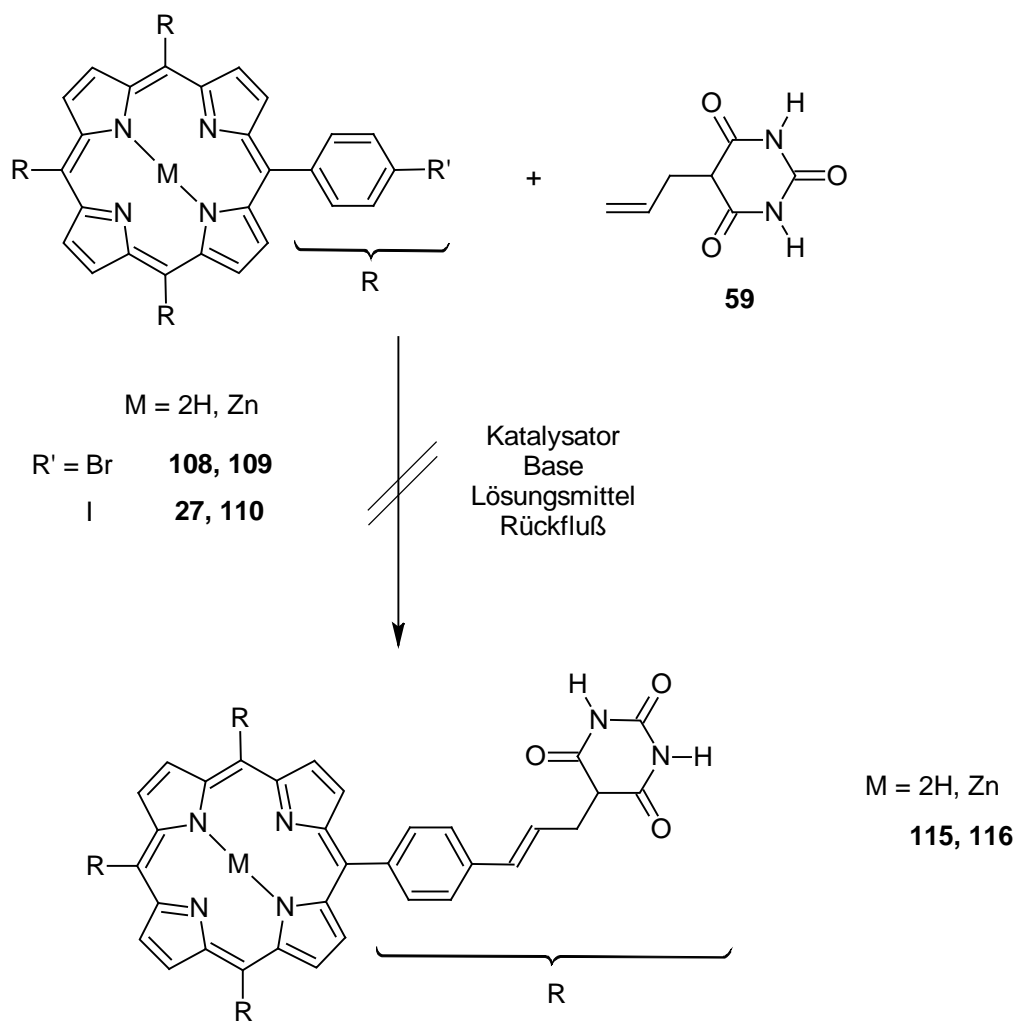


Abb. 3-33: Versuche zur Heck-Kupplung

Auch hier ist das Scheitern der Reaktion vermutlich auf die schlechte Löslichkeit der Barbitursäure im Lösungsmittel zurückzuführen, so daß keine homogene Lösung, sondern nur eine Suspension vorlag.

3.6.3 Sonogashira-Reaktion

Bei der Sonogashira-Reaktion^[60-63] werden Arylhalogenide in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators und katalytischer Mengen Kupfer(I)-iodids in Diethylamin unter milden Bedingungen mit Acetylenen gekuppelt.

Es wird angenommen^[60], daß bei Verwendung von Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid als Katalysator zunächst aus Katalysator und Alkin eine Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dialkynylverbindung gebildet wird, aus der durch katalytische Eliminierung eines Diins die katalytisch wirksame Spezies Bis(triphenylphosphin)-palladium(0) entsteht (s. Abbildung 3-34).

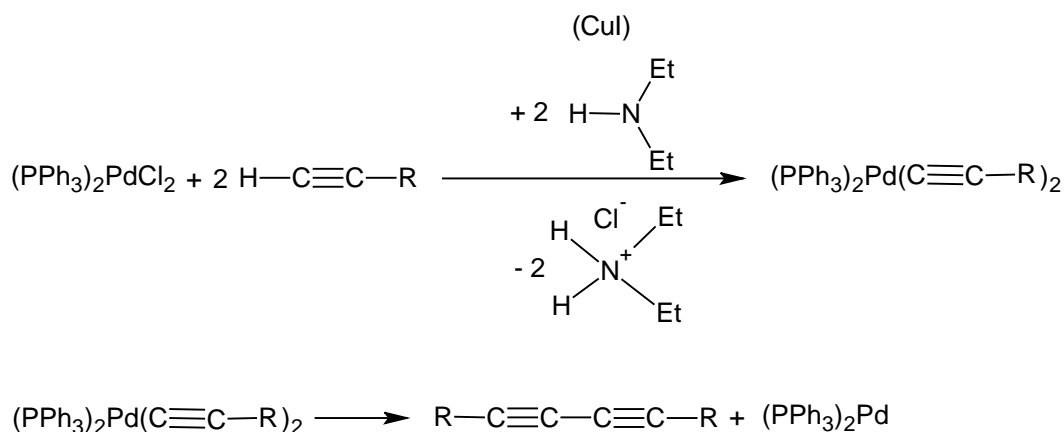


Abb. 3-34: Entstehung der Palladium(0)-Komponente

Nach Bildung der katalytisch wirksamen Palladiumverbindung kann der Reaktionscyclus (s. Abbildung 3-35) durchlaufen werden. Dabei wird zunächst der Katalysator in das Arylhalogenid eingeschoben (oxidative Addition). Im nächsten Schritt wird das Halogenid durch den Alkynylrest ersetzt, wobei sich intermediär ein Kupferacetylid bildet^[64]. Zum Schluß erfolgt eine reduktive Eliminierung, bei der das Kupplungsprodukt gebildet und der Katalysator zurückgewonnen wird.

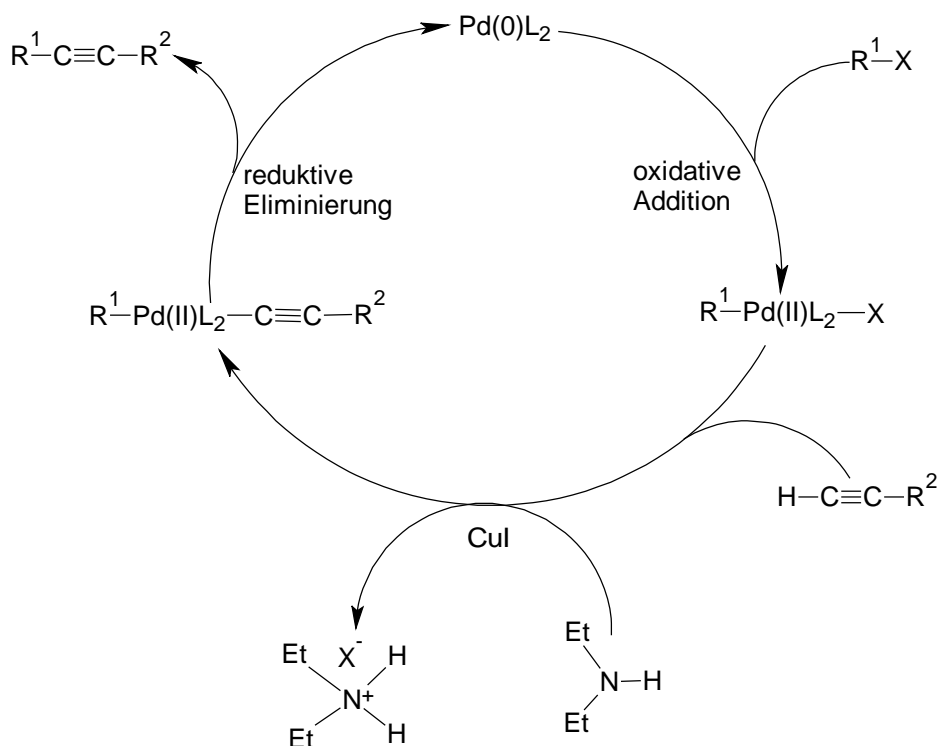


Abb. 3-35: Mechanismus der Sonogashira-Reaktion

Für die hier durchgeführten Versuche wurden zunächst die Standardbedingungen gewählt. Wegen der leichten Zugänglichkeit wurde 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromphenyl)porphyrin (**108**) eingesetzt. Kupplungskomponente war Trimethylsilylacetylen (**117**). Als Katalysator wurde Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid verwendet. Weiterhin wurden Kupfer(I)iodid und als Base Triethylamin zugegeben. Die Ansätze wurden mehrere Stunden bis Tage in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Da bei diesen Versuchen keine Reaktion eintrat, wurden weitere Experimente in anderen Lösungsmitteln (Chloroform, Toluol, Triethylamin) und bei höheren Temperaturen (60 – 120 °C) durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß in einigen Fällen das Kupfer im Porphyrin komplexiert wurde. Die eigentlich beabsichtigte Kupplungsreaktion trat aber trotz des daraufhin verwendeten Überschusses an Kupferiodid nicht ein. Deshalb wurden im folgenden Versuche ohne Kupferiodid unternommen, bei denen als Katalysator eine Palladium(0)-Quelle zum Einsatz kam. Es wurde in einem Fall Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium, in einem anderen Fall Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium mit Triphenylphosphin verwendet. In beiden Fällen kam es zu keiner Reaktion. Nachdem später auch das Porphyrin mit dem Iodsubstituenten hergestellt werden

konnte, wurde mit diesem auch noch ein Versuch unternommen. Hierbei trat nun endlich eine Kupplung ein (s. Abbildung 3-36). Leider konnte das gewünschte Produkt trotz mehrfacher Chromatographie und Umkristallisationsversuche nicht in sauberer Form erhalten werden. Es konnte lediglich im MALDI-Spektrum neben vielen weiteren Substanzen gefunden werden.

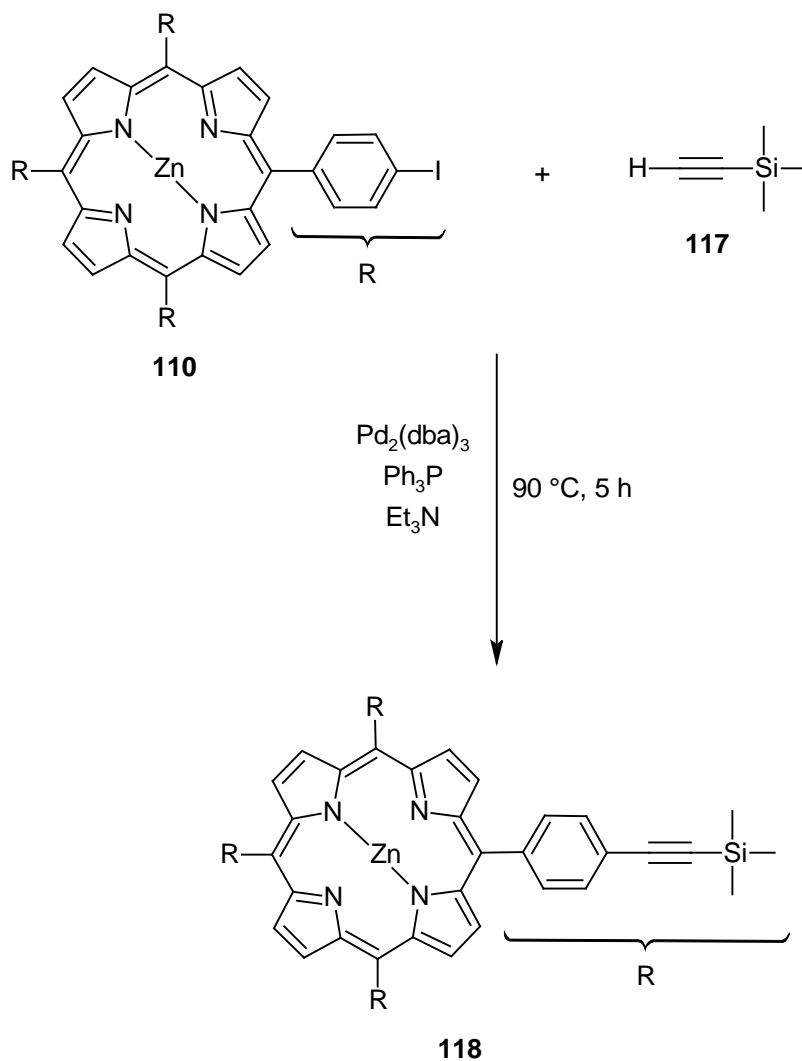


Abb. 3-36: Sonogashira-Kupplung

3.7 Williamson-Veretherungen

Eine weitere Möglichkeit, Moleküle miteinander zu verknüpfen, sind Veretherungsreaktionen. Weit verbreitet sind dabei Veretherungen nach Williamson^[44, 45, 65, 66]. Dabei werden Alkoholate oder Phenolate mit Alkylhalogeniden umgesetzt, und es werden un-symmetrische Ether erhalten. Im ersten Reaktionsschritt wird die Hydroxygruppe des Alkohols **119** durch die Base deprotoniert und in das Alkoholat **120** überführt, welches dann mit dem Alkylhalogenid **121** reagiert. Abbildung 3-37 zeigt das Reaktionsschema. Zur Deprotonierung des Alkohols werden klassischerweise Natrium oder Kalium eingesetzt. Aber auch Alkalimetallhydroxide oder -amide können verwendet werden. Bei Phenolen, die deutlich acider als Alkohole sind, genügt es schon, Kaliumcarbonat als Base zu verwenden.^[67]

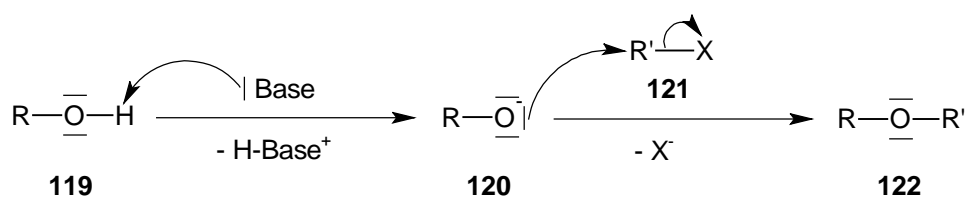


Abb. 3-37: Williamson-Ethersynthese

In dieser Arbeit wurden phenolische OH-Gruppen verethert, zum einen die des Hydroxybenzaldehyds (**8**) (s. Abbildung 3-38), zum anderen die von Phenylsubstituenten an Porphyrinen (s. Abbildung 3-39) oder Barbitursäuren. Als Alkylhalogenide wurden 1-Bromoctan (**133**), verschiedene Dibromalkane und Allylbromid (**42**) eingesetzt. Bei anderen Versuchen handelte es sich um Porphyrine, Barbitursäuren oder Benzaldehyd mit einem Bromalkylsubstituenten. Viele der durchgeführten Experimente führten auch zum gewünschten Reaktionsprodukt. Leider jedoch scheiterten alle Versuche, Barbitursäurederivate zu verethern. Die Reaktion des 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrins (**130**) mit Chloressigsäure (**132**) wurde analog einer Vorschrift von He^[68] mit Natriumhydroxid in wässriger Lösung durchgeführt. Bei allen anderen erfolgreichen Veretherungen des 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrins (**130**) und auch

des 4-Hydroxybenzaldehyds (**8**) wurde mit Kaliumcarbonat in Aceton oder *N,N*-Dimethylformamid gearbeitet.

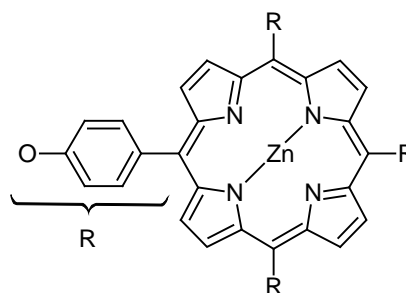
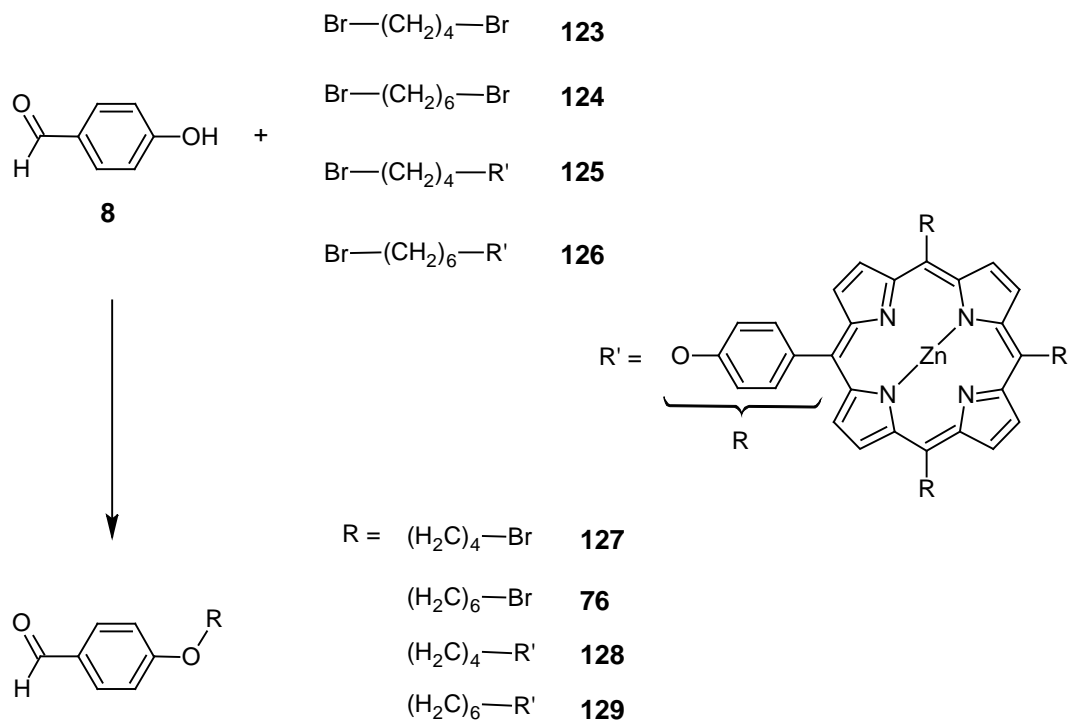


Abb. 3-38: erfolgreiche Williamson-Veretherungen

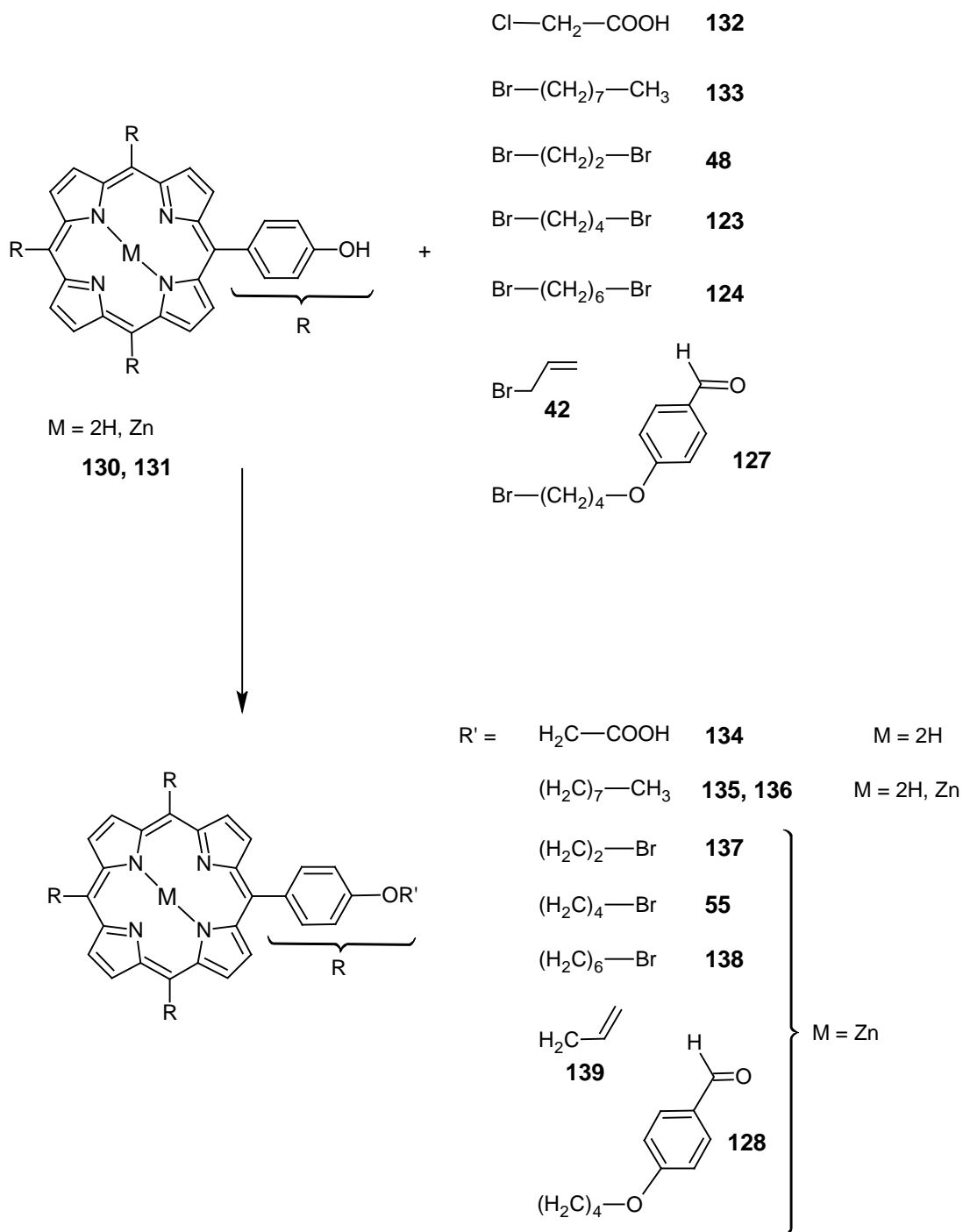


Abb. 3-39: erfolgreiche Williamson-Veretherungen

Bei zwei Reaktionen, in denen Aldehyde zum Einsatz kamen, entstand bei Verwendung eines Überschusses an Kaliumcarbonat als Nebenprodukt, bei längerer Reaktionszeit auch als einziges Produkt, vermutlich die in Abbildung 3-40 in der Mitte gezeigte Verbindung. Dies läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß eine Aldolkondensation statt-

gefunden hat. Unter den basischen Bedingungen kann das als Lösungsmittel eingesetzte Aceton deprotoniert werden und dann als Nukleophil die Carbonylfunktion angreifen. Durch anschließende Eliminierung von Wasser kann dann das abgebildete Molekül (140) entstehen.

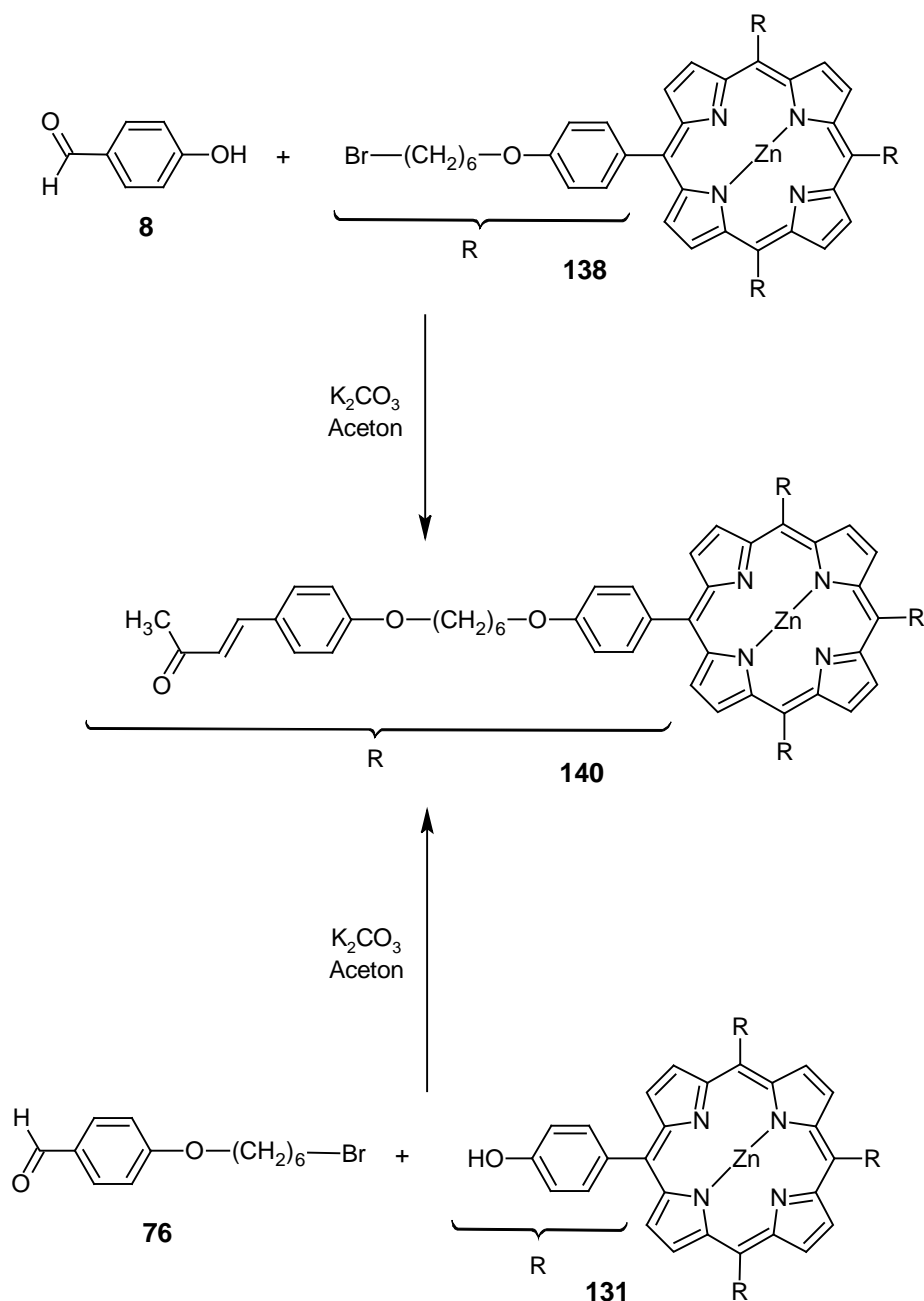


Abb. 3-40: vermutete Nebenreaktion bei der Williamson-Veretherung

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

4.1 Porphyrine

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, nach zwei bekannten Literaturvorschriften (s. Abbildungen 3-1 und 3-3) Porphyringrundgerüste mit einer Vielzahl an Substituenten aufzubauen. Da bei der Cyclisierung von Pyrrol (**1**) mit Benzaldehyden **2** auch Polymerbildung möglich ist, wurde in verdünnter Lösung gearbeitet, die Reinigung war oft aufwendig, und es wurden nur geringe Ausbeuten erzielt, die aber den in der Literatur angegebenen entsprachen. Durch Einsatz verschiedener kommerziell erhältlicher Benzaldehyde **2** konnten die in Abbildung 4-1 gezeigten Porphyrine problemlos hergestellt werden.

Eine weitere Reaktion, die problemlos gelang, war der Einbau des Zinkatoms in das Porphyrin. Dies geschah unter den in Abbildung 3-5 gezeigten oder, in Abhängigkeit vom Löslichkeitsverhalten der einzelnen Porphyrine, leicht abgeänderten Bedingungen.

Um weitere funktionelle Gruppen am Porphyringerüst zu erhalten, wurden die auf oben beschriebenem Weg erhaltenen Porphyrine Folgereaktionen unterzogen. Das 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-porphyrin (**16**) ließ sich reduzieren (s. Abbildung 3-7), die daraus resultierende Aminoverbindung **17** konnte erfolgreich diazotiert und in das 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin (**27**) überführt werden (s. Abbildung 3-10). Die durch Reaktion der Nitrogruppe erhaltenen Porphyrine sind ebenfalls in Abbildung 4-1 dargestellt.

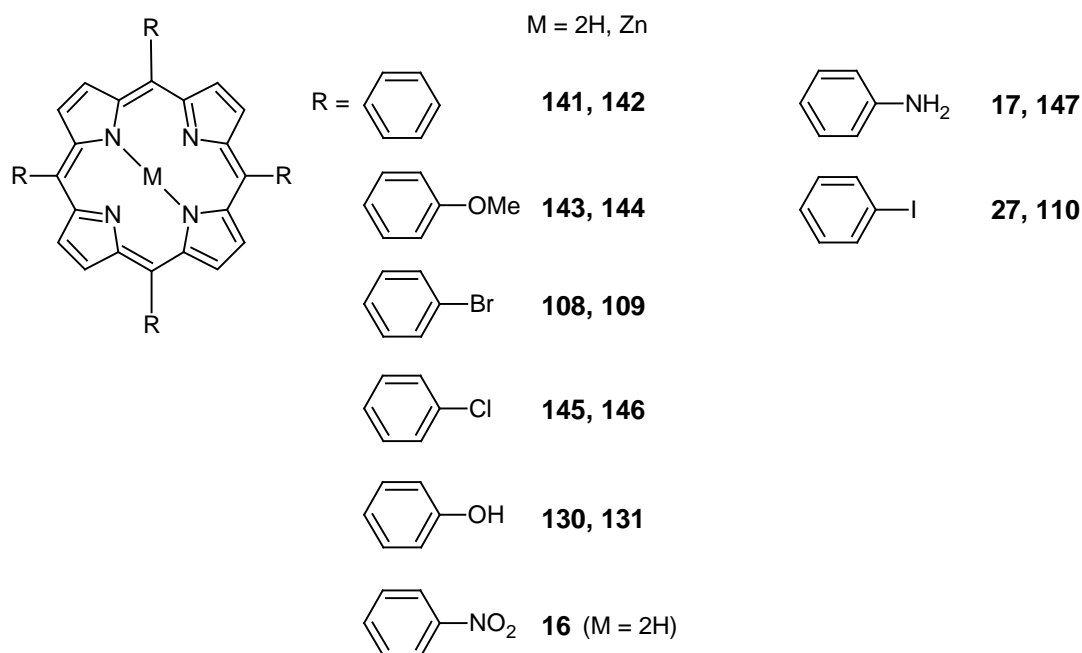


Abb. 4-1: durch direkte Synthese (links) bzw. durch Folgereaktionen der funktionellen Gruppe (rechts) dargestellte metallfreie Porphyrine und deren Zink-Komplexe

5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin (**130**) wurde mit verschiedenen Alkylhalogeniden, meistens wurden die Bromide eingesetzt, nach Williamson verethert. Die erhaltenen Produkte sind in Abbildung 4-2 zusammengefaßt. Auch bei diesen Synthesen bestand das Problem darin, die Produkte in ausreichender Reinheit und in befriedigenden Ausbeuten zu erhalten. Hohe Ausbeuten waren schon deshalb nicht möglich, weil jede Reaktion viermal erfolgen mußte. Und nicht vollständig abgelaufene Reaktionen hatten zur Folge, daß die Trennung des Produkt-Gemisches schwierig bzw. mit den angewendeten Methoden nicht möglich war. Um möglichst vollständigen Umsatz des Porphyrins zu erreichen, wurde deshalb der Reaktionspartner im großen Überschuß eingesetzt. Dieser konnte nach beendeter Reaktion meistens relativ problemlos abgetrennt werden.

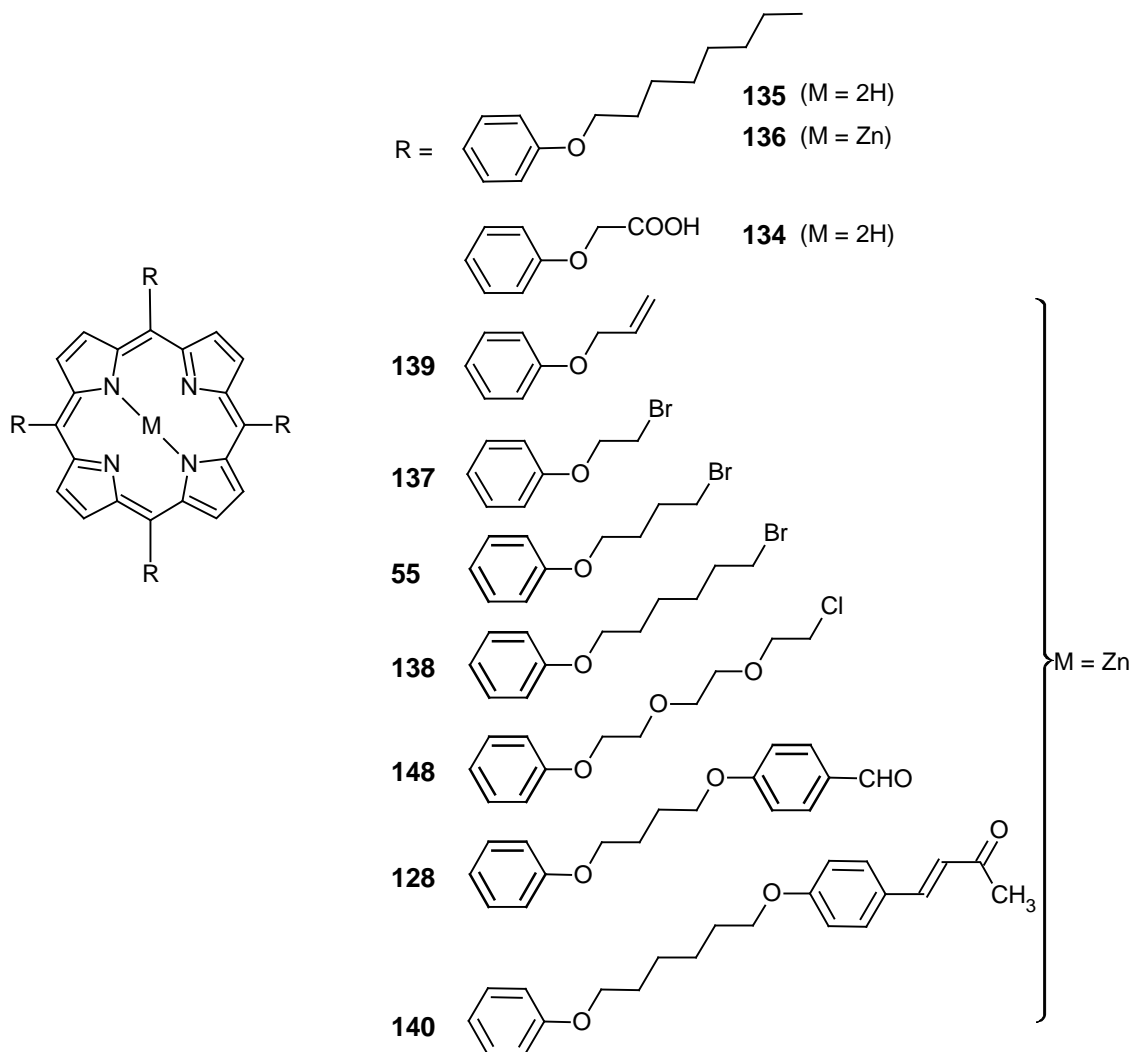


Abb. 4-2: Porphyrine, die durch Veretherung des 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrins nach Williamson hergestellt wurden

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die mit Dibromiden verethereten Porphyrine weiterreagieren können, zum einen als Alkylbromid in Veretherungen nach Willamson, zum anderen als Alkylierungsmittel mit Malonester. So wurden die in Abbildung 4-3 gezeigten Verbindungen dargestellt.

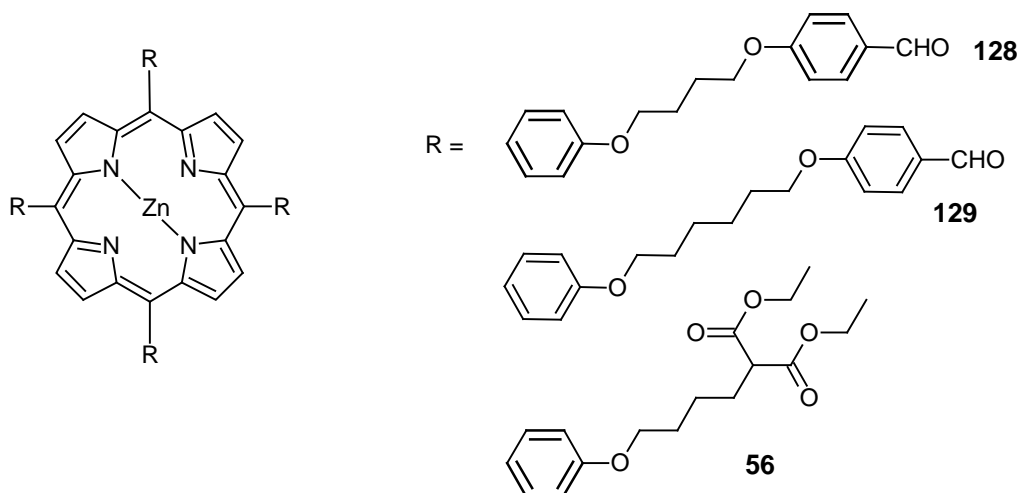


Abb. 4-3: Porphyrine, die durch Weiterreaktion eines schon veretherten Porphyrins hergestellt wurden

4.2 Barbitursäuren

Neben den funktionalisierten Porphyrinen konnten auch funktionalisierte Barbitursäuren synthetisiert werden. Dieses geschah auf zwei verschiedenen Wegen. Ausgangsmaterial war im einen Fall Malonester (**28**). Dieser wurde ein- bzw. zweimal alkyliert und anschließend mit Harnstoff (**31**) umgesetzt (s. Abbildung 3-11). Auf diese Art konnten die in Abbildung 4-4 gezeigten Barbitursäurederivate erhalten werden.

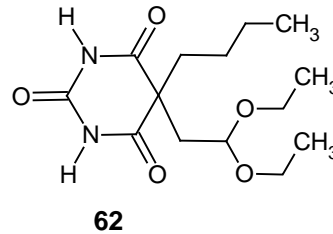
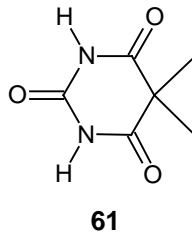
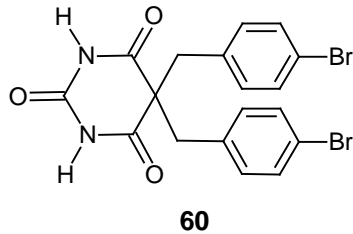
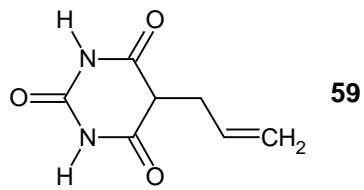


Abb. 4-4: ein- und zweifach alkylierte Barbitursäuren, die durch Alkylierung von Malonester und anschließende Umsetzung mit Harnstoff hergestellt wurden

Im anderen Fall ging man direkt von Barbitursäure (**33**) aus, die nach Knoevenagel erfolgreich mit verschiedenen Benzaldehyden umgesetzt wurde. In einigen Fällen erfolgte anschließend noch eine Hydrierung der entstandenen Doppelbindungen, um die Stabilität der Verbindungen für Folgereaktionen zu erhöhen (s. Abbildung 3-12). Abbildung 4-5 zeigt die entstandenen Barbitursäuren.

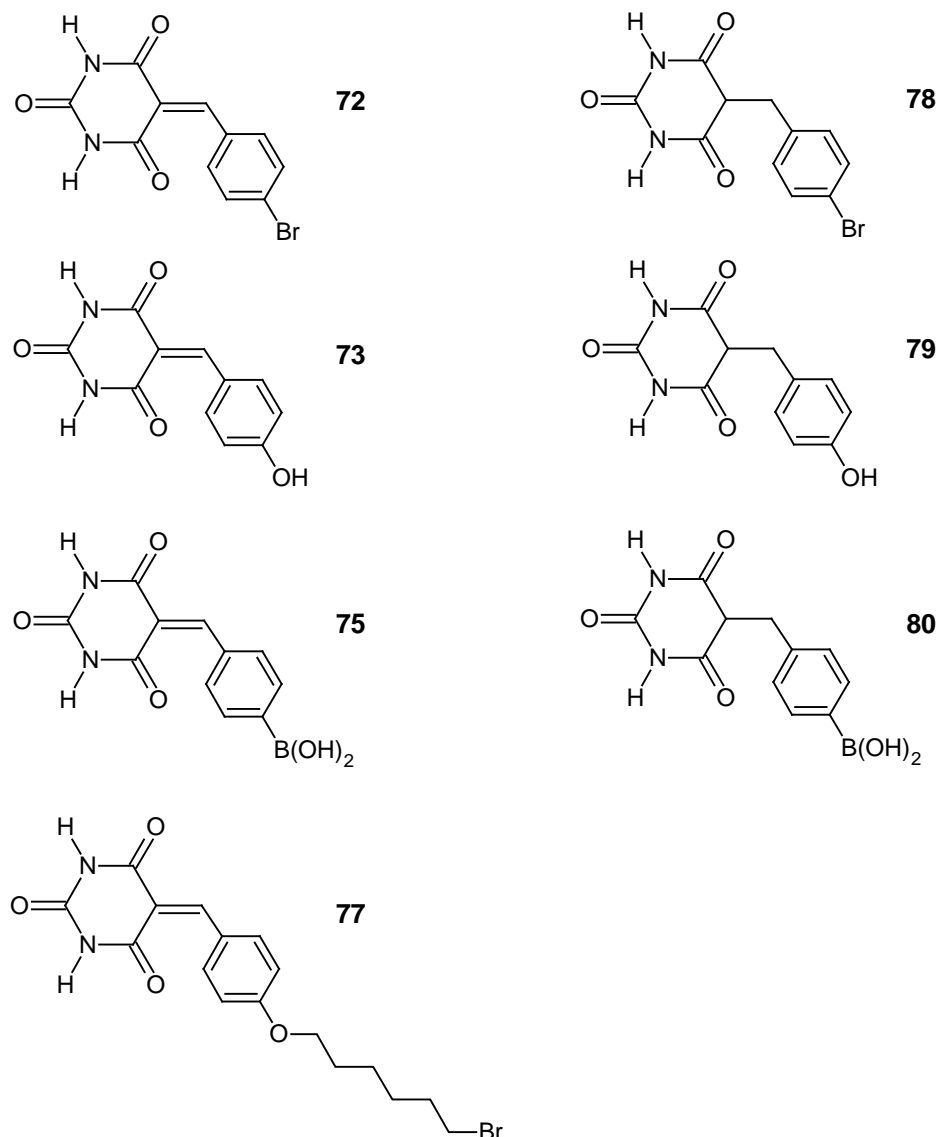


Abb. 4-5: Barbitursäuren, die durch Knoevenagelreaktion (links) und anschließende Hydrierung (rechts) hergestellt wurden

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß mit den so hergestellten Barbitursäurederivaten Folgereaktionen möglich sind. So gelang es z.B., die phenolische OH-Gruppe der Verbindung **79** mit einem Alkylbromid zu verethern. Außerdem konnten die Acetalfunktion des Barbitursäurederivats **62** entschützt und der dabei erhaltene Aldehyd zur Säure oxidiert bzw. mit einem Amin zum Imin umgesetzt werden. Die durchgeführten Reaktionen sind in den Abbildungen 4-6 und 4-7 zusammengefaßt.

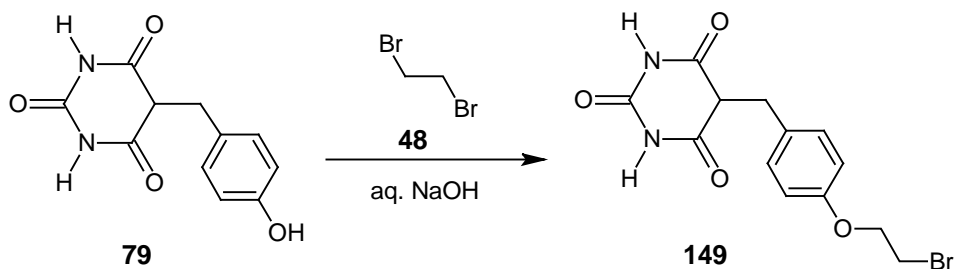


Abb. 4-6: Veretherung an einem Barbitursäurederivat

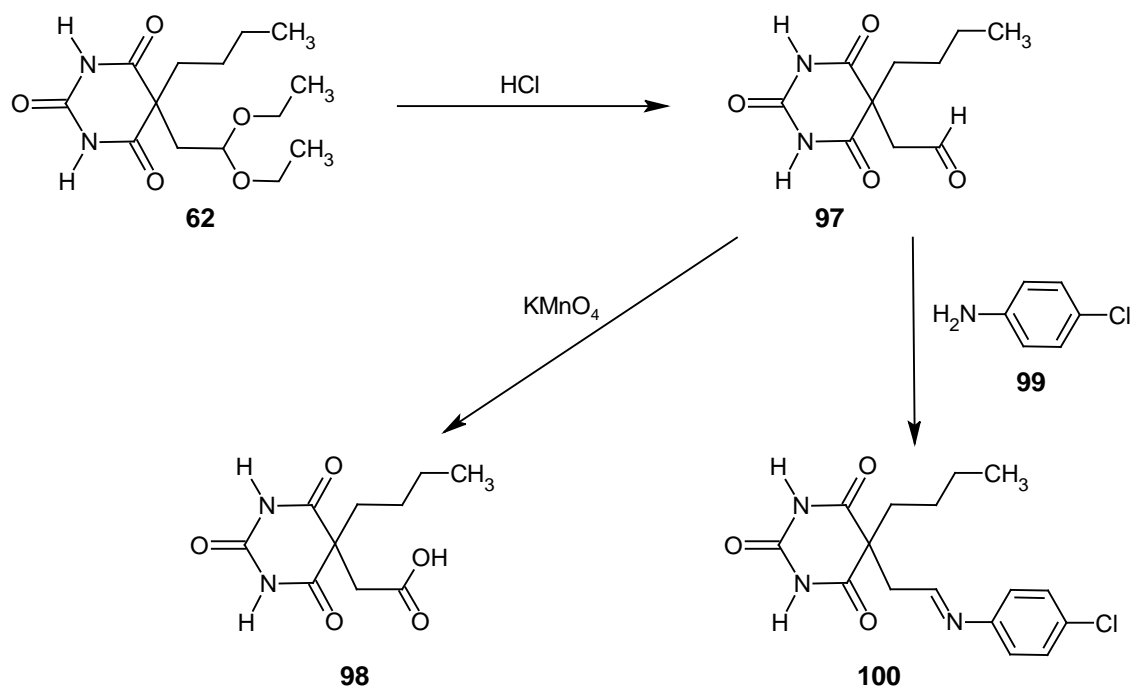


Abb. 4-7: Folgereaktionen an einem Barbitursäurederivat

4.3 ADDA-Bausteine

Andere wasserstoffbrückentragende Moleküle, die untersucht wurden und an Porphyrine geknüpft werden könnten, sind ADDA-Systeme. Um eine Möglichkeit zu haben, diese Moleküle an Porphyrine zu knüpfen, wurde der bekannte unsubstituierte

ADDA-Baustein **104** mit einem Bromsubstituenten versehen, so daß dann Kupplungsreaktionen durchgeführt werden könnten. Die Synthese des bromsubstituierten ADDA-Moleküls **107** wurde in Analogie zur Synthese des unsubstituierten ADDA-Bausteins durchgeführt und ist in Abbildung 4-7 zusammengefaßt.

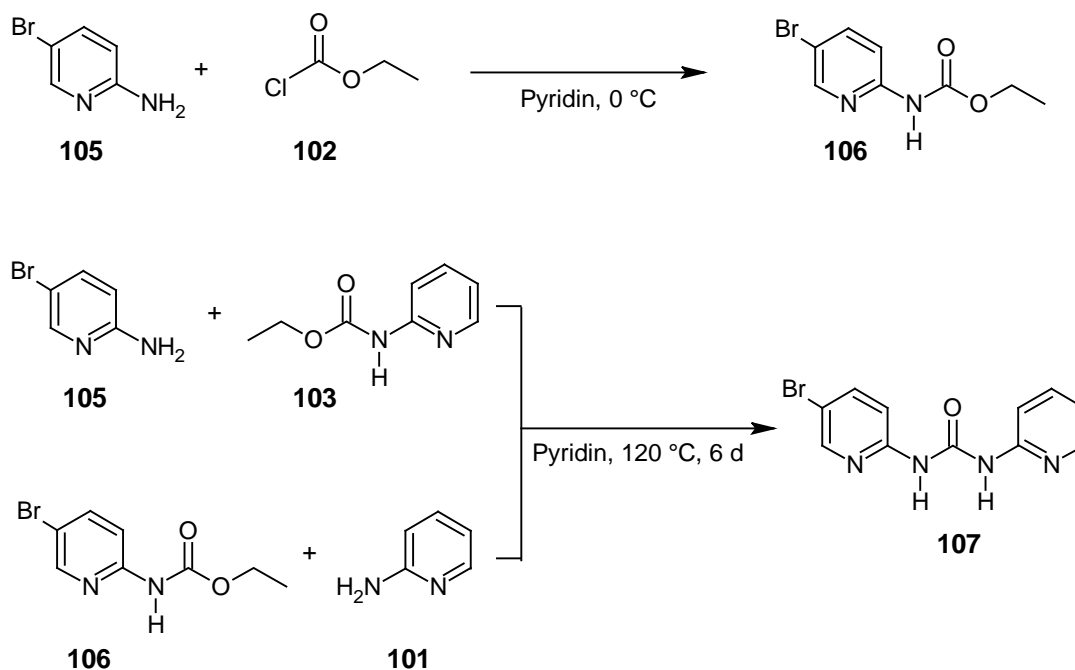


Abb. 4-8: Synthese des bromsubstituierten ADDA-Bausteins

4.4 C-C-Kupplungen

Um die beiden Bausteine Porphyrin und Barbitursäure zu einem Zielmolekül (s. Abbildung 2-1) zu verknüpfen, wurden verschiedene C-C-Kupplungsreaktionen (Heck-Reaktion, Suzuki-Kupplung, Sonogashira-Kupplung) ausprobiert, die leider alle negativ verliefen.

Es konnte allerdings mit einer Testverbindung gezeigt werden, daß eine Suzuki-Reaktion mit Porphyrinen möglich ist (s. Abbildung 4-8). Der gravierende Unterschied zwischen der Testverbindung 4-Tolylboronsäure (**150**) und dem gewünschten Kupplungspartner, der boronsäurefunktionalisierten Barbitursäure, besteht in der Löslichkeit. Wäh-

rend bei der Testreaktion beide Reaktanden in der organischen Phase gelöst waren, lagen bei der gewünschten Reaktion das Porphyrin in der organischen und die Barbitursäure in der wäßrigen Phase vor. Dies mag ein Grund dafür sein, daß die Reaktion zu keinem positiven Ergebnis geführt hat. Ein anderer Grund könnte die Reaktionsträgheit der Porphyrine sein. Schon bei der Testreaktion war eine Reaktionszeit von ca. 11 Tagen nötig, um das vierfach umgesetzte Kupplungsprodukt zu erhalten.

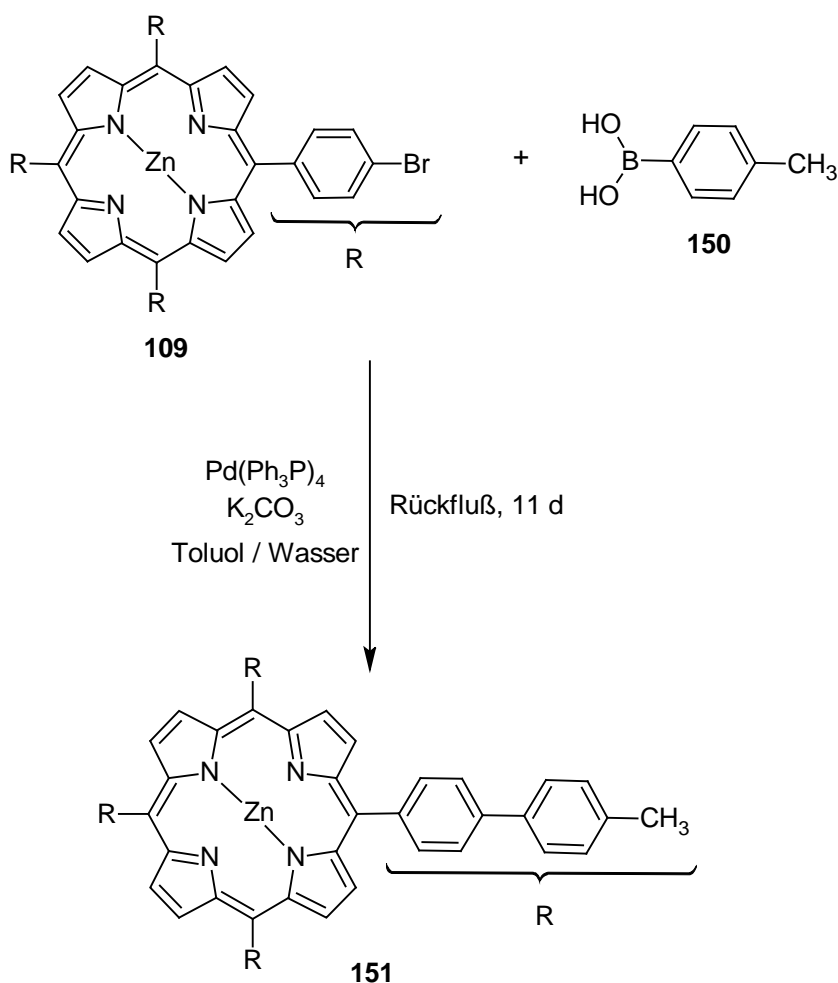


Abb. 4-9: gelungene Suzuki-Kupplung mit der Testverbindung 4-Tolylboronsäure

Ein Teilerfolg konnte auch in einem Fall bei einer Sonogashira-Reaktion erzielt werden, die in diesem Fall ohne Kupferiodid durchgeführt wurde, da sonst das Kupfer im Porphyrin komplexiert wird. Als Testverbindung wurde Trimethylsilylacetylen (**117**) eingesetzt. In Abbildung 4-9 ist die Reaktion dargestellt. Der Peak für das gewünschte

Produkt, bei dem alle vier Substituenten reagiert hatten, war im MALDI-Spektrum zu sehen. Es gelang allerdings nicht, das Molekül aus der Reaktionsmischung zu isolieren.

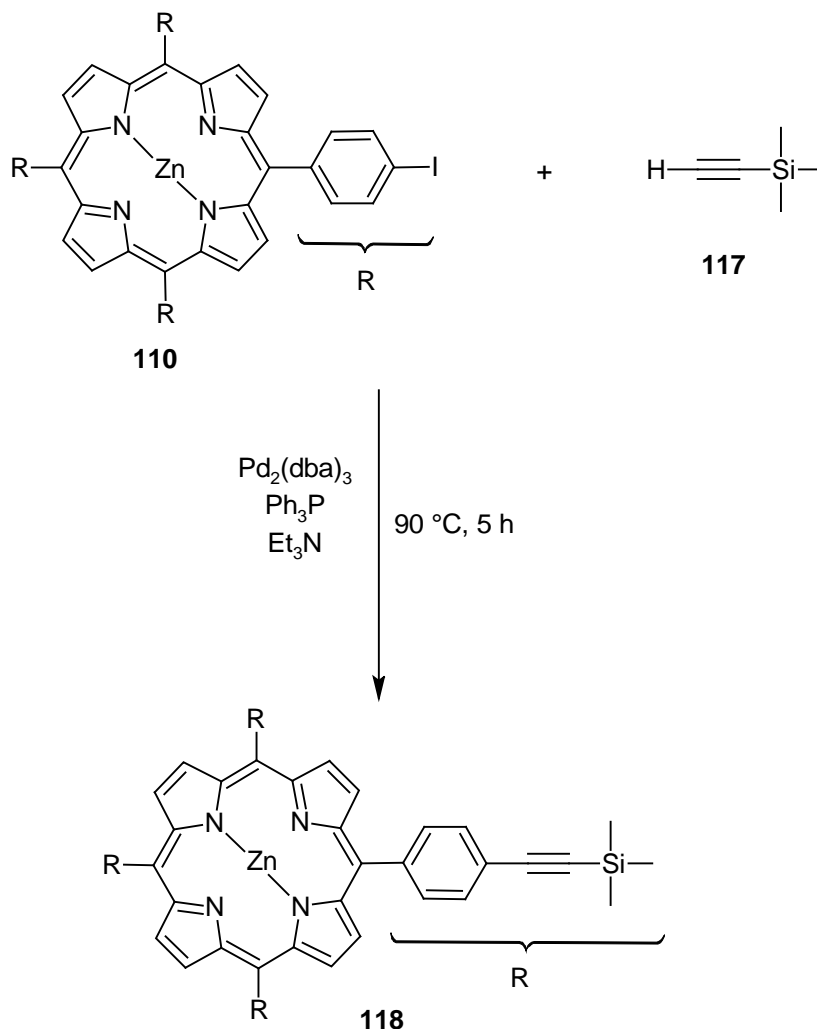


Abb. 4-10: erfolgreich verlaufene Sonogashira-Kupplung, bei der allerdings die Isolierung des Produktes nicht gelang

4.5 Sonstige Reaktionen und Ausblick

Da bei vielen durchgeführten Reaktionen Löslichkeitsprobleme mit den Barbitursäurederivaten auftraten, wurde versucht, durch Einführung eines weiteren Substituenten deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu verbessern. Dazu wurde erfolgreich

der Ether **153** mit einer guten Abgangsgruppe versehen und im Anschluß an den Malonester (**28**) geknüpft. Abbildung 4-11 zeigt die durchgeführten Reaktionen.

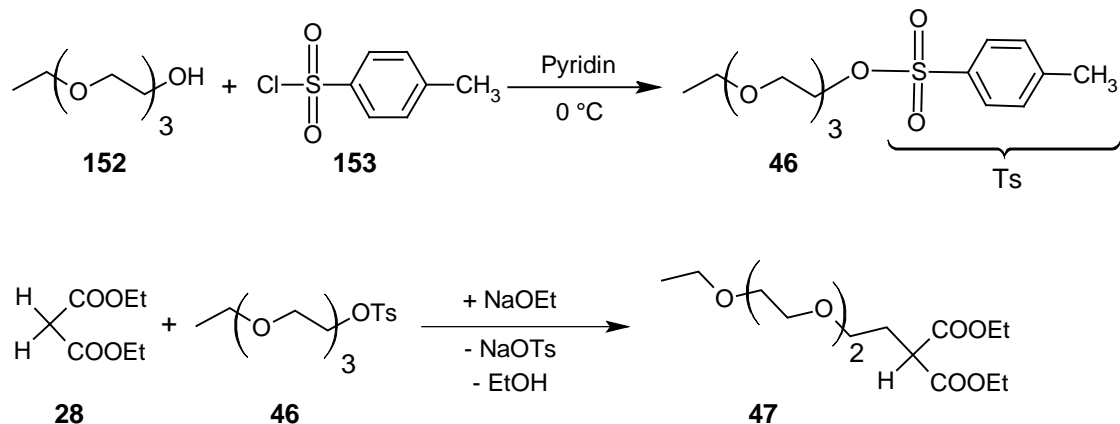


Abb. 4-11: Synthese des zur Löslichkeitssteigerung mit einer Etherkette versehenen Malonesters

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die mit Doppelbindungen substituierten Porphyrine und Barbitursäuren miteinander in einer Metathesereaktion reagieren zu lassen. Hierzu wurde auch ein Vorversuch unternommen, der aber negativ verlief. Außerdem besteht hierbei die Gefahr, daß die Doppelbindungen mehrerer Porphyrinmoleküle miteinander reagieren und es zur Bildung von Porphyrinpolymeren kommt.

EXPERIMENTELLER TEIL

5 HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL

5.1 Geräte

5.1.1 Schmelzpunkte

Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi (bis 250 °C).

Electrothermal Melting Point Apparatus, Fa. Electrothermal Engineering Ltd. (bis 360 °C).

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Schmelzpunkte von Porphyrinen liegen oberhalb von 350 °C und werden nicht angegeben.

5.1.2 IR-Spektren

Paragon 1000 FT-IR-Spektrometer, Fa. Perkin Elmer.

Es standen zwei verschiedene Meßverfahren zur Verfügung. Bei Messungen, die mit KBr gekennzeichnet sind, wurden Presslinge von Probe und Kaliumbromid angefertigt. Die Abkürzung ATR bezeichnet Messungen, die unter Verwendung einer Golden-Gate Diamond ATR Einheit A531-G aufgenommen wurden.

5.1.3 Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan.

Elektrospray-Massenspektrometer Mariner™, Applied Biosystems.

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics.

5.1.4 NMR-Spektren

FT-NMR-Spektrometer AC 200 (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer ARX 300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer DRX 500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer AV 600 (^1H : 600 MHz, ^{13}C : 150 MHz), Fa. Bruker.

Als interner Standard für ^1H - und ^{13}C -Messungen wurde Tetramethylsilan (TMS) benutzt und die Absicherung der Zuordnung der OH- bzw. NH-Protonen erfolgte mittels D_2O -Austausch. Bei Messungen in Aceton- d_6 , Dimethylsulfoxid- d_6 und Dichlormethan- d_2 diente das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels als Referenz. Alle Werte wurden in ppm angegeben.

5.2 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden von den folgenden Firmen bezogen:

- Acros
- Aldrich
- Fluka
- Lancaster
- Merck

Die Verbrauchskemikalien wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung zur Synthese eingesetzt.

5.3 Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Erhitzen über dem angegebenen Trocknungsmittel getrocknet, abdestilliert und über Molekularsieb 4 Å gelagert. Bei fehlender Angabe eines Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel wie vom Hersteller bezogen eingesetzt.

Aceton	Phosphorpentaoxid	Fa. Biesterfeld, techn.
Chloroform	Calciumchlorid	Fa. Biesterfeld, reinst
Cyclohexan	destilliert	Fa. Biesterfeld, reinst
Dichlormethan	Calciumhydrid	Fa. Biesterfeld, reinst
Diethylether	Natrium	Fa. Biesterfeld, 99 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	getrocknet vom Hersteller	Fa. Fluka, > 99.5 %
Dimethylsulfoxid		Fa. Merck, > 99 %
1,4-Dioxan	Natrium	Fa. Baker, reinst
Essigsäureethylester	destilliert	Fa. Biesterfeld, techn.
Ethanol	Natrium	Fa. Walther, reinst
Methanol	Magnesium	Fa. Merck, p.a.
<i>n</i> -Pentan	Calciumchlorid	Fa. Biesterfeld, techn.
Pyridin	destilliert	Fa. Riedel-de Haën, >99.8 %
Tetrahydrofuran	Lithiumaluminiumhydrid	Fa. Merck, reinst
Toluol	Natrium	Biesterfeld, techn.
Triethylamin	Kaliumhydroxid	Fa. Fluka, > 97 %

5.4 Absorbentien für Chromatographie und Filtration

Celite. Fa. Acros

Kieselgur: Fa. Fluka

Kieselgel für Säulenchromatographie: Fa. Macherey-Nagel

Aluminiumoxid 90 für Säulenchromatographie: Fa. Merck

DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Kieselgel 60 F254

DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Aluminiumoxid, neutral, F254

5.5 Trockenmittel

Calciumchlorid

Fa. Merck, reinst

Natriumsulfat

Fa. Merck, reinst

Magnesiumsulfat

Fa. Riedel-de Haën, reinst

6 SYNTHESEN

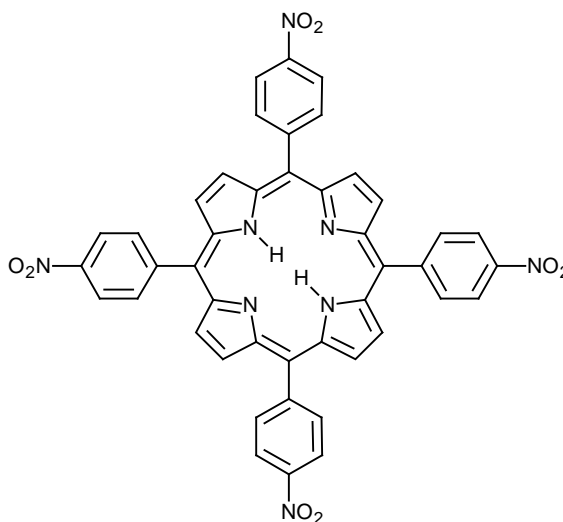
6.1 Porphyrine

6.1.1 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-porphyrin (16)

4.53 g (30.0 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd (**9**) und 2.1 ml (30 mmol) Pyrrol (**1**) wurden in einem Gemisch aus 150 ml Nitrobenzol und 240 ml Eisessig auf 130 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Ansatz abgesaugt. Der Rückstand wurde gründlich mit Aceton gewaschen. Das erhaltene violettfarbene Pulver wurde ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

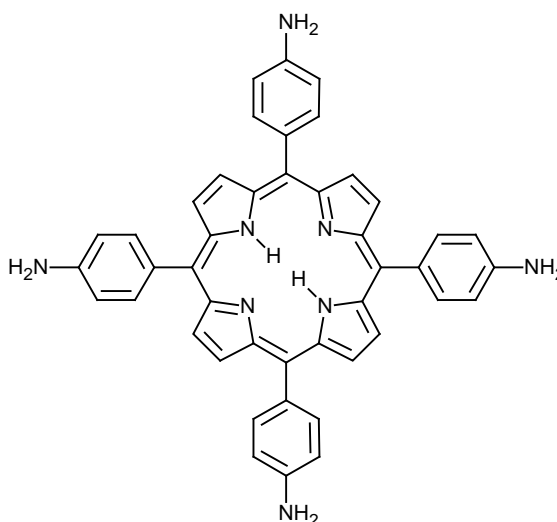
Ausbeute: 1.42 g (24 %)

Substanz literaturbekannt: Lit.^[69]



6.1.2 5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin (17)

2.29 g (max. 2.88 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-nitrophenyl)-porphyrin (**16**) (Rohprodukt) und 10.9 g (48.3 mmol) Zinn(II)chlorid-dihydrat wurden in konz. Salzsäure auf 80 °C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz durch vorsichtige Zugabe von konz. Ammoniak unter Eiskühlung alkalisch gemacht. Anschließend wurde er



abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und solange mit Aceton extrahiert bzw. gewaschen und filtriert, bis das Filtrat farblos war. Die violettfarbenen Filtrate wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man erhielt ein violettfarbendes Pulver, das ohne weitere Reinigung weiterverwendet wurde.

Ausbeute: 1.91 g (98 % Rohprodukt), Lit.^[41]: 40 – 60 %, Lit.^[69]: 93 %

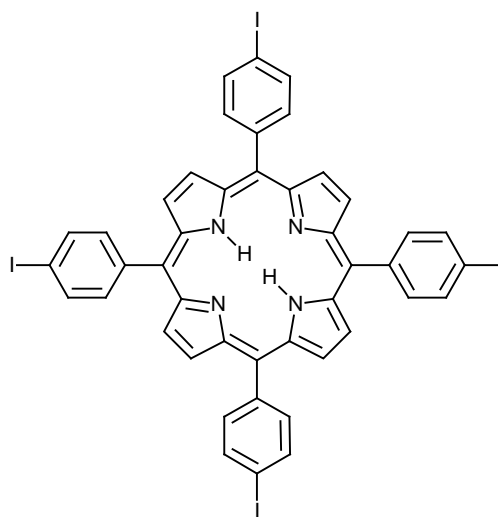
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.90 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.00 (d, *J* = 7.4 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 7.07 (d, *J* = 7.4 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 4.04 (s, 8 H, NH₂) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = ca. 3320 (N-H), 1601, 1502, 1463 (C=C), 1344, 1272, 1174 (C=N), 982, 963 (arom.), 790, 734 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 675 (2), 335 (12), 169 (28), 147 (14), 125 (13)

6.1.3 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin (27)

1.31 g (1.94 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis-(4-aminophenyl)-porphyrin (17) wurden in 50 ml halbkonz. Schwefelsäure gelöst. Zu der grünen Lösung wurden bei 0 °C eine Lösung aus 1.42 g (20.6 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser und anschließend 765 mg Harnstoff gegeben. Dann wurde eine Lösung aus 3.35 g (20.2 mmol) Kaliumiodid in Wasser zugetropft. Dabei trat eine Gasentwicklung auf und es bildete sich ein blau-grün schimmernder



Schaum. Anschließend wurde der Ansatz 1 h auf 100 °C erhitzt und abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und in Chloroform gelöst. Dann wurde die Lösung mit Natriumthiosulfatlösung und Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über Kieselgel (Korngröße 0.06 – 0.2 mm) mit Chloroform chromatographiert.

Der Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen. Durch Zugabe von Methanol erhielt man das Produkt in Form eines violettfarbenen Pulvers.

Ausbeute: 160 mg (7 %), Lit.^[42]: 68 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.11 (d, *J* = 8.6 Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 8 H, *m*-Ar) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[70]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2914, 1554, 1468 (C=C), 1383, 1283 (C=N), 1056 (C-I), 962 (arom.), 794, 724 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 1118 (9) [M⁺], 991 (1) [M⁺-I]

6.1.4 5,10,15,20-Tetrakis[4-(4-brombutoxy)-phenyl]-porphyrin-Zinkkomplex (55)

1.49 g (2.01 mmol) 5,10,15,20-

Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (131) wur-

den in 200 ml Aceton gelöst, mit

9.6 ml (80 mmol) 1,4-Dibrom-

butan (123) und 11.1 g

(80.3 mmol) Kaliumcarbonat

versetzt und 3 h unter Rückfluß

erhitzt. Dann wurde der Ansatz

filtriert. Das Lösungsmittel

wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm)

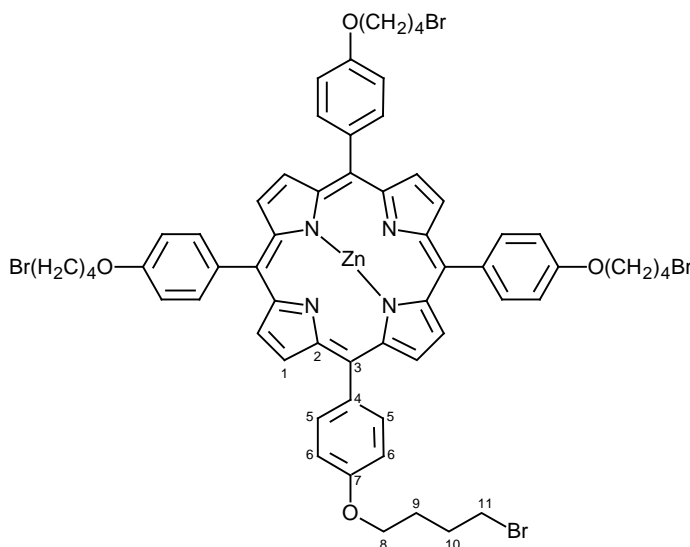
mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/*n*-Pentan (3:1) chromatographiert. Die erste

violettfarbene Fraktion wurde aufgefangen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Der Rückstand wurde mit wenig Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch

Zugabe von Methanol ausgefällt, wobei man ein rotviolettfarbenes Pulver erhielt.

Ausbeute: 977 mg (38 %)



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.98$ (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.10 (d, $J = 9.2$ Hz, 8 H, Aryl-*H*), 7.25 (d, $J = 9.2$ Hz, 8 H, Aryl-*H*), 4.29 (t, $J = 8.4$ Hz, 8 H, O- CH_2), 3.63 (t, $J = 8.4$ Hz, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 2.25 (m_c, 8 H, O- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2$), 2.14 (m_c, 8 H, O- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.6$ (s, C-7), 150.6 (s, C-2), 135.4 (s, C-3), 135.4 (d, C-6), 131.9 (d, C-5), 120.8 (s, C-4), 112.6 (d, C-1), 67.2 (t, C-8), 33.5 (t, C-11), 29.7 (t, C-10), 28.2 (t, C-9) ppm

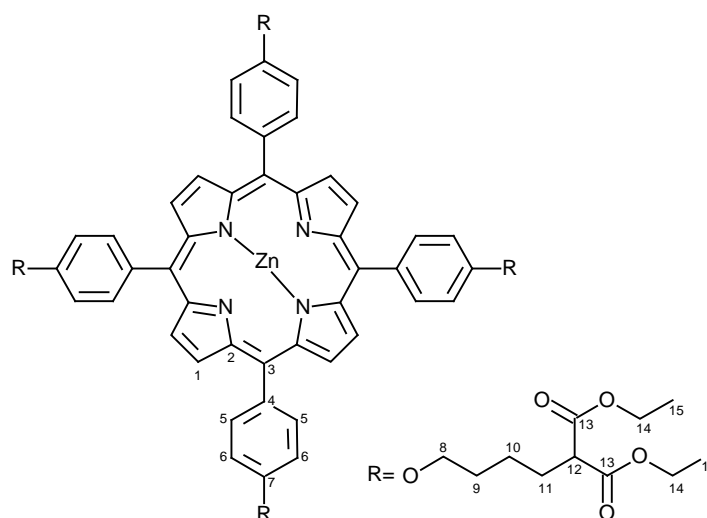
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1604, 1491$ (C=C), 1434, 1335, 1281 (C=N), 1227, 1169 (C-O), 1041, 996 (arom.), 796, 716 (C-H), 644 (C-Br) cm^{-1}

MS (MALDI, Matrix CCA): m/z (%) = 1282.2 [M^+]

Substanz literaturbekannt: Lit.^[71]

6.1.5 5,10,15,20-Tetrakis{4-[(5,5-diethoxycarbonyl)-pentoxy]-phenyl}-porphyrin-Zinkkomplex (56)

Aus 1.12 g (48.7 mmol) Natrium und 60 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 7.6 ml (50 mmol) Malonsäurediethylester (**28**) und 128 mg (99.8 μmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-(4-brombutoxy)-phenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**55**)



gegeben. Der Ansatz wurde 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde er mit Wasser versetzt, mit 2 N Salzsäure leicht angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit Essigsäureethylester chromatografiert. Das dabei erhaltene Roh-

produkt wurde in Essigsäureethylester aufgenommen. Durch Zugabe von *n*-Pentan wurde das Produkt in Form eines violettfarbenen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 39 mg (24 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.98 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.11 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 7.25 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 4.22 (m_c, 24 H, Aryl-O-CH₂, COO-CH₂-CH₃), 3.43 (t, J = 7.4 Hz, 4 H, CH₂-CH(COOEt)₂), 2.05 (m_c, 16 H, Aryl-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.69 (m_c, 8 H, Aryl-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.27 (m_c, 12 H, COO-CH₂-CH₃) ppm

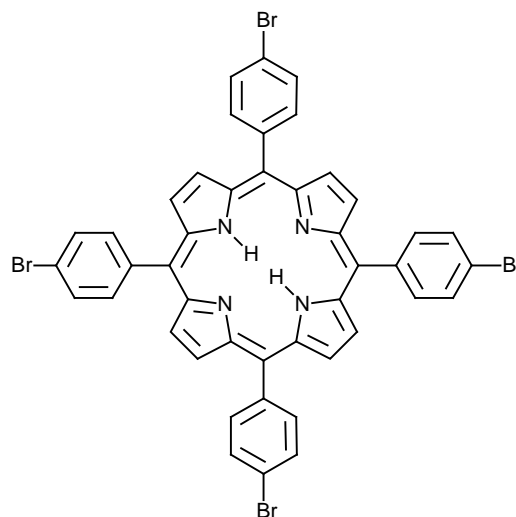
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 169.5 (s, C-13), 158.9 (s, C-7), 150.6 (s, C-2), 135.6 (d, C-6), 135.4 (d, C-5), 134.7 (s, C-3), 119.8 (s, C-4), 112.7 (d, C-1), 67.8 (t, C-8), 61.4 (t, C-14), 52.1 (d, C-12), 29.2, 28.6, 24.2 (t, C-9, C-10, C-11), 14.6 (q, C-15) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2932 (C=C), 1731 (C=O), 1606, 1508 (C=C), 1467, 1418 (C=N), 1243, 1174 (C-O) cm^{-1}

MS (MALDI, Matrix CCA): m/z (%) = 1598.9 [M^+]

6.1.6 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromphenyl)-porphyrin (108)

Weg A: Zu einer Lösung aus 924 mg (4.99 mmol) 4-Brombenzaldehyd (**5**) und 0.347 ml (5.00 mmol) Pyrrol (**1**) in 500 ml Chloroform wurden unter Argonatmosphäre 0.418 ml (3.30 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat gegeben. Die Lösung wurde unter Lichtausschluß 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 0.86 g (3.8 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon zugegeben. Die schwarze Suspension wurde



1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.460 ml (3.30 mmol) Triethylamin zugegeben, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen, über Kieselgur filtriert und anschließend über Kieselgel

(Korngröße 0.06 – 0.2 mm) mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (99:1) chromatographiert. Das nach Einrotieren erhaltene Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung in wenig Chloroform gelöst. Durch Ausfällen mit Methanol erhielt man das saubere Produkt in Form eines violettfarbenen Pulvers.

Ausbeute: 497 mg (43 %)

Weg B: 3.80 g (20.5 mmol) 4-Brombenzaldehyd (**5**) und 1.5 ml (22 mmol) Pyrrol (**1**) wurden in einem Gemisch aus Essigsäure und Nitrobenzol auf 130 °C erhitzt und 2.5 h bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde der Ansatz 3 d bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wurde er abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen und anschließend in Chloroform gelöst. Das Produkt wurde durch Zugabe von Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 2.57 g (54 %), Lit.^[72]: 25 %

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.07 (d, *J* = 8.6 Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 8 H, *m*-Ar) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[72, 73]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = ca. 3450 (N-H), 1485 (C=C), 1472, 1389, 1348 (C=N), 1070, 1011 (arom.), 966 (arom.), 797, 729 (C-H) cm⁻¹, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[73]

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 930 (100) [M⁺], 851 (7), 693 (3), 465 (7), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[73]

6.1.7 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**109**)

570 mg (0.613 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-bromphenyl)-porphyrin (**108**) und 322 mg (1.47 mmol) Zinkacetat-dihydrat wurden in einem Chloroform-Methanol-Gemisch (1:1) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und die wäßrige Phase mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde das

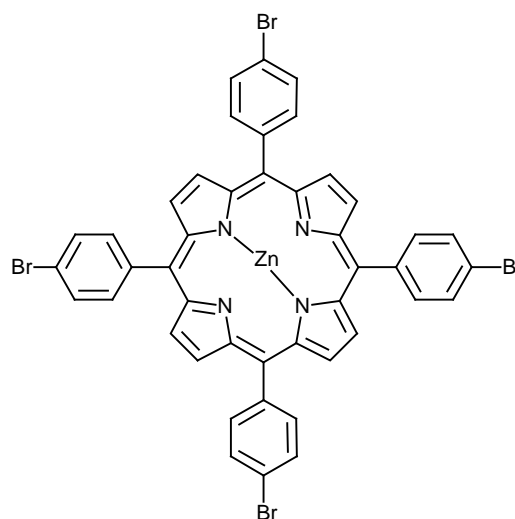
Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Man erhielt ein violettfarbenes Pulver.

Ausbeute: 608 mg (100 %), Lit.^[73]: 80 %

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.94 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.08 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.90 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, *m*-Ar) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[73]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1480 (C=C), 1390, 1336 (C=N), 1070, 998 (arom.), 798, 722 (C-H) cm⁻¹, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[73]

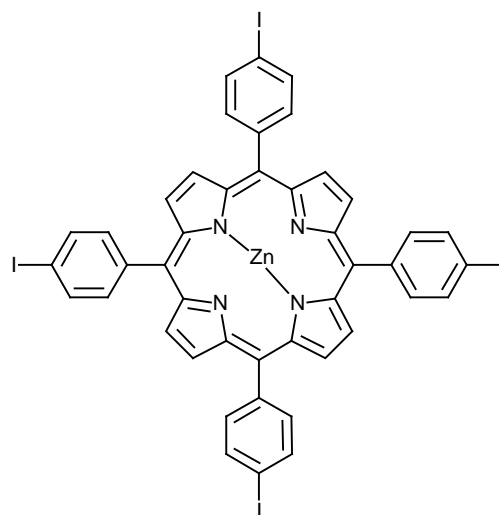
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 994 (97) [M⁺], 930 (13), 756 (12), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[73]



6.1.8 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (110)

410 mg (0.366 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin (**27**) und 245 mg (1.12 mmol) Zinkacetat-dihydrat wurden in einem Chloroform-Methanol-Gemisch 3 d unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Chloroform und Wasser aufgenommen und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Das Produkt wurde durch Zugabe von Methanol ausgefällt, und man erhielt ein violettfarbenes Pulver.

Ausbeute: 349 mg (81 %)



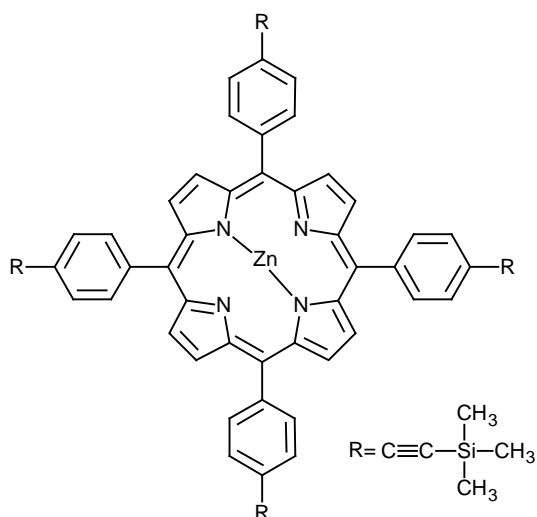
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.95$ (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.11 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.94 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, *m*-Ar) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1473$ (C=C), 1383, 1334, 1202 (C=N), 1057 (C-I), 993 (arom.), 791, 718 (C-H) cm^{-1}

Substanz literaturbekannt: Lit.^[74]

6.1.9 5,10,15,20-Tetrakis(4-(trimethylsilylethynyl)-phenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (118)

114 mg (96.5 μmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-iodphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**110**), 41 mg (40 μmol) Tris(dibenzyliden-aceton)-dipalladium-Chloroformkomplex und 24 mg (91 μmol) Triphenylphosphin wurden in 40 ml Triethylamin gelöst und mit 0.25 ml (1.8 mmol) Trimethylsilylacetylen (**117**) versetzt. Der Ansatz wurde 4 d bei Raumtemperatur und anschließend 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit Chloroform chromatographiert, wobei man einen matschigen violetten Rückstand mit farblosen Kristallen erhielt. Der Versuch, das Gemisch durch Umkristallisation aus Chloroform/Methanol zu trennen, mißlang. Deshalb wurde der Rückstand einer weiteren Chromatographie mit *n*-Pentan als Laufmittel unterzogen. Man erhielt wieder den matschigen violettfarbenen Rückstand mit den farblosen Kristallen. Dem aufgenommenen MALDI-Spektrum war zu entnehmen, daß das gewünschte Produkt enthalten war.



Substanz literaturbekannt: Lit.^[75, 76]

6.1.10 5,10,15,20-Tetrakis{4-[4-(4-formylphenoxy)-butoxy]-phenyl}-porphyrin-Zinkkomplex (128)

Weg A: 190 mg

(0.739 mmol) 4-(4-Brom-butoxy)-benzaldehyd

(127), 74 mg (0.10 mmol)

5,10,15,20-Tetrakis-

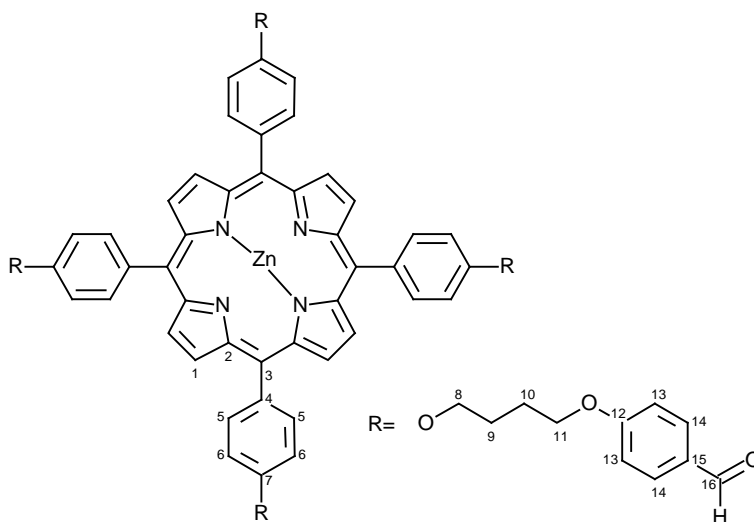
(4-hydroxyphenyl)-

porphyrin-Zinkkomplex

(131) und 597 mg

(4.32 mmol) Kaliumcar-

bonat wurden in 50 ml



Ethanol 5 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen und die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (4:1) chromatographiert. Das violett-farbene zähe Produktgemisch, bestand zu 82 % aus dem eingesetzten Aldehyd und zu 18 % aus dem gewünschten Produkt.

Ausbeute: 200 mg

Weg B: 140 mg (0.109 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-(4-brombutoxy)-phenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (55), 493 mg (4.04 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (8) und 565 mg (4.09 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 80 ml Aceton 7 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit Dichlormethan/Aceton (5:1 bis 10:1) chromatographiert. Der dabei erhaltene violett-farbene feuchte Rückstand wurde ein zweites Mal chromatographiert – diesmal mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Essigsäureethylester (5:1). Die erste violett-farbene Fraktion wurde aufgefangen, und die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen.

Durch Zugabe von Methanol fiel ein öliger Niederschlag aus. Nach dem Absaugen erhielt man ein violettfarbendes Pulver, welches zu 40 % aus dem eingesetzten 5,10,15,20-Tetrakis(4-(4-brombutoxy)-phenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**55**) und zu 60 % aus dem gewünschten Produkt bestand.

Ausbeute: 114 mg

Weg C: 2.56 g (2.00 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-(4-brombutoxy)-phenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**55**), 9.78 g (80.1 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**8**) und 11.1 g (80.3 mmol) Kaliumcarbonat wurden in Aceton 7 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.06 – 0.2 mm) mit dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (10:1) chromatographiert. Man erhielt einen violett glänzenden feuchten Rückstand. Zur weiteren Reinigung wurde dieser in Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mehreren Chromatographien unterzogen: einer ersten über Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3:1) und später reinem Essigsäureethylester, einer zweiten und dritten über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit den Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen Chloroform und Dichlormethan/Methanol (4:1). Das erhaltene violettfarbene Pulver bestand zu 67 % aus einem Nebenprodukt und zu 33 % aus dem gewünschten Produkt.

Ausbeute: 2.22 g

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) (ausgewählte Signale): $\delta = 9.85$ (s, 4 H, CHO), 8.98 (s, 8 H, Pyrrol-H), 8.10 (d, $J = 8.7$ Hz, 8 H, Porphyrin-Aryl-H), 7.80 (d, $J = 8.7$ Hz, 8 H, Aldehyd-Aryl-H), 7.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 8 H, Porphyrin-Aryl-H), 7.00 (d, $J = 8.7$ Hz, 8 H, Aldehyd-Aryl-H), 4.35 (m_c, 8 H, Porphyrin-Aryl-O-CH₂), 4.20 (m_c, 8 H, Aldehyd-Aryl-O-CH₂), 2.20 (m_c, 16 H, O-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-O) ppm

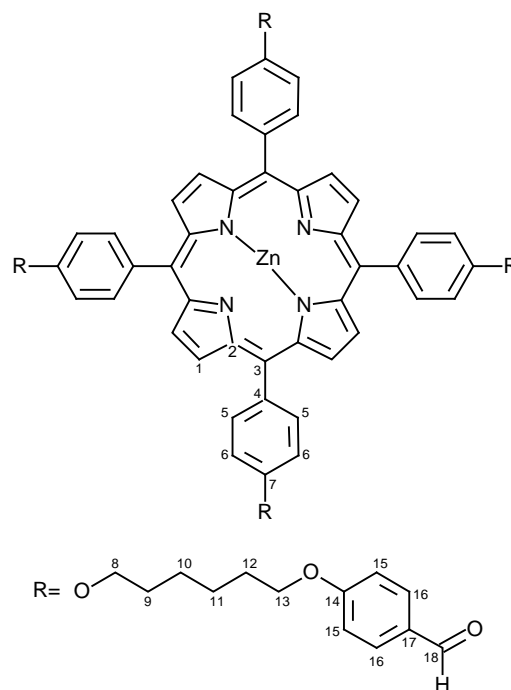
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) (ausgewählte Signale): $\delta = 190.9$ (s, C-16), 164.2 (s, C-12, C-7), 132.8, 132.3 (d, C-13, C-14), 129.8 (d, C-6), 126.9 (d, C-5), 116.0, 114.8 (s, C-3, C-4), 68.0, 67.7 (t, C-8, C-11), 30.9, 26.1 (t, C-9, C-10) ppm

IR (ATR) (ausgewählte Signale): $\tilde{\nu}$ = 1660 (C=O), 1593, 1504 (C=C), 1236 (C=N), 1167 (C-O), 992 (arom.), 794, 716 (C-H) cm^{-1}

(MS (MALDI, Matrix CCA, Laser 25 %): m/z (%) = 1486.5 [$M^+ + C_3H_4$], 1445.5 [M^+], 1416.6 [$M^+ - CHO$])

6.1.11 5,10,15,20-Tetrakis{4-[6-(4-formylphenoxy)-hexoxy]-phenyl}-porphyrin-Zinkkomplex (129)

139 mg (99.7 μmol) 5,10,15,20-Tetrakis-(4-(6-bromhexoxy)-phenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**138**), 488 mg (4.00 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**8**) und 555 mg (4.02 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 100 ml Aceton 13 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einmal über Aluminiumoxid mit Essigsäureethylester und einmal über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (5:1) chromatographiert. Als Produkt erhielt man ein violettfarbenes Pulver.



Ausbeute: 152 mg (98 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 9.84 (s, 4 H, CHO), 8.97 (s, 8 H, Pyrrol-H), 8.10 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Porphyrin-Aryl-H), 7.80 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Aldehyd-Aryl-H), 7.25 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Porphyrin-Aryl-H), 7.00 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, Aldehyd-Aryl-H), 4.25 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, Porphyrin-Aryl-O- CH_2), 4.10 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, Aldehyd-Aryl-O- CH_2), 2.04 (m_c , 8 H, Porphyrin-Aryl-O- CH_2 - CH_2), 1.95 (m_c , 8 H, Aldehyd-Aryl-O- CH_2 - CH_2), 1.70 (m_c , 16 H, (m_c , 16 H, O- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_2$ - CH_2 - CH_2 -O) ppm

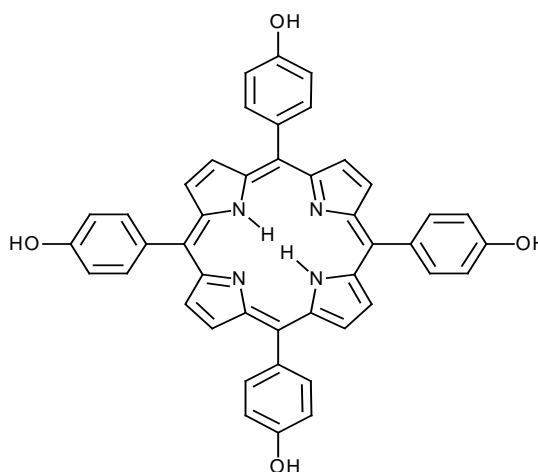
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 190.3$ (s, C-18), 163.7, 158.2, 150.0, 129.3, 120.3 (s, C-2, C-3, C-4, C-7, C-14, C-17), 134.9, 131.5, 126.3, 114.1, 112.0 (d, C-1, C-5, C-6, C-15, C-16), 67.6 (t, C-8, C-13), 28.8 (C-9, C-12), 25.5 (t, C-10, C-11) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1683$ (C=O), 1595, 1504 (C=C), 1230, 1155 (C-O), 992 (arom.), 794 (C-H) cm^{-1}

MS (MALDI, Matrix CCA): m/z (%) = 1558.8 [M^+]

6.1.12 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin (130)

2.44 g (20.0 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**8**) und 1.4 ml (20 mmol) Pyrrol (**1**) wurden in 75 ml Eisessig und 50 ml Nitrobenzol auf 130 °C erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich dabei dunkel, und es bildete sich ein grün-schwarzer Niederschlag. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend abgesaugt. Der



schwarze Rückstand wurde solange mit Dichlormethan gewaschen, bis das durchlaufende Filtrat nahezu farblos war. Dann wurde er mit Tetrahydrofuran aufgenommen und über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.063 mm) mit Tetrahydrofuran als Laufmittel chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man ein violett-farbenes Pulver.

Ausbeute: 1.26 g (37 %)

^1H -NMR (300 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 10.0$ (br s, 4 H, OH), 8.85 (s, 8 H, Pyrrol-H), 8.00 (d, $J = 9.2$ Hz, 8 H, Aryl-H), 7.20 (d, $J = 9.2$ Hz, 8 H, Aryl-H) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[77]

IR (ATR): $\tilde{\nu} = \text{ca. } 3500 - 2900$ (N-H, O-H), 1602, 1504, 1470 (C=C), 1232, 1167 (C=N), 982, 963 (arom.), 795, 726 (C-H) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 678 (5) [M^+]

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 679 (<1) [$M^+ + 1$]

6.1.13 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (131)

1.19 g (1.75 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin (**130**) und 469 mg (2.14 mmol) Zinkacetat-dihydrat wurden in Methanol gelöst und 8 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, und der Rückstand wurde mit Diethylether aufgenommen.

Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach

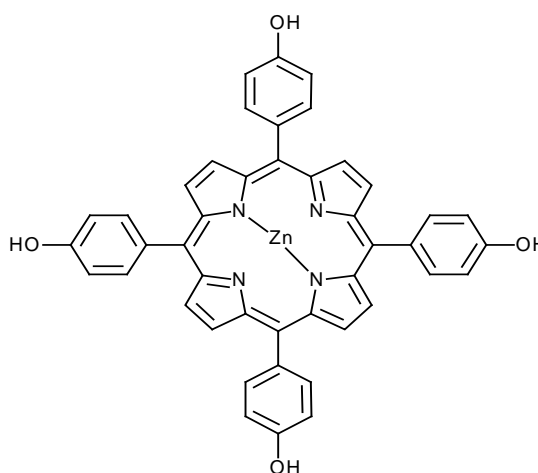
Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man das Produkt in Form eines violettfarbenen Feststoffes.

Ausbeute: 1.12 g (86 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.88 (s, 4 H, OH), 8.81 (s, 8 H, Pyrrol-H), 7.95 (d, J = 9.2 Hz, 8 H, Aryl-H), 7.27 (d, J = 9.2 Hz, 8 H, Aryl-H) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[78]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = ca. 3400 – 2900 (O-H), 1583, 1506 (C=C), 1334, 1164 (C=N), 992 (arom.), 793 (C-H) cm^{-1}

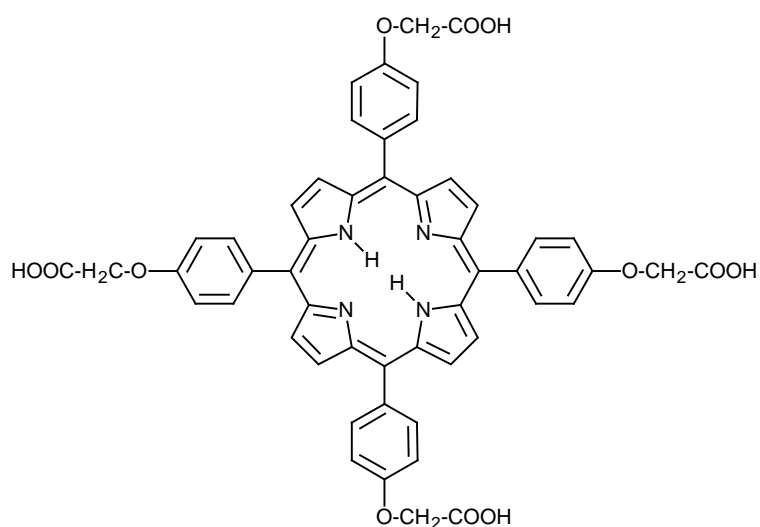
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 742 (1) [M^+]



6.1.14 5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxymethoxyphenyl)-porphyrin (134)

150 mg (0.221 mmol)

5,10,15,20-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-porphyrin (**130**) (Rohprodukt) und 1.2 g (30 mmol) Natriumhydroxid wurden in 30 ml Wasser gelöst. Zu der dunkelgrünen Lösung wurden 1.65 g (17.5 mmol) Chloroessigsäure (**132**) gegeben.



Der Ansatz wurde auf 90 °C erhitzt, 3 h bei dieser Temperatur gehalten und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde die Mischung durch Zugabe von 2 N Salzsäure leicht angesäuert. Der Ansatz wurde abgesaugt. Der grüne Feststoff wurde getrocknet und mit Aceton aufgenommen. Dabei löste sich ein Teil mit violetter Farbe. Nach erneutem Absaugen wurde das Filtrat i. Vak. eingengt und abgesaugt. Als Produkt erhielt man ein grünes Pulver.

Die Auswertung des NMR-Spektrums ergab, daß die Veretherung nicht vollständig ablief: es sind zu 35 % Signale der Hydroxyphenylreste und zu 65 % die Signale nach Veretherung zu sehen.

Ausbeute: 26 mg (13 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) (ausgewählte Signale): δ = 10.0 (br s, 4 H, COOH), 8.85 (s, 8 H, Pyrrol-H), 8.14 (d, *J* = 9.2 Hz, 8 H, Aryl-H), 7.37 (d, *J* = 9.2 Hz, 8 H, Aryl-H), 5.00 (s, 8 H, O-CH₂-COOH) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[68]

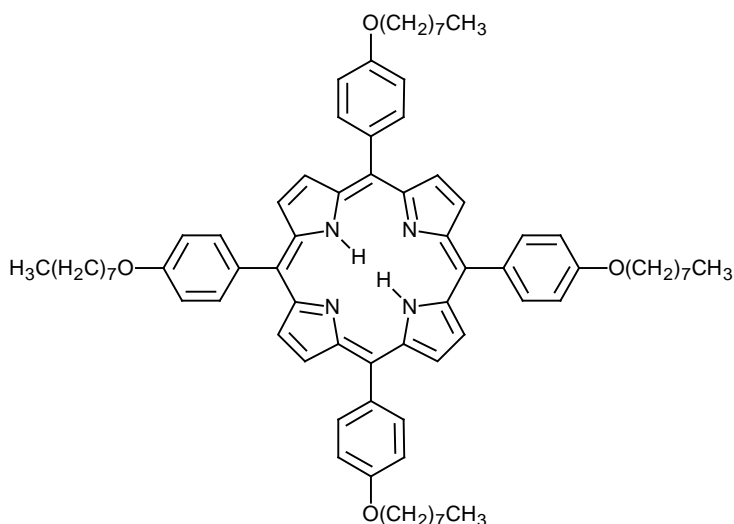
IR (ATR) (ausgewählte Signale): $\tilde{\nu}$ = ca. 3400 – 2800 (N-H, O-H), 1710 (C=O), 1596, 1476 (C=C), 1222, 1170 (C-O), 1054 (arom.), 810, 700 (C-H) cm⁻¹

6.1.15 5,10,15,20-Tetrakis(4-octyloxyphenyl)-porphyrin (135)

68 mg (0.10 mmol)

5,10,15,20-Tetrakis-
(4-hydroxyphenyl)-porphyrin
(**130**), 1.4 ml (8.1 mmol)

1-Bromooctan (**133**) und ca.
30 mg (ca. 0.22 mol) Kali-
umcarbonat wurden in
N,N-Dimethylformamid sus-
pendiert und 5 h unter Rück-
fluß erhitzt. Anschließend



wurde der Ansatz abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit sehr wenig Dichlormethan aufgenommen und abgesaugt. Nach dem Waschen mit Methanol erhielt man ein violettfarbenes Pulver.

Ausbeute: 27 mg (24 %)

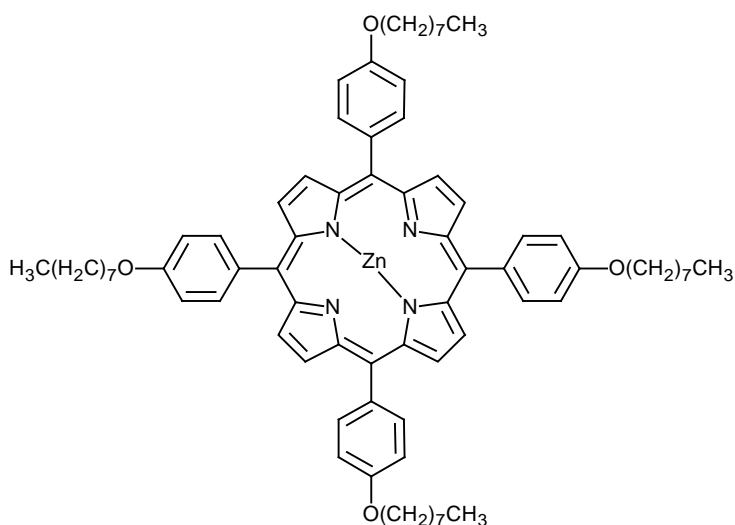
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.88 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.10 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Ar*H*), 7.27 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Ar*H*), 4.23 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, O-*CH*₂), 1.97 (quint, J = 7.4 Hz, 8 H, O-*CH*₂-*CH*₂), 1.50 (m_c, 40 H, O-(*CH*₂)₂-(*CH*₂)₅-*CH*₃), 0.93 (t, J = 7.4 Hz, 12 H, O-(*CH*₂)₇-*CH*₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[79]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2918, 1603, 1502, 1460 (C=C), 1346, 1278 (C=N), 1238, 1172 (C-O), 1070, 963 (arom.), 801, 738 (C-H) cm^{-1}

6.1.16 5,10,15,20-Tetrakis(4-octyloxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (136)

75 mg (0.10 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**131**), 1.1 g (8.0 mmol) Kaliumcarbonat und 3.0 ml (17 mmol) 1-Bromooctan (**133**) wurden in *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufge-

nommen und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und anschließend abgesaugt. Der dabei zurückgebliebene Feststoff wurde mit Methanol gewaschen. Als Produkt erhielt man ein violettfarbendes Pulver.



Ausbeute: 17 mg (14 %)

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.88 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.10 (d, *J* = 8.3 Hz, 8 H, Ar*H*), 7.27 (d, *J* = 8.3 Hz, 8 H, Ar*H*), 4.23 (t, *J* = 7.4 Hz, 8 H, O-CH₂), 1.97 (quint, *J* = 7.4 Hz, 8 H, O-CH₂-CH₂), 1.50 (m_c, 40 H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₅-CH₃), 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 12 H, O-(CH₂)₇-CH₃) ppm

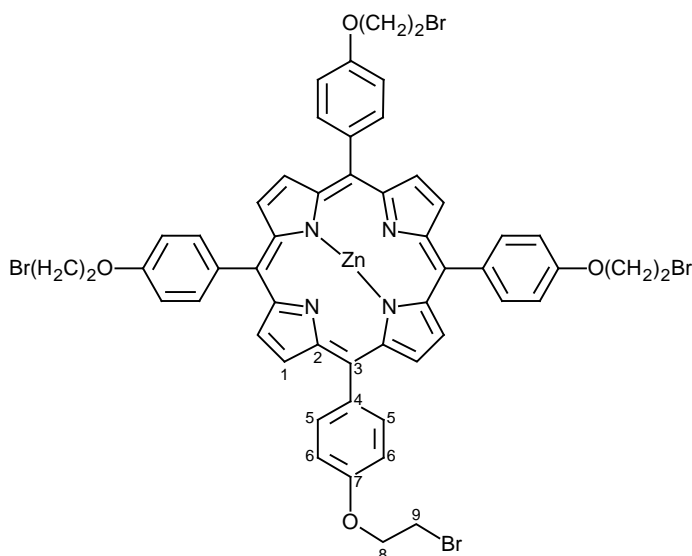
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2919, 1603, 1503, 1461 (C=C), 1347, 1279 (C=N), 1237, 1171 (C-O), 1069, 963 (arom.), 801, 738 (C-H) cm⁻¹

Substanz literaturbekannt: Lit.^[80]

6.1.17 5,10,15,20-Tetrakis[4-(2-bromethoxy)-phenyl]-porphyrin-Zinkkomplex (137)

223 mg (0.300 mmol)

5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (131), 6.0 ml (70 mmol) 1,2-Dibromethan (48) und 2.53 g (18.3 mmol) Kaliumcarbonat wurden in einem Gemisch aus Chloroform und Methanol 5 d unter Rückfluß erhitzt. Dann



wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Chloroform und Wasser aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man ein violettfarbendes Pulver.

Ausbeute: 234 mg (67 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.98 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.13 (d, J = 9.2 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 7.28 (d, J = 9.2 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 4.59 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, O- CH_2), 3.85 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, CH_2 -Br) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 157.8 (s, C-7), 150.5 (s, C-2), 136.1 (s, C-3), 135.5 (d, C-6), 131.9 (d, C-5), 120.0 (s, C-4), 112.9 (d, C-1), 68.2 (t, C-8), 29.3 (t, C-9) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1600, 1485 (C=C), 1335, 1278 (C=N), 1225, 1169 (C-O), 1066, 992 (arom.), 793, 715 (C-H), 670 (C-Br) cm^{-1}

MS (MALDI, Matrix CCA): m/z (%) = 1170.2 [M^+]

6.1.18 5,10,15,20-Tetrakis[4-(6-bromhexoxy)-phenyl]-porphyrin-Zinkkomplex (138)

739 mg (996 μmol) 5,10,15,20-

Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-

porphyrin-Zinkkomplex (131),

6.2 ml (40 mmol) 1,6-Dibrom-

hexan (124) und 5.54 g

(40.1 mmol) Kaliumcarbonat

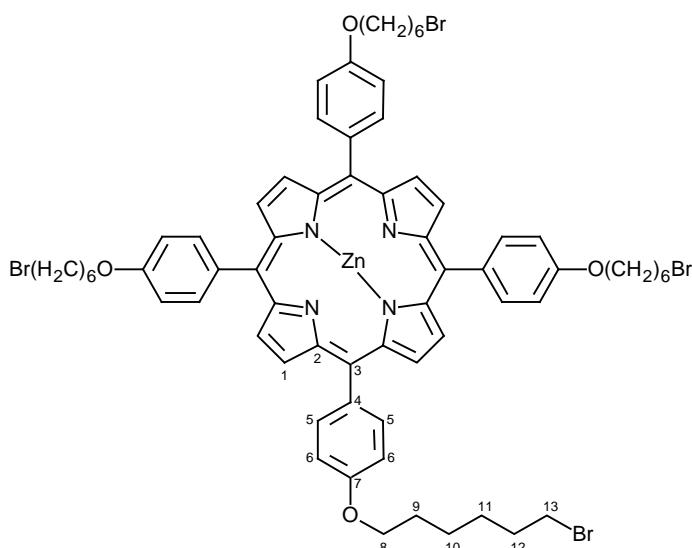
wurden in Aceton 6 h unter

Rückfluß erhitzt. Anschließend

wurde der Ansatz mit Wasser

versetzt und mit Chloroform ex-

trahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die zurückgebliebene violettfarbene Flüssig-



keit wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit Dichlormethan chromatographiert. Anschließend wurde der Rückstand mit wenig Dichlormethan aufgenommen, und das Produkt wurde durch Zugabe von Methanol ausgefällt, wobei man ein rotviolettfarbendes Pulver erhielt.

Ausbeute: 750 mg (54 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.97 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.10 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 7.25 (d, J = 8.3 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 4.23 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, O- CH_2), 3.51 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, CH_2 -Br), 1.99 (m_c , 16 H, O- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_2$ - CH_2 - CH_2 -Br), 1.67 (m_c , 16 H, O- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_2$ - CH_2 - CH_2 -Br) ppm

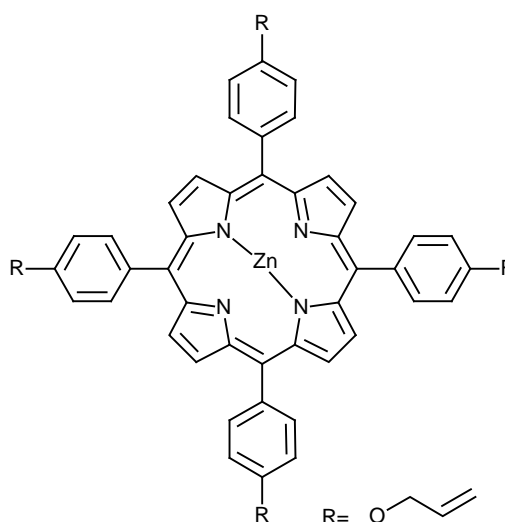
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 158.8 (s, C-7), 150.6 (s, C-2), 135.4 (s, C-3), 135.2 (d, C-6), 131.9 (d, C-5), 120.8 (s, C-4), 112.6 (d, C-1), 68.1 (t, C-8), 33.5 (t, C-13), 32.8, 29.4, 28.1, 25.5 (t, C-9, C-10, C-11, C-12) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2926, 2850, 1603, 1492 (C=C), 1457, 1336, 1280 (C=N), 1229, 1171 (C-O), 996, 966 (arom.), 798, 718 (C-H), 640 (C-Br) cm^{-1}

MS (MALDI, Matrix CCA): m/z (%) = 1394.3 [M^+]

6.1.19 5,10,15,20-Tetrakis(4-allyloxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (139)

2.56 g (3.45 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**131**), 25.0 ml (296 mmol) Allylbromid (**42**) und 11.1 g (80.3 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 200 ml *N,N*-Dimethylformamid 2 h unter Rückfluß (70 °C) erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz mit Wasser versetzt und abgesaugt. Der violettfarbene Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen.



Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Chloroform gelöst. Durch Zugabe von Methanol erhielt man das Produkt in Form eines violettfarbenedes Pulvers.

Ausbeute: 2.15 g (69 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.97 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.10 (d, J = 8.7 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 7.30 (d, J = 8.7 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 6.27 (m, 4 H, O- CH_2 - $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.61 und 5.44 (d, J = 13.8 Hz, 8 H, O- CH_2 - $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.81 (d, J = 13.8 Hz, 8 H, O- CH_2 - $\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[77] (Zuordnung laut Lit. umgekehrt)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2851, 1602, 1486 (C=C), 1335, 1280 (C=N), 1222, 1171 (C-O), 990, 923 (arom.), 795, 715 (C-H) cm^{-1}

6.1.20 5,10,15,20-Tetrakis<4-{6-[4-(1-buten-3-onyl)-phenoxy]-hexoxy}-phenyl>-porphyrin-Zinkkomplex (140)

369 mg (497 μmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex

(**131**), 588 mg (2.06 mmol)

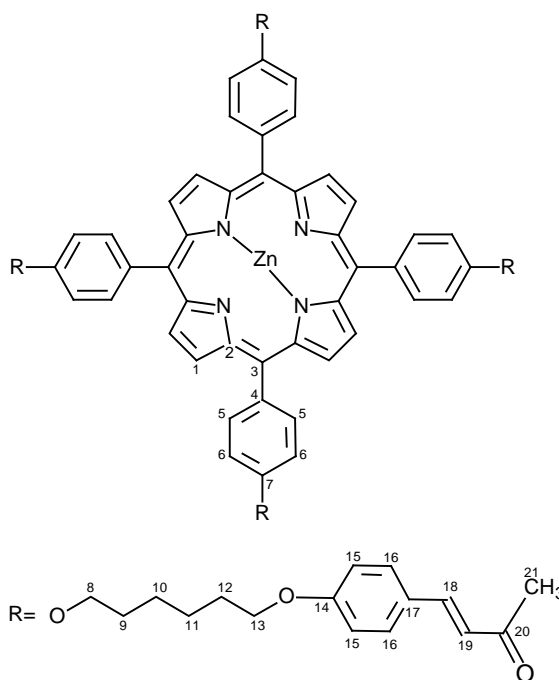
4-(6-Bromhexoxy)-benzaldehyd (**76**) und

1.4 g (10 mmol) Kaliumcarbonat wurden

in Aceton 5 d unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und

der Rückstand wurde mit Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser

gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene flüssige



Rückstand wurde mit *n*-Pentan versetzt, wobei ein Feststoff ausfiel, der zur weiteren Reinigung über Kieselgel (Korngröße 0.06 – 0.2 mm) mit Chloroform chromatographiert wurde. Als Produkt erhielt man einen violettfarbenen Feststoff.

Ausbeute: 729 mg (85 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 8.97 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.10 (d, J = 7.4 Hz, 8 H, Porphyrin-Aryl-*H*), 7.45 (d, J = 7.4 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 7.39 und 6.50 (d, J = 14 Hz, 8 H, Aryl-*CH=CH*), 7.24 (d, J = 7.4 Hz, 8 H, Porphyrin-Aryl-*H*), 6.90 (d, J = 7.4 Hz, 8 H, Aryl-*H*), 4.25 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, Porphyrin-Aryl-O-*CH*₂), 4.05 (t, J = 7.4 Hz, 8 H, Aryl-O-*CH*₂), 2.28 (s, 3 H, *CH*₃-CO), 2.00 (m_c, 8 H, Porphyrin-Aryl-O-*CH*₂-*CH*₂), 1.90 (m_c, 8 H, Aryl-O-*CH*₂-*CH*₂), 1.67 (m_c, 16 H, O-*CH*₂-*CH*₂-(*CH*₂)₂-*CH*₂-*CH*₂-O) ppm

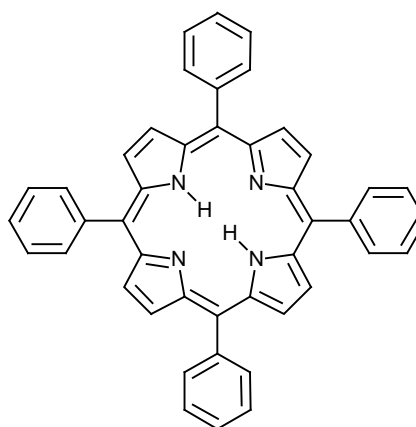
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 198.4 (s, C-20), 161.2, 158.7, 150.5, 126.9, 120.7 (s, C-2, C-3, C-4, C-7, C-14, C-17), 143.3, 124.9 (d, C-18, C-19), 135.4, 131.9, 130.0, 115.0, 112.6 (d, C-1, C-5, C-6, C-15, C-16), 68.1 (t, C-8, C-13), 29.5, 29.2 (t, C-9, C-12), 27.3 (q, C-21), 26.0 (t, C-10, C-11) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1670 (C=O), 1593, 1505 (C=C), 1240 (C=N), 1169 (C-O), 991 (arom.), 798 (C-H) cm^{-1}

(MS (MALDI, Matrix CCA): m/z (%) = 1717.6 [M^+])

6.1.21 Tetraphenylporphyrin (141)

Weg A: 1.02 ml (10.0 mmol) Benzaldehyd (**4**) und 700 μl (10.1 mmol) Pyrrol (**1**) wurden in 900 ml Chloroform gelöst und unter Argonatmosphäre mit 600 μl (4.73 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat versetzt. Der Ansatz wurde unter Lichtausschluß 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 1.70 g (7.49 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon zugegeben. Die Suspension wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 660 μl (4.74 mmol) Triethylamin zugefügt. Nach 10 min Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der schwarze



Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.06 – 0.2 mm) mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (99:1) chromatographiert. Das nach Einrotieren erhaltene Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung in wenig Chloroform gelöst. Durch Ausfällen mit Methanol erhielt man das saubere Produkt in Form eines violettfarbenen Pulvers.

Ausbeute: 784 mg (51 %)

Weg B: 5.5 ml (54 mmol) Benzaldehyd (**4**) und 3.5 ml (50 mmol) Pyrrol (**1**) wurden in 105 ml Nitrobenzol und 150 ml Essigsäure 2 h auf 140 °C erhitzt, wobei sich der Ansatz schwarz färbte. Die Mischung wurde 15 h bei Raumtemperatur stengelassen, dann 5 h Stunden im Kühlschrank verwahrt und anschließend abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen und dann in Chloroform gelöst. Durch Ausfällen mit Methanol erhielt man das saubere Produkt in Form eines violettfarbenen Pulvers.

Ausbeute: 1.3 g (17 %), Lit.^[37]: 20 %

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.85 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.22 (d, J = 7.4 Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.75 (m_c, 12 H, *m*-Ar, *p*-Ar) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[37, 81]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = ca. 3450 (N-H), 3051, 1594, 1559 (arom.), 1471, 1441, 1349 (C=N), 965 (arom.), 799, 699 (C-H) cm⁻¹

6.1.22 Tetraphenylporphyrin-Zinkkomplex (**142**)

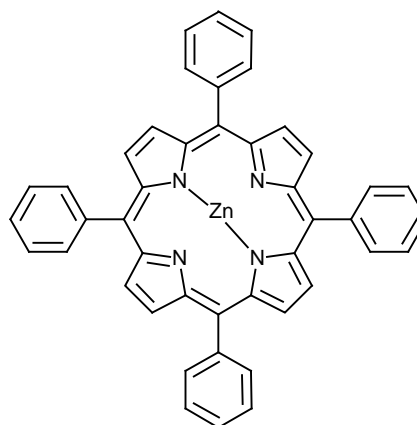
199 mg (0.324 mmol) Tetraphenylporphyrin (**141**) und ca. 100 mg (0.456 mmol) Zinkacetat-dihydrat wurden in einem Chloroform-Methanol-Gemisch (1:1) gelöst und 19 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und

das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Man erhielt ein violettfarbendes Pulver.

Ausbeute: 160 mg (73 %)

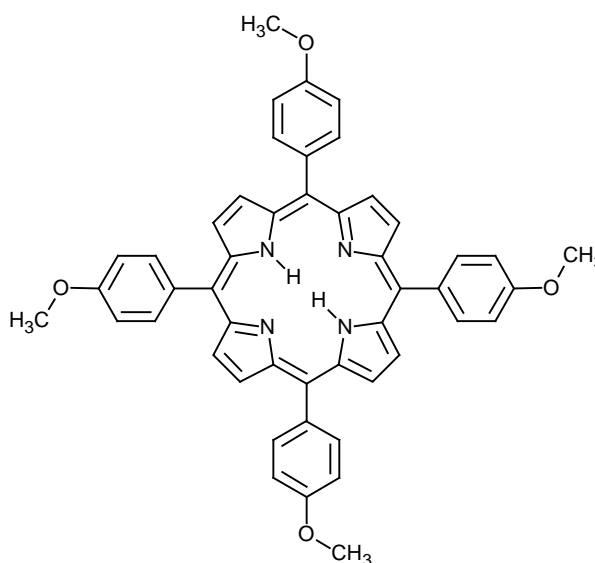
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.95$ (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.23 (d, $J = 7.4$ Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.74 (m_c, 12 H, *m*-Ar, *p*-Ar) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[81]

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1594, 1484$ (C=C), 1439, 1338 (C=N), 1002, 994 (arom.), 798, 750 (C-H) cm^{-1}



6.1.23 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-porphyrin (143)

Zu einer Lösung aus 1.13 ml (9.29 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd (7) und 0.626 ml (9.01 mmol) Pyrrol (1) in 900 ml Chloroform wurden unter Argonatmosphäre 0.364 ml (2.87 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat gegeben. Die Lösung wurde unter Lichtausschluß 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.54 g (6.78 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon zugegeben.



Die schwarze Suspension wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.415 ml (2.98 mmol) Triethylamin zugegeben. Der Ansatz wurde 15 h stengelassen. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Chloroform aufgenommen, über Kieselgur filtriert und anschließend über Kieselgel (Korngröße 0.06 – 0.2 mm) mit dem Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol (99:1) chromatographiert. Das nach Einrotieren erhaltene Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung in

wenig Chloroform gelöst. Durch Ausfällen mit Methanol erhielt man das saubere Produkt in Form eines violettfarbenen Pulvers.

Ausbeute: 770 mg (47 %), Lit.^[82]: 21.8 %

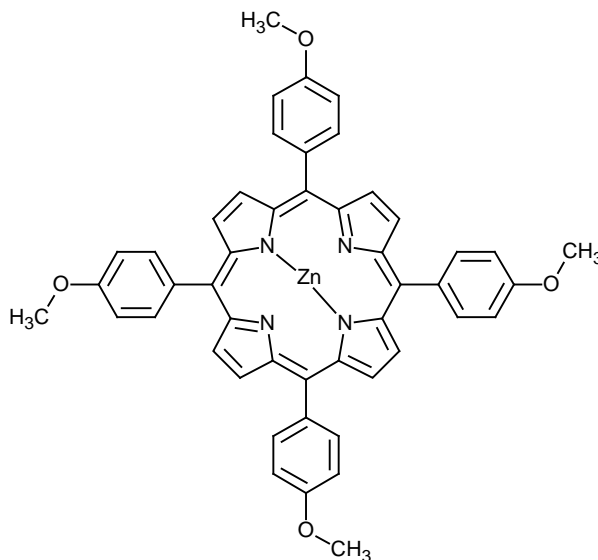
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.86 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.13 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, *m*-Ar), 4.10 (s, 12 H, OCH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[81, 83]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = ca. 3400 (N-H), 1605, 1508 (C=C), 1469, 1350 (C=N), 1248, 1173 (C-O), 1106, 1035, 982 (arom.), 840, 804, 738 (C-H) cm⁻¹, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[82]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 734 (100) [M⁺], 367 (18) , Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[82, 83]

6.1.24 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (144)

54 mg (73 μ mol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-porphyrin (**143**) und 19 mg (87 μ mol) Zinkacetat-dihydrat wurden in 150 ml eines Chloroform-Methanol-Gemisches (1:1) 7 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen und die wäßrige Phase zweimal mit



Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Als Produkt erhielt man ein violettfarbendes Pulver.

Ausbeute: 40 mg (69 %)

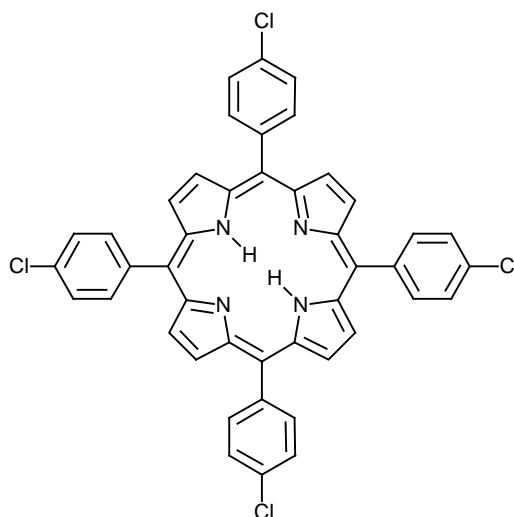
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.97$ (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.13 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.29 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, *m*-Ar), 4.11 (s, 12 H, OCH_3) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[81, 84]

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2831$ (OCH_3), 1603, 1522, 1507, 1488 ($\text{C}=\text{C}$), 1338, 1284 ($\text{C}=\text{N}$), 1245, 1174 ($\text{C}-\text{O}$), 995 (arom.), 803 ($\text{C}-\text{H}$) cm^{-1} , Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[85]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 798 (75) [M^+], 398 (14)

6.1.25 5,10,15,20-Tetrakis(4-chlorphenyl)-porphyrin (145)

Zu einem siedenden Gemisch aus 75 ml Essigsäure und 50 ml Nitrobenzol wurden 0.70 ml (10 mmol) Pyrrol (**1**) und 1.43 g (10.2 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd (**6**) gegeben. Die Mischung wurde 1 h bei 120 °C gehalten, 15 h bei Raumtemperatur und anschließend 5 h im Kühlschrank stengelassen. Dann wurde die Suspension abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen und anschließend in Chloroform gelöst. Das Produkt wurde durch Zugabe von Methanol ausgefällt.



Ausbeute: 435 mg (23 %), Lit.^[37]: 49 %

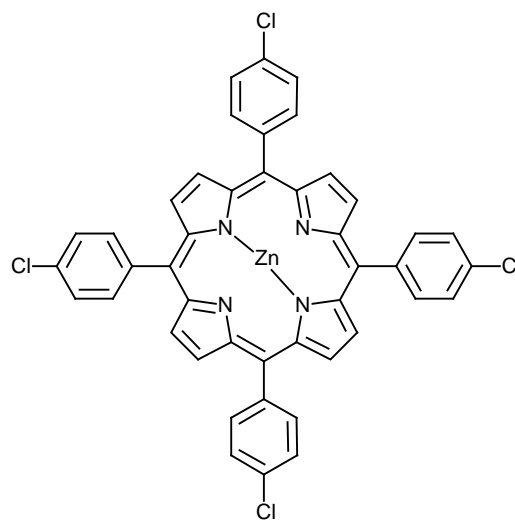
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.84$ (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.13 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.74 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, *m*-Ar) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[37]

IR (KBr): $\tilde{\nu} =$ um 3450 (N-H), 1488 ($\text{C}=\text{C}$), 1471, 1392, 1348 ($\text{C}=\text{N}$), 1175 (arom.), 1091 ($\text{C}-\text{Cl}$), 1016, 992, 966 (arom.), 797, 732 ($\text{C}-\text{H}$) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 752 (100) [M^+], 717 (3), 376 (7), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[37]

6.1.26 5,10,15,20-Tetrakis(4-chlorphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (146)

222 mg (0.295 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-chlorphenyl)-porphyrin (**145**) und 78 mg (0.355 mmol) Zinkacetat-dihydrat wurden in 400 ml eines Chloroform-Methanol-Gemisches (1:1) 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit 50 ml Wasser gewaschen und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml



Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Dabei erhielt man ein violettfarbendes Pulver.

Ausbeute: 182 mg (76 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 8.94 (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.13 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 8 H, *m*-Ar) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[84, 86]

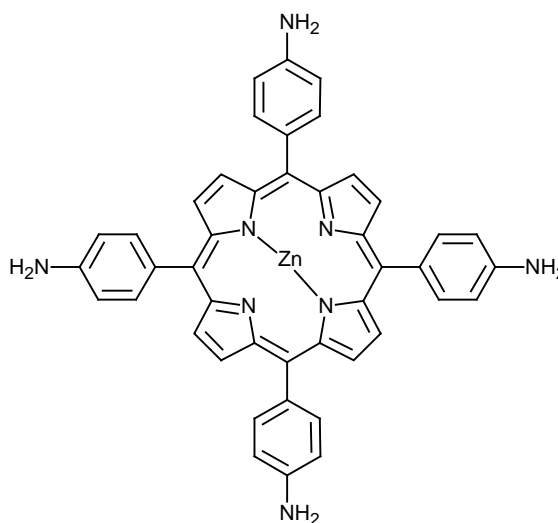
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1481 (C=C), 1337 (C=N), 1206 (arom), 1088 (C-Cl), 998 (arom.), 796, 722 (C-H) cm^{-1} , Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[85]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 816 (61) [M^+], 780 (5)

6.1.27 5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (147)

1.35 g (2.00 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-aminophenyl)-porphyrin (**17**) und 6.6 g (30 mmol) Zinkacetat-dihydrat wurden in einem Chloroform-Methanol-Gemisch (1:1) 15 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde der Ansatz mit Wasser gewaschen, wobei Aceton zugegeben wurde, um das ausgefallene Porphyrin wieder in Lösung zu bringen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel

wurden i. Vak. entfernt. Der erhaltene grün-violette Rückstand wurde zur weiteren Reinigung mit Ammoniaklösung alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, wobei die Farbe von grün nach rotviolett umschlug, und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurde das



Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit Aceton chromatographiert, wobei man ein grün-violettfarbendes Pulver erhielt.

Ausbeute: 89 mg (6 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.83 (s, 8 H, Pyrrol- H), 7.80 (d, J = 8.3 Hz 8 H, Aryl- H), 6.97 (d, J = 8.3 Hz 8 H, Aryl- H), 5.43 (s, 8 H, NH_2) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = ca. 3400 – 2900 (N-H), 1503 (C=C), 1278, 1156 (C=N), 964 (arom.), 793 (C-H) cm^{-1}

Substanz literaturbekannt: Lit.^[87]

6.1.28 5,10,15,20-Tetrakis(4-(9-chlor-1,4,7-trioxanonyl)-phenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (148)

372 mg (0.501 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**131**), 5.6 g (41 mmol) Kaliumcarbonat, 3.8 ml (40 mmol) 1,2-Bis(2-chlorethoxy)-ethan und ca. 100 mg Kaliumiodid wurden in N,N -Dimethylformamid 2 h auf 120 – 130 °C erhitzt. Anschließend wurden dem Ansatz Wasser und Chloroform zugefügt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit Chloroform

chromatographiert. Der erhaltene violettfarbene matschige Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen. Nach Zugabe von Methanol fiel das Produkt nach 20 min in Form eines violettfarbenen Pulvers aus.

Ausbeute (Rohprodukt): 457 mg
(68 %)

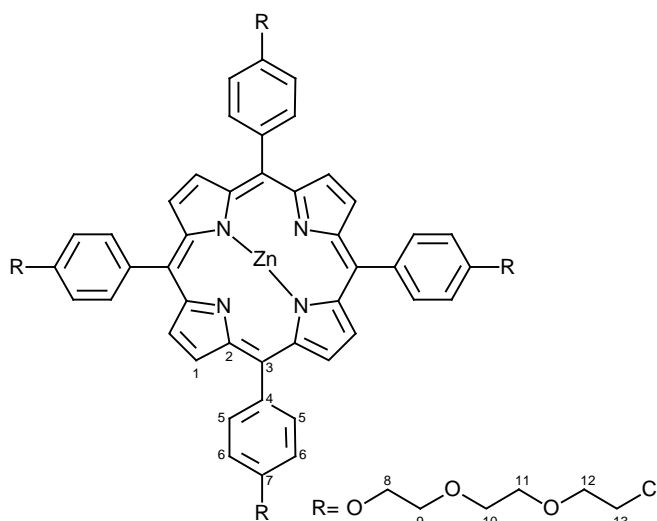
Ausbeute (gereinigtes Produkt):
(11 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.95$ (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.11 (d, $J = 7.9$ Hz, 8 H, *o*-Ar), 7.28 (d, $J = 7.9$ Hz, 8 H, *m*-Ar), 4.40, 4.03, 3.80, 3.68 (m, 48 H, $(\text{OCH}_2)_3$) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.4$ (s, C-7), 150.5 (s, C-2), 135.5 (s, C-3), 135.4 (d, C-6), 131.9 (d, C-5), 120.7 (s, C-4), 112.7 (d, C-1), 71.4, 70.8, 70.6, 70.1, 69.9, 67.6 (t, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-13) ppm

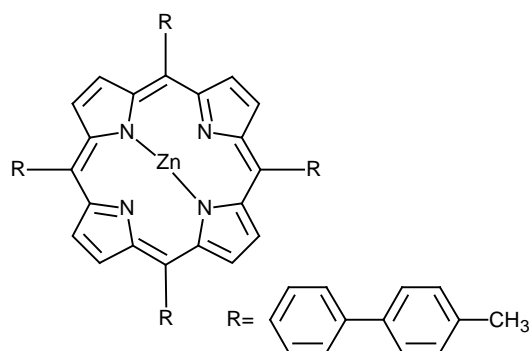
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1602, 1486$ (C=C), 1336, 1278 (C=N), 1241, 1175, 1110 (C-O), 1060, 993 (arom.), 798 (C-H), 644 (C-Cl) cm^{-1}

MS (MALDI, Matrix CCA): m/z (%) = 1344.5 [M^+]



6.1.29 5,10,15,20-Tetrakis[(4'-methylbiphenyl)-4-yl]-porphyrin-Zinkkomplex (151)

99 mg (0.10 mmol) 5,10,15,20-Tetrakis-(4-bromphenyl)-porphyrin-Zinkkomplex (**109**), 218 mg (1.60 mmol) 4-Tolylboronsäure (**150**) und 12 mg (10 μmol) Tetra-kis(triphenylphosphin)-palladium wurden in 70 ml eines Gemisches aus Toluol und 2 M



Kaliumcarbonatlösung (1:1) 11 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde mit Toluol extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen. Dann wurden die organischen Phasen vereinigt und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und die erhaltene Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und das Produkt durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Man erhielt ein violettfarbenes Pulver.

Ausbeute: 66 mg (64 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 9.09$ (s, 8 H, Pyrrol-*H*), 8.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, Ar*H*), 8.01 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, Ar*H*), 7.85 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, Ar*H*), 7.42 (d, $J = 8.6$ Hz, 8 H, Ar*H*), 2.50 (s, 12 H, CH_3) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3021$ (arom.), 1489 (C=C), 1338 (C=N), 998 (arom.), 799 (C-H) cm^{-1}

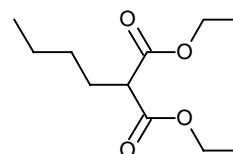
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1038 (80) [M^+], 947 (6), 519 (16)

MS (MALDI, Matrix CCA): m/z (%) = 1038.6 [M^+]

6.2 Malonester

6.2.1 Butylmalonsäurediethylester (41)

Aus 11.6 g (505 mmol) Natrium und 200 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden bei 60 – 70 °C 76 ml (0.50 mol) Malonsäurediethylester (**28**) getropft. Anschließend wurden 57 ml (0.53 mol) Butylbromid



(**40**) so zugetropft, daß die Mischung siedete. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Der Ansatz wurde weitere 4 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde i. Vak. fraktionierend destilliert. Es wurden zwei Fraktionen aufgefan-

gen, wobei es sich bei der ersten (Siedebereich 105 – 113 °C) um eine Mischfraktion aus 29 % Malonsäurediethylester und 71 % des gewünschten Produktes und bei der zweiten um das reine Produkt handelte, welches man in Form einer farblosen Flüssigkeit erhielt.

Ausbeute: 64.4 g (60 %), Lit.^[45]: 80 %

Siedebereich: 113 – 119 °C/12 – 18 mbar, Lit.^[45]: 132 °C/23 mbar

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.20 (q, *J* = 7.4 Hz, 4 H, CO-O-CH₂-CH₃), 3.32 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, CH₂-CH-(CO-O)₂), 1.90 (m_c, 2 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.30 (m_c, 4 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.28 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H, CO-O-CH₂-CH₃), 0.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H, (CH₂)₃-CH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[88]

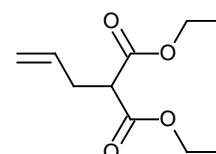
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2958 (aliph.), 1729 (C=O), 1224, 1150, 1027 (C-O), 861 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 216 (12) [M⁺], 171(39), 160 (100) [M⁺-CH₃-(CH₂)₃]

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 217 (95) [M⁺+1], 161 (23)

6.2.2 Allylmalonsäurediethylester (43)

Aus 12.0 g (522 mmol) Natrium und 250 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden bei 60 – 70 °C 78 ml (0.51 mol) Malonsäurediethylester (**28**) ge-



tröpfelt. Anschließend wurden 45 ml (0.53 mol) Allylbromid (**42**) so zugetropft, daß die Mischung siedete. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nachdem das Zutropfen beendet war, wurde der Ansatz 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel weitgehend i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit soviel Eiswasser versetzt, daß das ausgefallene Salz vollständig gelöst war. Die Phasen wurden voneinander getrennt, und die wäßrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert, wobei man eine farblose Flüssigkeit erhielt.

Ausbeute: 86.8 g (85 %), Lit.^[45]: 85 %

Siedebereich: 118 – 125 °C/ca. 20 mbar, Lit.^[45]: 102 °C/13 mbar

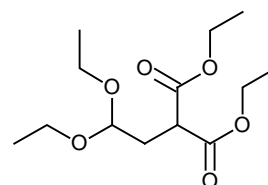
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.7 (m_c, 1 H, CH₂=CH-), 5.1 (m_c, 2 H, CH₂=CH-), 4.2 (q, *J* = 7.1 Hz, 4 H, O-CH₂-CH₃), 3.43 (t, *J* = 7.1 Hz, 1 H, CH₂-CH-(COO-)₂), 2.64 (m_c, 2 H, =CH-CH₂-CH-), 1.27 (t, *J* = 7.1 Hz, 6 H, CH₂-CH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[89]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2981 (aliphatic.), 1729 (C=O), 1149, 1031 (C-O), 920, 856 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 200 (9) [M⁺], 127 (100) [M⁺-COOEt]

6.2.3 2,2-Diethoxyethylmalonsäurediethylester (45)

Aus 12.7 g (0.552 mol) Natrium und 250 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 76 ml (0.50 mol) Malonsäurediethylester (**28**) getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend wurden



80 ml (0.53 mol) Bromacetaldehyddiethylacetal (**44**) zugetropft. Der Ansatz wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der nach dem Einengen erhaltene Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit verd. Salzsäure leicht angesäuert, wobei sich der Feststoff löste. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert.

Siedebereich: 151 – 152 °C/13 mbar, Lit.^[90]: 163 – 165 °C/20 Torr

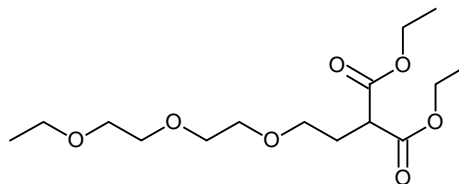
Ausbeute: 38.5 g (28 %), Lit.^[91]: 46 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.55 (t, *J* = 6.4 Hz, 1 H, CH₂-CH(OEt)₂), 4.21 (m_c, 4 H, COO-CH₂-CH₃), 3.65 (m_c, 5 H, CH₂-CH(COOEt)₂, CH(O-CH₂-CH₃)₂), 2.23 (m_c, 2 H, (COOEt)₂CH-CH₂-CH(OEt)₂), 1.24 (m_c, 12 H, COO-CH₂-CH₃, CH(O-CH₂-CH₃)₂) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[91, 92]

ESI: 299 (M⁺+Na), 253

6.2.4 3,6,9-Trioxaundecylmalonsäurediethylester (47)

Aus 9.6 g (0.42 mol) Natrium und 800 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 58 ml (0.38 mol) Malonsäurediethylester (28) getropft, wobei ein



farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend wurden ca. 50 mg Kaliumiodid zugegeben. Dann wurden 134 g (max. 0.403 mol) *p*-Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)-ester (46) (Rohprodukt) zugetropft. Der Ansatz wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Er färbte sich dabei rot, und es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit soviel Wasser versetzt, daß sich der ausgefallene Feststoff vollständig löste. Dann wurden die Phasen getrennt, und die organische Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Dann wurden niedrigsiedende Komponenten durch Destillation i. Vak. entfernt. Der braune ölige Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.063 mm) mit dem Lösungsmittelgemisch Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1) chromatographiert, wobei man eine rote Flüssigkeit erhielt.

Ausbeute: 39.6 g

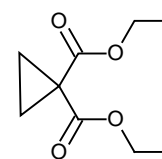
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.20$ (m_c, 4 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CO}$), 3.57 (m_c, 13 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(O-(CH}_2\text{)}_2\text{)}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHR}_2$), 2.18 (m_c, 2 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(O-(CH}_2\text{)}_2\text{)}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHR}_2$), 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 6 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CO}$), 1.21 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(O-(CH}_2\text{)}_2\text{)}_3\text{-CHR}_2$) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[93]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 247 (3), 231 (1), 203 (5), 187 (73), 160 (77), 131 (66), 117 (100)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 321 (23) [$\text{M}^+ + 1$], 187 (100), 117 (38)

6.2.5 Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediethylester (49)

Zu einer auf 70 °C erwärmten Mischung aus 85 ml (0.56 mol) Malonsäurediethylester (**28**) und 51 ml (0.60 mol) 1,2-Dibromethan (**48**) wurde eine aus 26.0 g (1.13 mol) Natrium und 500 ml trockenem Ethanol hergestellte Alkoholatlösung getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel.



Anschließend wurde der Ansatz 20 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wobei sich zwei Phasen bildeten, und einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das zweiphasige Destillat wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Dann wurde das Rohprodukt i. Vak. destilliert, wobei man eine farblose Flüssigkeit erhielt.

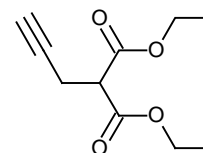
Ausbeute: 36.6 g (35 %), Lit.^[45]: 45 %

Siedebereich: 108 – 112 °C/ca. 20 mbar, Lit.^[45]: 106 °C/27 mbar

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.19 (q, *J* = 7.13 Hz, 4 H, CO-O-CH₂-CH₃), 1.42 (s, 4 H, (CH₂)₂(COOEt)₂), 1.29 (t, *J* = 7.13 Hz, 6 H, CO-O-CH₂-CH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[94]

6.2.6 Propargylmalonsäurediethylester (51)

Aus 15.6 g (679 mmol) Natrium und 200 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden bei 90 °C 99 ml (0.65 mmol) Malonsäurediethylester (**28**) getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend wurden



78 ml (700 mmol) 80 proz. Propargylbromidlösung (in Toluol) (**50**) langsam zugetropft. Der Ansatz färbte sich dabei gelb, und es fiel ein Niederschlag aus. Anschließend wurde die Mischung 3 d unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde der Ansatz mit Wasser versetzt, bis der gesamte Feststoff gelöst war. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden

vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Leider konnte das gewünschte Produkt nicht in reiner Form, sondern nur im Gemisch mit Malonsäurediethylester (**28**) und dem dialkylierten Malonsäurediethylester **52** gewonnen werden.

Fraktion 1:

Ausbeute: gesamt 22.2 g (76 % Malonsäurediethylester (**28**), 24 % Produkt **51**), Produktanteil: 5.3 g (4 %)

Siedebereich: 110 – 115 °C/ca. 20 mbar

Fraktion 2:

Ausbeute: gesamt 14.7 g (46 % Malonsäurediethylester (**28**), 48 % Produkt **51**, 6 % Di-propargylmalonsäurediethylester (**52**)), Produktanteil: 7.06 g (11 %)

Siedebereich: 115 – 125 °C/ca. 20 mbar

Fraktion 3:

Ausbeute: gesamt 52.5 g (2 % Malonsäurediethylester (**28**), 78 % Produkt **51**, 20 % Di-propargylmalonsäurediethylester (**52**)), Produktanteil: 41.0 g (32 %)

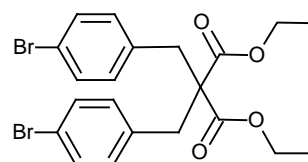
Siedebereich: 125 – 135 °C/ca. 20 mbar

Siedebereich: Lit.^[95]: 71 – 72 °C/0.15 mm Hg

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) (ausgewählte Signale): $\delta = 4.20$ (m_c, 4 H, CO-O-CH₂-CH₃), 3.57 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H, CH₂-CH-(CO-O)₂), 2.79 (dd, 2 H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, HCC-CH₂-CH(COOEt₂)), 2.03 (t, 1 H, $^4J = 2.7$ Hz, HCC-CH₂-CH(COOEt₂)), 1.29 (m_c, 6 H, CO-O-CH₂-CH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[95]

6.2.7 Bis[(4-bromphenyl)-methyl]-malonsäurediethylester (**54**)

Aus 3.0 g (0.13 mol) Natrium und 50 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden bei 70 °C 15 ml (98 mmol) Malonsäurediethylester



(28) getropft. Anschließend wurde eine Suspension aus 25 g (0.10 mol) 4-Brombenzylbromid (53) in Ethanol zugegeben. Der Ansatz wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde ein Großteil des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser und Diethylether versetzt, wobei sich der Feststoff löste. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Ethanol umkristallisiert, wobei man ein farbloses Pulver erhielt.

Schmelzpunkt: 104 °C, Lit.^[96]: 104 °C

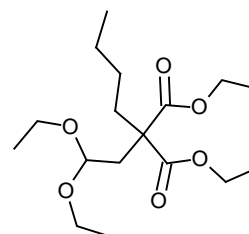
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.40 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, Aryl-*H*), 7.03 (d, *J* = 8.3 Hz, 4 H, Aryl-*H*), 4.10 (q, *J* = 7.4 Hz, 4 H, CO-O-CH₂-CH₃), 3.14 (s, 4 H, (CH₂)-C(COOEt)₂), 1.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H, CO-O-CH₂-CH₃) ppm

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 500 (2) [C₂₁H₂₂⁸¹Br₂O₄⁺], 498 (5) [C₂₁H₂₂⁷⁹Br⁸¹BrO₄⁺], 496 (2) [C₂₁H₂₂⁷⁹Br₂O₄⁺], 329 (53), 327 (56), 283 (98), 281 (100), 171 (61), 169 (60)

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 501 (42) [C₂₁H₂₂⁸¹Br₂O₄⁺+1], 500 (17) , 499 (77) [C₂₁H₂₂⁷⁹Br⁸¹BrO₄⁺+1], 498 (7), 497 (36) [C₂₁H₂₂⁷⁹Br₂O₄⁺+1]

6.2.8 Butyl-(2,2-diethoxyethyl)-malonsäurediethylester (57)

Eine Suspension aus 22.9 g (204 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 200 ml trockenem Toluol wurde erst mit 43.2 g (200 mmol) Butylmalonsäurediethylester (41) und dann mit 34 ml (0.23 mmol) Bromacetaldehyddiethylacetal (44) versetzt und anschließend 17 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen



wurden zu der gelborangen Suspension 200 ml 2 N Salzsäure und 100 ml Wasser gegeben, wobei sich der Niederschlag löste. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase wurde viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Das Rohprodukt wurde bei ca. 1.6 mbar destilliert und man erhielt eine leicht gelbliche, verunreinigte Flüssigkeit.

Ausbeute: 33.6 g (51 %), Lit.^[49]: 47 %

Siedepunkt: 135 °C/1.6 mbar, Lit.^[49]: 115 – 120 °C/0.5 mm Hg

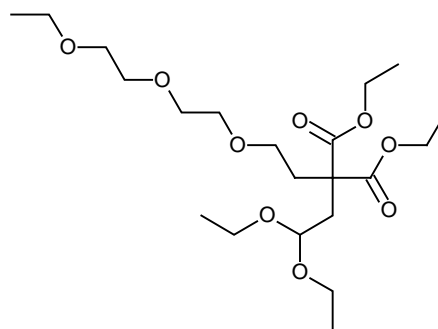
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) (ausgewählte Signale): δ = 4.51 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, CH₂-CH(OEt)₂), 4.15 (m_c, 4 H, CO-O-CH₂-CH₃), 3.63 und 3.45 (m_c, 4 H, CH(O-CH₂-CH₃)₂), 2.45 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂-CH(OEt)₂), 1.90 (m_c, 2 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.30 – 1.00 (m_c, 16 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃, CO-O-CH₂-CH₃, O-CH₂-CH₃), 0.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H, (CH₂)₃-CH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[49]

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 287 (34) [M⁺-OEt], 213 (66)

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 288 (15), 287 (57), 189 (100)

6.2.9 2,2-Diethoxyethyl-3,6,9-trioxaundecyl-malonsäurediethylester (58)

Weg A: Zu einer Suspension aus 17.3 g (154 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 160 ml Toluol wurden 49.2 g (154 mmol) 3,6,9-Trioxaundecylmalonsäurediethylester (**47**) gegeben. Nachdem sich alles Kalium-*tert*-butanolat gelöst hatte, wurden 28 ml (0.19 mol) Bromacetaldehyd-diethylacetal (**44**) zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h unter Rückfluß er-



hitzt. Da DC-Kontrolle ergab, daß die Reaktionsmischung noch reichlich unumgesetzten Malonester enthielt, wurden weitere 1.7 g (15 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und 28 ml (0.19 mol) Bromacetaldehyd-diethylacetal (**44**) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde weitere drei Tage unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde er mit verd. Salzsäure angesäuert. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Dann wurde überschüssiges Bromacetaldehyd-diethylacetal i. Vak. abdestilliert (Siedepunkt: 58 °C, 12 mbar). Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit dem Lösungsmittelgemisch Essigsäureethyl-

ester/Cyclohexan (1:1) chromatographiert. Man erhielt eine rotbraune Flüssigkeit, bei der es sich laut NMR-Daten um ein 1:1-Gemisch aus dem eingesetzten einfach alkylierten Malonester und dem gewünschten Produkt handelte.

Ausbeute: 32.3 g (Gemisch), ca. 16 g Produkt (24 %)

Weg B: Aus 10.0 g (435 mmol) Natrium und 200 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurde bei ca. 80 °C eine Lösung aus 38.5 g (139 mmol) 2,2-Diethoxyethylmalonsäurediethylester (**45**) in 50 ml Ethanol getropft. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus und die anfangs farblose Suspension färbte sich schwarz. Dann wurde eine Lösung aus 72.2 g (223 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-(3,6,9-trioxaundecyl)-ester (**46**) in 50 ml Ethanol zugetropft, wobei sich der Ansatz rot färbte. Anschließend wurde die Mischung drei Tage unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung mehrmals mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das als braune Flüssigkeit erhaltene Rohprodukt wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit dem Lösungsmittelgemisch Essigsäureethylester/Cyclohexan (1:2) chromatographiert. Als Produkt erhielt man eine rotbraune Flüssigkeit, die neben dem Produkt noch viel Triethylenglycoldiethylether enthielt.

Ausbeute: 14.4 g (Gemisch)

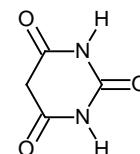
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) (ausgewählte Signale): δ = 4.54 (t, *J* = 6.4, 1 H, CH₂-CH(OEt)₂), 4.15 (m_c, 4 H, COO-CH₂-CH₃), 3.57 (m_c, 16 H, CH₃-CH₂-(O-(CH₂)₂)₂-O-CH₂-CH₂), CH₂-CH(O-CH₂-CH₃)₂, 2.30 (d, *J* = 6.4, 2 H, CH₂-CH(OEt)₂), 2.28 (t, *J* = 7.1, 2 H, CH₃-CH₂-(O-(CH₂)₂)₂-O-CH₂-CH₂), 1.20 (m_c, 15 H, CH₃-CH₂-(O-(CH₂)₂)₃, CH₂-CH(O-CH₂-CH₃)₂, COO-CH₂-CH₃) ppm

ESI: 459 (M⁺+Na)

6.3 Barbitursäuren

6.3.1 Barbitursäure (Pyrimidin-2,4,6-trion) (33)

48 g (2.1 mol) Natrium wurden in 600 ml trockenem Ethanol gelöst. Dann wurden 30 g (0.50 mol) Harnstoff (**31**) und 76 ml (0.50 mol) Malonsäurediethylester (**28**) zugegeben. Der Ansatz wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst. Durch Zugabe von konz. Salzsäure wurde ein pH-Wert von 5 eingestellt. Dann wurde der Ansatz abgesaugt. Nach dem Waschen des Rückstands mit Aceton und Dichlormethan erhielt man ein farbloses Pulver.



Ausbeute: 59 g (92 %), Lit.^[97]: 72 – 78 %

Schmelzpunkt: 244 °C, Lit.^[98]: 248 – 252

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆): δ = 9.98 (br. s, 2 H, NH), 3.56 (s, 2 H, CH₂) ppm

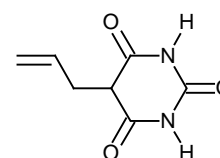
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = ca. 3300 – 2900 (N-H), 2808 (aliph.), 1670 (C=O), 1612 (N-H), 1299 (O-H), 861 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 128 (100) [M⁺], 85 (31), 69 (14)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 129 (100) [M⁺+1]

6.3.2 5-Allyl-pyrimidin-2,4,6-trion (59)

Aus 15.0 g (652 mmol) Natrium und 500 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 18.1 g (301 mmol) Harnstoff (**31**) und 40.2 g (201 mmol) Allylmalonsäurediethylester (**43**) gegeben. Der Ansatz wurde unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach 45 min wurde die Reaktion abgebrochen, da sich die Mischung aufgrund des vielen Feststoffes nicht mehr rühren ließ. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser aufgenommen und mit 2 N Salzsäure



angesäuert. Die wäßrige Lösung wurde fünfmal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. weitgehend entfernt. Nach dem Absaugen erhielt man ein weißes Pulver.

Ausbeute: 7.53 g (22 %)

Schmelzbereich: 163 – 167 °C, Lit.^[99]: 165 – 167 °C

¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD): δ = 5.80 (m_c, 1 H, CH₂=CH-), 5.17 (m_c, 2 H, CH₂=CH), 3.35 (m_c, 1 H, CH₂-CHR₂), 2.85 (m_c, 2 H, CH₂=CH-CH₂-CHR₂)

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 10.15 (br s, 2 H, NH), 5.75 (m_c, 1 H, CH₂=CH-), 5.10 (m_c, 2 H, CH₂=CH), 3.67 (t, *J* = 6.6, 1 H, CH₂-CHR₂), 2.81 (t, *J* = 6.6, 2 H, CH₂=CH-CH₂-CHR₂)

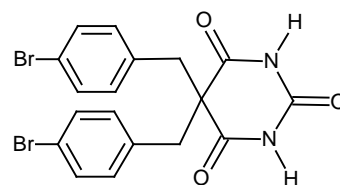
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3235, 3070 (N-H), 2846 (aliph.), 1688 (C=O), 1429, 1340 (C=C), 1299, 1199 (C-O), 999, 911, 828, 773 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 168 (89) [M⁺], 140 (87) [M⁺-CO], 128 (33) [M⁺-CH₂=CH-CH₂], 97 (100), 82 (60)

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 169 (100) [M⁺+1], 99 (11)

6.3.3 Bis[(4-bromphenyl)-methyl]-barbitursäure (60)

Aus 4.2 g (0.18 mol) Natrium und 80 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 16.5 g (33.1 mmol) Bis[(4-bromphenyl)-methyl]-malonsäurediethylester (**54**) (Rohprodukt) und 4.5 g



(75 mmol) Harnstoff (**31**) gegeben. Der Ansatz wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde ein Großteil des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit 2 N Salzsäure angesäuert, wobei ein Feststoff ausfiel, der aus Ethanol fraktionierend kristallisiert wurde. Bei den ersten beiden Fraktionen handelte es sich um Bis(4-brombenzyl)-malon-

säurediethylester (**54**). Das zum Schluß ausgefallene farblose Pulver war das gewünschte Produkt.

Ausbeute: 0.7 g (5 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ = 10.13 (br s, 2 H, N-*H*), 7.47 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, Aryl-*H*), 7.09 (d, J = 8.1 Hz, 4 H, Aryl-*H*), 3.38 (s, 4 H, CH_2) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Aceton- d_6): δ = 135.43, 132.48, 132.41, 60.26, 44.12

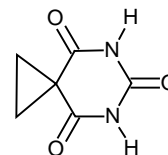
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 468 (8) [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}^{81}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3^+$], 466 (14) [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}_3^+$], 464 (8) [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3^+$], 297 (83), 295 (92), 171 (93), 169 (100)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 469 (48) [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}^{81}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3^++1$], 467 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2\text{O}_3^++1$], 465 (49) [$\text{C}_{18}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3^++1$]

Substanz literaturbekannt: Lit.^[100]

6.3.4 Cyclopropylbarbitursäure (5,7-Diaza-spiro[2.5]octan-4,6,8-trion) (**61**)

Aus 4.2 g (0.18 mol) Natrium und 190 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 4.52 g (75.3 mmol) Harnstoff (**31**) und 9.31 g (50.0 mmol) Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediethylester (**49**) gegeben. Der Ansatz wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend wurde ein Großteil des Lösungsmittels i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt. Es bildete sich eine orangefarbene Lösung, die mit 2 N Salzsäure leicht angesäuert wurde, wobei langsam ein farbloser Niederschlag ausfiel. Der Ansatz wurde 15 h bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man einen farblosen kristallinen Feststoff.



Ausbeute: 1.74 g (23 %)

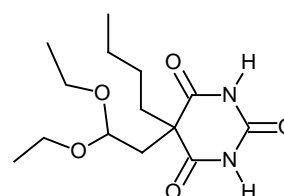
Schmelzpunkt: >250 °C, Lit.^[101]: 320 – 325 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 11.35$ (br s, 2 H, *NH*), 1.63 (s, 4 H, $(\text{CH}_2)_2$) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[101]

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3039$ (N-H), 1748 (C=O), 1654 (N-H), 1378 (O-H), 1278 (C-O), 818 (C-H) cm^{-1}

6.3.5 5-Butyl-5-(2,2-diethoxyethyl)-barbitursäure (62)

Aus 5.8 g Natrium (0.25 mol) und 150 ml trockenem Ethanol wurde eine Alkoholatlösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 16.6 g (49.9 mmol) Butyl-(2,2-diethoxyethyl)-malonsäurediethylester (**57**) und 3.0 g (0.050 mol) Harnstoff (**31**) ge-



geben. Die Suspension wurde 23 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden Wasser und 2 N Salzsäure zugegeben, bis der ausgefallene Niederschlag gelöst war. Die Lösung wurde mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das als gelbes Öl erhaltene Rohprodukt aus Dichlormethan umkristallisiert. Dabei erhielt man ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 4.56 g (30 %), Lit.^[49]: 40 %

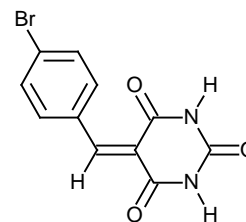
Schmelzbereich: 130 – 135 °C, Lit.^[49]: 144 – 145 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.39$ (br s, 2 H, *NH*), 4.53 (m_c , 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OEt})_2$), 3.59 und 3.38 (m_c , 4 H, $\text{CH}(\text{O-CH}_2\text{-CH}_3)_2$), 2.45 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OEt})_2$), 1.93 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$), 1.25 (m_c , 4 H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$), 1.12 (m_c , 6 H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.87 (m_c , 3 H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[49]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 255 (43)) [$\text{M}^+\text{-OCH}_2\text{CH}_3$], 141 (14), 116 (15), 103 (100), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[49]

6.3.6 5-(4-Brombenzyliden)-barbitursäure (72)

Eine Suspension aus 1.28 g (9.99 mmol) Barbitursäure (**33**), 1.86 g (10.1 mmol) 4-Brombenzaldehyd (**5**) und in 100 ml halbkonz. Salzsäure wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der Ansatz abgesaugt. Nach dem Waschen des Rückstands mit Wasser und wenig Aceton erhielt man einen hellgelben Feststoff.



Ausbeute: 1.69 g (57 %)

Schmelzpunkt: ca. 280 °C, Lit.^[102]: 294 °C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.40 (br s, 1 H, NH), 11.25 (br s, 1 H, NH), 8.23 (s, 1 H, Aryl-CH=CR₂), 8.00 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, Aryl-H), 7.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, Aryl-H) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[103]

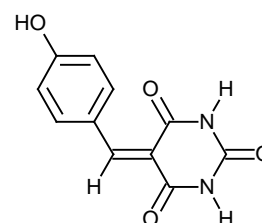
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3200, 3075 (N-H), 1750 (C=O), 1665 (N-H), 1569, 1484 (C=C), 1410, 1337 (O-H), 1197 (C-O), 1076, 1011 (arom.), 786, 707 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 296 (74) [C₁₁H₇⁸¹BrN₂O₃⁺], 294 (76) [C₁₁H₇⁷⁹BrN₂O₃⁺], 252 (43), 250 (42), 215 (100), 172 (61)

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 297 (94) [C₁₁H₇⁸¹BrN₂O₃⁺⁺¹], 295 (100) [C₁₁H₇⁷⁹BrN₂O₃⁺⁺¹]

6.3.7 5-(4-Hydroxybenzyliden)-barbitursäure (73)

Weg A: 11.5 g (94.2 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**8**) und 12.1 g (94.5 mmol) Barbitursäure (**33**) wurden in Methanol 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde der Ansatz abgesaugt. Nach dem Waschen des Rückstands mit Aceton erhielt man ein gelbes Pulver.



Ausbeute: 20.5 g (94 %)

Weg B: 12.8 g (105 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**8**) und 13.4 g (105 mmol) Barbitursäure (**33**) wurden in Methanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde der Ansatz abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, erhitzt und heiß abgesaugt. Nach dem Waschen des Rückstands mit Aceton und Dichlormethan erhielt man ein gelbes Pulver.

Ausbeute: 10.6 g (43 %)

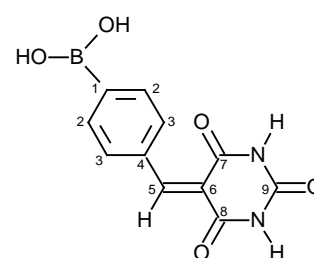
Schmelzpunkt: >250 °C, Lit.^[104]: 270 °C (Zers.)

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.25 (br s, 1 H, NH), 11.10 (br s, 1 H, NH), 10.80 (s, 1 H, OH), 8.30 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, Aryl-*H*), 8.20 (s, 1 H, Aryl-CH=CR₂), 6.85 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, Aryl-*H*) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[105]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3176 (N-H), 1714 (C=O), 1661 (N-H), 1611, 1528, 1503 (C=C), 1400, 1344 (O-H), 1280, 1177 (C-O), 1040, 986, 885 (arom.), 781, 749, 694, 653 (C-H) cm⁻¹

6.3.8 4-[5-(Pyrimidinyliden-2,4,6-trion)-methyl]-phenylboronsäure (**75**)

1.48 g (9.87 mmol) 4-Formylphenylboronsäure (**155**) und 1.28 g (9.99 mmol) Barbitursäure (**33**) wurden in 100 ml halbkonz. Salzsäure 3 h auf ca. 100 °C erhitzt. Anschließend wurde der Ansatz abgesaugt. Nach dem Waschen des Rückstands mit Wasser und Aceton erhielt man ein gelbes Pulver.



Ausbeute: 2.4 g (94 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.40 (s, 1 H, NH), 11.25 (s, 1 H, NH), 8.28 (s, 1 H, Aryl-CH=CR₂), 8.14 (br s, 2 H, B(OH)₂), 8.01 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, Aryl-*H*), 7.86 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, Aryl-*H*) ppm

^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO- d_6): δ = 163.4, 161.5 (s, C-7, C-8, C-9), 154.7 (d, C-5), 150.2 (s, C-6), 134.0 (s, C-1 oder C-4), 133.5, 131.8 (d, C-2, C-3), 119.3 (s, C-1 oder C-4) ppm

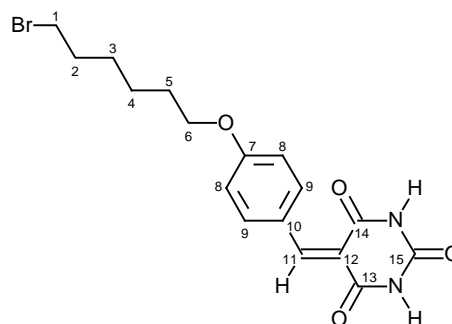
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3380 (B-OH), 3211, 3043 (N-H), 1737 (C=O), 1664 (N-H), 1566, 1540 (C=C), 1408, 1330 (O-H), 1279, 1227, 1194 (C-O), 1049, 1010, 957 (arom.), 772, 671 (C-H) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 216 (57), 215 (100), 172 (57), 129 (11), 102 (16)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 217 (100), 107 (16)

6.3.9 5-[4-(6-Bromhexoxy)-benzyliden]-barbitursäure (77)

567 mg (1.99 mmol) 4-(6-Bromhexoxy)-benzaldehyd (**76**) und 256 mg (2.00 mmol) Barbitursäure (**33**) wurden mit 3 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 1 h auf 120 °C erhitzt. Der Ansatz wurde abgesaugt und der Rückstand mit wenig Isopropanol und *n*-Pentan gewaschen. Als Produkt erhielt man ein gelborangefarbenes Pulver.



Ausbeute: 689 mg (88 %)

Schmelzpunkt: 189 °C

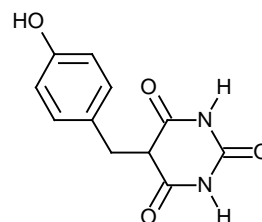
^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 11.30 (s, 1 H, NH), 11.17 (s, 1 H, NH), 8.38 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Aryl-H), 8.25 (s, 1 H, Aryl-CH=CR₂), 7.06 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, Aryl-H), 4.12 (t, J = 6.4 Hz, 2 H, O-CH₂-(CH₂)₅-Br), 3.65 (t, J = 6.4 Hz, 2 H, O-(CH₂)₅-CH₂Br), 1.78 (m_c, 4 H, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-Br), 1.47 (m_c, 4 H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₂-(CH₂)₂-Br) ppm

^{13}C -NMR (200 MHz, DMSO- d_6): δ = 163.6, 162.9, 162.1 (s, C-13, C-14, C-15), 154.8 (d, C-11), 149.8 (s, C-12), 137.2 (d, C-8), 124.9 (s, C-7), 115.2 (s, C-10), 114.1 (d, C-9), 67.7 (t, C-6), 35.1 (t, C-1), 32.3 (t, C-5), 28.2 (t, C-2), 27.1 (t, C-4), 24.2 (t, C-3) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436 (N-H), 3180, 3051 (arom.), 2952, 2845 (C-H), 1666 (C=O), 1527 (C=C), 1506 (arom.), 1396 (CH₂), 1171 (C-N) cm⁻¹

6.3.10 5-(4-Hydroxybenzyl)-barbitursäure (79)

Eine Suspension aus 4.64 g (20.0 mmol) 5-(4-Hydroxybenzylidene)-pyrimidin-2,4,6-trion (**73**) und Palladium/Kohle in Methanol wurde 3 d in Wasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und abgesaugt. Als Produkt erhielt man ein hellgelbes Pulver.



Ausbeute: 3.89 g (83 %)

Schmelzpunkt: >240 °C

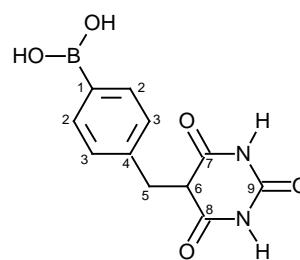
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.15 (s, 2 H, NH), 9.31 (s, 1 H, OH), 6.85 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Aryl-H), 6.61 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Aryl-H), 3.74 (t, J = 5.5 Hz, 1 H, CH₂-CHR₂), 3.14 (d, J = 5.5 Hz, 2 H, CH₂-CHR₂) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3162 (N-H), 1703 (C=O), 1570, 1511 (C=C), 1383 (O-H), 1178, 1112 (C-O), 1085, 1036 (arom.), 790, 752, 686 (C-H) cm⁻¹

Substanz literaturbekannt: Lit.^[106]

6.3.11 4-[5-(Pyrimidinyl-2,4,6-trion)-methyl]-phenylboronsäure (80)

520 mg (2.00 mmol) 4-[5-(Pyrimidin-2,4,6-trion)-ylidenmethyl]-phenylboronsäure (**75**) wurden in der Wärme in Methanol gelöst. Nach dem Abkühlen wurden der gelben Lösung 70 mg 10 proz. Palladium/Kohle zugesetzt. Der Ansatz wurde 15 h bei Raumtemperatur in Wasserstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde der Katalysator abfiltriert. Das



farblose Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 523 mg (100 %)

Schmelzpunkt: >250 °C

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆): δ = 10.0 (br s, 2 H, NH), 7.75 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, Aryl-*H*), 7.17 (d, *J* = 8.9 Hz, 2 H, Aryl-*H*), 7.08 (br s, 2 H, B(OH)₂), 3.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 1 H, CH₂-CHR₂), 3.42 (d, *J* = 6.4 Hz, 2 H, CH₂-CHR₂) ppm

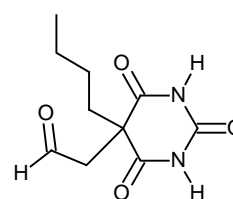
¹³C-NMR (50 MHz, Aceton-d₆): δ = 170.1 (s, C-7, C-8), 150.5, 140.1 (C-1, C-4, C-9), 135.1, 129.3 (d, C-2, C-3), 50.5 (d, C-6), 35.1 (t, C-5) ppm

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3224 (N-H), 1696 (C=O), 1611 (C=C), 1443, 1354 (O-H), 1212 (C-O), 1050, 1020 (arom.), 792 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 262 (27)

6.3.12 5-Butyl-5-(formylmethyl)-barbitursäure (97)

3.0 g (10 mmol) 5-(Butyl)-5-(2,2-diethoxyethyl)-barbitursäure (62) wurden in 500 ml Aceton gelöst. In diese Lösung wurde für 4 h aus Natriumchlorid und konz. Schwefelsäure hergestelltes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dann wurde die Lösung 16 h in



Chlorwasserstoffatmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl wurde mit Dichlormethan und Hexan versetzt, wobei farbloser Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und mit Pentan gewaschen wurde.

Ausbeute: 1.45 g (64 %), Lit.^[49]: 95 %

Schmelzpunkt: 154 °C, Lit.^[49]: 148 – 149 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.58 (s, 1 H, CHO), 8.57 (s, 2 H, NH), 3.42 (s, 2 H, CH₂-CHO), 1.88 (m_c, 2 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.31 (m_c, 4 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 0.89 (m_c, 3 H, (CH₂)₃-CH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[49]

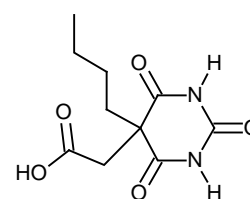
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3234 (N-H), 2860 (aliph.), 1749, 1689 (C=O), 1426, 1360 (O-H), 1271, 1211 (C-O), 821, 677, 628 (C-H) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 184 (20) [$M^+-(\text{CH}_2\text{-CHO})$], 141 (100), 112 (27), 98 (46)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 227 (100) [M^++1]

6.3.13 5-Butyl-5-(2-carboxymethyl)-barbitursäure (98)

1.13 g (4.99 mmol) 5-Butyl-5-(formylmethyl)-barbitursäure (97) wurden in 40 ml Pyridin gelöst. Dann wurde bei 0 °C eine Lösung aus 614 mg (3.89 mmol) Kaliumpermanganat in 60 ml eines Pyridin-Wasser-Gemisches (1:1) zugegeben. Der Ansatz wurde



18 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Der nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhaltene feste Rückstand wurde mit 2 N Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde mehrmals mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Diethylether/Pentan umkristallisiert, wobei man ein farbloses Pulver erhielt.

Ausbeute: 1.11 g (92 %), Lit.^[49]: 86 %

Schmelzpunkt: 195 °C, Lit.^[49]: 199 – 200 °C

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 10.28 (s, 1 H, COOH), 3.10 (s, 2 H, CH₂-COOH), 1.83 (m_c, 2 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.29 (m_c, 4 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3 H, CH₂-(CH₂)₂-CH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[49]

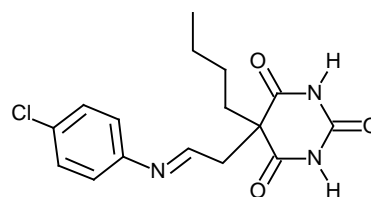
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3241, 3095 (N-H, O-H), 1750, 1689 (C=O), 1427, 1390 (O-H), 1242, 1214 (C-O), 794, 675 (C-H) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 186 (46), 168 (74), 142 (100), 98 (13), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[49]

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 243 (24) [M^++1], 81 (94), 67 (100), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[49]

6.3.14 5-Butyl-5-[2-(4-chlorphenylimino)-ethyl]-pyrimidin-2,4,6-trion (100)

Eine Lösung aus 112 mg (0.495 mmol) 5-(Butyl)-5-(formylmethyl)-pyrimidin-2,4,6-trion (**97**) in Dichlormethan wurde mit einer Lösung aus 66 mg (0.517 mmol) 4-Chloranilin (**99**) in Dichlormethan versetzt. Der Ansatz



wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend abgesaugt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 146 mg (88 %)

Schmelzpunkt: 180 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton- d_6): δ = 10.16 (br s, 2 H, N-H), 7.98 (m_c, 1 H, N=CH), 7.33 (d, J = 9.5 Hz, 2 H, Aryl-H), 7.00 (d, J = 9.5 Hz, 2 H, Aryl-H), 3.20 (m_c, 2 H, N=CH-CH₂), 1.90 (m_c, 2 H, CH₃-(CH₂)₂-CH₂), 1.33 (m_c, 4 H, CH₃-(CH₂)₂-CH₂), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃-(CH₂)₂-CH₂) ppm

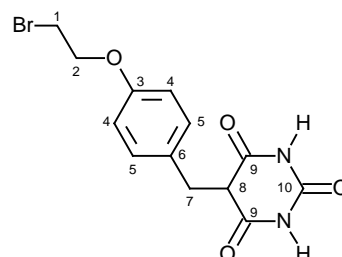
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3082 (N-H), 1753, 1713, 1678 (C=O, C=N), 1487, 1416, 1383 (O-H), 1275, 1216 (C-O), 1089, 1009 (C=C), 842, 671 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 335 (18) [M⁺], 279 (29), 153 (100)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 336 (57) [M⁺+1], 185 (85), 154 (100)

6.3.15 5-[4-(2-Bromethoxy)-benzyl]-barbitursäure (149)

2.34 g (9.99 mmol) 5-(4-Hydroxybenzyl)-barbitursäure (**79**) wurden in 100 ml 0.2 N Natronlauge gelöst. Der Ansatz wurde mit 8.6 ml (0.10 mol) 1,2-Dibromethan (**48**) versetzt, 2 h unter Rückfluß erhitzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die



wäßrige Phase wurde mit Chloroform gewaschen. Dann wurde die wäßrige Phase mit Salzsäure angesäuert und anschließend abgesaugt. Der Feststoff wurde mit Methanol aufgenommen und erhitzt. Unlösliche Bestandteile wurden abgetrennt. Das Filtrat

wurde i. Vak. eingeengt und anschließend abgesaugt. Als Produkt erhielt man ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 519 mg (15 %)

Schmelzpunkt: 170 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 11.20 (s, 2 H, NH), 7.00 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Aryl- H), 6.85 (d, J = 8.4 Hz, 2 H, Aryl- H), 4.27 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$), 3.85 (t, J = 6.3 Hz, 1 H, Aryl- $\text{CH}_2\text{-CHR}_2$), 3.78 (t, J = 6.3 Hz, 2 H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$), 3.20 (d, J = 6.3 Hz, 2 H, Aryl- $\text{CH}_2\text{-CHR}_2$) ppm

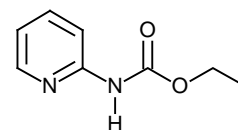
$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6): δ = 170.0 (s, C-9), 156.3 (s, C-3), 150.5 (s, C-10), 130.1 (d, C-5), 115.1 (s, C-6), 114.5 (d, C-4), 67.7 (t, C-2), 49.6 (d, C-8), 31.5 (t, C-1), 30.7 (t, C-7) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3243 (N-H), 2952 (C-H), 1757 (C=O), 1512 (arom.), 1394 (CH_2), 1179 (C-N) cm^{-1}

6.4 ADDA-Bausteine

6.4.1 2-(Ethoxycarbonylamino)-pyridin (103)

Zu einer Lösung aus 9.42 g (100 mmol) 2-Aminopyridin (**101**) in 30 ml trockenem Pyridin wurden unter Argonatmosphäre bei 0 °C 12.4 ml (130 mmol) Chlorameisensäureethylester (**102**) getropft.



Dabei fiel ein Feststoff aus. Gegen Ende der Zugabe war der gesamte Kolbeninhalt fest. Der Ansatz wurde noch 2 h bei 0 °C gehalten und über Nacht bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wurde der Kolbeninhalt mit 50 ml Eiswasser hydrolysiert. Der nach dem Absaugen erhaltene Feststoff wurde gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren des gelblichen Rohprodukts (13.4 g) aus Ethanol erhielt man beigefarbene Nadeln.

Ausbeute: 11.4 g (69 %), Lit.^[18]: 67 %

Schmelzpunkt: 101 °C, Lit.^[107]: 102 – 103.5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.76$ (br. s, 1 H, NH), 8.36 (m_c, 1 H, PyH), 8.04 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, PyH), 7.70 (m_c, 1 H, PyH), 6.98 (m_c, 1 H, PyH), 4.28 (q, $J = 6.8$ Hz, 2 H, CH_2), 1.36 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H, CH_3) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[18]

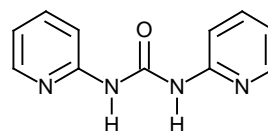
IR (KBr): $\tilde{\nu} = \text{ca. } 3450$ (N-H), 2987 (C-H), 1726 (C=O), 1588 (arom.), 1541 (N-H), 1440 (C-H), 1228, 1070 (C-O) cm^{-1} , Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[18]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 166 (73) [M^+], 121 (22), 107 (27), 94 (100), 78 (33), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[18]

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 167 (100) [$\text{M}^+ + 1$]

6.4.2 *N,N'*-Di(pyrid-2-yl)-harnstoff (104)

Eine Lösung aus 1.66 g (9.99 mmol) 2-(Ethoxycarbonylamino)-pyridin (**103**), 1.41 g (15.0 mmol) 2-Aminopyridin (**101**) und 947 mg (9.96 mmol) 2-Hydroxypyridin in 20 ml



trockenem Pyridin wurde 6 Tage unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Vorlage wurde dabei mit Aceton/Trockeneis gekühlt. Der braune Rückstand wurde mit 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde dann fünfmal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das braune Rohprodukt (2.11 g) wurde erst aus Ethanol/Cyclohexan (1:2) und dann aus Toluol umkristallisiert. Als Produkt erhielt man ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 1.03 g (48 %), Lit.^[18]: 40 %

Schmelzpunkt: 176 °C, Lit.^[108]: 175 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.37$ (d, $J = 4.6$ Hz, 2 H, PyH), 7.70 (m_c, 4 H, PyH), 6.99 (m_c, 2 H, PyH) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[18]

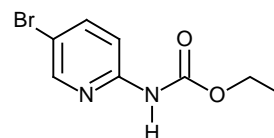
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3447$ (N-H), 3221, 3136, 3064 (CONH), 2999 (arom.), 1700 (C=O), 1602, 1574 (arom.), 1555 (N-H) cm^{-1} , Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[18]

MS (EI, 70eV): m/z (%) = 214 (12) [M^+], 121 (30), 94 (100), 78 (18), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[18]

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 215 (100) [$M^+ + 1$]

6.4.3 5-Brom-2-(ethoxycarbonylamino)-pyridin (106)

1.73 g (10.0 mmol) 2-Amino-5-brompyridin (**105**) wurden in 10 ml Pyridin gelöst und unter Argonatmosphäre bei 0 °C mit 1.3 ml (14 mmol) Chlorameisensäureethylester (**102**) versetzt.



Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus. Der Ansatz wurde 1 h bei 0 °C gerührt, dann 16 h im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend mit 20 ml Eiswasser hydrolysiert und abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert, wobei man das Produkt in Form feiner farbloser Nadeln erhielt.

Ausbeute: 2.03 g (83 %)

Schmelzbereich: 186 – 188 °C, Lit.^[109]: 188 – 189 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.18 (s, 1 H, NH), 8.38 (s, 1 H, 6-H), 7.97 (d, J = 9.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.80 (d, J = 9.3 Hz, 1 H, 4-H), 4.28 (q, J = 7.4 Hz, 2 H, O-CH₂-CH₃), 1.38 (t, J = 7.4 Hz, 3 H, O-CH₂-CH₃) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[109]

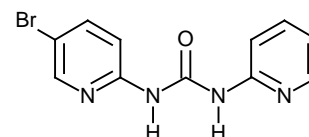
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2988 (C-H), 1725 (C=O), 1577 (C=C), 1535, 1460 (N-H), 1375 (O-H), 1243, 1213 (C-O), 1094, 1060, 1003, 902 (C=C), 829, 787, 751, 678 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 246 (58) [$M(^{81}\text{Br})^+$], 244 (59) [$M(^{79}\text{Br})^+$], 187 (28), 185 (28), 174 (95), 172 (100), 158 (16), 156 (15), 147 (31), 145 (33), 119 (12), 117 (12)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 247 (97) [$M(^{81}\text{Br})^+ + 1$], 245 (100) [$M(^{79}\text{Br})^+ + 1$]

6.4.4 N-(5-Brompyridin-2-yl)-N'-(pyridin-2-yl)-harnstoff (107)

Weg A: 1.02 g (6.14 mmol) 2-(Ethoxycarbonylamino)-pyridin (**103**) und 1.59 g (9.19 mmol) 2-Amino-5-brompyridin



(**105**) wurden in 30 ml Pyridin gelöst und 6 d unter Rückfluß erhitzt, wobei sich der Ansatz schwarz färbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Die Vorlage wurde dabei mit Aceton/Trockeneis gekühlt. Der Rückstand wurde in der Wärme in Ethanol/Cyclohexan (1:2) gelöst. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt und verworfen. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde i. Vak. entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhielt man ein hellgraues Pulver.

Ausbeute: 208 mg (12 %)

Weg B: 245 mg (1.00 mmol) 2-(Ethoxycarbonylamino)-5-brom-pyridin (**106**) und 144 mg (1.53 mmol) 2-Aminopyridin (**101**) wurden in 20 ml Pyridin gelöst und 6 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei ca. 20 mbar abdestilliert. Die Vorlage wurde dabei mit Aceton/Trockeneis gekühlt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.06 – 0.2 mm) mit dem Lösungsmittelgemisch Tetrahydrofuran/*n*-Pentan (1:1) chromatographiert. Das erhaltene hellgraue Pulver wurde mit wenig Dichlormethan gewaschen.

Rohausbeute: 84 mg (29 %)

Schmelzbereich: 204 – 208 °C

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 10.05 – 11.05 (mehrere Signale, 2 H, NH), 8.40 (s, 1 H, py'-6-H), 8.29 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, py-6-H), 8.00 (d, *J* = 9.5 Hz, 1 H, py'-3-H), 7.86 (d, *J* = 9.5 Hz, 1 H, py'-4-H), 7.77 (m_c, 1 H, py-4-H), 7.60 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, py-3-H), 7.05 (m_c, 1 H, py-5-H) ppm

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 294 (10) [M(⁸¹Br)⁺], 292 (10) [M(⁷⁹Br)⁺], 201 (10), 200 (8), 199 (10), 198 (8), 174 (57), 172 (60), 121 (43), 94 (100)

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 295 (88) [M(⁸¹Br)⁺+1], 293 (93) [M(⁷⁹Br)⁺+1], 215 (86), 163 (48), 135 (47), 117 (100), 95 (53)

(10.1 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben und der Ansatz wurde 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit Wasser und Dichlormethan versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit Dichlormethan chromatographiert und anschließend im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Als Produkt erhielt man einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 2.53 g (88 %), Lit.^[111]: 60 %

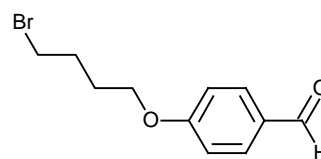
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.88 (s, 1 H, CHO), 7.84 (d, J = 8.6, 2 H, Aryl-*H*), 6.98 (d, J = 8.5, 2 H, Aryl-*H*), 4.05 (t, J = 6.5, 2 H, O-CH₂), 3.44 (t, J = 6.8, 2 H, Br-CH₂), 1.88 (m_c, 4 H, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-Br), 1.55 (m_c, 4 H, O-(CH₂)₂-(CH₂)₂-(CH₂)₂-Br) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[111]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 286 (25) [C₁₃H₁₇⁸¹BrO₂⁺], 284 (32) [C₁₃H₁₇⁷⁹BrO₂⁺], 165 (10), 163 (9), 123 (40), 122 (100), 121 (94), 105 (12)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 287 (76) [C₁₃H₁₇⁸¹BrO₂⁺+1], 286 (100) [C₁₃H₁₇⁷⁹BrO₂⁺+1], 121 (11)

6.5.3 4-(4-Brombutoxy)-benzaldehyd (127)

2.45 g (20.1 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**8**), 24.5 ml (207 mmol) 1,4-Dibrombutan (**123**) und 2.82 g (20.4 mmol) Kaliumcarbonat wurden in 50 ml Ethanol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die farblose



Suspension mit Chloroform und Wasser aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 – 0.06 mm) mit Chloroform chromatographiert.

Ausbeute: 1.44 g (28 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 9.89 (s, 1 H, CHO), 7.84 (d, J = 9.1, 2 H, Aryl-H), 6.99 (d, J = 9.1, 2 H, Aryl-H), 4.09 (t, J = 6.9, 2 H, O-CH₂), 3.50 (m_c, 2 H, Br-CH₂), 2.08 (m_c, 2 H, O-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-Br), 1.99 (m_c, 2 H, O-(CH₂)₂-CH₂-CH₂-Br) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[112]

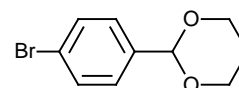
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2940 (aliph.), 1677 (C=O), 1602, 1575, 1508 (C=C), 1245, 1158 (C-O), 1040, 932 (C=C), 858, 829, 806, 650 (C-H) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 258 (15) [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}^{81}\text{BrO}_2^+$], 256 (15) [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}^{79}\text{BrO}_2^+$], 137 (92), 135 (98), 122 (29), 121 (100), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[113]

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 259 (100) [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}^{81}\text{BrO}_2^++1$], 257 (93) [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}^{79}\text{BrO}_2^++1$], 137 (27), 135 (29)

6.5.4 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (154)

18.5 g (0.100 mol) 4-Brombenzaldehyd (**5**) wurden in 120 ml Toluol gelöst, mit 8.1 ml (0.11 mol) 1,3-Propandiol und 0.4 ml Bortri-



fluorid-diethyletherat versetzt und 3 h unter Rückfluß über Molsieb 4 Å erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit 60 ml Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Dann wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet.

Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückgebliebene Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Als Produkt erhielt man einen farblosen Feststoff.

Ausbeute: 22.0 g (91 %), Lit.^[114]: 96 % (Rohprodukt)

Schmelzpunkt: 63 °C, Lit.^[114]: 63 – 64 °C

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (d, *J* = 8.2, 2 H, Aryl-*H*), 7.35 (d, *J* = 8.2, 2 H, Aryl-*H*), 5.47 (s, 1 H, CH(OR)₂), 4.25 (m_c, 2 H, OCH₂), 3.98 (m_c, 2 H, OCH₂), 2.20 (m_c, 1 H, CHH), 1.55 (m_c, 1 H, CHH) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[114]

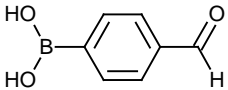
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 137.79, 122.82 (C-1', C-4'), 131.36, 127.82 (C-2', C-3'), 100.83 (C-2), 67.37 (C-4, C-6), 25.70 (C-5), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[114]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2967, 2861 (C-H), 1591, 1486 (C=C), 1380, 1281, 1236, 1147, 1097 (C-O), 1007, 986, 928 (C=C), 798, 709, 673 (C-H) cm⁻¹

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 244 (53) [C₁₀H₁₁⁸¹BrO₂⁺], 243 (71), 242 (52) [C₁₀H₁₁⁷⁹BrO₂⁺], 241 (62), 185 (100), 183 (98), Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[114]

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 245 (94) [C₁₀H₁₁⁸¹BrO₂⁺+1], 243 (100) [C₁₀H₁₁⁷⁹BrO₂⁺+1]

6.5.5 4-Formylphenylboronsäure (155)

Ein Drittel einer Lösung aus 12.7 g (52.2 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (**155**) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurde zu  1.42 g (58.4 mmol) Magnesiumflittern gegeben. Dann wurde die Mischung auf 70 °C erhitzt. Nachdem die Reaktion angesprungen war, wurde der Rest der Lösung zutropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz noch weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt. Bei -78 °C wurde die so erhaltene Lösung gleichzeitig mit einer Lösung aus 5.9 ml (53 mmol) Trimethylborat in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran zu 130 ml gekühltem trockenem Tetrahydrofuran getropft. Die Suspension wurde anschließend 3.5 h bei -78 °C, 0.5 h bei 0 °C und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eine Lösung aus 3.05 g (57.0 mmol) Ammoniumchlorid in 19 ml Wasser

zutropft, wobei sich der weiße Feststoff löste. Die Lösung wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand wurde mit 300 ml Wasser versetzt. Dann wurde durch Zugabe von 2 M Salzsäure ein pH-Wert von 3 eingestellt. Die Mischung wurde 15 min unter Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Der Filtrückstand wurde mit 800 ml heißem Wasser, dem 2 ml 2 M Salzsäure zugefügt wurden, gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt, mit 170 ml konz. Salzsäure versetzt und 65 h im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wurde der Ansatz abgesaugt. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser gewaschen und über Calciumchlorid im Exsiccator getrocknet. Als Produkt erhielt man einen beigefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 5.25 g (67 %), Lit.^[114]: 67 %

Schmelzpunkt: >250 °C, Lit.^[114]: 252 – 259 °C

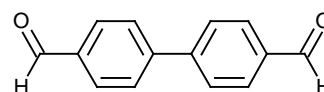
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 10.10 (s, 1 H, CHO), 8.08 (d, J = 9.1, 2 H, Aryl-H), 7.91 (d, J = 9.1, 2 H, Aryl-H), 7.51 (s, 2 H, B(OH)₂) ppm, Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[114]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 150 (67) [M⁺], 149 (100), 121 (49), 120 (13), 105 (10)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 151 (100) [M⁺+1]

6.5.6 4,4'-Diformylbiphenyl (156)

136 mg (0.523 mmol) 4-[5-(Pyrimidin-2,4,6-trion)-ylidenmethyl]-phenylboronsäure (75), 91 mg (0.49 mmol) 4-Brombenzaldehyd (5) und 57 mg (0.049 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium wurden in 100 ml eines 1:1-Gemisches aus Toluol und 2 M Kaliumcarbonatlösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel (Korngröße 0.04 mm – 0.06 mm) mit Chloroform chromatographiert, wobei man ein farbloses Pulver erhielt.



Ausbeute: 65 mg (63 %)

Schmelzpunkt: 138 – 139 °C, Lit.^[115]: 146 °C

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10.09$ (s, 2 H, CHO), 8.04 (m, 8 H, Aryl-H) ppm,
Daten in Übereinstimmung mit Lit.^[115]

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3191$ (B-OH), 1663 (C=O), 1562, 1503 (C=C), 1405, 1337 (O-H), 1080,
1035 (C=C), 815, 707 (C-H) cm^{-1}

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 210 (97) [M^+], 209 (100), 181 (9), 153 (27), 152 (48), 127
(4), 76 (15)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 211 (100) [$\text{M}^+ + 1$], 210 (15)

7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

A	Wasserstoffbrückenakzeptor
Ac	Acetyl
aliphat.	aliphatisch
Ar	Aryl
arom.	aromatisch
br (NMR)	breit
Bu	Butyl
CCA	α -Cyano-4-hydroxy-cinnamic-acid, α -Cyano-4-hydroxy-zimtsäure
CI	Chemische Ionisation
D	Wasserstoffbrückendonor
d (NMR)	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenionisation
Et	Ethyl
Hal	Halogen
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
Lit.	Literatur
m (NMR)	Multipllett
M	Metall

MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
Me	Methyl
MS	Massenspektrum
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
R	Rest
Ph	Phenyl
prim	primär
s (NMR)	Singulett
sek	sekundär
THF	Tetrahydrofuran
Ts	Tosyl
UV	Ultraviolett
Zers.	Zersetzung

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041 – 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009 – 1020.
- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053 – 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021 – 1027.
- [4] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**.
- [5] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**.
- [6] H. Brockmann, H. Geeren, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *603*, 216 – 232.
- [7] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017 – 7036.
- [8] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91 – 116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89 – 112.
- [9] S. N. Vinogradov, R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, Van Nortand Co., New York, **1972**.
- [10] J. Falben, M. Regitz, *Römpf Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [11] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [12] H. P. Latscha, H. A. Klein, *Anorganische Chemie, Chemie-Basiswissen I*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [13] L. Stryer, *Biochemistry*, New York, **1995**.
- [14] U. Lüning, C. Köhl, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5735 – 5738.
- [15] S. Brammer, U. Lüning, C. Köhl, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4054 – 4062.
- [16] T. J. Murray, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4010 – 4011.
- [17] S. Brammer, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2001**.
- [18] C. Köhl, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **1998**.
- [19] U. Lüning, C. Köhl, A. Uphoff, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4063 – 4070.
- [20] A. Ranganathan, V. R. Pedireddi, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1752 – 1753.
- [21] R. Alcala, S. Martinez-Carrera, *Acta Cryst.* **1972**, *28 B*, 1671 – 1677.

- [22] J. Yang, J.-L. Marendaz, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3665 – 3668.
- [23] F. Vögtle, G. Richardt, N. Werner, *Dendritische Moleküle*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [24] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**.
- [25] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**.
- [26] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155 – 158.
- [27] C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010 – 1013.
- [28] A. Franz, W. Bauer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1588 – 1592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1564 – 1567.
- [29] K. Maurer, K. Hager, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3338 – 3347.
- [30] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [31] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, Sydney, Tokio, **2000**.
- [32] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 921 – 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 907 – 910.
- [33] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469 – 475.
- [34] C. M. Drain, X. Shi, T. Milic, F. Nifiatis, *Chem. Comm.* **2001**, 287 – 288.
- [35] S.-K. Chang, D. V. Engen, E. Fan, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7640 – 7645.
- [36] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [37] R. A. W. Johnstone, M. L. P. G. Nunes, M. M. Pereira, A. M. d. A. R. Gonsalves, A. C. Serra, *Heterocycles* **1996**, *43*, 1423 – 1437.
- [38] K. W. Pollak, E. M. Sanford, J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 519 – 527.
- [39] J.-W. Ka, C.-H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4609 – 4613.
- [40] C.-H. Lee, J. S. Lindsay, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427 – 11440.

- [41] A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Raybuck, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1009 – 1017.
- [42] A. S. Semeikin, O. I. Koifman, B. D. Berezin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1986**, *22*, 397 – 401.
- [43] B. C. Challis, A. R. Butler, *The Chemistry of the Amino Group*, Wiley, New York, **1968**.
- [44] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1998**.
- [45] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, **1996**.
- [46] B. S. Jursic, D. M. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4103 – 4107.
- [47] A. C. Cope, H. L. Holmes, H. O. House, *Org. React.* **1957**, *9*, 107 – 331.
- [48] J. Wislicenus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1877**, *186*, 161 – 228.
- [49] P. Tecilla, V. Jubian, A. D. Hamilton, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 435 – 448.
- [50] G. Jones, *Org. React.* **1967**, *15*, 204 – 599.
- [51] H. Hagemann, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E4, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **1983**.
- [52] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866 – 867.
- [53] A. R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 221 – 230.
- [54] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457 – 2483.
- [55] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345 – 390.
- [56] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, New York, **1985**.
- [57] H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133 – 1136.
- [58] A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473 – 2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379 – 2411.
- [59] L. G. Volkova, I. Y. Levitin, M. E. Vol'pin, *Russ. Chem. Rev.* **1975**, *44*, 552 – 560.
- [60] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467 – 4470.

- [61] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627 – 630.
- [62] L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253 – 257.
- [63] H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259 – 263.
- [64] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, München, **2004**.
- [65] H. Feuer, J. Hooz, *The Chemistry of the Ether Linkage*, Wiley, New York, **1967**.
- [66] A. W. Williamson, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1851**, 77, 37 – 49.
- [67] C. F. H. Allen, J. W. Gates, *Org. Synth.* **1945**, 25, 9; *Org. Synth., Coll. Vol. 3* **1955**, 140.
- [68] Y.-F. He, D.-B. Wei, H. Chen, *Synth. Commun.* **1998**, 28, 2843 – 2849.
- [69] A. S. Semeikin, O. I. Koifman, B. D. Berezin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, 18, 1046 – 1047.
- [70] J. S. Lindsay, S. Prathapan, T. E. Johnson, R. W. Wagner, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8941 – 8968.
- [71] Z. Y. Li, Y. N. Zhang, Z. T. Gao, Y. Liu, X. J. Zhu, *Chin. Chem. Lett.* **2001**, 12, 1085 – 1088.
- [72] M. M. Pereira, G. Muller, J. I. Ordinas, M. E. Azenha, L. G. Arnaut, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1583 – 1588.
- [73] Y.-Q. Weng, F. Yue, Y.-R. Zhong, B.-H. Ye, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7749 – 7755.
- [74] M. Schmittel, R. S. K. Kishore, J. W. Bats, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 78 – 86.
- [75] K. McEwan, K. Lewis, G.-Y. Yang, L.-L. Chng, Y.-W. Lee, W.-P. Lau, K.-S. Lai, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 863 – 867.
- [76] K. Onitsuka, H. Kitajima, M. Fujimoto, A. Iuchi, F. Takei, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **2002**, 2576 – 2577.
- [77] A. K. Sinha, B. Bihari, B. K. Mandal, *Macromolecules* **1995**, 28, 5681 – 5683.
- [78] Z.-Y. Li, Y.-N. Zhang, X.-J. Zhu, Q. Feng, *Gaodeng Xuexiao* **2002**, 23, 756 – 762.
- [79] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827 – 836.

- [80] G. A. Schick, C. Schreiman, R. W. Wagner, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1344 – 1350.
- [81] L. Saucedo, L. M. Mink, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 790 – 796.
- [82] S. Banfi, E. Caruso, S. Caprioli, L. Mazzagatti, G. Canti, R. Ravizza, M. Gariboldi, E. Monti, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 4853 – 4860.
- [83] N. Asano, S. Uemura, T. Kinugawa, H. Akasaka, T. Mizutani, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5320 – 5326.
- [84] J. W. Buchler, A. de Cian, J. Fischer, S. B. Kruppa, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2247 – 2253.
- [85] P. C. Dave, D. Srinivas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 447 – 454.
- [86] F. A. Walker, V. L. Balke, G. A. McDermott, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3342 – 3348.
- [87] D. Wöhrle, G. Krawczyk, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 2535 – 2544.
- [88] Z. Chilmonczyk, Ł. Sienicki, B. Łozowicka, M. Lisowska-Kuźmicz, A. Jończyk, H. Y. Aboul-Enein, *Il Farmaco* **2005**, *60*, 439 – 443.
- [89] B. C. Ranu, K. Chattopadhyay, L. Adak, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4595 – 4598.
- [90] W. H. Perkin, H. S. Pink, *J. Chem. Soc., Trans* **1925**, *127*, 191 – 194.
- [91] A. Ivković, R. Matović, R. N. Saičić, *J. Serb. Chem. Soc.* **2002**, *67*, 141 – 148.
- [92] C.-G. Wermuth, J.-J. Bourguignon, G. Schlewer, J.-P. Gies, A. Schoenfelder, A. Melikian, M.-J. Bouchet, D. Chantreux, J.-C. Molimard, M. Heaulme, J.-P. Chambon, K. Biziere, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 239 – 249.
- [93] J. Taubitz, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2007**.
- [94] D. Sakuma, H. Togo, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10138 – 10145.
- [95] L. W. L. Woo, H. J. Smith, K. J. Barrell, P. J. Nicholls, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, *21*, 2549 – 2553.
- [96] J. von Braun, J. Nelles, *Chem. Ber.* **1933**, *66*, 1464 – 1470.
- [97] J. B. Dickey, A. R. Gray, *Org. Synth.* **1938**, *18*, 8; *Org. Synth. Coll. Vol. 2* **1943**, 60.
- [98] L. Hennig, M. Alva-Astudillo, G. Mann, T. Kappe, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 571 – 579.
- [99] F. I. Carroll, A. Philip, *J. Med. Chem.* **1971**, *14*, 394 – 396.
- [100] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025 – 9026.

- [101] R. H. McKeown, R. J. Pranker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 481 – 487.
- [102] Ivin, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1975**, 11, 1322, 1323, 1325.
- [103] Y. Fellahi, P. Dubois, D. Mandin, J. E. Ombetta-Goka, J. Guenzet, J. P. Chaumont, Y. Frangin, *Eur. J. Med. Chem.* **1995**, 30, 633 – 639.
- [104] V. M. Vvedenskii, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1969**, 5, 827 – 829.
- [105] G. Kaupp, M. R. Naimi-Jamal, J. Schmeyers, *Tetrahedron* **2003**, 59, 3753 – 3760.
- [106] B. S. Jursic, E. D. Stevens, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2203 – 2210.
- [107] A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2063 – 2066.
- [108] R. Camps, *Arch. Pharm.* **1902**, 240, 345 – 365.
- [109] J. Kurita, H. Kojima, M. Enkaku, T. Tsuchiya, *Chem. Pharm. Bull.* **1981**, 29, 3696 – 3705.
- [110] F. Bellouard, F. Chuburu, J.-J. Yaouanc, H. Handel, Y. LeMest, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3257 – 3261.
- [111] K. Tajima, L. Li, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5488 – 5495.
- [112] G. S. Attard, A. D. Douglass, *Liquid Crystals* **1997**, 22, 349 – 358.
- [113] M. Schmidt, J. Ungvari, J. Glöde, B. Dobner, A. Langner, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 2283 – 2297.
- [114] K. C. Park, K. Yoshino, H. Tomiyasu, *Synthesis* **1999**, 2041 – 2044.
- [115] R. Bernard, D. Cornu, J.-P. Scharff, R. Chiriach, P. Miele, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8743 – 8748.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit wurde von mir nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

.....
Ort, Datum

.....
Unterschrift

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Renner
Vorname: Cornelia
Geburtsdatum: 10.9.1975
Geburtsort: Markranstädt
Wohnort: Ringstraße 86, 24103 Kiel
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Schulbildung

09/1982 – 12/1988 Oberschule Wittekind in Halle/Saale
01/1989 – 02/1989 Walter-Rathenau-Gymnasium in Schweinfurt
03/1989 – 06/1995 Regiomontanus-Gymnasium in Haßfurt; Abschluß: Abitur

Hochschulausbildung

10/1995 – 01/2002 Studium Chemie/Diplom an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
29.5.1998: Vordiplom
01/2001 – 01/2002: Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Lüning unter dem Titel: Zink-Porphyrin-haltige Bausteine zum Aufbau supramolekularer Strukturen
18.1.2002: Diplom
seit 04/2002 Dissertation am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Lüning

Tätigkeiten

04/2002 – 07/2004 wiss. Angestellte am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
10/2004 – 12/2004 wiss. Angestellte am Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
06/2005 – 02/2006 wiss. Angestellte am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel