

# **Metalloporphyrin-katalysierte Oxidationsreaktionen**

**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

Markus Bold  
**aus Frankenthal/Pfalz**

Marburg/Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 15.10.2001  
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Boche

Zweitgutachter: Prof. Dr. T. Schrader

Tag der mündlichen Prüfung am 17.10.2001

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>EIGENSCHAFTEN DES DISAUERSTOFFS.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>OXIDATIONSREAKTIONEN IN DER PRÄPARATIVEN ORGANISCHEN CHEMIE .....</b>	<b>5</b>
3.1	Überblick zu oxidativen Transformationen in der organischen Synthese.....	5
3.2	Oxenoide.....	9
3.2.1	Übersicht zur Bedeutung von Oxenoiden für das Verständnis von Oxidationsreaktionen .....	9
3.2.2	Untersuchungen zur Oxenoidreaktion.....	11
3.2.2.1	Reaktionen mit <i>t</i> BuOOM (M=Alkalimetallion).....	11
3.2.2.2	Untersuchung zu metallierten Hypochloriten und Persäuren.....	13
3.2.2.3	Fazit der Untersuchungen zu den Oxenoid-Reaktionen.....	16
<b>4</b>	<b>PORPHYRINEISENKOMPLEXE IN BIOLOGISCHEN SYSTEMEN .....</b>	<b>17</b>
4.1	Sauerstofftransport und Sauerstoffspeicherung .....	20
4.1.1	Struktur und Funktion .....	20
4.1.2	Hämoglobinmimetika nach <i>Collman</i> .....	22
4.2	Die Cytochrome .....	23
4.2.1	Cytochrom c .....	23
4.2.2	Cytochrom P-450 .....	24
4.3	Peroxidasen .....	29
<b>5</b>	<b>MODELLSTUDIEN ZUM VERSTÄNDNIS EISENHÄM-KATALYSierter OXIDATIONSREAKTIONEN .....</b>	<b>30</b>
5.1	Theoretische Studien zu Peroxo- und hochvalenten Oxokomplexen der Eisenporphyrine.....	30
5.2	Modellstudien zur Oxidationskatalyse durch Eisenporphyrine .....	32
<b>6</b>	<b>FRAGESTELLUNG .....</b>	<b>34</b>
<b>7</b>	<b>PORPHIN-SYNTHESE .....</b>	<b>35</b>
7.1	Literaturübersicht zur Porphin-Synthese.....	35
7.2	Funktionalisierung an Porphinen .....	37
7.3	Fragestellung.....	39

<b>7.4</b>	<b>Darstellung von <i>meso</i>-5,10,15,20-Tetra-(trialkylsilyl)-porphyrin.....</b>	<b>40</b>
7.4.1	Versuche zur Synthese von <i>meso</i> -5,10,15,20-Tetra-(trialkylsilyl)-porphyrin mit Formyltrimethylsilan .....	40
7.4.2	Synthese von Trialkylsilyldimethoxyacetalen .....	41
7.4.3	Zyklisierung zu <i>meso</i> -5,10,15,20-Tetra-(trialkylsilyl)-porphyrin.....	42
7.4.4	Untersuchung der Folgechemie.....	47
<b>7.5</b>	<b>Versuche zur Darstellung von <i>meso</i>-5,10,15,20-Tetra-(trialkylstannyl)porphyrin..</b>	<b>48</b>
<b>7.6</b>	<b>Fazit zu den Versuchen zur Porphin-Synthese und dessen substituierten Vertretern.....</b>	<b>48</b>
<b>8</b>	<b>DARSTELLUNG DER <i>MESO</i>-TETRAARYLPORPHYRINE .....</b>	<b>50</b>
<b>8.1</b>	<b>Literaturüberblick zur <i>meso</i>-Tetraarylporphyrin-Synthese .....</b>	<b>50</b>
<b>8.2</b>	<b>Fragestellung.....</b>	<b>52</b>
<b>8.3</b>	<b>Darstellung eines Tetraarylporphyrins nach <i>Adler</i>.....</b>	<b>53</b>
<b>8.4</b>	<b>Darstellung von Porphyrinen nach der <i>Lindsey-Drenth</i>-Methode .....</b>	<b>54</b>
8.4.1	Zyklisierung von <i>ortho</i> -substituierten benzylischen Aldehyden zu <i>meso</i> -Tetraarylporphyrinen .....	54
8.4.1.1	Darstellung der benötigten Aldehyde.....	54
8.4.1.2	Darstellung der Porphyrine des Typs 2-(Alkyl) <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	56
8.4.2	Übersicht über die dargestellten Porphyrine nach <i>Lindsey-Drenth</i> .....	59
<b>8.5</b>	<b>Weitere Synthesevarianten.....</b>	<b>61</b>
<b>8.6</b>	<b>Spektroskopische Eigenschaften der erhaltenen Porphyrine .....</b>	<b>62</b>
<b>8.7</b>	<b>Selektive Funktionalisierungen an <i>meso</i>-Tetraarylporphyrinen.....</b>	<b>65</b>
8.7.1	Einführung.....	65
8.7.2	Fragestellung .....	65
8.7.3	Erste Versuche zur Funktionalisierung an Porphyrinen.....	66
8.7.4	Palladium-katalysierte Funktionalisierung an Porphyrinen .....	67
8.7.4.1	<i>Heck</i> -Reaktionen an bromierten <i>meso</i> -Tetraarylporphyrinen .....	67
8.7.4.2	<i>Suzuki</i> -Kupplung an bromierten <i>meso</i> -Tetraarylporphyrinen .....	71
8.7.4.3	Untersuchungen zur direkten sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup> -Kupplung nach <i>Suzuki</i> oder <i>Negishi</i> .....	74
8.7.4.4	Untersuchungen zur direkten sp <sup>2</sup> sp-Kupplung nach <i>Sonogashira</i> .....	75
<b>8.8</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse .....</b>	<b>76</b>
<b>9</b>	<b>DARSTELLUNG VON METALLOPORPHYRINEN.....</b>	<b>78</b>
<b>9.1</b>	<b>Darstellung von Mg<sup>2+</sup>- und Ga<sup>3+</sup>-Komplexen der Porphyrine.....</b>	<b>78</b>

<b>9.2</b>	<b>Darstellung der Eisen(III)porphyrinkomplexe .....</b>	<b>80</b>
9.2.1	Darstellung der Eisenporphyrinchlorokomplexe nach <i>Adler-Longo</i> .....	80
9.2.2	Darstellung weiterer Eisenporphyrinkomplexe.....	83
9.2.2.1	Darstellung von $\mu$ -Oxo-Dimeren der Eisen(III)porphyrine .....	84
9.2.2.2	Darstellung von Eisen(III)porphyrinfluorokomplexen .....	84
9.2.2.3	Experimente zum Austausch des axialen Liganden.....	85
<b>9.3</b>	<b>Darstellung weiterer Metalloporphyrine .....</b>	<b>86</b>
<b>10</b>	<b>ALKYLPEROXOKOMPLEXE DER EISEN(III)PORPHYRINE .....</b>	<b>88</b>
<b>10.1</b>	<b>Synthese der Peroxokomplexe der Eisen(III)porphyrine.....</b>	<b>88</b>
10.1.1	Literaturübersicht zu den Peroxokomplexen der Eisen(III)porphyrine .....	88
10.1.2	Übersicht der Synthesevarianten zur Darstellung der Peroxokomplexe der Eisen(III)porphyrine .....	93
10.1.3	Massenspektroskopische Analyse der <i>tert</i> -Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine .....	95
10.1.4	Versuche zur Darstellung selektiv deuterierter <i>tert</i> -Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine .....	100
10.1.4.1	Synthese von $d_9$ - <i>t</i> BuOOH .....	101
10.1.4.2	Versuche zur massenspektroskopischen Detektion selektiv deuterierter <i>tert</i> -Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine.....	101
10.1.5	UV/Vis-Spektroskopie zum Nachweis der nukleophilen Substitutionsreaktion am Eisen(III)zentrum des Metalloporphyrins .....	102
10.1.6	Mößbauer-Spektroskopie zum Nachweis der nukleophilen Substitutionsreaktion am Eisen(III)zentrum .....	104
<b>10.2</b>	<b>Reaktionen der Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine .....</b>	<b>107</b>
10.2.1	Belege zur vollständigen Koordination der Peroxogruppierung am Eisen(III)zentrum.....	108
10.2.2	Versuche zur oxenoiden Reaktivität gegenüber Kohlenstoffnukleophilen....	110
10.2.2.1	Reaktionen mit Olefinen .....	110
10.2.2.2	Reaktionen mit Lithiumorganylen .....	111
10.2.3	Versuche zur oxenoiden Reaktivität gegenüber Schwefelnukleophilen .....	117
<b>10.3</b>	<b>Zusammenfassung zur Analytik und zur Chemie der Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine .....</b>	<b>118</b>
<b>11</b>	<b>MALDI-TOF-MS-ANALYSE ZUR REAKTION VON METALLOPORPHYRINEN MIT OXIDANTIEN .....</b>	<b>120</b>
<b>11.1</b>	<b>Eigenschaften der Referenzverbindungen unter MALDI-TOF-MS-Bedingungen .</b>	<b>121</b>
<b>11.2</b>	<b>Reaktion von metallfreien Porphyrinen und Porphyrinkomplexen der Hauptgruppen- elemente mit Oxidantien.....</b>	<b>123</b>
<b>11.3</b>	<b>Reaktion von TPPFeCl mit Iodosobenzen und <i>t</i>BuOOH .....</b>	<b>123</b>
<b>11.4</b>	<b>Reaktion von elektronendefizienten Metalloporphyrinen mit <i>t</i>BuOOH .....</b>	<b>127</b>
<b>11.5</b>	<b>Reaktionen weiterer Übergangsmetallkomplexe mit <i>t</i>BuOOH .....</b>	<b>129</b>

11.6	Zusammenfassung der MALDI-TOF-Massenspektroskopie.....	130
12	<b>DETEKTION VON HOCHVALENTEN EISEN(IV)OXORADIKALKATIONEN DURCH TIEFTEMPERATUR-UV/VIS-SPEKTROSKOPIE.....</b>	<b>132</b>
12.1	Methoden zur Darstellung von hochvalenten Eisen(IV)radikalkationen .....	132
12.2	Tiefemperatur-UV/Vis-Detektion von hochvalenten Eisen(IV)radikalkationen ....	133
12.3	Versuche zur Aktivierung von Alkylperoxokomplexen der Eisen(III)porphyrine..	137
13	<b>KATALYTISCHE OXIDATION MIT METALLOPORPHYRINEN.....</b>	<b>139</b>
13.1	Oxidation von Kohlenwasserstoffen .....	139
13.2	<b>Oxidationsreaktionen bei Olefinen .....</b>	<b>140</b>
13.2.1	Oxidation von Cycloocten.....	141
13.2.1.1	Synthese der Referenzverbindungen .....	141
13.2.1.2	Reaktionen gemäß <i>Nam</i> -Protokoll .....	142
13.2.1.3	Oxidationsreaktionen gemäß modifiziertem <i>Nam</i> -Protokoll .....	142
13.2.2	Oxidationsreaktionen zur Untersuchung des Einflusses des axialen Liganden ...	144
13.3	<b>Untersuchung der Stereochemie bei katalytischen Epoxidationsreaktionen ....</b>	<b>146</b>
13.3.1	Synthese der sterisch gespannten Olefine .....	147
13.3.1.1	Darstellung der <i>cis</i> -Olefine .....	148
13.3.1.2	Darstellung der <i>trans</i> -Olefine.....	150
13.3.2	Vorarbeiten zur katalytischen Oxidationsreaktion.....	153
13.3.3	Katalytische Epoxidation sterisch gespannter Olefine.....	154
13.4	<b>Oxidation von Thioverbindungen.....</b>	<b>158</b>
13.4.1	Katalytische Oxidation mit <i>t</i> BuOOH .....	159
13.4.2	Katalytische Oxidation mit MCPBA.....	161
13.5	Zusammenfassung der katalytischen Oxidationsreaktionen .....	163
14	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>165</b>
15	<b>ALLGEMEINE ARBEITSGRUNDLAGEN .....</b>	<b>169</b>
15.1	NMR Spektroskopie.....	169
15.2	Massenspektroskopie .....	169
15.3	UV/Vis-Spektroskopie.....	170
15.4	Mößbauer-Spektroskopie .....	170
15.5	Magnetische Messungen .....	170

15.6	Elementaranalysen .....	171
15.7	Gaschromatographie.....	171
15.8	Chromatographie .....	171
15.9	Schutzgas.....	171
15.10	Reinigung der verwendeten Lösungsmittel.....	172
15.11	Reinigung der Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie.....	173
15.12	Reinigung der verwendeten Reagenzien .....	173
16	<b>DARSTELLUNG UND REINIGUNG VON PEROXIDEN .....</b>	<b>176</b>
16.1	Reinigung von technischem <i>tert</i> -Butylhydroperoxid .....	176
16.2	Darstellung von $d_9$ - <i>tert</i> -Butylhydroperoxid aus $d_9$ - <i>tert</i> -Butylchlorid .....	176
16.3	Darstellung von $O^1$ -Trimethylsilyl- $O^2$ - <i>tert</i> -butylhydroperoxid .....	177
16.4	Darstellung von Methylhydroperoxid .....	178
16.5	Darstellung von Iodosobenzen .....	179
17	<b>DARSTELLUNG VON OXIDIERTEN THIOANISOLDERIVATEN.....</b>	<b>180</b>
18	<b>OXENOIDREAKTIONEN MIT VERBINDUNGEN DES TYPUS MOX (M = LI, NA, K; X = CL, O<sup>-</sup>, OTBU, OOCAR).....</b>	<b>182</b>
18.1	<b>Oxenoidreaktion mit <i>t</i>BuOOLi .....</b>	<b>182</b>
18.1.1	Darstellung von <i>t</i> BuOOLi .....	182
18.1.2	Oxenoidreaktionen von <i>t</i> BuOOLi .....	182
18.1.2.1	Oxenoidreaktion von <i>t</i> BuOOLi mit <i>para-tert</i> -Butylphenyllithium .....	182
18.1.2.2	Oxenoidreaktion von <i>t</i> BuOOLi mit Thioanisol .....	184
18.2	<b>Oxenoidreaktion mit <i>t</i>BuOONa und <i>t</i>BuOOK .....</b>	<b>184</b>
18.2.1	Darstellung von <i>t</i> BuOONa und <i>t</i> BuOOK.....	184
18.2.2	Oxenoidreaktion von <i>t</i> BuOONa und <i>t</i> BuOOK .....	185
18.2.2.1	Oxenoidreaktion von <i>t</i> BuOONa und <i>t</i> BuOOK mit Phenyllithium .....	185
18.3	<b>Oxenoidreaktion mit Na(OCl), Ca(OCl)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Iodosobenzen.....</b>	<b>186</b>
19	<b>OLEFINSYNTHESE .....</b>	<b>187</b>
19.1	<b>Darstellung der (E)-Olefine .....</b>	<b>187</b>
19.1.1	AAV 1 zur Epoxidierung von Olefinen mit MCPBA .....	187
19.1.2	Darstellung der Oxirane .....	187
19.1.2.1	Darstellung von 2- <i>tert</i> -Butyloxiran.....	187
19.1.2.2	Darstellung von Cyclohexyloxiran.....	188
19.1.2.3	Darstellung von Hexyloxiran .....	189

19.1.2.4	Darstellung von Pentyloxiran.....	190
19.1.3	AAV 2 zur Darstellung der (E)-Olefine.....	190
19.1.4	Darstellung der (E)-Olefine.....	191
19.1.4.1	Darstellung von (E)-2,2,5,5-Tetramethylhex-(1)-en.....	191
19.1.4.2	Darstellung von (E)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan.....	192
19.1.4.3	Darstellung von (E)-(Prop-3-enyl)-cyclohexan.....	193
19.1.4.4	Darstellung von (E)-2,2-Dimethyldec-3-en.....	193
19.1.4.5	Darstellung von (E)-2,2-Dimethylnon-3-en.....	194
19.1.5	Darstellung von (E)-Cycloocten.....	195
19.1.5.1	Darstellung von Cyclooctyldimethylamin.....	195
19.1.5.2	Darstellung von Cyclooctyltrimethylammoniumiodid.....	196
19.1.5.3	Darstellung von Cyclooctyltrimethylammoniumhydroxid.....	197
19.1.5.4	Darstellung von (E)-Cycloocten.....	198
19.1.5.5	Darstellung von (E)-Cyclooctyl-1,2-dirhodanid.....	199
19.1.5.6	Darstellung des (E)-Cyclooctyl-1,2-dithioiminoesters.....	200
19.1.5.7	Darstellung des (E)-Cyclooctyl-1,2-trithiocarbonat.....	201
19.1.5.8	Darstellung von (E)-Cycloocten.....	202
<b>19.2</b>	<b>Darstellung der (Z)-Olefine.....</b>	<b>203</b>
19.2.1	Darstellung von (Z)-2,2,5,5-Tetramethylhex-(3)-en.....	203
19.2.1.1	Darstellung von 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan.....	203
19.2.1.2	Darstellung von Dimethylbut-(1)-in.....	204
19.2.1.3	Darstellung von 2,5,5-Trimethylhex-(3)-in-(2)-ol.....	205
19.2.1.4	Darstellung von 2-Chlor-2,5,5-trimethylhex-(3)-in.....	206
19.2.1.5	Darstellung von 2,2,5,5-Tetramethylhex-(3)-in.....	207
19.2.1.6	Darstellung von (Z)-2,2,5,5-Tetramethylhex-(3)-en.....	208
19.2.2	Darstellung der (Z)-Olefine nach <i>Wittig</i> .....	209
19.2.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	209
19.2.2.1.1	AAV 3 zur Darstellung der Alkyltriphenylphosphoniumbromide.....	209
19.2.2.1.2	AAV 4 zur Darstellung der (Z)-Olefine durch die <i>Wittig</i> -Reaktion.....	209
19.2.2.2	Darstellung von (Z)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan.....	210
19.2.2.2.1	Darstellung von Cyclohexylmethyltriphenylphosphoniumbromid.....	210
19.2.2.2.2	Darstellung von (Z)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan.....	211
19.2.2.3	Darstellung von (Z)-2,2-Dimethyldec-3-en.....	212
19.2.2.3.1	Darstellung von Heptyltriphenylphosphoniumbromid.....	212
19.2.2.3.2	Darstellung von (Z)-2,2-Dimethyldec-(3)-en.....	213
19.2.2.4	Darstellung von (Z)-2,2-Dimethylnon-3-en.....	214
19.2.2.4.1	Darstellung von Hexyltriphenylphosphoniumbromid.....	214
19.2.2.4.2	Darstellung von (Z)-2,2-Dimethylnon-(3)-en.....	215
<b>19.3</b>	<b>Darstellung der Referenzepoxide für GC-Detektion.....</b>	<b>216</b>
19.3.1	Darstellung von rac-(2r,3r)-2,3-Di- <i>tert</i> -butyloxiran.....	216
19.3.2	Darstellung von rac-(2r,3r)-2- <i>tert</i> -Butyl-3-cyclohexyloxiran.....	216
19.3.3	Darstellung von rac-(2r,3s)-2- <i>tert</i> -Butyl-3-cyclohexyloxiran.....	217
19.3.4	Darstellung von rac-(2r,3r)-2- <i>tert</i> -Butyl-3-hexyloxiran.....	218
19.3.5	Darstellung von rac-(2r,3s)-2- <i>tert</i> -Butyl-3-hexyloxiran.....	219
19.3.6	Darstellung von rac-(2r,3r)-2- <i>tert</i> -Butyl-3-pentyloxiran.....	219
19.3.7	Darstellung von rac-(2r,3s)-2- <i>tert</i> -Butyl-3-pentyloxiran.....	220
19.3.8	Darstellung von (Z)-Cyclooctenoxid.....	221
19.3.9	Darstellung von (E)-Cyclooctenoxid.....	221



<b>20</b>	<b>ARYLALDEHYDSYNTHESE .....</b>	<b>222</b>
<b>20.1</b>	<b>Darstellung von <i>ortho</i>-alkylsubstituierten Benzaldehyden .....</b>	<b>222</b>
20.1.1	AAV 5 zur Synthese von 1-Iod-2-alkylarylverbindungen .....	222
20.1.1.1	Darstellung von 1-Iod-2-ethylbenzen.....	222
20.1.1.2	Darstellung von 1-Iod-2- <i>iso</i> -propylbenzen .....	223
20.1.1.3	Darstellung von 1-Iod-2- <i>tert</i> -butylbenzen .....	224
20.1.2	AAV 6 zur Synthese von 2-Alkylbenzaldehyden .....	225
20.1.2.1	Darstellung von 2-Ethylbenzaldehyd .....	226
20.1.2.2	Darstellung von 2- <i>iso</i> -Propylbenzaldehyd .....	227
20.1.2.3	Darstellung von 2- <i>tert</i> -Butylbenzaldehyd .....	228
<b>20.2</b>	<b>Darstellung von 2,4,6-Tri-<i>tert</i>-butylbenzaldehyd .....</b>	<b>229</b>
20.2.1	Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylbenzen.....	229
20.2.2	Darstellung von 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylbenzaldehyd .....	230
<b>20.3</b>	<b>Darstellung von Pentachlorbenzaldehyd .....</b>	<b>231</b>
<b>21</b>	<b>DARSTELLUNG VON PORPHIN.....</b>	<b>232</b>
<b>21.1</b>	<b>Darstellung von Porphin durch Kondensation von Formaldehyd mit Pyrrol....</b>	<b>232</b>
<b>21.2</b>	<b>Darstellung von Porphin durch (3+1) Kondensation.....</b>	<b>233</b>
21.2.1	Darstellung von 2,5-Bis-(hydroxymethyl)-pyrrol .....	233
21.2.2	Darstellung von Tripyrran .....	234
21.2.3	Darstellung von Porphin.....	235
<b>22</b>	<b>DARSTELLUNG VON SILYLIERTEN PORPHINEN.....</b>	<b>236</b>
<b>22.1</b>	<b>AAV 7: Darstellung von Trialkylsiliziumthioacetalen.....</b>	<b>236</b>
22.1.1	Darstellung von 1,3-Dithian-2-yl-(trimethyl)-silan.....	236
22.1.2	Darstellung von 1,3-Dithian-2-yl-(tri- <i>iso</i> -propyl)-silan.....	237
22.1.3	Darstellung von 1,3 Dithian-2-yl-(di- <i>iso</i> -propyl)-silan.....	238
22.1.4	Darstellung von 1,3-Dithian-2-yl-( <i>iso</i> -propyldimethyl)-silan.....	239
22.1.5	Darstellung von 1,3-Dithian-2-yl-( <i>tert</i> -butyldimethyl)-silan.....	240
<b>22.2</b>	<b>AAV 8: Darstellung von Trialkylsiliziumacetalen .....</b>	<b>241</b>
22.2.1	Darstellung von Dimethoxymethyl-(trimethyl)-silan.....	242
22.2.2	Darstellung von Dimethoxymethyl-(tri- <i>iso</i> -propyl)-silan .....	243
22.2.3	Darstellung von Dimethoxymethyl-(methoxy-di- <i>iso</i> -propyl)-silan .....	244
22.2.4	Darstellung von Dimethoxydimethyl-( <i>iso</i> -propyl)-silan.....	245
22.2.5	Darstellung von Dimethoxy-( <i>tert</i> -butyldimethyl)-silan .....	246
<b>22.3</b>	<b>Darstellung von Dimethoxymethyl-(tri-<i>n</i>-butyl)-stannan .....</b>	<b>247</b>
<b>22.4</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Silizium- und Zinn-substituierten Porphyrinen</b>	<b>248</b>
22.4.1	Versuche zur Zyklisierung von Silyl- und Stannylacetalen .....	248
22.4.2	Entschützung von <i>meso</i> -Tetra- <i>iso</i> -propylsilylporphin zum Porphin .....	250

<b>23</b>	<b>DARSTELLUNG VON PORPHYRINEN.....</b>	<b>251</b>
<b>23.1</b>	<b>Vergleichende Versuche zum Einfluss der <i>ortho</i>-Substitution am Arylaldehyd</b>	<b>251</b>
<b>23.2</b>	<b>AAV 9: Darstellung von Porphyrinen über die modifizierte <i>Lindsey</i>-Methode.</b>	<b>252</b>
23.2.1	Darstellung von TPPH <sub>2</sub> .....	253
23.2.2	Darstellung von 2-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	254
23.2.3	Darstellung von 2-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	255
23.2.4	Darstellung von 2- <i>t</i> Bu <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	256
23.2.5	Darstellung von 2-Et <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	257
23.2.6	Darstellung von 2-(MeO) <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	258
23.2.7	Darstellung von 2-Me <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	259
23.2.8	Darstellung von 2- <i>i</i> Pr <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	260
23.2.9	Darstellung von 3-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	261
23.2.10	Darstellung von 3-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	262
23.2.11	Darstellung von 4-Cl <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	263
23.2.12	Darstellung von 4-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	264
23.2.13	Darstellung von 4-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	265
23.2.14	Darstellung von 2,4-F <sub>8</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	266
23.2.15	Darstellung von 2,6-Cl <sub>8</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	267
23.2.16	Darstellung von 2,6-F <sub>8</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	268
23.2.17	Darstellung von 4-Br <sub>4</sub> -2-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	269
23.2.18	Darstellung von 2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	270
23.2.19	Darstellung von F <sub>20</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	271
<b>23.3</b>	<b>Darstellung von substituierten Porphyrinen durch alternative Synthesemethoden</b>	<b>272</b>
23.3.1	Synthese von 2-(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	272
23.3.1.1	Darstellung von 2-(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -TPPH <sub>2</sub> .....	272
23.3.1.2	Darstellung von 2-(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -TPPH <sub>2</sub> .....	273
23.3.2	Festphasensynthese von Porphyrinen.....	274
<b>24</b>	<b>FUNKTIONALISIERUNG AN PORPHYRINEN .....</b>	<b>275</b>
<b>24.1</b>	<b>AAV 10 zur Heck-Reaktionen an tetrahalogenierten Porphyrinen .....</b>	<b>275</b>
24.1.1	Reaktion von 3-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> mit Acrolein .....	275
24.1.2	Reaktion von 3-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> mit Styrol.....	276
24.1.3	Reaktion von 4-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> mit Acrolein .....	277
24.1.4	Reaktion von 4-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> mit Styrol.....	278
24.1.5	Reaktion von 4-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> mit 4-Methoxystyrol .....	279
24.1.6	Reaktion von 4-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> mit Oct-(1)-en .....	280
24.1.7	Reaktion von 4-Br <sub>4</sub> TPPF <sub>2</sub> Cl unter Pd-Katalyse .....	281
24.1.8	Reaktion von 4-Br-2-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> mit Acrylsäureethylester .....	282
<b>24.2</b>	<b>Suzuki-Reaktionen an tetrahalogenierten Porphyrinen.....</b>	<b>283</b>
24.2.1	Reaktion von 4-Br <sub>4</sub> -2F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> mit Phenylboronsäure.....	283
24.2.2	Darstellung von tetraalkenylsubstituierten Tetraarylporphyrinen.....	284
24.2.2.1	Darstellung der (E)-Oct-(1)-enboronsäure .....	284
24.2.2.2	Kupplung von (E)-Oct-(1)-enboronsäure mit 4-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> .....	285
24.2.3	Hydrierung der Reaktionsprodukte aus 24.1.6 oder 24.2.2.....	286

<b>25</b>	<b>METALLIERUNG VON PORPHYRINEN .....</b>	<b>288</b>
<b>25.1</b>	<b>AAV 11 zur Darstellung von Metalloporphyrinen nach Adler-Longo .....</b>	<b>288</b>
25.1.1	Darstellung von TPPFeCl.....	289
25.1.2	Darstellung von 2-F <sub>4</sub> TPPFeCl.....	290
25.1.3	Darstellung von 2-Me <sub>4</sub> TPPFeCl.....	291
25.1.4	Darstellung von 2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeCl.....	292
25.1.5	Darstellung von 2-(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> TPPFeCl.....	293
25.1.6	Darstellung von 3-F <sub>4</sub> TPPFeCl.....	294
25.1.7	Darstellung von 4-F <sub>4</sub> TPPFeCl.....	295
25.1.8	Darstellung von 4-Br <sub>4</sub> TPPFeCl.....	296
25.1.9	Darstellung von 2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl.....	297
25.1.10	Darstellung von 2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl.....	298
25.1.11	Darstellung von 2,6-Cl <sub>8</sub> TPPFeCl.....	299
25.1.12	Darstellung von 2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeCl.....	300
25.1.13	Darstellung F <sub>20</sub> TPPFeCl.....	301
<b>25.2</b>	<b>Darstellung weiterer Eisen(III)komplexe der Tetraarylporphyrine.....</b>	<b>302</b>
25.2.1	Darstellung der <i>tert</i> -Butoxykomplexe der Eisen(III)porphyrine .....	302
25.2.1.1	Darstellung von TPP-FeOtBu .....	302
25.2.1.2	Darstellung von 2-F <sub>4</sub> TPPFeOtBu.....	303
25.2.1.3	Darstellung von F <sub>20</sub> TPPFeOtBu.....	304
25.2.2	Darstellung der $\mu$ -Oxo-Eisen(III)komplexe der Tetraarylporphyrine.....	304
25.2.2.1	Darstellung von (TPPFe) <sub>2</sub> O .....	304
25.2.2.2	Darstellung von (2-F <sub>4</sub> TPPFe) <sub>2</sub> O.....	305
25.2.2.3	Darstellung von (2,4-F <sub>8</sub> TPPFe) <sub>2</sub> O.....	306
25.2.2.4	Darstellung von (2,6-F <sub>8</sub> TPPFe) <sub>2</sub> O.....	306
25.2.2.5	Darstellung von (F <sub>20</sub> TPPFe) <sub>2</sub> O.....	307
25.2.3	Darstellung der Fluorkomplexe der Eisen(III)porphyrine .....	308
25.2.3.1	Darstellung von TPPFeF aus (TPPFe) <sub>2</sub> O .....	308
25.2.3.2	Herstellung von TPPFeF aus TPPH <sub>2</sub> .....	309
<b>25.3</b>	<b>Darstellung weiterer Metallokomplexe der Tetraarylporphyrine.....</b>	<b>310</b>
25.3.1	Darstellung von TPPMg.....	310
25.3.2	Darstellung von TPPGaCl.....	311
25.3.3	Darstellung von <i>meso</i> -Tetraarylporphyrinmangan(III)chloriden.....	312
25.3.3.1	Darstellung von TPPMnCl.....	312
25.3.3.2	Darstellung von 2-(MeO) <sub>4</sub> TPPMnCl .....	313
25.3.3.3	Darstellung von 2-Me <sub>4</sub> TPPMnCl.....	314
25.3.4	Darstellung von TPPCo.....	315
25.3.5	Darstellung von TPPNi .....	315
25.3.6	Darstellung von 4-Br <sub>4</sub> -2-F <sub>4</sub> TPPZn.....	316
<b>26</b>	<b>DARSTELLUNG VON TERT-BUTYLPEROXOKOMPLEXE DER EISEN(III)-PORPHYRINE .....</b>	<b>317</b>
<b>26.1</b>	<b>AAV 12 zur Synthese der <i>tert</i>-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine</b>	<b>317</b>
26.1.1	Deprotonierung von <i>tert</i> -Butylhydroperoxid .....	317
26.1.2	Darstellung der <i>tert</i> -Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine .....	317
<b>26.2</b>	<b>Resultate der Einzelexperimente .....</b>	<b>318</b>

<b>27</b>	<b>AAV 13: OXENOID-REAKTION VON <i>TERT</i>-BUTYLPEROXOKOMPLEXEN MIT KOHLENSTOFFNUKLEOPHILEN.....</b>	<b>320</b>
27.1	Darstellung von 129-FeOO <i>t</i> Bu.....	320
27.2	Darstellung des <i>para-tert</i> -Butylphenyllithiums.....	320
27.3	Durchführung der Oxenoid-Reaktion.....	320
<b>28</b>	<b>OXIDATIONSREAKTIONEN.....</b>	<b>321</b>
28.1	AAV 14: Reaktionen von Metalloporphyrinen mit Oxidantien zur MALDI-TOF-MS-Detektion.....	321
28.2	Darstellung von hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen.....	321
28.2.1	AAV 15: Darstellung der Eisen(III)porphyrintri­fl­at­komplexe.....	321
28.2.2	Darstellung der hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationkomplexe.....	322
28.2.2.1	AAV 16: Darstellung hochvalenter Eisen(IV)oxokomplexe.....	322
28.2.2.2	Ansatzgrößen der Einzel­ex­per­i­men­te in der UV/Vis-Spektroskopie.....	322
28.2.3	Untersuchung weiterer Oxidationsmittel zur Darstellung von hochvalenten Eisen(IV)oxokomplexen.....	323
28.3	Reaktionen mit Cyclohexan.....	324
28.4	Katalytische Oxidationsreaktionen mit Eisen(III)porphyrinen.....	324
28.4.1	Oxidation von ( <i>Z</i> )-Cycloocten nach <i>Nam</i> .....	324
28.4.1.1	Herstellung der Referenzlösungen.....	324
28.4.1.2	AAV 17: Durchführung der Oxidationsreaktionen.....	325
28.4.2	Experimente zur Untersuchung des Einflusses des axialen Liganden.....	325
28.4.2.1	Referenzexperiment.....	325
28.4.2.2	Oxidationen von Olefinen mit Metalloporphyrinen.....	326
28.5	Katalytische Oxidation mit sterisch gespannten Olefinen.....	327
28.5.1	Herstellung der Standardlösungen.....	327
28.5.1.1	Herstellung der MCPBA-Standardlösung.....	327
28.5.1.2	Herstellung der Olefin-Standardlösung.....	327
28.5.1.3	Herstellung der Eisenporphyrintri­fl­at­Standardlösung.....	327
28.5.1.4	Herstellung der Manganporphyrinchlorid-Standardlösung.....	328
28.5.2	Durchführung der Oxidationskatalysen.....	328
28.5.2.1	AAV 18 zur Durchführung der Oxidationskatalysen bei sterisch gespannten Olefinen.....	328
28.5.2.2	Oxidationskatalyse mit ( <i>E</i> )-Cycloocten.....	328
28.5.2.3	Oxidationskatalyse mit ( <i>Z</i> )-1-Cyclohexyl-3,3-dimethylbut-1-en.....	329
28.5.2.4	Oxidationskatalyse mit ( <i>Z</i> )-2,2-Dimethyldec-3-en.....	330
28.6	Oxidationskatalysen mit Thioverbindungen.....	331
28.6.1	Oxidation mit <i>t</i> BuOOH.....	331
28.6.1.1	Oxidation von Thioanisol mit <i>t</i> BuOOH.....	331
28.6.1.2	Oxidation von Thioanisol mit <i>t</i> BuOOH unter Katalyse von 137-FeX.....	331
28.6.2	Oxidation mit MCPBA.....	332
28.6.2.1	Oxidation von Thioanisol mit MCPBA.....	332
28.6.2.2	Oxidation von Thioanisol mit MCPBA unter Katalyse von 137-FeX.....	333

Teile dieser Arbeit wurden bereits zu verschiedenen Gelegenheiten präsentiert:

Vorträge:

- SFB-Workshop der Schiller Universität Leipzig 1998
- Edersee Seminar des Graduiertenkollegs „Metallorganische Reagenzien“ der Philipps-Universität Marburg 2000
- SFB-Vortragseminar des SFB „Metallorganische Reagenzien“ der Philipps-Universität Marburg

Poster:

- Begutachtung zum SFB „Metallorganische Reagenzien“ der Philipps-Universität Marburg 1998
- Posterbeitrag für SFB-Seminar der Universität Jena 1999
- Posterbeitrag SFB-Workshop der Universität Leipzig 2000
- Posterbeitrag für ICPP 1, Dijon 2000
- Posterbeitrag ISHC 12, Stockholm 2000

Diese Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Gernot Boche

im Zeitraum vom 01.11. bis zum 31.10.2001 durchgeführt.

Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen, all denen zu danken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung ermöglicht haben, diese Arbeit durchführen zu können.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Gernot Boche für die Möglichkeit, auf diesem Gebiet der bioanorganischen, bioorganischen und biophysikalischen Fragestellung zu arbeiten.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die erfahrene Unterstützung sowohl in chemischer als auch in persönlicher Hinsicht. Besonders danken möchte ich Sven Kannenberg, Carsten Auel und Carsten Glende für die Durchführung der Korrekturlesens und der Ausmerzungen so einiger Fehler. Darüber hinaus bedanke ich mich herzlich bei Carsten Glende, der mich drei Jahre in unserem Labor geduldet hat, und mit dem ich produktiv zusammenarbeiten konnte.

Ganz besonders herzlichen Dank schulde ich den verschiedenen Analytikabteilungen der Philipps-Universität Marburg, ohne deren Unterstützung die vorliegende Arbeit in keiner Weise durchführbar gewesen wäre. Besonders danke ich Alphonse Mbonimana für die Durchführung zahlreicher NMR-Messungen und Dr. Geschwind für die Beratung in allen NMR Fragen. Großen Dank schulde ich der massenspektroskopischen Abteilung, besonders bei Herr Kirchner und Dr. Steinbach. Beim Arbeitskreis Carell bedanke ich mich für die Benutzung des UV/Vis-Spektrometers, besonders bei der Durchführung der Tieftemperatur-Messungen. Bei Prof. Pebler bedanke ich mich für die Messung und Hilfe bei der Interpretation von Mössbauer-Spektren. Für die Messung und Auswertung der ESR-Spektren schulde ich Dr. Burghaus großen Dank.

Für die Anfertigung der detaillierten massenspektroskopischen Arbeiten auf dem Gebiet der *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine danke ich Dr. Schröder und Prof. Schwarz an der TU Berlin.

Für die Anfertigung der MALDI-TOF Messungen danke ich ganz herzlich Herrn Jörg Kahnt und Torsten Sellmer am MPI Marburg, die engagiert und unbürokratisch meine Proben in den Routinebetrieb eingeschleust haben.

Was wäre aus einer solcher Arbeit geworden ohne die Mitarbeit zahlreicher engagierter und herausfordernder Studenten? Ich bedanke mich bei all jenen, die im Laufe ihres Grund- und Hauptstudiums für mich Literaturpräparate angefertigt haben. Ganz besonders herzlichen Dank schulde ich bei all denjenigen, die als Vertiefungspraktikanten an vorderster Front mitgearbeitet haben. Im einzelnen handelt es sich um

- Marc Armbrüster für die Pionierarbeiten in der Oxidationskatalyse,
- Jan Schönberger, Ulrich Hennecke, Florian Schleth und Jochen Lüttich für den Einsatz in der Synthese neuer Porphyrinderivate,
- Michael Bartelt, Björn Gebhardt und Manuel Janetzky für die Arbeiten auf dem Olefinprojekt.

Ganz besonders großen Dank schulde ich meinen Eltern, die mir diesen Ausbildungsweg ermöglicht haben. Ihnen verdanke ich es, meinen Ausbildungsweg frei und unbeschwert zu wählen und durchführen zu können.

Zum Schluß will ich mich bei allen bedanken, die mir den Aufenthalt in Marburg zu einem Teil meines Lebens gemacht haben.

## Einführung zur Nomenklatur der Porphyrinliganden:

Sofern nicht genauer spezifiziert ist, um welchen Porphyrinliganden oder welches Metalloporphyrin es sich handelt, wird im allgemeinen die Abkürzung porph verwendet.

Die Namen der Porphyrinkomplexe sind alle von *meso*-Tetra**phenyl**porphyrin abgeleitet. Für den Grundkörper wird die Abkürzung **TPP** verwendet. Die Substituenten am Phenylrest werden nach dem im Schema 1 dargestellten System nummeriert und als Kürzel vor TPP aufgeführt. Die Indizes am Substituentenkürzel stehen für die Anzahl der Rest am jeweiligen Liganden. Das Zentralmetall mit eventuell vorhandenem axialen Liganden wird hinter der Stammabkürzung TPP aufgeführt. So steht 2,6-F<sub>8</sub>TPPH<sub>2</sub> für einen Liganden, der in 2- und 6-Position am Phenylsubstituenten ein Fluoratom trägt, 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl für einen Eisen(III)komplex desselben Liganden, der als axialen Liganden ein Chlorid trägt.

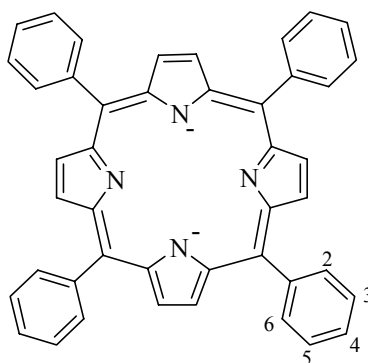


Abb. 1: Zur Nummerierung der Substituenten am Phenylrest in TPP-Verbindungen



## Abkürzungen:

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Ac	Acetat
AcOH	Essigsäure
AIBN	Azodiisobutyronitril
AlOx	Aluminiumoxid
Ar	Aryl
Å	Ångström
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.3]nonan
ber.	berechnet
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol
br	breit
Bu	Butyl-
<i>t</i> BuOOH	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
bzw.	beziehungsweise
CA	Collisional Activation (Massenspektroskopie)
CHN	Elementaranalyse
d	Tag(e)
d	Dublett (in der NMR-Spektroskopie)
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	Dichloro-dicyano-benzochinon
DEE	Diethylether
dest.	destilliert
DET	Diethyltartrat
DHK	Dreihalsrundkolben
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen
dppp	1,3-Bis-(diphenylphosphino)propan
EI	Elektronenstoß
eq.	Äquivalente
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
$\epsilon$	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
Fa.	Firma
FGI	Functional Group Interconversion
fl.	flüssig
Fp.	Festpunkt
Fw	Molmasse
°C	Grad Celsius
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt

h	Stunde(n)
h.s.	high spin
HCl	Chlorwasserstoffsäure
His	Histidin
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
J	Kopplungskonstante in Hz
K	Kelvin
kat.	katalytisch
KHMDS	Kalium(bis(trimethylsilyl)amid)
KJ	Kilojoule
konz.	konzentriert
KZ	Koordinationszahl
L	Länge
L	Liter
LA	Lewisäure
LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
Lit.	Literatur
l.s.	low spin
m	Multipllett
M	Molar (Mol/Liter)
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
max.	maximal
mbar	Millibar
MCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mm	Millimeter (Quecksilbersäule bei Druckangaben)
mmol	Millimol
MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse pro Ladung
μmol	Mikromol
<i>n</i>	normal
NADH	Nicotinamidadenindinukleotid
NBS	N-Bromsuccinimid
NHMDS	Natrium(bis(trimethylsilyl)amid)
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ø	Durchmesser
p	Druck
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PDC	Pyridiniumdichromat
Ph	Phenyl
PSD	Post Source Decay
pm	Picometer
ppm	parts per million
q	Quartett

quin	Quintett
rac	racemisch
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RK	Rundkolben
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde(n)
s	Singulett (in der NMR-Spektroskopie)
Sdp.	Siedepunkt
<i>sec</i>	sekundär
sex	Sextett
Su-CoA	Succinyl-Coenzym A
t	Triplet
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAOH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TCQ	Tetrachloro-p-benzochinon, p-Chloranil
<i>tert</i>	tertiär
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Time of Flight
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbar
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

# 1 Einleitung

Bei Betrachtung einer Vielzahl komplexer Naturstoffe (Abb. 1)<sup>1</sup> beeindruckt der sehr häufige Einbau von Sauerstoff in die vorhandenen funktionellen Gruppen, wie z.B. bei Alkoholen, Ethern, Epoxiden, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Estern, Amiden, Kohlensäurederivaten, Hydroxylaminen, Stickstoffoxiden, Nitrogruppen, Phosphinoxiden, Phosphonsäuren, Phosphorsäureestern, Sulfoxiden, Sulfonsäuren und Sulfatgruppen. Sehr häufig befindet sich die Funktionalität direkt an einem stereogenen Zentrum. An diesen Befund schließen sich zwei interessante Fragen an. Einerseits, wie gelingt es in der Natur, sauerstoffhaltige Funktionalitäten sowohl regio- als auch gegebenenfalls enantioselektiv in ein Substrat einzuführen? Auf der anderen Seite, mit welcher Methodik gelingt es einem präparativ arbeitenden Chemiker, die komplexen Architekturen von Naturstoffen hinsichtlich der oxidierten Stellen in der Synthese nachzuvollziehen?

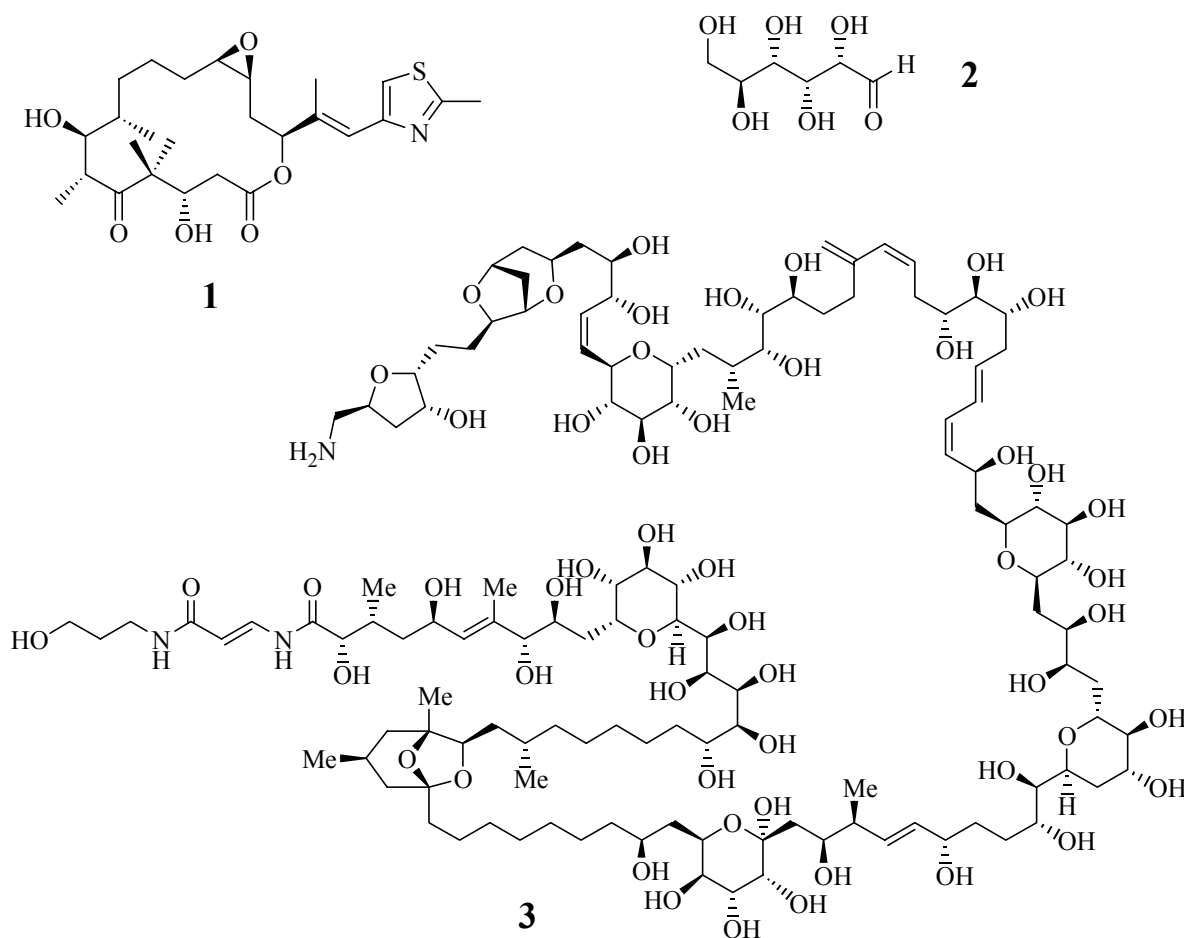


Abb. 1: Ausgewählte Naturstoffe, die durch Synthese zugänglich gemacht wurden: 1 Epothilon A,<sup>2</sup> 2 L-Glucose,<sup>3</sup> 3 Palitoxin<sup>4</sup>

Wenn man die Darstellungstaktiken *in vivo* und *in vitro* kontrastiert, so fällt auf, dass die Einführung oxidierter Funktionalitäten auf höchst unterschiedlichem Wege erfolgt. Enzyme sind aufgrund von Präkomplexierung geeigneter Substrate durch die Proteinumgebung der prosthetischen Gruppe in der Lage, unreaktive Stellen mit hoher Regio-, Chemo- und Enantioselektivität direkt zu oxidieren. Im Labor greift man häufig auf Bausteine mit geeignetem Muster an Funktionalitäten zurück oder nutzt vorhandene funktionelle Gruppen, um Sauerstoff in ein Molekül einzuführen.<sup>1</sup> Die direkte oxidative Funktionalisierung von CH-Bindungen gilt hierbei noch immer als einer der „heiligen Grale der präparativen organischen Chemie“.<sup>5</sup>

Zielpunkt der vorliegenden Arbeit ist es, durch das Studium von Enzymmodellen ein tieferes Verständnis biologischer Oxidationsreaktionen zu gewinnen, um dieses Wissen letztlich auch in der Synthese von organischen Molekülen aktiv umsetzen zu können. Zum Verständnis der biologischen und synthetischen Oxidationschemie werden die Eigenschaften von Disauerstoff und die damit verbundenen Konsequenzen kurz umrissen. In einem anschließenden Teil wird die Durchführung von Oxidationen in der modernen organischen Chemie dargestellt, wobei neben einem Überblick über die wichtigsten präparativen Methoden der Schwerpunkt auf dem Einsatz von **Oxenoiden** liegen soll. Zum Abschluss des theoretischen Teils wird eine Einführung in die faszinierenden Mechanismen enzymatischer Sauerstofftransferreaktionen gegeben, bei der auch die Ergebnisse bisheriger experimenteller Studien zusammenfassend dargestellt werden.

Im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit werden die Resultate zur Synthese der Metallkomplexe der Tetraarylporphyrine als Modellverbindung für die biologischen Oxidationsenzyme vorgestellt. Im Anschluss daran wird detailliert auf die Untersuchung alternativer Reaktionspfade zur biomimetischen Oxidationskatalyse eingegangen. Im letzten Teil der Arbeit wird auf der Basis der erhaltenen Ergebnisse bei der Metalloporphyrin-katalysierten Oxidationsreaktionen in Kontrastierung zu bereits literaturbekannten Fakten versucht, die Wege des Sauerstofftransfers *in vivo* zusammenfassend zu diskutieren.

## 2 Eigenschaften des Disauerstoffs

Sauerstoff stellt mit 45.5 % das häufigste Element der Erdkruste dar,<sup>6</sup> wobei das meiste hiervon in oxidischen Erzen gebunden ist. Der Disauerstoff stellt hierbei im engeren Sinne ein Abfallprodukt der biologischen Evolution dar.<sup>7</sup> Reste der anaeroben Vergangenheit der

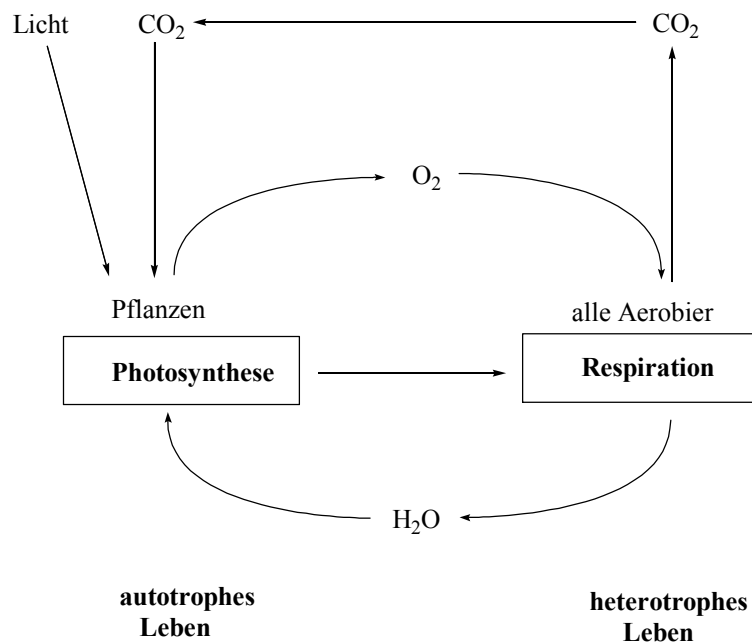


Abb. 2: Vernetzung zwischen autotropher und heterotropher Lebensweise<sup>8</sup>

Evolution finden sich einerseits in eigentümlichen Lebewesen in urzeitlichen Lebensräumen, andererseits als Relikte in der Zelle z.B. in den Eisenschwefelclustern.<sup>7,8</sup> Der Anteil von 21 Vol% Disauerstoff in der Atmosphäre stellt hierbei das stabile Gleichgewicht aus Photosynthese und Respiration dar<sup>8</sup>. Wie Abb. 2 zeigt, hängt das heterotrophe Leben vom autotrophen ab, wobei die organischen Nährstoffe wie Kohlenwasserstoffe, Fette und Proteine in einem lichtgetriebenen Prozess produziert werden. Sauerstoff stellt hierbei nur ein Nebenprodukt dar, das die heterotrophe Lebensweise mit der autotrophen verknüpft.

Unter Normalbedingungen ist elementarer Disauerstoff ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas.<sup>6</sup> Sauerstoff weist entsprechend seiner Stellung im Periodensystem die zweithöchste Elektronegativität auf und ist daher ein sehr starkes Oxidationsmittel.

Wie Abb. 3 zeigt, liegt Disauerstoff im Grundzustand als Diradikal mit zwei parallelen Spins vor.<sup>7</sup> Der elektronische Grundzustand erklärt auch die charakteristische kinetische Hemmung von Oxidationsreaktionen mit Disauerstoff. Obwohl die meisten Oxidationsprozesse exotherm

sind,<sup>9</sup> findet eine spontane Reaktion des paramagnetischen Disauerstoffs aufgrund der hohen Aktivierungsenergie entweder sehr langsam oder gar nicht statt. Mögliche organische

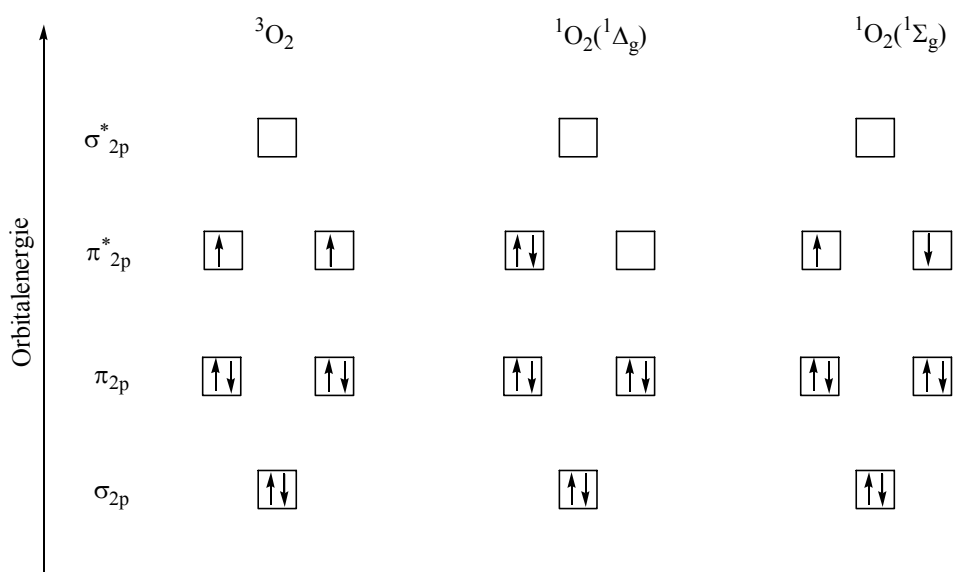


Abb. 3: MO-Schema für Disauerstoff im Triplettzustand und in den beiden Singulettzuständen<sup>7</sup>

Substrate weisen meist einen Singulett-Grundzustand auf, so dass die direkte Reaktion einen spinverbotenen Prozess darstellt. Aus diesen Gründen ist molekularer Sauerstoff äußerst unreaktiv, eine Reaktion kann erst nach Aktivierung beobachtet werden. Diese Aktivierung ist sowohl auf physikalischem als auch auf chemischem Wege durchführbar.<sup>8</sup> Physikalische Aktivierung bedeutet, dass ohne Änderung der Elektronenanzahl eine aktive Disauerstoffspezies gebildet wird. So wird bei der lichtabhängigen, farbstoffkatalysierten Produktion von Singulett-Sauerstoff  $^1O(^1\Delta_g)$  unter Eintrag von 22 kcal/mol der Spin von parallel zu antiparallel verändert. Chemische Aktivierung geschieht in der Regel durch Elektronentransferprozesse. Unter Einelektronenübertragung wird das Superoxidradikalanion  $[O_2]^-$  generiert. Die meisten biologischen Enzyme verfolgen jedoch einen Zwei-Elektronentransfer-Reaktionspfad zum Wasserstoffperoxyd, das in weiteren Reaktionsschritten als Oxidans eingesetzt werden kann. Die Koordination an ein paramagnetisches Übergangsmetallzentrum erleichtert ebenfalls das Umgehen der spinverbotenen Oxidationsprozesse.

### 3 Oxidationsreaktionen in der präparativen organischen Chemie

Oxidationen gehören zu den wichtigsten FGI-Schritten sowohl im Laboralltag<sup>10</sup> als auch in der industriellen Darstellung von Zwischenprodukten und Feinchemikalien.<sup>11</sup> Im folgenden Kapitel wird ein knapper Überblick über die wichtigsten Zugangsmöglichkeiten zu Sauerstoff-funktionalisierten Verbindungen und den dabei operierenden Mechanismen aufgezeigt. Anschließend wird der **oxenoide** Reaktionspfad eingehender besprochen.

#### 3.1 Überblick zu oxidativen Transformationen in der organischen Synthese

Dem präparativ arbeitenden Chemiker stehen in der täglichen Laborpraxis eine Vielzahl an Methoden und Reagenzien zur Verfügung, um oxofunktionalisierte Intermediate oder Produkte zu synthetisieren. Für die Transformation von primären Alkoholen in Aldehyde oder Carbonsäuren gibt es ein Arsenal an präparativen Methoden. Neben der Verwendung von Chromreagenzien (PCC,<sup>12</sup> PDC,<sup>13</sup> Collins-Reagenz,<sup>14</sup> Jones-Reagenz<sup>15</sup>) kommen auch alternative, sanftere Oxidationsmethoden (*Swern*-Oxidation,<sup>16</sup> *Dess-Martin*-Oxidation,<sup>17</sup> *Oppenauer*-Oxidation<sup>18</sup>) zum Einsatz. Bei Verwendung von sekundären Alkoholen werden beim Durchlaufen einer solchen Reaktionssequenz Ketone erhalten. Die meisten dieser Reaktionen verlaufen über einen polaren, konzertierten Mechanismus, bei welchem zuerst ein Mischester aus dem Alkohol und dem Oxidationsreagenz gebildet wird, der anschließend unter Ausbildung des Produktes zerfällt.<sup>19</sup>

Die erhaltenen Aldehyde und Ketone können weiter oxidativ umgesetzt werden. Mittels einer *Baeyer-Villiger*-Umlagerung gelingt es, unter oxidativer Insertion eines Sauerstoffatoms in ein Keton einen Ester darzustellen (Abb. 4).<sup>20</sup> Neuere Entwicklungen lassen zu, dass aus *meso*-Verbindungen chirale Produkte erhältlich sind.<sup>21</sup>



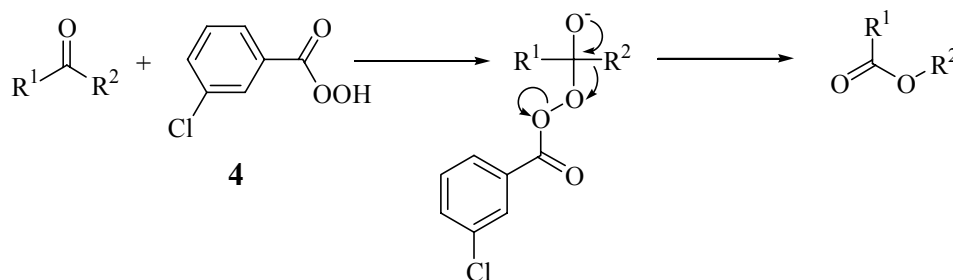


Abb. 4: Mechanismus der Baeyer-Villiger-Oxidation<sup>20</sup>

Durch Behandlung mit Selendioxid können in  $\alpha$ -Position zur Carbonylfunktion weitere Oxofunktionalitäten eingeführt werden.<sup>22</sup> Carbonsäuren können bei der *Hunsdiecker-Reaktion*<sup>23</sup> mit anschließender Decarboxylierung zu organischen Radikalen abgebaut werden, die typische Radikalfolgereaktionen eingehen können (Halogenierung, Zyklisierung, Dimerisierung).

Eine sehr interessante Zugangsmöglichkeit zur Darstellung oxidierter organischer Produkte stellen die Olefine dar. Eine Übersicht über die wichtigsten Reaktionstypen ist in Abb. 5 aufgezeigt.

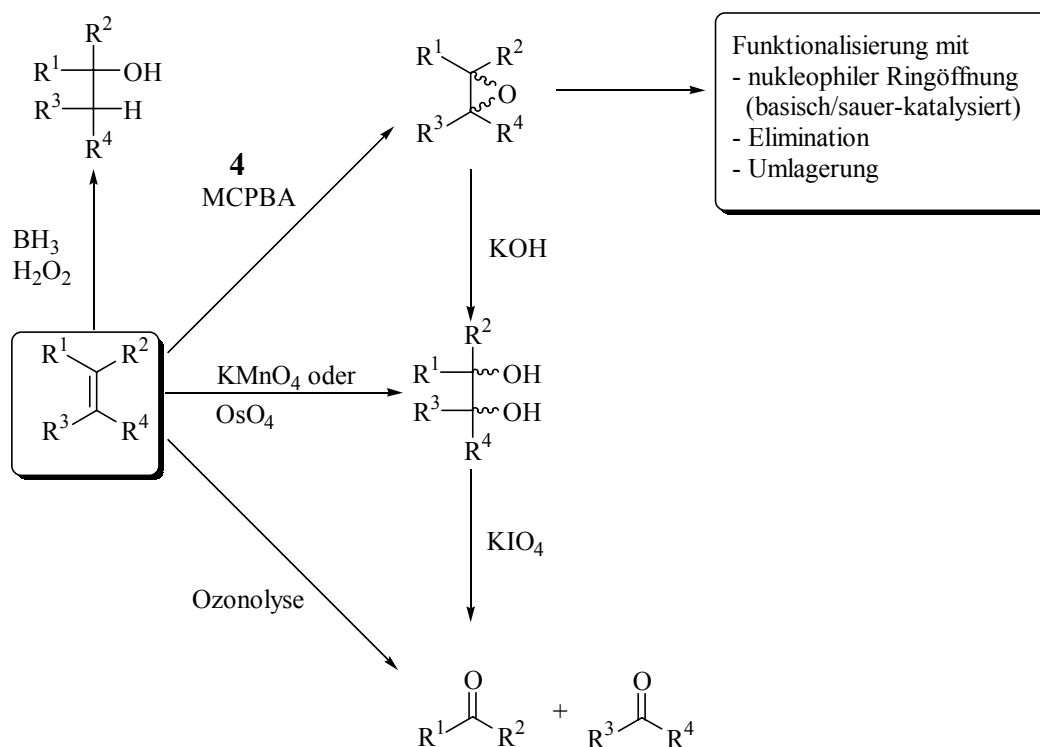


Abb. 5: Übersicht zur Oxidation von Olefinen

Durch Hydroborierung und anschließende Aufarbeitung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> können Monoalkohole gewonnen werden.<sup>24</sup> 1,2-Diole können mittels einer Additionsreaktion von KMnO<sub>4</sub><sup>25</sup> oder OsO<sub>4</sub><sup>26</sup> an ein Olefin erhalten werden. *Sharpless* konnte diese Reaktion in Anwesenheit von

Dihydrochinin- bzw. Dihydrochinidinphthalazinen, katalytischen Mengen  $\text{OsO}_4$  und stöchiometrischen Mengen  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  als Oxidans zu einer enantioselektiven Variante ausbauen.<sup>27</sup> 1,2-Diole können auch durch basische Ringöffnung aus Epoxiden erhalten werden,<sup>28</sup> die ihrerseits aus der Additionsreaktion einer Persäure an eine Doppelbindung generiert werden können (Abb. 6).<sup>29</sup>

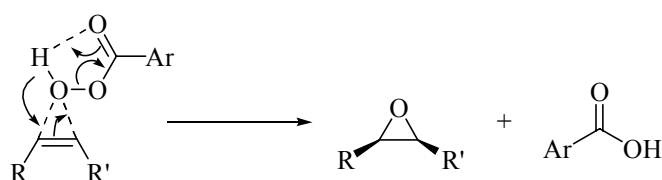


Abb. 6: Mechanismus der Epoxidierung von Olefinen mittels Persäuren<sup>29</sup>

Auch hier ist es gelungen, breit anwendbare enantioselektive Varianten zu entwickeln. Allylalkohole können in Anwesenheit von Titan-tetraisopropylat **5**, *t*BuOOH **6**, (-)-Diethyltartrat **7** oder (+)-Diethyltartrat **7** zu Epoxiden mit vorhersagbarer Facialeselektivität transformiert werden (Abb. 7).<sup>30,10a</sup> Der in der *Sharpless*-Epoxidierung operierende **Oxenoid**-Mechanismus wird im anschließenden Kapitel eingehender behandelt.

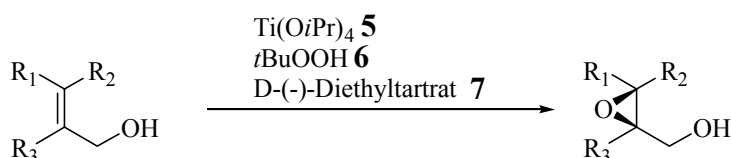
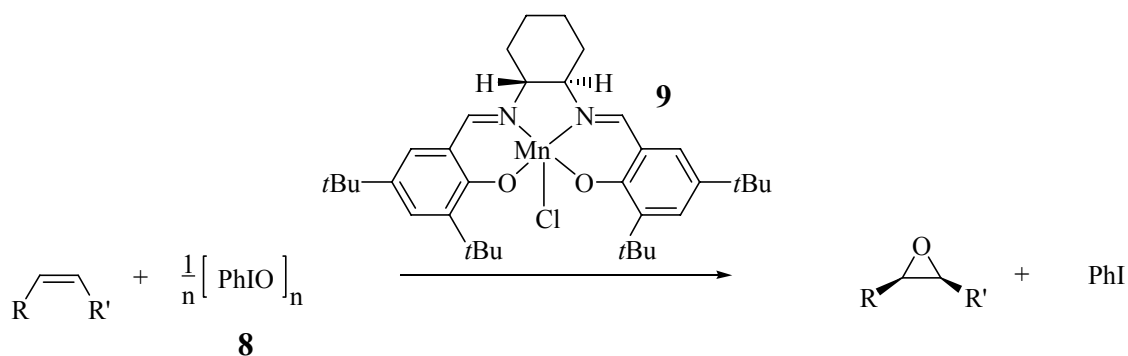


Abb. 7: Die Sharpless-Epoxidierung

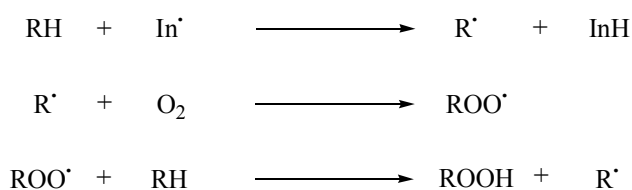
Unfunktionalisierte Olefine - vorrangig geeignet sind (Z)-Olefine, aber auch tri- und tetra-substituierte Olefine sind einsetzbar - können mittels der *Jacobsen*-Epoxidierung zu stereochemisch einheitlichen Produkten umgesetzt werden (Abb. 8).<sup>31,10a,10c</sup> Der Mechanismus über hochvalente Manganoxospezies wird durch *ab-initio*-Methoden und massenspektroskopische Methoden zunehmend besser verstanden,<sup>32</sup> obwohl die strukturelle Aufklärung reaktiver Intermediate noch aussteht. *Collman et al.* konnten zeigen, dass auch Eisen(III)porphyrine effizient in der Katalyse zur Generation von chiralen Epoxiden eingesetzt werden können.<sup>33</sup> Dies ist vor allem von Vorteil bei der Klasse von Olefinen, die weder mit der *Sharpless*- noch der *Jacobsen*-Reaktion stereoselektiv epoxidierbar sind.

Abb. 8: Jacobsen-Epoxidierung<sup>31</sup>

Die aus Olefinen durch Oxidation mit  $\text{KMnO}_4$  oder  $\text{OsO}_4$  erhaltenen Diole können durch Behandlung mit Periodat oxidativ zu Aldehyden gespalten werden.<sup>34</sup> Alternativ kann diese Sequenz durch Ozonisierung mit anschließender reduktiver Aufarbeitung gewährleistet werden.<sup>35</sup> Oxidative Aufarbeitung führt bei Ozonolyse zu den korrespondierenden Carbonsäuren. Olefine können auch der *Wacker*-Oxidation unterworfen werden, bei welcher die Doppelbindung durch Koordination an  $\text{Pd}^{2+}$  für einen Angriff von  $\text{H}_2\text{O}$  aktiviert wird.<sup>10c,11,36</sup> Nach Hydrideliminierung wird der Palladium-Katalysator durch eine  $\text{Cu}^+$ -vermittelte Oxidation mit Disauerstoff reoxidiert. Durch dreifach gekoppelte Oxidationszyklen gelang es *Bäckvall*, unter Einwirkung von  $\text{Pd}^{2+}$  Olefine allylisch zu oxidieren;<sup>10c,37</sup> 1,3-Diene konnten einer Palladium-katalysierten 1,4-Oxidation unterworfen werden.<sup>10c,38</sup>

Üblicherweise ist die Oxidation mit Disauerstoff sehr langsam. Wird ein Olefin allerdings mit dem energiereicheren Singulett-Sauerstoff umgesetzt, so werden unter Verschiebung der Doppelbindung allylisch oxidierte Produkte erhalten.<sup>39</sup> Es handelt sich mechanistisch um eine *En*-Reaktion. Mit einem Dien wird darüber hinaus gemäß einer *Diels-Alder*-Reaktion ein Endoperoxid gewonnen.<sup>40</sup>

Die Oxidation von nichtfunktionalisierten Kohlenstoffatomen ist selektiv nur sehr schwierig durchführbar. Bei der Autoxidation von Kohlenwasserstoffen mit Disauerstoff handelt es sich um eine radikalische Kettenreaktion, bei der eine statistische Mischung von Produkten erhalten wird, deren Separierung sich sehr schwierig gestaltet (Abb. 9).<sup>41</sup>

Abb. 9: Kettenmechanismus der Autoxidation<sup>41</sup>

Die bekannteste und vielleicht nützlichste direkte Oxidation von Kohlenwasserstoffen stellt die Oxidation aromatischer Seitenketten dar. Unter Einwirkung von  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{KMnO}_4$  wird selektiv die benzyliche Position oxidiert, da aufgrund des Nachbareffektes benzyliche Radikale oder Carbokationen stabilisiert sind und der aromatische Ring gegenüber den verwendeten Oxidantien resistent ist.<sup>42</sup> Neue Ansätze demonstrieren, wie gut nanostrukturierte amorphe Metalle<sup>43</sup> oder Molsieb-katalysatoren<sup>44</sup> in der selektiven Aktivierung von C-H-Bindungen eingesetzt werden können. Eine Lösung spezieller synthetischer Probleme könnte in der Anwendung mikrobieller Oxidationen liegen, bei der aber für jedes Substrat der richtige Mikroorganismus gefunden werden muss.<sup>45</sup> Auch Heteroatome wie Stickstoff, Phosphor oder Schwefel können einer Oxidation unterzogen werden. Vor allem in der Transformation von Thioethern zu chiralen Sulfoxiden gelangt man zu einer Vielzahl an interessanten Synthesebausteinen.<sup>10a,10c,46</sup>

## 3.2 Oxenoide

### 3.2.1 Übersicht zur Bedeutung von Oxenoiden für das Verständnis von Oxidationsreaktionen

Die vorangestellte Übersicht der Oxidationsreaktionen in der präparativen organischen Chemie zeigt, welche Vielzahl an Methoden und Mechanismen bei oxidativen Prozessen beteiligt sind. Vor allem die *Sharpless*-Epoxidierung unterstreicht, wie wichtig das detaillierte Verständnis metallierter Alkylperoxide ist. Der Begriff Oxenoid soll hierbei in strenger Analogie zu Carbenoid und Nitrenoid benutzt werden (Abb. 10).<sup>47</sup> An einem Sauerstoff befinden sich zugleich ein Metall (hier  $\text{Li}^+$ ) und eine Abgangsgruppe.

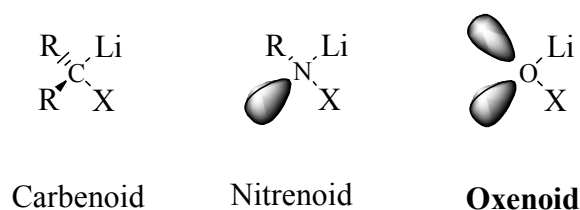


Abb. 10: Darstellung der Analogie von Carbenoiden, Nitrenoiden und Oxenoiden

Intensive Untersuchungen mittels Rechnungen und Experimenten<sup>48</sup> zeigten, dass lithiierte Alkylperoxide mit einer Abgangsgruppe  $X = OR$  sowohl *nukleophile* als auch *elektrophile* Reaktionswege beschreiten können. Abb. 11 zeigt, dass auf dem *nukleophilen* Reaktionspfad  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketoverbindungen nach einem *Michael*-Mechanismus angegriffen werden.<sup>49</sup> Die anschließende intramolekulare nukleophile Substitution unter Verdrängung von *tert*-Butanolat generiert ein Epoxid. Bei der Reaktion mit Lithium-organischen Verbindungen wird hingegen *elektrophiles* Reaktionsverhalten beobachtet.<sup>47,48</sup> Das Carbanion greift nukleophil am Oxenoidsauerstoff unter Verdrängung von Lithium-*tert*-butanolat an. Arbeiten der Gruppen *Julia* und *Boche* konnten zeigen, dass auch Schwefel- oder Stickstoffnukleophile zu oxidierten Produkten umgesetzt werden können.<sup>47,48</sup>

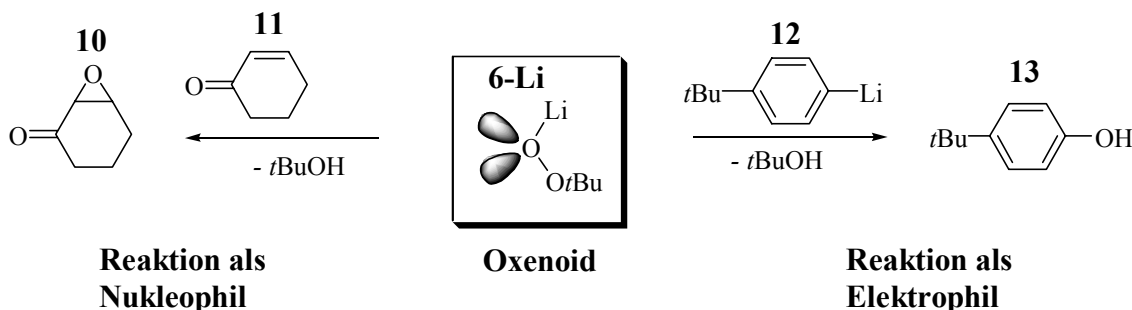


Abb. 11: Darstellung der nukleophilen und der elektrophilen Reaktivität von Oxenoiden<sup>47,49</sup>

Dass im Verlauf der Oxenoidreaktion ein polarer Mechanismus durchlaufen wird, konnte durch die Verwendung von Radikalsonden belegt werden.<sup>50</sup> Stereochemisch definierte lithiierte Cyclopropylverbindungen reagierten mit lithiiertem *tert*-Butylhydroperoxid **6-Li** unter Retention zu den korrespondierenden Alkoholen.<sup>51</sup> Selbst bei der Verwendung von Cyclopropylcupraten wurde nur ein kleiner Anteil an Inversionsprodukt erhalten. Bei Verwendung stereochemisch definierter Vinylolithiumverbindungen konnte nach Oxidation mit lithiiertem *tert*-Butylhydroperoxid **6-Li** und Abfangen mit  $Ac_2O$  ebenfalls Retention beobachtet werden.<sup>52</sup>

Röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass die Verbindung  $LiOOtBu$  **6-Li** als dodekames Aggregat vorliegt.<sup>53</sup> In Übereinstimmung mit den *ab-initio*-Berechnungen überbrückt ein Lithiumkation die beiden Peroxosauerstoffatome. Der oxenoiden Charakter der Verbindung äußert sich auch in einer Verlängerung der O-O-Bindung.

Basierend auf den Erkenntnissen aus dem oxenoiden Charakter metallierter Alkylperoxide konnte ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der *Sharpless*-Epoxidierung geleistet werden. Abb. 12 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung  $[(\eta^2\text{-}tert\text{-Butylperoxo})\text{titanatran}]_2 \cdot 3 \text{ DCM}$  **14**.<sup>54</sup>

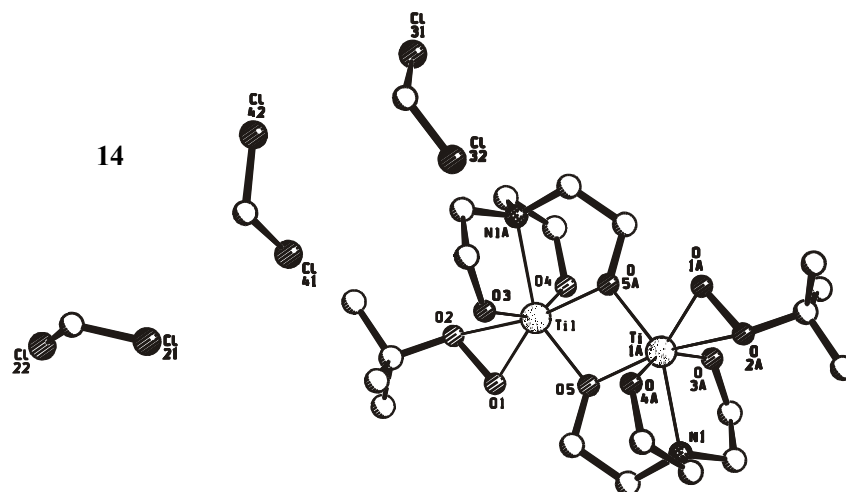


Abb. 12: Kristallstruktur von  $[(\eta^2\text{-tert-Butylperoxy)titanatran}]_2 \cdot 3 \text{ DCM}$  **14**<sup>54</sup>

Auch in diesem dimeren Komplex wird eine Überbrückung der Peroxosauerstoffatome gefunden, doch ist die O-O-Bindungslänge trotz des erwarteten oxenoiden Charakters nicht geweitet. Die eingehende Untersuchung zeigte aber, dass auch die strukturell charakterisierte Verbindung **14** oxenoides Verhalten aufweist, indem auf Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoffnukleophile jeweils Sauerstoff übertragen werden konnte. Die *Sharpless*-Epoxidierung könnte daher so ablaufen, dass titaniertes *tert*-Butylhydroperoxid durch eine side-on-Koordination oxenoid aktiviert wird. Der Allylkohol koordiniert im dimeren Komplex an das benachbarte Titan(IV)zentrum, die Doppelbindung wirkt hierbei als Nukleophil. Aufgrund der durch das Weinsäurederivat generierten chiralen Umgebung des Metallzentrums wird die Trajektorie des angreifenden Nukleophils so gesteuert, dass stereochemisch reine und vorhersagbare Produkte gewonnen werden können.

### 3.2.2 Untersuchungen zur Oxenoidreaktion

#### 3.2.2.1 Reaktionen mit *t*BuOOM (M=Alkalimetallion)

Bislang wurde als Gegenion zum Peroxoanion in der Hauptsache  $\text{Li}^+$  sowie  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  und  $\text{V}^{5+}$  eingesetzt.<sup>47,55</sup>

Bei der Darstellung des Lithiumoxenoids **6-Li** wurde in der Regel der Weg über die Deprotonierung von *t*BuOOH **6** mit *n*BuLi bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gewählt,<sup>52</sup> um bei tiefer Temperatur die

Oxidation von  $n\text{BuLi}$  zu  $n\text{BuOLi}$  zu verhindern. Zu der Lösung des Lithiumoxenoids **6-Li** wurde dann bei  $-78\text{ °C}$  eine Lösung von *para-tert*-Butylphenyllithium **12-Li** in DEE gegeben, erhalten durch Halogen-Metall-Austausch von *para-tert*-Butylbrombenzen.<sup>56</sup> Nach 1 h Rühren bei  $-78\text{ °C}$  wurde der Ansatz durch Zugabe von entgastem Wasser abgebrochen. Dabei wurden nur 5 % *para-tert*-Butylphenol **13** erhalten, der Rest wurde mittels NMR als *tert*-Butylbenzen **15** identifiziert. Rührte man dagegen die Reaktion über Nacht, wobei die Temperatur langsam  $20\text{ °C}$  erreichte, erhielt man nach wässriger Aufreinigung bis zu 91 % *para-tert*-Butylphenol **13**. Weitere Experimente zeigten, dass eine große Bandbreite an alkyl-, alkoxy- und chloresubstituierten Aromaten in der Oxenoidreaktion eingesetzt werden konnte. Testreaktionen mit elektronenreichen Aromaten (z.B. deprotoniertes *para-tert*-Butylphenol oder 1,3,5-Trimethoxybenzen) ergaben, dass solche Substrate weder mit  $t\text{BuOOLi}$  **6-Li** noch mit  $t\text{BuOONa}$  **6-Na** oder  $t\text{BuOOK}$  **6-K** zur Reaktion gebracht werden können. Auch die Zugabe von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  **5** zu deprotoniertem *para-tert*-Butylphenol **13-Li** vor Zugabe des Oxenoids führte nicht zu einer Sauerstoffinsertion in den Aromaten. Kein Aromat/Phenolat war somit nukleophil genug, um eine Reaktion mit einem Oxenoid eingehen zu können.

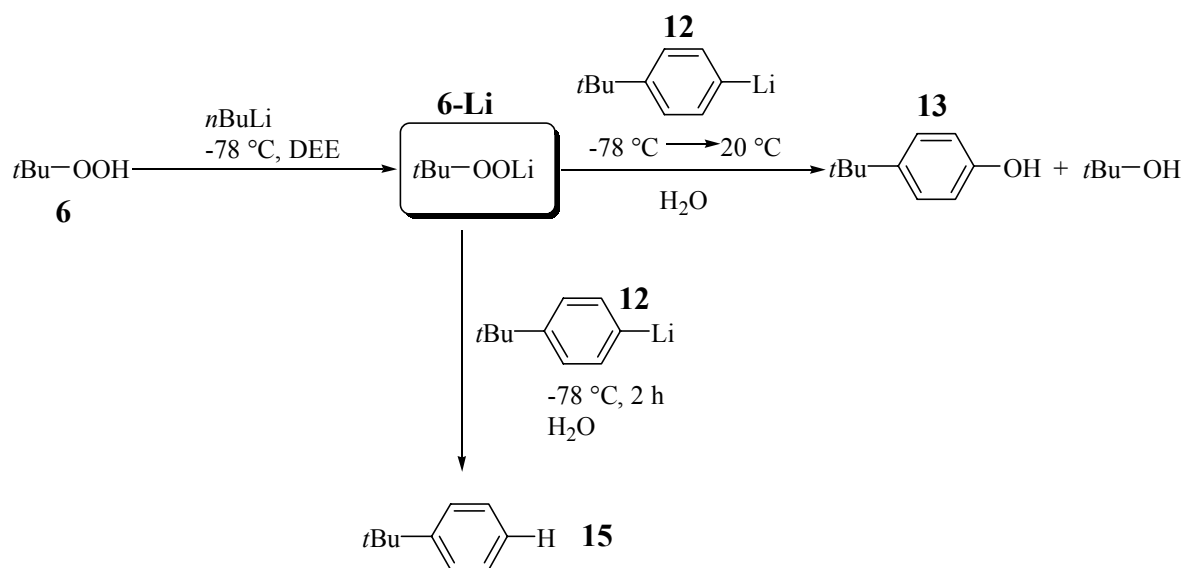


Abb. 13: Übersicht zur Oxenoidreaktion mit *para-tert*-Butylphenyllithium **12**

Die Verbindungen  $t\text{BuOONa}$  **6-Na** und  $t\text{BuOOK}$  **6-K** konnten durch Verwendung der Basen  $\text{NaHMDS}$  **16-Na** bzw.  $\text{KHMDS}$  **16-K** bei  $0\text{ °C}$  in DCM erhalten werden (Abb. 14). Nach Abschluss der Deprotonierung hat die verwendete Base den Vorteil, dass sie bei der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum rückstandsfrei entfernt werden kann. Eine Oxidation des Aminstickstoffs war bei der Deprotonierung nicht detektierbar. Im Falle der Verbindung  $t\text{BuOONa}$  **6-Na** wurde sofort nach Beginn der Zugabe von  $\text{NaHMDS}$  **16-Na** die Bildung

eines schwerlöslichen Niederschlages beobachtet, der in keinem organischen Lösungsmittel außer 1,4-Dioxan löslich war. *t*BuOOK **6-K** wies dagegen eine viel schwächere Neigung zur Aggregation auf. Beide Verbindungen konnten in Reinform als weißes Pulver isoliert werden. Bei Lagerung unter Wasserausschluss sind diese Verbindungen längere Zeit ohne Verlust der Oxenoidreaktivität stabil und können direkt in einer Reaktion eingesetzt werden.

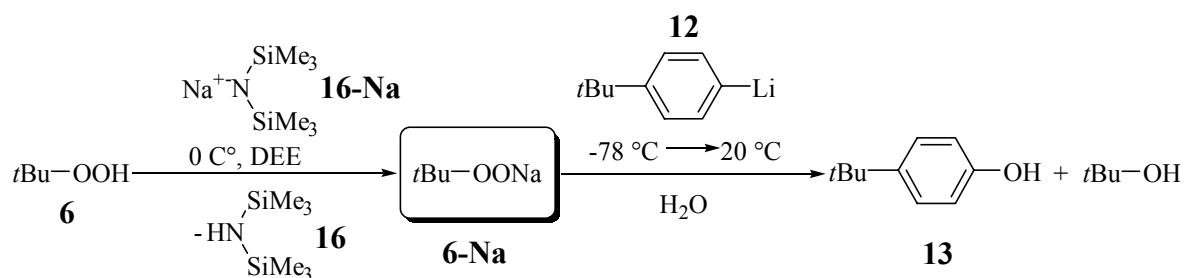


Abb. 14: Oxenoidreaktion mit NaOOtBu **6-Na**

Beide Verbindungen verhielten sich gegenüber Nukleophilen als Oxenoide. Bei der Reaktion mit *para-tert*-Butylphenyllithium **12** unter den in Abb. 13 und 14 aufgeführten Reaktionsbedingungen wurde jeweils *para-tert*-Butylphenol **13** erhalten in Ausbeuten von 76 % bzw. 82 %. Auch gegenüber Thioanisol wurde ein schneller Sauerstofftransfer auf das Schwefelatom gefunden. Nach Aufarbeitung der Reaktion wurde Methylphenylsulfoxid in einer Ausbeute von 77 % isoliert. Eine weitere Oxidation zum Sulfon wurde bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie in keiner Versuchsdurchführung detektiert. Bei Verwendung eines Überschusses an Oxenoid wurde hingegen die Bildung von Sulfon beobachtet.

### 3.2.2.2 Untersuchung zu metallierten Hypochloriten und Persäuren

Im Folgenden wurde versucht, das Arsenal an oxenoid-reagierenden Verbindungen zu erweitern. Natriumhypochlorit wird als Sauerstofftransferreagenz in der Epoxidierung nach *Jacobsen*<sup>31</sup> eingesetzt. Im Vergleich zu NaOtBu stellt NaCl eine wesentlich günstigere Austrittsgruppe dar, so dass oxenoid Reaktivität zu erwarten ist.

Die Reaktionen der Hypochlorite Ca(OCl)<sub>2</sub> oder Na(OCl) mit *para-tert*-Butylphenyllithium **12** ergaben nach Hydrolyse im GC 94 % *tert*-Butylbenzen **15** und 6 % 4,4-Di-*tert*-butylbiphenyl (Ca(OCl)<sub>2</sub>), bzw. 89 % *tert*-Butylbenzen **15** und 11 % 4,4-Di-*tert*-Butylbiphenyl (NaOCl). *tert*-Butylphenol **13** wurde in keiner Versuchsdurchführung detektiert. Auch bei der Verwen-



dung von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  wurde beim Durchlaufen des Oxenoidprotokolls kein Phenol **13** als Produkt eines Oxenoid-Reaktionspfades gefunden. Das Produkt bestand nur aus *tert*-Butylbenzen **15**. Des Weiteren wurde versucht, metallierte Persäuren als Oxenoide zu klassifizieren. Im Vergleich zu *t*BuOM handelt es sich bei  $\text{ArCO}_2\text{M}$  um eine deutlich bessere Austrittsgruppe, so dass man metallierte Persäuren als „Superoxenoide“ bezeichnen könnte. Als Verbindung wurde für die durchgeführten Experimente MCPBA **4** ausgewählt, weil diese käufliche Verbindung zwar bis zu 23 %  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, aber leicht in einem organischen Lösungsmittel über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und gefahrlos in Lösung gehandhabt werden kann. Vergleichsreaktionen zeigten, dass sowohl der Einsatz von wasserhaltiger **4** als auch die Verwendung von wasserfreier Lösung von **4** in DCM ohne Änderung der Epoxidationsaktivität gegenüber Olefinen möglich ist (isolierte Ausbeute an Cyclooctenoxid 99 % bzw. 98 %). In ersten Experimenten wurde versucht, **4** zu deprotonieren. Bei der Reaktion einer Lösung von 0.6 M NaHMDS **16-Na** in Toluol mit einer Lösung von **4** in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $0^\circ\text{C}$  wurde eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung beobachtet und die Lösung der Base verfärbte sich bräunlich. Weder mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  noch mit  $\text{CaH}_2$  wurde aufgrund heterogener Reaktionsführung eine vollständige Deprotonierung bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{DCM}/\text{CHCl}_3$  (2/1) beobachtet. Bei der Reaktion von NaH oder *n*BuLi bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde hingegen vollständige Deprotonierung, aber auch Zersetzung der resultierenden metallierten Acylperoxospezies **4-Li** beobachtet. Nach saurer Aufarbeitung und Extraktion mit Ether wurde *meta*-Chlorbenzoesäure **17** in Reinform isoliert. Eine Reaktion von **4** nach einem oxenoiden Mechanismus bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde auch bei einem Überschuss *n*BuLi (3 eq.) nicht beobachtet. Ein Sauerstofftransfer auf Cycloocten **18** wurde nach Deprotonierung mit *n*BuLi oder NaH ebenfalls nicht gefunden.

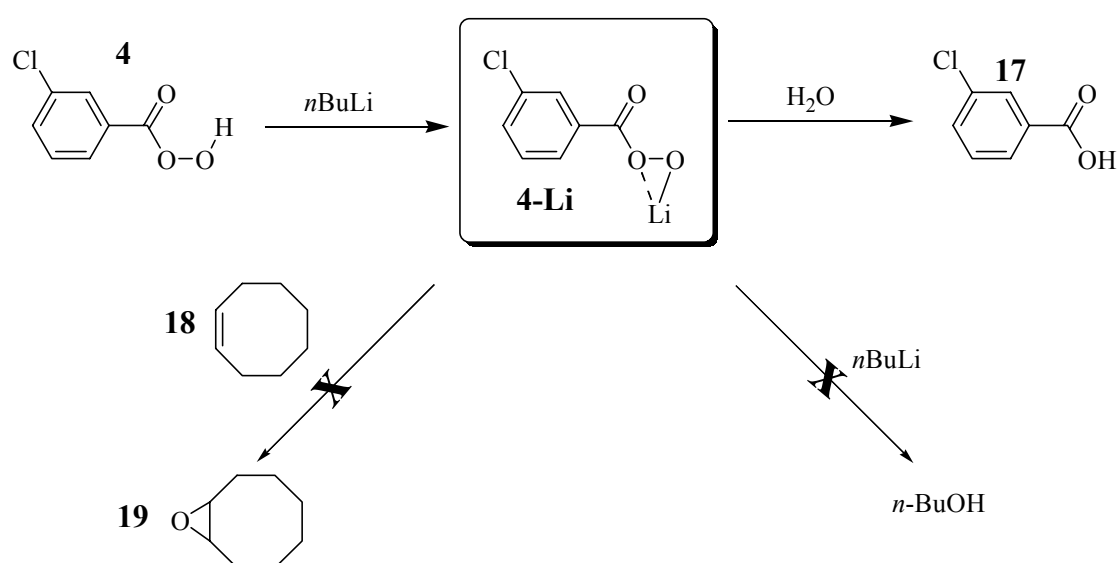


Abb. 15: Versuch zur Darstellung von deprotoniertem MCPBA und Nachweis des oxenoiden Reaktionspfades

Die vorangegangenen Ergebnisse unterstreichen, wie instabil metallierte Persäuren sind. *Schmiedeberg* konnte zeigen, dass *t*BuOOH **6** sich in Gegenwart von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  **5** bei 25 °C innerhalb von 20 min unter Freisetzung von  $^1\text{O}_2$  zu *t*BuOH zersetzt.<sup>39c</sup> **4** reagiert bei 10 °C innerhalb von 50 s unter sonst gleichen Bedingungen zu *meta*-Chlorbenzoesäure **17**. Die Freisetzung von  $^1\text{O}_2$  wurde hierbei durch die *Diels-Alder*-Reaktion mit 9,10-Dimethylanthracen bewiesen.<sup>57</sup> Die Freisetzung von  $^1\text{O}_2$  aus *t*BuOOH **6**,<sup>58</sup>  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>59</sup> oder Persäuren<sup>60</sup> in Gegenwart von Übergangsmetallen wurde in der Literatur bereits beschrieben. Der Mechanismus zur Bildung von  $^1\text{O}_2$  ist noch nicht ganz aufgeklärt.  $\text{PhC}(\text{CH}_3)\text{OONa}$  zersetzt sich erst oberhalb von 70 °C.<sup>61</sup> Wenn aber eine äquimolare Menge an Cumolhydroperoxid vorhanden ist, verläuft die Reaktion 50-mal schneller. Dies könnte darauf hinweisen, dass das Natriumcumoloxenoid in der Lage ist, ein Sauerstoffatom unter Ausbildung von Cumoltrioxid zu transferieren, das leicht  $^1\text{O}_2$  freisetzen kann.<sup>62</sup> Labeling-Studien an Caroscher Säure zeigten, dass bei der Reaktion eines Salzes  $\text{MOOSO}_2(\text{OH})$  mit der Säure  $\text{HO}^*\text{O}^*\text{SO}_2(\text{OH})$  die gemischte Verbindung  $^1(\text{O}-\text{O}^*)$  erhalten wird.<sup>60,63</sup> Obwohl der Trioxid-Reaktionspfad auf der Grundlage der erhaltenen und literaturbekannten Ergebnisse plausibel ist, sind weitere Experimente zur Untermauerung nötig.<sup>47</sup> Im Fall des metallierten MCPBAs scheint die Zersetzung aber so schnell abzulaufen, dass eine Oxenoidreaktion mit einem zugesetzten Nukleophil nicht konkurrieren kann.

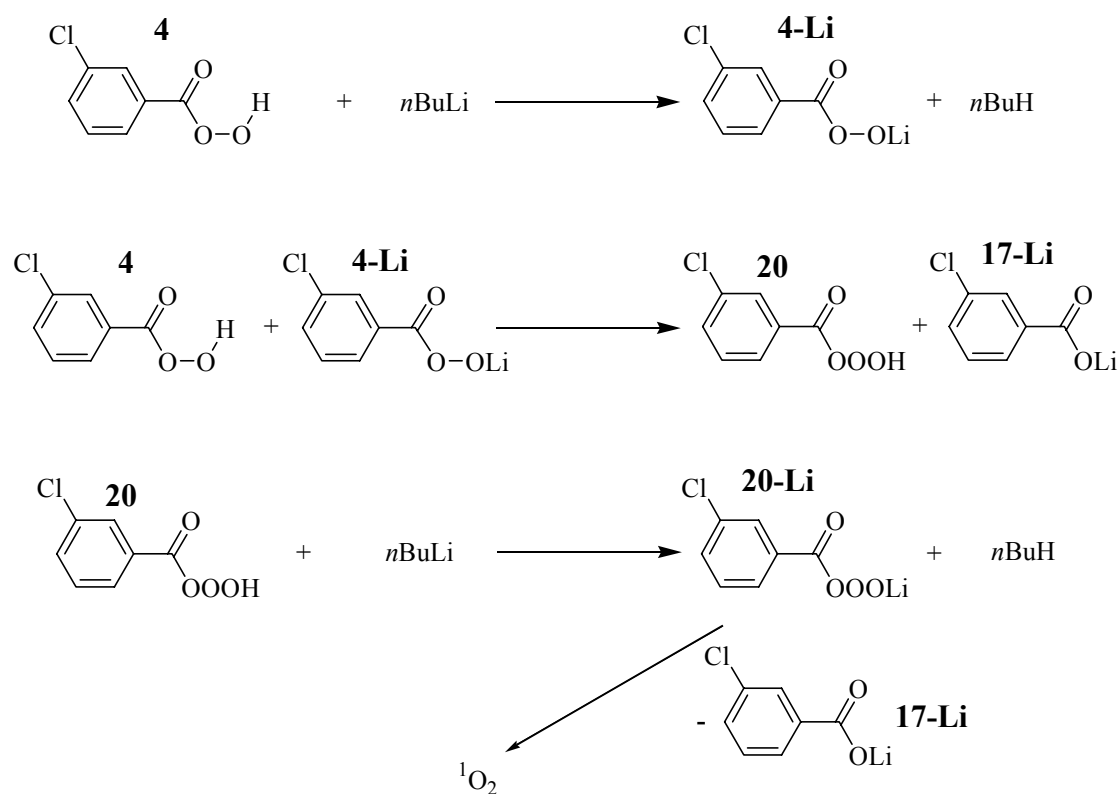


Abb. 16: Möglicher Zersetzungsweg von MCPBA **4** in Gegenwart von  $n\text{BuLi}$ <sup>47</sup>

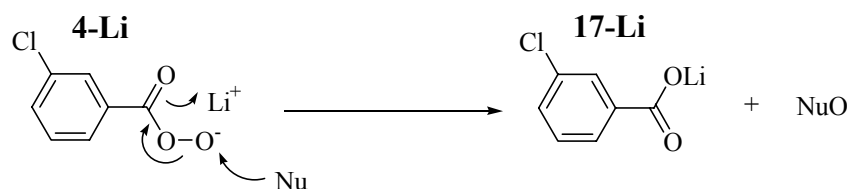


Abb. 17: Aktivierung des terminalen Sauerstoffs durch intramolekulare Koordination von  $\text{Li}^+$  an die Carbonylfunktion der Arylpersäure

Ein Vergleich mit dem Übergangszustand der Epoxidierung zeigt (Abb. 6), dass ein oxophiles Metallion wie  $\text{Li}^+$  leicht auf die Carbonylfunktion der Arylpersäure übertragen werden kann und so zur weiteren Aktivierung des terminalen oxenoiden Sauerstoffes beiträgt (Abb. 17).

Für die in Kapitel 10 beschriebene Oxidationsreaktion mit Metalloporphyrinen wurden silylierte Persäuren des Typs  $\text{ROOSiMe}_3$  benötigt. In der Literatur gibt es bislang keine Darstellung dieser Verbindung. Basierend auf den Erfahrungen des Reaktionsverhaltens von MCPBA **4** bei Deprotonierung mit NaHMDS **16-Na**, NaH oder  $n\text{BuLi}$  wurde erwartungsgemäß kein Produkt isoliert. Aber auch die schonende Variante mit Trimethylsilylimidazol führte nicht zum gewünschten Produkt.<sup>64</sup>

### 3.2.2.3 Fazit der Untersuchungen zu den Oxenoid-Reaktionen

Im Bereich der Oxenoidreaktionen konnte gezeigt werden, dass neben lithiierten Hydroperoxiden auch Oxenoide des Typs  $\text{ROONa}$  und  $\text{ROOK}$  durch schonende Deprotonierung durch die entsprechende Basen NaHMDS **16-Na** oder KHMDS **16-K** zugänglich sind. Die Reaktivität ist vergleichbar mit der des Lithiumoxenoids **6-Li**.

Hingegen gelang es nicht, bei  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , den Hypochloriten  $\text{Na}(\text{OCl})$  oder  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  oxenoide Reaktivität nachzuweisen. Statt oxidierter Produkte wurde vielmehr die Kupplung zu Biphenylderivaten gefunden. Es müssen daher ET-Prozesse an der Reaktion beteiligt sein.

Die Darstellung des „Superoxenoids“  $\text{ArCOOOLi}$  **4-Li** scheiterte an der Instabilität der Verbindung. In Gegenwart einer Base war die Zersetzung mittels einer intramolekularen Oxenoidreaktion eines mono-lithiierten Percarbonsäuredimers stets schneller als ein Sauerstofftransfer auf ein zugesetztes Nukleophil (Carbanion, Olefin).

## 4 Porphyrineisenkomplexe in biologischen Systemen

Neben einer Zahl an essentiellen Übergangsmetallen (z.B. Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) kommt Eisen in der Biologie der Zelle als Schaltstelle in Redoxprozessen eine fundamentale Rolle zu. Um Eisenionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) bioverfügbar zu machen, sind in Organismen eine Vielzahl an komplexierenden Verbindungen vorhanden, die Eisenionen zur Synthese von eisenhaltigen Enzymen bereitstellen. Bei höheren Tieren übernehmen Transferrine diese Aufgabe.<sup>65</sup> Es handelt sich hierbei um komplexe Proteinverbindungen mit einer Masse von 80000 Da, die  $\text{Fe}^{3+}$  koordinieren können.<sup>66</sup> Andere aerobe Organismen verfügen über Siderophore wie Desferrichrom, Desferrioamin oder Enterobactin.<sup>67</sup> Diese Moleküle weisen im Vergleich zu den Transferrinen eine wesentlich einfachere Architektur auf.

Der Einbau von Eisen in den verschiedensten Oxidationsstufen in Enzyme geschieht durch geeignete Liganden. In den prosthetischen Gruppen in einer Vielzahl an Enzymen, die an Sauerstofftransport, Sauerstofftransfer und Redoxprozessen beteiligt sind, kommt eine Schlüsselstellung den Porphyrinliganden zu (Abb. 18).<sup>68</sup> Hierbei handelt es sich um Heteroannulene, in welchen vier Pyrrolringe durch Methinbrücken miteinander verknüpft sind. Porphyrine kennzeichnen sich durch ein 16-gliedriges, hoch konjugiertes Ringsystem mit bis zu 18  $\pi$ -Elektronen aus. Daraus resultiert die intensive Farbigkeit dieser Verbindungsklasse, die zu der die Bezeichnung „Pigment des Lebens“ führte. Die Struktur des Porphyrins ist seit 1912 bekannt, *Fischer* gelang bereits 1929 eine der ersten Porphyrinsynthesen.<sup>69</sup> Seitdem hat diese Verbindungsklasse nichts an Faszination und Attraktivität verloren, wie die Vielzahl der jährlichen Publikationen mit Bezug zur Porphyrinchemie, die Gründung einer eigenen Porphyrinzeitschrift (*Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*) und die Einrichtung einer Porphyringesellschaft 2000 zeigt.

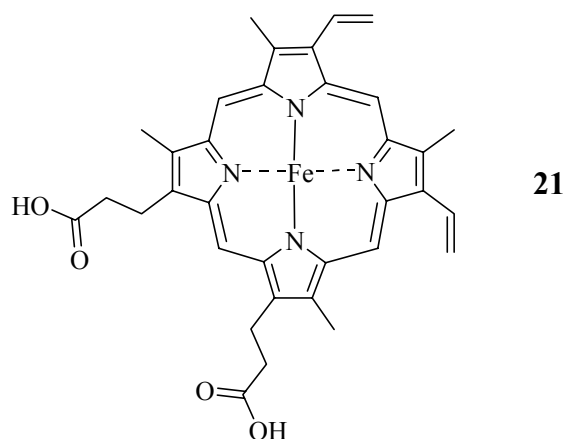


Abb. 18: Fe-Protoporphyrin IX (Häm) **21** als Beispiel eines natürlich vorkommenden Porphyrins

Porphyrine werden in Säugetieren aus aktivierter Bernsteinsäure (Su-CoA) und der Aminosäure Glycin synthetisiert.<sup>70</sup> *Shemin* konnte 1945 den Syntheseweg durch Markierungsversuche mit <sup>15</sup>N und <sup>14</sup>C nachweisen.<sup>71</sup> In einem ersten Schritt wird Glycin **23** enzymatisch mit Su-CoA **22** zu  $\delta$ -Aminolävulinat **24** gekuppelt.

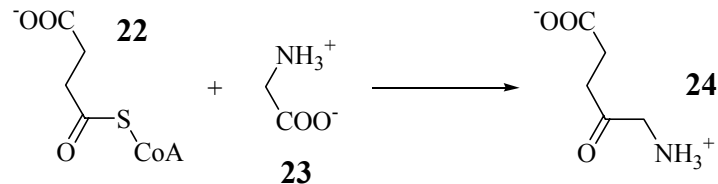


Abb. 19: Bio-Porphyrinsynthese I, Bildung von  $\delta$ -Aminolävulinat **24**

In weiteren enzymkatalysierten Schritten werden zwei Moleküle  $\delta$ -Aminolävulinat **24** zu Porphobilinogen **25** gekuppelt.<sup>72</sup> Unter Freisetzung von Ammoniumionen reagiert dieser Vorläufer zum linearen Tetrapyrrol **26**.

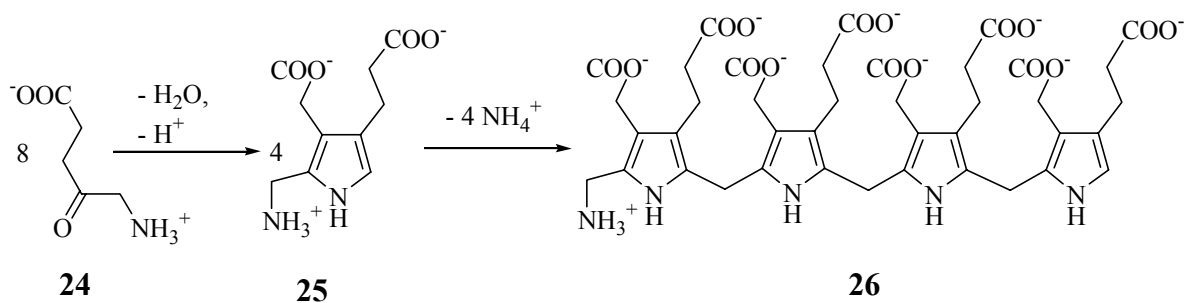


Abb. 20: Bio-Porphyrinsynthese II, Bildung von Porphobilinogen **25** und linearem Tetrapyrrol **26**

Anschließend zyklisiert das lineare Tetrapyrrol **26** zum Urporphyrinogen III. Durch Decarboxylierung der Acetatseitenketten, selektiver Umwandlung zweier Propionat- in Vinylreste und Oxidation der *meso*-Positionen resultiert Protoporphyrin IX, das unter Vermittlung der Ferrochelatase in das Endprodukt Fe-Protoporphyrin IX (Häm **21**, Abb. 18) umgewandelt wird.

Nach zweifacher Deprotonierung der internen Stickstoffprotonen können Porphyrine als vierzählige Chelatliganden Metalle geeigneter Größe fixieren (Tab. 1). Die daraus resultierenden Metalloporphyrine gehören zu den bekanntesten, vielseitigsten und am meisten verbreiteten Komplexverbindungen *in vivo*.<sup>7,9a,70</sup> Eine tragende Rolle kommt den Metalloporphyrinen und deren Strukturverwandten bei den Chlorophyllen, bei den Cobalaminen, beim Hämoglobin, beim Myoglobin, bei den Cytochromen und bei den Peroxidasen zu.

Tab. 1: Komplexierung von Metallen durch Tetrapyrrolliganden<sup>7,9a</sup>

Metallkation	Ionenradius für KZ 6/pm <sup>73</sup>	Eignung als Zentralmetall in Komplexen mit Tetrapyrrolmakrozyklen
Mg <sup>2+</sup>	72	Passend → Chlorophyll
Ga <sup>3+</sup>	62	Passend → nicht <i>in vivo</i> bekannt, nur synthetisch zugänglich
(O=V) <sup>2+</sup>	ca. 60	Passend → nicht <i>in vivo</i> , nur in Erdöl bekannt
Mn <sup>3+</sup>	ca. 60	Passend → Verwendung in synthetischen Oxidationskatalysatoren
Fe <sup>2+</sup> (h.s.)	78	Zu groß
Fe <sup>2+</sup> (l.s.)	61	Passend
Fe <sup>3+</sup> (h.s.)	65	Passend
Fe <sup>3+</sup> (l.s.)	55	Zu klein
Co <sup>2+</sup> (l.s.)	65	Passend → Cobalamine
Ni <sup>2+</sup>	69	Passend → F430, Tunichlorin
Zn <sup>2+</sup>	74	Relativ groß → nicht <i>in vivo</i> bekannt, nur synthetisch zugänglich

Die universelle Bedeutung der Metalloporphyrine ergibt sich aus den herausragenden Eigenschaften dieser Verbindungsklasse:

- Porphyrine und Porphyrinkomplexe stellen stabile, starre, spannungsfreie und planare Ringsysteme dar, wie einerseits die physikalischen Eigenschaften der Modellverbindungen, andererseits die hohe Konzentration von Porphyrinen in Sedimenten und schwersiedenden Rohölfraktionen zeigen.<sup>74</sup>
- Als vierzählige Liganden können nach zweifacher Deprotonierung selbst solche Metalle fixiert werden, die ohne Chelateffekt koordinativ labil sind.<sup>68</sup>
- Als makrozyklischer Ligand weisen Porphyrine eine hohe Selektivität für Metallionen der Größe von 60-70 pm auf (Tab. 1).<sup>7,9a</sup> Bei zu kleinem Ionenradius werden instabile Komplexe gebildet, bei zu großem Ionenradius weicht der Komplex aus der idealen in-plane Koordination zur out-of-plane, saddleshape oder verdrillten Koordination aus.<sup>75</sup>

- Porphyrine enthalten ein ausgedehnt konjugiertes, aromatisches  $\pi$ -System, was dem Ringsystem eine sehr hohe thermische Beständigkeit verleiht.<sup>68</sup> Das Ligandensystem ist in der Lage, effizient mit dem Zentralmetall wechselzuwirken. Licht wird effizient absorbiert und zur Aktivierung chemischer Prozesse genutzt. Elektronentransferprozesse werden durch den Liganden assistiert, da Liganden-zentrierte Radikalkationen bzw. -anionen eine sehr hohe Stabilität aufweisen.
- Der Porphyrinligand belegt als vierzähliger Ligand in einer oktaedrischen Geometrie vier äquatoriale Koordinationsstellen, während die axialen Positionen frei bleiben. Prosthetische Gruppen mit einem axialen Liganden offerieren eine Koordinationsstelle zur Substratkoordination, zweifach axial koordinierte prosthetische Gruppen stellen Schaltstellen für Elektronentransferprozesse dar. Durch Variation der axialen Liganden und des Zentralmetalls ist ein Fein-tuning des Redoxpotentials in großer Breite möglich.

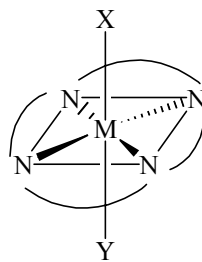


Abb. 21: Variationsmöglichkeiten der Koordination am Metallzentrum von Metalloporphyrinen

## 4.1 Sauerstofftransport und Sauerstoffspeicherung

Eisenkomplexe der Porphyrine sind Schlüsselverbindungen im Sauerstofftransport und in der Sauerstoffspeicherung. Hämoglobin dient als Sauerstoffüberträger in der Blutbahn von der Lunge zu den Zellen, Myoglobin speichert Disauerstoff innerhalb der Muskelzellen.<sup>7,9a</sup>

### 4.1.1 Struktur und Funktion

Hämoglobin besteht aus vier Polypeptidketten, die durch nichtkovalente Kräfte zusammengehalten werden. Jede dieser Untereinheiten besitzt eine Bindungsstelle für Sauerstoff und ist in der dreidimensionalen Struktur der des Myoglobins sehr ähnlich.

Hämoglobin kann daher näherungsweise als Tetramer des Myoglobins bezeichnet werden. Die Hämgruppe ist mit den stark polaren Carboxylatgruppen nach außen orientiert, die Enzymtasche weist einen stark unpolaren Charakter auf.<sup>76</sup> Der Architektur der Bindungstasche kommt als Hauptfunktion zu, die Koordination des gewinkelt koordinierenden Disauerstoffs gegenüber den für  $\text{Fe}^{2+}$  eigentlich besseren Liganden NO, CO und  $\text{CN}^-$  zu bevorzugen<sup>70</sup> und die Hämgruppe sterisch gegenüber Nebenreaktionen abzuschirmen. Eine irreversible Nebenreaktion besteht in der Bildung des sehr stabilen  $\mu$ -Oxo-Dimers Hematin, das nicht mehr die Funktion des Sauerstofftransportes erfüllen kann.<sup>77</sup> Auch die Bildung weiterer Eisen(III)komplexe des Hämoglobins und des Myoglobins unter Freisetzung von Superoxidradikalanionen wird kontrovers diskutiert.<sup>78</sup>

Abb. 22 zeigt, wie die Deoxyform des Myoglobins in der direkten Umgebung des Metallozentrums strukturiert ist.<sup>79</sup>  $\text{Fe}^{2+}$  (h.s.) liegt in der out-of-plane Koordination ca. 42 pm oberhalb der deutlich gewölbten Porphyrinebene.<sup>70</sup> Eine axiale Position wird durch einen proteingebundenen Stickstoffdonor (proximales Histidin) besetzt. Die sechste Position dient zur Koordination von Disauerstoff.<sup>80</sup>

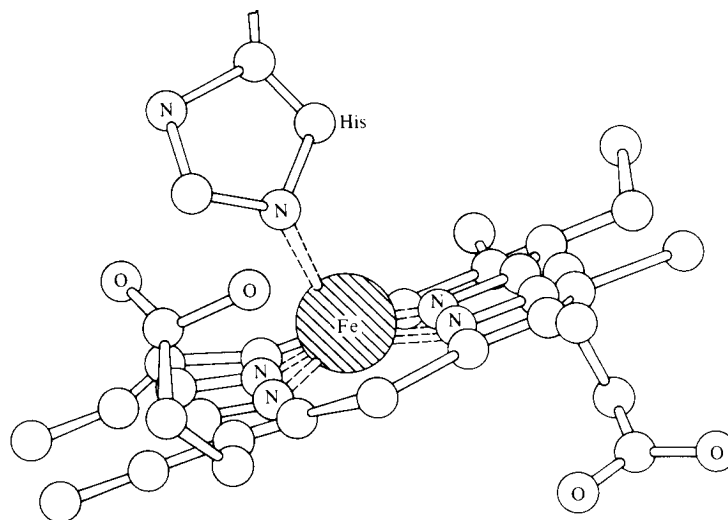


Abb. 22: Prothetischen Gruppe der Deoxyform des Myoglobins<sup>7,9a</sup>

Verbunden mit der Koordination von Disauerstoff an das  $\text{Fe}^{2+}$ -Zentrum des Hämoglobins ist ein partieller Elektronentransfer. Dieser vermittelt einen Spin-*cross-over* vom high-spin- in den low-spin-Zustand des Zentralmetalls. Aufgrund des passenden Ionenradius (Tab. 1) bewegt sich  $\text{Fe}^{2+}$  (l.s.) in die Ebene hinein, die Hämgruppe wird flacher und das proximale Histidin folgt der Bewegung. Diese induziert eine deutliche Änderung der Quartärstruktur, die aufgrund der Wechselwirkung zu den übrigen Untereinheiten auch die Sauerstoffaffinität der benachbarten Hämgruppen steigert.<sup>81</sup> Bei der Aufnahme weiterer Sauerstoffmoleküle geht



Hämoglobin von der *T-Form* (Desoxyhämoglobin) in die *R-Form* (Oxyhämoglobin) über.<sup>82</sup> Wegen der Wechselwirkungen zwischen getrennten, nichtbenachbarten Molekülbereichen und der damit verbundenen Kooperativität der Sauerstoffaufnahme und -abgabe stellt Hämoglobin daher ein allosterisches Protein dar.

#### 4.1.2 Hämoglobinmimetika nach Collman

Wesentliche Aspekte des Hämoglobins konnte Collman mit Hilfe synthetischer *picket-fence*-Eisen(II)porphyrinkomplexe **27** demonstrieren.<sup>83</sup> In einem Porphyringerüst befindet sich ein Eisen(II)ion als Zentralmetall, das zur reversiblen Disauerstofffixierung geeignet ist. Die Unterseite ist durch eine sterisch anspruchsvolle Base (N-Methylimidazol) geschützt. Die Oberseite weist hingegen eine Koordinationsmöglichkeit für Sauerstoff auf, die durch hydrophobe, sterisch anspruchsvolle Substituenten effizient gegenüber einer störenden Wechselwirkung mit einem weiteren Eisen(II)porphyrinkomplex abgeschirmt ist. Der Sauerstoff ist  $\eta^1$ -koordiniert, die Fe-O-O-Bindung ist mit  $131^\circ$  deutlich gewinkelt. Aufgrund dieses Modellierens der wichtigsten Hämcharakteristika sind *picket-fence*-Eisen(II)porphyrinkomplexe in der Lage, reversibel Sauerstoff zu fixieren. Abb. 23 zeigt die erhaltene Kristallstruktur der sauerstofftragenden Verbindung.

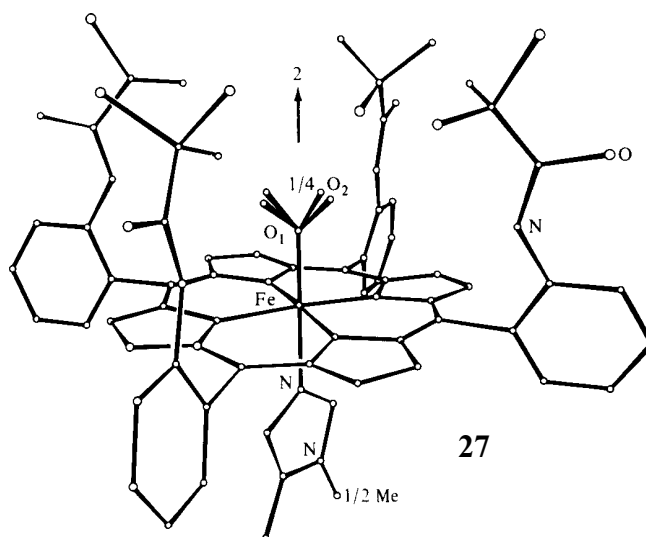


Abb. 23: Kristallstruktur des Disauerstoffaddukts des picket-fence-Eisen(II)porphyrinkomplexes

## 4.2 Die Cytochrome

Nicht nur beim Sauerstofftransport und bei der Sauerstoffspeicherung sind Eisenporphyrin-komplexe entscheidend beteiligt, auch beim Elektronen- und Sauerstofftransfer kommt dieser Verbindungsklasse in Form der Cytochrome eine elementare Rolle zu.<sup>7,9a</sup>

Entsprechend der Vielzahl an Aufgaben, strukturellen und physikalischen Aspekten werden die Cytochrome („Zellfarbstoffe“) in 50 Gruppen eingeteilt.<sup>84</sup> Durch Variation der axialen Liganden ist das Redoxpotential des Übergangs  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in weiten Bereichen einstellbar, so dass feinabgestufte Elektronentransferprozesse möglich werden, bis am Ende der Reaktionskaskade ein Substrat reduziert oder oxidiert werden kann (vgl. Abb. 21). Cytochrom a ist im Cytochrom c-Oxidase-Komplex aufgrund des sehr positiven Oxidationspotentials und einer freien Koordinationsstelle am Häm-Eisen bei der Reduktion von Disauerstoff zu Wasser beteiligt.<sup>85</sup> Die in der Redoxkaskade vorangeschalteten Cytochrome der Typen b und c hingegen weisen zwei axiale Liganden auf, so dass diese Verbindungen nur an Elektronentransferprozessen beteiligt sind.<sup>7,9a</sup> Die Struktur des sehr kleinen und strukturell erschlossenen Cytochroms c dient als Beispiel für diese Gruppe von Cytochromen in den folgenden Kapiteln.<sup>86</sup> Neben den beschriebenen Enzymen gibt es viele weitere Gruppen von Cytochromen, die strukturell sehr komplex aufgebaut sein können.

Eine herausragende Rolle im Fremdstoffmetabolismus kommt Cytochrom P-450 zu, das sich hinsichtlich der Funktion deutlich von den übrigen Gruppen von Cytochromen unterscheidet.<sup>7,9a</sup> Der Mechanismus der Sauerstoffübertragung wird im Detail dargestellt.

### 4.2.1 Cytochrom c

Cytochrom c stellt das am intensivsten untersuchte Cytochrom dar.<sup>87</sup> Mit ca. 100 Aminosäuren und einer Masse von 12 kDa gehört diese in sehr vielen verschiedenen Organismen vorhandene, strukturell detailliert charakterisierte Verbindung zu den kleinen Enzymen. Die prosthetische Gruppe ist durch zwei Cysteinreste kovalent an die Proteinumgebung gebunden. Die axialen Positionen werden von einem Schwefelliganden, Methionin, und einem Stickstoffliganden, Histidin, besetzt, so dass Cytochrom c keine Wechselwirkung zu einem Substrat eingehen kann. Aufgrund der geringen Unterschiede der Bindungslänge von Schwefelliganden zu  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  ist die *Franck-Condon*-Barriere sehr niedrig und ein Elek-

tronentransfer leicht möglich. Der exakte Mechanismus des intermolekularen Elektronentransfers über lange Distanzen ist nicht bekannt. In der Diskussion sind einerseits Tunnelprozesse, andererseits Elektronenpfade über die Proteinperipherie über geeignete Aminosäuren.<sup>88</sup>

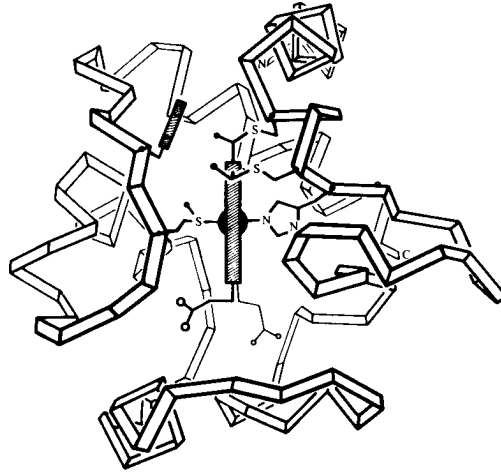


Abb. 24: Struktur des Cytochrom c

#### 4.2.2 Cytochrom P-450

Die Cytochrome P-450 sind Bestandteil der funktionellen Einheit der Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen, die in Verbindung mit NADH oder Flavinen als Reduktionsmittel und einer Cytochrom P-450-Reduktase ein Sauerstoffatom aus Disauerstoff auf geeignete Substrate übertragen können.<sup>89</sup>

Die beim Menschen vor allem in den mikrosomalen Zellen der Leber wirkenden Cytochrom P-450-abhängigen Monooxygenasen zeigen als typische Entgiftungsenzyme keine allzu große Substratspezifität, so dass eine relativ große Breite an Substraten verstoffwechselt werden kann.<sup>90</sup> Einerseits werden durch diese Oxidationssysteme endogene Substanzen (Aminosäuren, Fettsäuren, Hormone, usw.) metabolisiert, andererseits wird auch die Oxygenierung von Xenobiotika durch Cytochrom P-450-abhängige Monooxygenasen durchgeführt. Von Interesse für die Pharmazie, Medizin und Toxikologie ist dabei, dass im Verlauf der Phase-I Reaktion neben der Entgiftung auch eine toxische Wirkung induziert werden kann. Eine Übersicht über die wichtigsten Cytochrom P-450-katalysierten Transformationen bietet Tab. 2. Aufgrund der Vielfalt der zugewiesenen Aufgaben gibt es eine große Anzahl an verschiedenen Cytochromen P-450, die je nach transformierbarem Substrat in Familien eingeteilt werden.<sup>91</sup>

Tab. 2: Biotransformationswege der Phase-I-Reaktion mit Cytochrom P450<sup>92</sup>

Reaktion	Formulierung
Oxidation von Alkoholen und Aldehyden	$\text{R-CH}_2\text{-OH} \longrightarrow \text{R-CHO} \longrightarrow \text{R-COOH}$
Oxidation aliphatischer Ketten	$\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}' \longrightarrow \text{R-CH(OH)-CH}_2\text{-R}' \longrightarrow \text{Folgeoxidation}$
Oxidative N-Desalkylierung	$\text{R}_1\text{-N(CH}_2\text{R}_2)_2 \longrightarrow \text{R}_1\text{-NH}_2 + \text{R}_2\text{-CHO}$
Oxidative Desaminierung	$\text{R-CH}_2\text{-NH}_2 \longrightarrow \text{R-CHO} + \text{NH}_3$
Oxidative O-Desalkylierung	$\text{R}_1\text{-CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-R}_2 \longrightarrow \text{R}_1\text{-CHO} + \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-R}_2$
Oxidation aromatischer Amine	$\text{Ar-NH}_2 \longrightarrow \text{Ar-NH-OH} \longrightarrow \text{Ar-N=O}$
N-Oxidation	$\text{R}_1\text{-N(R}_2\text{)(R}_3\text{)} \longrightarrow \text{R}_1\text{-N}^+\text{(R}_2\text{)(R}_3\text{)-O}^-$
S-Oxidation	$\text{R}_1\text{-S(R}_2\text{)}_2 \longrightarrow \text{R}_1\text{-S}^+\text{(R}_2\text{)}_2\text{O}^-$
Desulfurierung	$\text{R}_1\text{-C(=S)-R}_2 \longrightarrow \text{R}_1\text{-C(=O)-R}_2$
Epoxidierung	$\text{R}_1\text{-C(R}_2\text{)=C(R}_3\text{)-R}_4 \longrightarrow \text{R}_1\text{-C(R}_2\text{)(R}_3\text{)-O-C(R}_4\text{)-R}_2$
Hydroxylierung von Aromaten	$\text{R-C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$

Der detaillierte Ablauf der Cytochrom P-450-katalysierten Oxidationsreaktion ist in Abb. 25 als Arbeitspostulat dargestellt.<sup>7,9a</sup> Der hier vorgestellte Mechanismus ist hinsichtlich einiger Aspekte auf der Basis einer Vielzahl an theoretischen, strukturellen, spektroskopischen und kinetischen Arbeiten so kontrovers in der Diskussion, dass die wesentlichen Aspekte hier zu-

sammenfassend dargestellt werden sollen. Wichtige theoretische Studien und Modellverbindungen werden im Anschluss diskutiert.

Im Ruhezustand befindet sich das  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentrum in einem low-spin-Zustand **28**. Das Metall ist hierbei in den äquatorialen Positionen durch die Stickstoffatome des Porphyrins koordiniert, eine axiale Position ist durch einen Cystein-Thiolatliganden belegt. Die freie zweite axiale Stelle dient dem Sauerstofftransfer. Im ersten Schritt des Katalysezyklus wird durch ein ge

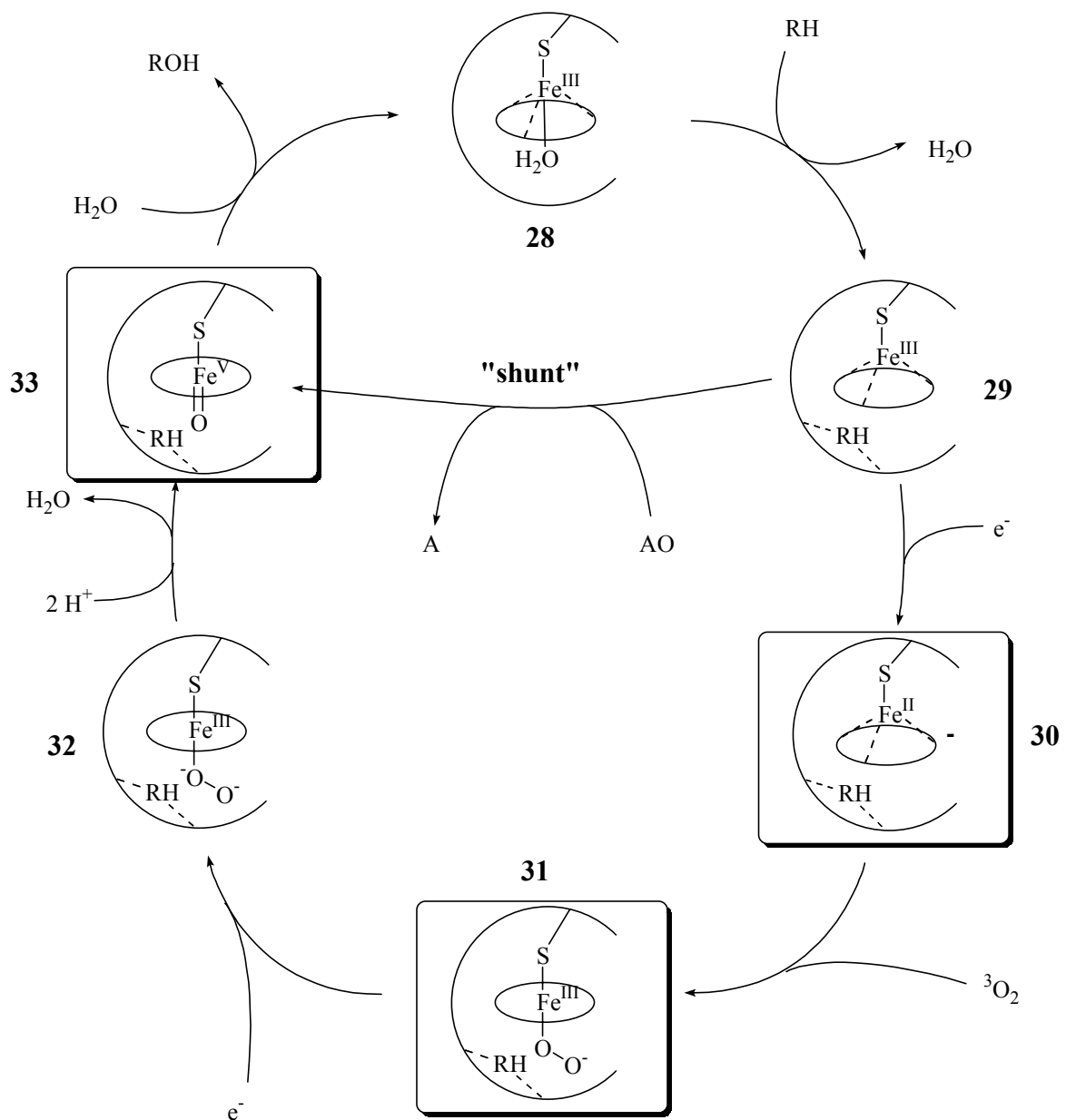


Abb. 25: Postulierter Ablauf der Cytochrom P450 katalysierten Oxidationsreaktion; offener Kreis: Enzymtasche; Kreis: Hämgruppe; RH: Substrat; die nach der Methode von Schlichting nachgewiesenen Intermediate sind durch einen Kasten hervorgehoben<sup>100</sup>

eignetes Substrat das in der Enzymtasche vorhandene  $\text{H}_2\text{O}$  verdrängt. Hierbei geht das Metallzentrum vom low-spin- in den high-spin-Zustand über. Von hier aus gibt es zwei mögliche Reaktionspfade.

Zum einen ist durch ein externes Oxidationsmittel über den „shunt-pathway“ direkt die hochvalente Eisenoxospezies **33** zugänglich. Unter physiologischen Bedingungen erfolgt aber eine Einelektronenreduktion zu einem  $\text{Fe}^{2+}$ -Komplex **30**, der analog zu Myoglobin in der Lage ist, Disauerstoff zu **31** zu binden. Durch eine nachgeschaltete Übertragung eines weiteren Elektrons wird der labile low-spin-Peroxo-Eisen(III)-Komplex **32** gebildet. Nach zweifacher Protonierung und Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  wird die hochvalente Eisenoxospezies **33** erhalten,<sup>93</sup> wobei das Eisenzentrum formal die Oxidationsstufe +5 aufweist. Spektroskopische Befunde legen aber nahe, dass es sich eher um eine Eisen(IV)oxo-Verbindung mit einem Radikalkation auf dem Porphyrinliganden handelt.<sup>94</sup> Groves führte zur Beschreibung des Sauerstofftransfers auf ein geeignetes Substrat den „Rebound“-Mechanismus ein (Abb. 26). Die hochvalente Eisenoxospezies **33** sollte hierbei eine Wasserstoffabstraktion eingehen; in einem zweiten Schritt wird die Hydroxyfunktion zurück auf das intermediär entstandene organische Radikal übertragen. Der Katalysezyklus wird vollendet durch die Freisetzung des oxidierten Produktes und Rekoordination von  $\text{H}_2\text{O}$  an der prosthetischen Gruppe.

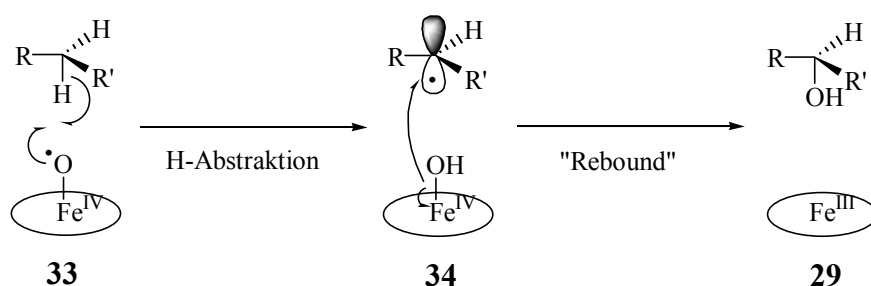


Abb. 26: Darstellung des „Rebound“-Mechanismus

Der zweistufige „Rebound“-Mechanismus wurde gestützt durch einen großen intra- und intermolekularen Isotopeneffekt<sup>95</sup> ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 11$ ) und dem Nachweis von stereochemischem Scrambling bei der Hydroxylierung von einheitlich deuteriertem Norbornan. Als ein sehr nützliches Werkzeug zur Bestimmung der Geschwindigkeiten von Cytochrom-katalysierten Hydroxylierungsreaktionen haben sich Radical-Clock-Experimente erwiesen. Newcomb *et al.* konnten bei Verwendung der hypersensitiven Radical-Clock (*trans,trans*-2-*tert*-Butoxy-3-phenylcyclopropyl)methan **35** zeigen (Abb. 27), dass neben einem radikalischen ein kationischer Reaktionspfad beteiligt ist.<sup>96</sup> Die Lebensdauer der beteiligten Radikale wurde mit weniger als 100 fs ermittelt. Diese Resultate legen nahe, dass keine Intermediate im Verlauf

der Reaktion gebildet werden und stehen somit in Widerspruch zu dem langläufig akzeptierten „Rebound“-Mechanismus.<sup>97</sup>

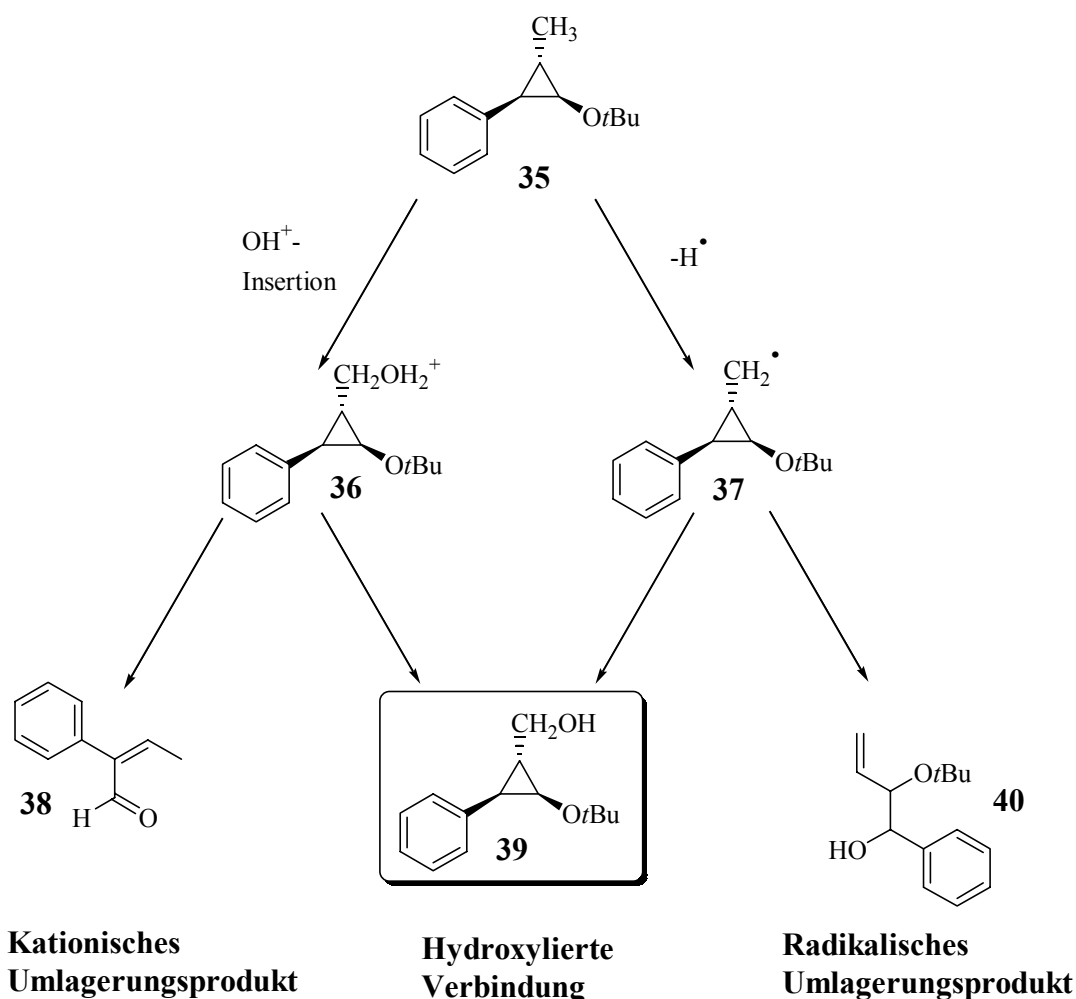


Abb. 27: Reaktionspfade für die Cytochrom-katalysierte Hydroxylierung der hypersensitiven Radical-Clock **35** nach Newcomb<sup>96</sup>

Seit gereinigte membrangebundene Cytochrome und deren *in-vivo*-Redoxpartner verfügbar sind,<sup>98</sup> hat eine intensive Forschungstätigkeit zum Erschließen der Struktur-Funktions-Beziehung eingesetzt.<sup>89f</sup>

Am besten charakterisiert hinsichtlich der Struktur und der biochemischen Funktion ist Cytochrom P-450cam, welches die Transformation von Campher zu 5-*exo*-Hydroxycampher katalysiert.<sup>89f</sup> Von dieser Verbindung ist sowohl der Substrat-Enzym- als auch der Produkt-Enzym-Komplex seit längerem bekannt.<sup>99</sup> *Schlichting et al.* gelang es 2000, drei Intermediate des Cytochrom P-450cam-Reaktionszyklus mittels einer Kombination von Tieftemperaturabfangexperimenten und Kryokristallographie strukturell aufzuklären (vgl. Abb. 25).<sup>100</sup> In der hochvalenten Eisenoxospezies **33** befindet sich ein Sauerstoffatom mit einem Abstand von ca. 1.65 Å über dem Zentralmetall der Hämgruppe, deutlich verkürzt zu einer normalen Fe-O-

Bindungslänge (ca. 1.8 Å). Durch gezielte Mutation in der Proteinkette gelang es, wertvolle Hinweise zum genauen Mechanismus der Sauerstoffaktivierung zu erhalten. Gerichtete Mutation bei Cytochrom P-450cam in Position 252 zeigt, dass an dieser Stelle die Proteinhülle durch eingebautes Threonin die Stabilität der intermediären Peroxoverbindung **32** assistiert.<sup>101</sup> Mittels der gleichen Methode gelang es, die Bedeutung von Asparaginsäure in der Enzymtasche als Protonenschaltstelle zu etablieren.<sup>102,103</sup> Poulos postulierte auf der Basis von Kristallstrukturuntersuchungen, dass neben dem Pull-Effekt auf der Oberseite durch Protonierung auch der proximale Cystein-Ligand durch einen Push-Effekt den O-O-Bindungsbruch induziert.<sup>104</sup>

### 4.3 Peroxidasen

Verwandt zu den Cytochromen P-450 sind die Häm-Peroxidasen, die für die Zelle schädliches H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Wasser reduzieren. Wichtige Reaktionen der Peroxidasen finden sich unter anderem bei der Transformation von schwer oxidierbaren Substraten (Fettsäuren, Amine, Phenole, Chloride oder Xenobiotika),<sup>7,9a</sup> der Iodierung von Aromaten und der Oxidation von Cytochrom c durch die Cytochrom c-Peroxidase.<sup>105</sup> Eine der am besten untersuchten und auch strukturell erschlossenen Peroxidasen ist die Meerrettich-Peroxidase (HRP).<sup>106</sup> Eine ähnliche Funktion haben die Katalasen, die enzymatisch die Disproportionierung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O durchführen.

Der strukturelle Unterschied zu Cytochrom P-450 liegt darin, dass eine axiale Position nicht von einem Thiolatliganden, sondern von einer Imidazol-Base, von proximalem Histidin, besetzt ist. Analog zu den Cytochromen P-450 dient die zweite Koordinationsstelle zur oxidativen Transformation geeigneter Substrate. Der in der Literatur akzeptierte und noch nicht in allen Details verstandene Mechanismus des Sauerstofftransfers ist in Abb. 28 aufgeführt.

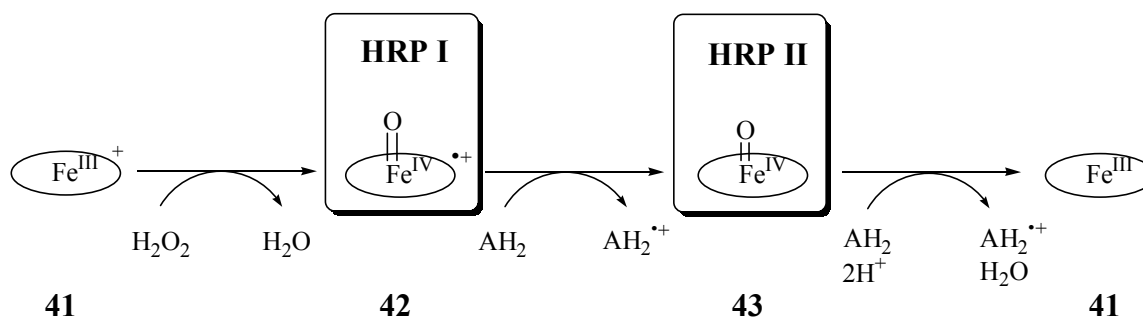


Abb. 28: Mechanismus der Meerrettich-Peroxidase-(HRP)-katalysierten Oxidationsreaktion



## 5 Modellstudien zum Verständnis Eisenhäm-katalysierter Oxidationsreaktionen

Da die detaillierten Vorgänge an den jeweiligen reaktiven Zentren in den Enzymen nur durch aufwendige Techniken und sehr hohen Zeitaufwand nachvollzogen werden können, ist es oft von Vorteil, die funktionalen Einheiten von komplexen biologischen Strukturen durch relativ kleine Verbindungen zu modellieren. Bei geeigneter Wahl der Modelle gelingt es, die einzelnen Schritte einer Reaktionskaskade zu studieren. Im Folgenden werden die relevanten Ergebnisse von theoretischen Studien und von experimentellen Arbeiten zusammengefasst. Der Schwerpunkt soll hierbei vor allem auf den Peroxokomplexen von Eisen(III)porphyrinen und den hochvalenten Eisenoxokomplexen liegen.

### 5.1 Theoretische Studien zu Peroxo- und hochvalenten Oxokomplexen der Eisenporphyrine

Theoretische Studien können oftmals wertvolle Hinweise zum detaillierten Verständnis komplexer Reaktionen liefern.

*Bach et al.* konnten mit Diamidoeisen(III)hydroperoxid **44** als ein stark vereinfachtes Modell zeigen, dass die energetisch günstigste Beschreibung eine Eisen(III)-überbrückte Geometrie darstellt.<sup>107</sup> Diese Verbindung ist in der Lage, mit  $\text{NH}_3$  als Nukleophil unter Sauerstofftransfer zu reagieren (*Oxenoid*-Reaktion).

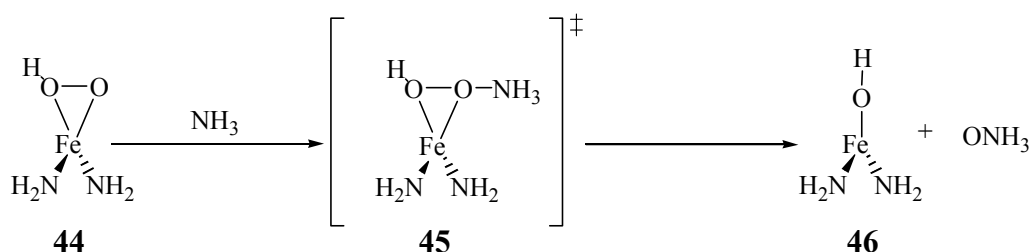


Abb. 29: Oxidation von  $\text{NH}_3$  durch einen Diamidoeisen(III)hydroperoxidkomplex<sup>107</sup>

Die *ab-initio*-Rechnungen zeigen, dass Oxidationsreaktionen unter geeigneten Bedingungen erfolgen können, ohne dass ein hochvalenter Eisenoxokomplex gebildet werden muss. Die

Protonierung von **44** erfolgt am anionischen Sauerstoff, begünstigt um 29.8 kcal/mol gegenüber einer Protonierung am bereits Proton-tragenden Sauerstoffatom.

In einer Reihe von theoretischen Arbeiten demonstrierten *Loew et al.*, dass im Gegensatz zu den vorherigen Berechnungen im Falle der Peroxidkoordination am Eisenzentrum der Häm-gruppe mit proximalem Histidin in axialer Position nur eine stabile end-on Geometrie gefunden wird.<sup>108</sup> Die spektroskopischen Eigenschaften der postulierten Peroxyverbindungen werden vorhergesagt.<sup>109</sup> 1998 untersuchte die gleiche Arbeitsgruppe den Reaktionspfad im Falle der Methylthiolat-ligierten Eisen(III)-Häm-Verbindung zur hochvalenten Eisenoxospezies **33**. Ausgehend von der end-on Koordination des Disauerstoffs an das Eisen(II)zentrum<sup>110</sup> erfolgt die erste Protonierung am distalen Sauerstoffatom, wobei die O-O-Bindung deutlich gelockert wird.<sup>111</sup> Die zweite Protonierung erfolgt hingegen bevorzugt am anionischen Sauerstoffatom. Um einen effizienten, direkten Zugang zur hochvalenten Eisenoxospezies zu erhalten, und um die Freisetzung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu verhindern, ist es aber notwendig, zwei Protonen simultan auf das terminale Sauerstoffatom zu übertragen. Um der in Kapitel 4.2.2 geschilderten Problematik zur Erklärung des detaillierten Reaktionsablaufes zu entgehen, wurde eine zweifache Protonierung des proximalen Sauerstoffatoms mit anschließender Übertragung des terminalen Sauerstoffs zur Diskussion gestellt.<sup>112</sup> *Collman et al.* entwickelten eine agostische Alternative eines Substrates mit Produktbildung unter reduktiver Eliminierung.<sup>113</sup>

*Kuramochi et al.* konnten mittels Dichtefunktionalrechnungen den elektronischen Zustand von Compound I **42** und Compound II **43** der Häm-Peroxidasen sehr detailliert beschreiben und mit spektroskopischen Daten korrelieren. Eine Verbiegung des Porphyrinliganden scheint die Bildung einer hochvalenten Eisenoxospezies **42** zu protegieren.<sup>114</sup>

Um die konträren experimentellen Ergebnisse zur Hydroxylierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in einer Theorie zusammenfassend beschreiben zu können, führten *Schwarz et al.* das „Two-State-Reactivity-(TSR)-Paradigm“ ein.<sup>115</sup> Hierunter wird eine thermische Reaktion verstanden, die im Reaktionsverlauf ein Spin-Crossover eingeht, wobei die Produktbildung sowohl von der Spininversion als auch von den Aktivierungsenergien beider Hyperflächen abhängt. Dieses Verhalten konnte bei der Hydroxylierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch FeO<sup>+</sup> beobachtet werden.<sup>116</sup> Je nach betrachteter Reaktion eröffnet sich hiermit ein Reaktionspfad, der deutlich geringere Aktivierungsenergien zulässt. *Shaik et al.* entwickelten dieses Konzept weiter zur Beschreibung Cytochrom P-450-katalysierter Hydroxylierungsreaktionen.<sup>117</sup> Da im Reaktionsverlauf die beiden Spinzustände sehr dicht beieinander liegen und Spin-Crossing zur Senkung der Aktivierungsenergie beitragen kann,

entsteht ein paradoxes mechanistisches Bild, das je nach Substrat sowohl einen radikalischen als auch einen nicht-radikalischen Reaktionspfad beschreibt.

## 5.2 Modellstudien zur Oxidationskatalyse durch Eisenporphyrine

Um die Chemie der Cytochrome zu modellieren, wurde eine Vielzahl von Studien an Tetraarylporphyrinen durchgeführt. Jedes geeignete Metall (V, Mn, Cr, Fe, Co, Ru) sowie Porphyrinliganden unterschiedlichster Elektronik wurden eingesetzt in mechanistischen und präparativen Studien.<sup>89b,118</sup> Die hierzu benötigten Modellverbindungen und Metallkomplexe sind gut zugänglich.<sup>119</sup> Auch hinsichtlich der Oxidationsmittel kam eine breite Auswahl zum Einsatz (Persäuren, Alkylhydroperoxide, Iodosobenzen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Aminoxide, Hypochlorite sowie Disauerstoff in Kombination mit einem Reduktionsmittel).<sup>89</sup>

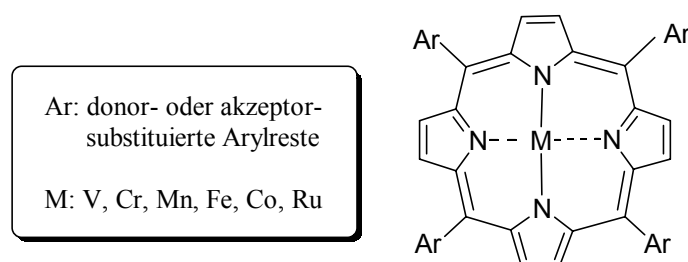


Abb. 30: Tetraarylporphyrine als biomimetische Oxidationskatalysatoren

Die Untersuchungen an Modellverbindungen verfolgen mehrere Ziele. Zum einen können Modellstudien Vorgänge in Enzymen nachvollziehbarer machen. So konnte gezeigt werden, in welcher Weise Picket-Fence-Verbindungen am Eisen(II)zentrum reversibel Sauerstoff binden können, und welche strukturellen Voraussetzungen zum Funktionieren einer Häm-Mimese notwendig sind (Kapitel 4.1.2). Vor allem gilt das Interesse dem Verständnis Metalloporphyrin-katalysierter Elektronen- und Sauerstofftransferreaktionen.<sup>89f</sup> Jedes Intermediat des Katalysezykluses wurde versucht zu detektieren. Die Rolle, die jedem Bauteil an der prosthetischen Gruppe zukommt, konnte herausgearbeitet werden. Es wurde demonstriert, wie wichtig der Porphyrinligand für die Funktion des Modellenzym ist, welche Rolle dem axialen Liganden zugeschrieben werden kann, wie wichtig die Oxidationsstufe und der elektronische Zustand des Zentralmetalls ist und welche strukturellen Voraussetzungen die Enzymperipherie zur Assistenz der Reaktion erfüllen muss.<sup>89b,89f,118,119</sup> Es konnte anhand von

Modellstudien gezeigt werden, dass hochvalente Eisen(IV)oxospezies für den Ablauf biologischer Oxidationsreaktionen die entscheidenden Intermediate darstellen. Über den „shunt-pathway“ sind hochvalente Eisenoxoverbindungen direkt erhältlich.<sup>7,9a</sup> Durch spektroskopische Methoden konnten die elektronischen und strukturellen Eigenschaften an Modellverbindungen studiert werden. Besonderes Interesse kommt auch den Vorläufermolekülen zu, um den Weg der Sauerstoffaktivierung *in vivo* zu verstehen. So stehen die Peroxoverbindungen der Eisen(III)porphyrine oftmals im Mittelpunkt, da diese Verbindungen Vorläufer zur Generation von hochvalenten Eisenoxospezies sind und offenbar selbst Oxidationsaktivität aufweisen können.<sup>120</sup> Strukturelle Studien zu Peroxokomplexen der Eisen(III)porphyrine sind unbekannt, der selektive Zugang zu dieser Verbindungsklasse ist schwierig. Die experimentellen Ergebnisse über den individuellen Reaktionsablauf sind teilweise widersprüchlich, die exakten Mechanismen, gerade im Bereich der Epoxidierung von Olefinen oder der Oxidation an Heteroatomen, nicht im Detail ergründet.<sup>121</sup> Um biomimetische Studien durchzuführen, wurden auch komplexere Porphyrinarchitekturen mit hydrophober Tasche auf der Oberseite und kovalent gebundenen, proximalen Liganden entworfen.<sup>122</sup> Metalloporphyrine wurden zur Modellierung funktionaler Einheiten in Micellen<sup>123</sup> oder Polymermatrices<sup>124</sup> eingebettet. Auch komplexere Vorgänge wie die Kanzerogenese konnten durch eine Metalloporphyrin-simulierte Phase I Reaktion nachgestellt werden.<sup>125</sup>

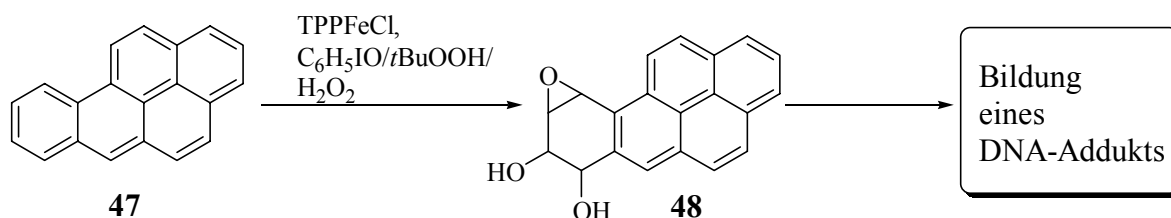


Abb. 31: Aktivierung von Promutagenen 47 durch TPPFeCl und verschiedene Oxidantien im Ames Test

Andererseits interessiert man sich für die Anwendung von Metalloporphyrinen in der präparativen Chemie bei Transformationen, die durch andere Methoden nur schwer oder gar nicht realisierbar sind. Dazu gehören die molekulare Erkennung von Aminosäureestern an Zinkporphyrinen,<sup>126</sup> die Funktionalisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen<sup>127</sup> und zunehmend die chirale Epoxidierung von Olefinen,<sup>128</sup> die weder nach *Sharpless* noch nach *Jacobsen* transformierbar sind. Herausragendes Beispiel hierfür stellt die stereoselektive Epoxidierung terminaler Olefine nach *Collman* dar.<sup>33</sup>

## 6 Fragestellung

In den vorangestellten Kapiteln wurde der Stand der Forschung zu den Oxidationsreaktionen *in vivo* und den Modellenzymen umrissen. Obwohl eine Vielzahl an Experimenten und mechanistischen Studien durchgeführt wurden, ist der detaillierte Mechanismus des Sauerstofftransfers auf organische Substrate nicht zufriedenstellend geklärt. Daher soll in dieser Arbeit der exakte Verlauf der Sauerstofftransferreaktionen untersucht werden, um einen vertiefenden Einblick in den genauen Ablauf biologischer Oxidationsreaktionen zu gewinnen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird zuerst auf die Synthese der benötigten Modellsubstanzen eingegangen. Neben einem neuen Ansatz zur Porphin-Synthese werden die Möglichkeiten zur Darstellung von *meso*-Tetraarylporphyrinen skizziert und deren jeweilige Anwendungsbreite in der Synthese dargelegt. Die erhaltenen Verbindungen werden hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften charakterisiert. Ein weiterer Bestandteil dieses Abschnitts besteht in der selektiven Funktionalisierung der Ligandenperipherie zur Entwicklung neuer *meso*-Tetraarylporphyrinverbindungen.

Im nächsten Teil wird die zielgerichtete Synthese einer Vielzahl von Metalloporphyrinen beschrieben mit einer breiten Auswahl an Metallen. Für den weiteren Fortgang der Arbeiten war es darüber hinaus auch nötig, eine Reihe von Metalloporphyrinen mit verschiedenen axialen Liganden zu erhalten, um die Folgeuntersuchungen durchführen zu können.

Im dritten Teil wird geschildert, inwiefern oxenoiden Intermediaten eine Rolle in Metalloporphyrin-katalysierten Oxo-Transferreaktionen zukommt. Durch Reaktionsführung in neutralem bzw. basischem Milieu wird die Synthese neuartiger Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine beschrieben. Ein Schwerpunkt liegt auf dem Nachweis dieser Verbindungen durch Applikation verschiedenster spektroskopischer Methoden. Des Weiteren wird untersucht, welche Substrate oxidativ mit Eisenoxenoiden transformiert werden können. Ebenfalls in diesem Zusammenhang von Interesse ist die Ausarbeitung alternativer Darstellungswege zu diesen Komplexen und deren Umsetzung zu noch oxidationsaktiveren Verbindungen.

Im abschließenden Teil stehen die hochvalenten Eisenoxospezies (vgl. Compound I) und deren Oxidationsaktivität im Mittelpunkt des Interesses. In diesem Abschnitt wird zuerst die Eignung unterschiedlich substituierter Porphyrine in der Oxidationsreaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie und MALDI-TOF-MS untersucht. Um den genauen Ablauf der Reaktion genauer studieren zu können, wird auch die Sauerstoffübertragung auf sterisch gespannte aliphatische Olefine zusammenfassend dargestellt.

## 7 Porphin-Synthese

### 7.1 Literaturübersicht zur Porphin-Synthese

Die Ausführungen in den einleitenden Kapiteln belegen, welche fundamentale Bedeutung den Porphyrinen als „Pigmenten des Lebens“ zukommt. Sowohl die prosthetischen Gruppen des Hämoglobins (Protoporphyrin IX **21**) und der Cytochrome als auch die synthetisch für Modellstudien einfacher zugänglichen Tetraarylporphyrine leiten sich von einer gemeinsamen Leitstruktur ab, dem einfachsten Tetrapyrrol Porphin **49** (Abb. 32).

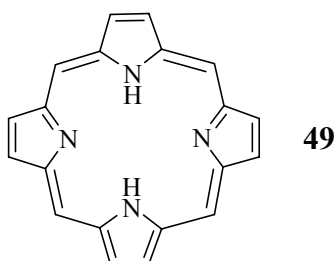


Abb. 32: Struktur von Porphin **49**

Aufgrund der herausragenden Struktur und deren Bedeutung für die Modellstudien im Bereich der Bioorganischen und Bioanorganischen Chemie stellt Porphin **49** ein interessantes Synthesziel dar. Obwohl es sich um eine relativ einfache, hochsymmetrische Verbindung handelt, ist die Darstellung größerer Mengen in einer kurzen und einfachen Synthese noch immer ein Problem (Abb. 33).<sup>129</sup> Die bislang effizienteste Porphin-Synthese gelang *Longo et al.*, bei welcher bei der Reaktion von 2 mL 2-Hydroxymethylpyrrol **50** in 3 L chromatographiertem Ethylbenzen bei 100 °C nach 14 d 8-10 % **49** erhalten werden konnten.<sup>130</sup> Von Nachteil bei dieser Synthesesequenz ist die sehr zeit- und kostenaufwendige Synthese der notwendigen Vorläufersubstanz 2-Hydroxymethylpyrrol **50**. *Rothmund* erhielt bereits 1936 bei der Umsetzung von Pyrrol **53** mit Formaldehyd **52** in Methanol/Pyridin unter Sauerstoffausschluss und unter Druck **49** in einer Ausbeute von 0.08 %.<sup>131</sup> 1993 wurde eine Weiterentwicklung der *Rothmund*-Reaktion von *Neya et al.* vorgestellt, wobei kleine äquimolare Mengen von Pyrrol **53** und Formalin **52** zu einer kochenden Lösung aus Propionsäure zugesetzt wurden.<sup>132</sup> Bei großen Verdünnungen waren mittels dieser Eintopfreaktion nach Oxidation der Chlorinverunreinigungen mit Chinon und chromatographischer Aufreinigung bis zu 0.9 % **49** gewinnbar.

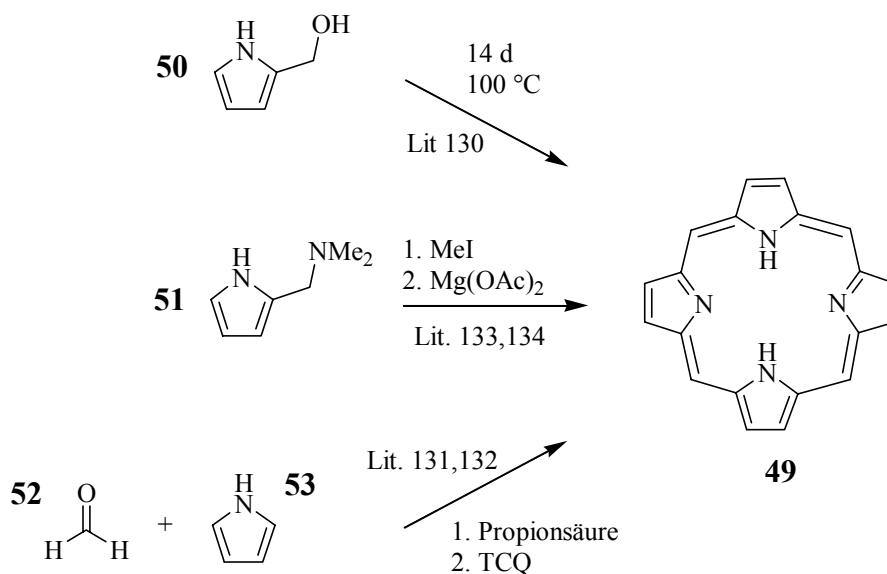


Abb. 33: Übersicht über die Darstellung von Porphin **49** bis zum Jahre 1993 <sup>130,131,132,133,134</sup>

Ein neuer Ansatz wurde 1999 von *Taniguchi et al.* in die Porphin-Synthese eingeführt.<sup>135</sup> Hierbei wurde, ausgehend von Pyrrol, das sehr säure- und oxidationsempfindliche 2,5-Bis-(hydroxymethyl)pyrrol **54**<sup>136</sup> dargestellt, welches in Gegenwart von HCl mit zwei Äquivalenten Pyrrol **53** zum ebenfalls sehr instabilen Tripyrran **55** gekuppelt wurde. In großer Verdünnung konnte **55** mit einem Äquivalent **54** zu einem Tetrapyrrol **57** zyklisiert werden. Nach Oxidation mit einem Chinon erhielt man **49** in Ausbeuten bis zu 31 %, die mittels UV/Vis-Spektroskopie ermittelt wurden. Zur Gewinnung größerer Mengen an **49** ist diese Methode allerdings auch nicht geeignet, weil die Synthese der Vorläuferverbindungen auch in diesem Falle aufgrund der Labilität der Intermediate sehr aufwendig und schwierig ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, diese Synthesevariante zu nutzen, um 5,10,15,20-Tetrabromporphyrin **56** darzustellen, dessen einfache Synthese noch immer ein Problem darstellt (Abb. 34). Die Umsetzung des Porphinogens **57** ergab aber bei der Behandlung mit NBS in Anwesenheit von AIBN statt benzylicher Bromierung Aromatisierung des Tetrapyrrols, so dass diese Route nicht zum gewünschten Produkt führte.

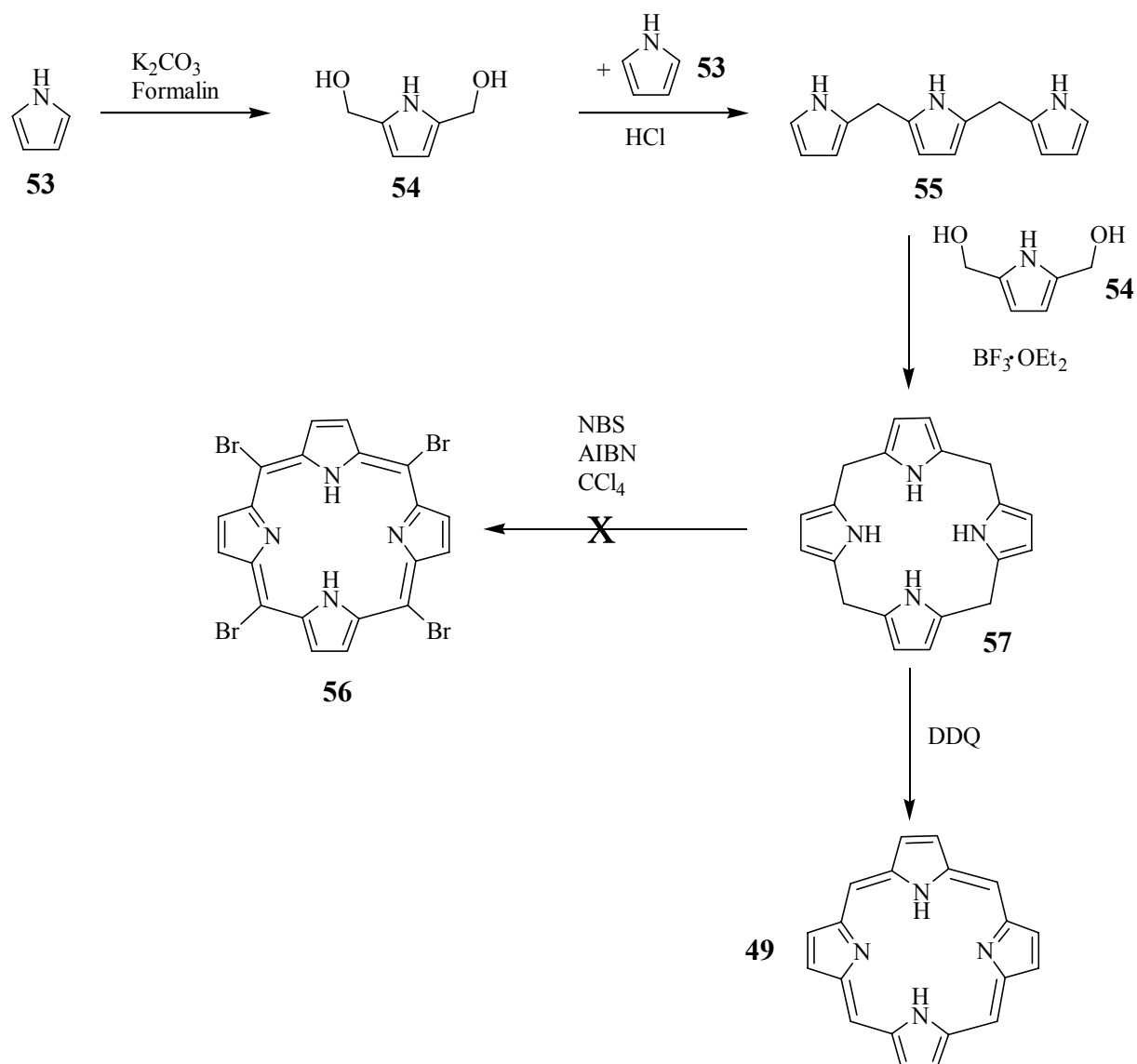


Abb. 34: Synthese von Porphin **49** nach Taniguchi<sup>135</sup>

## 7.2 Funktionalisierung an Porphinen

Neben der Synthese des Porphins **49** selbst ist die gerichtete und saubere Funktionalisierung am Grundkörper sehr problematisch. Obwohl sich sowohl natürliche als auch künstliche Porphyrinverbindungen von **49** ableiten, sind bislang nur wenige gangbare Wege in der Literatur beschrieben, um einheitliche Derivate des Porphins sauber und einfach darstellen zu können. Direkte Bromierung des Porphins liefert mit N-Bromacetamid ein monobromiertes Produkt,<sup>137</sup> wohingegen die Bromierung des Magnesiumkomplexes mit dem gleichen Bromierungsmittel das *meso*-Tetrabromderivat des Porphins **56** ergibt.<sup>138</sup> Die Bromierung mit



Dibromisocyanursäure in konzentrierter Schwefelsäure nach *Longo et al.*<sup>139</sup> liefert eine nur schwer zu trennende Mischung von mono-, di-, tri- und tetrabromiertem Porphin. Die Nitrierung des Porphins liefert hingegen eine einheitliche Mononitrierung in der *meso*-Position.<sup>140</sup> Ebenfalls ein monosubstituiertes *meso*-Produkt liefert die *Vilsmeier-Haack*-Formylierung am Kupferkomplex des Porphins.<sup>138</sup> Der große Nachteil dieser Synthesestrategien besteht immer darin, dass **49** als Startmaterial benötigt wird und daher größere Mengen des gewünschten Materials nur sehr mühsam und aufwändig darzustellen sind.

*Senge et al.* stellten kürzlich eine neue Methode zur direkten Arylierung/Alkylierung an Nickelkomplexen des 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrins **58** vor, bei welcher mittels eines Lithiumorganyls die *meso*-Position angegriffen wird.<sup>141</sup> Nach Abfangen des Porphyrin-anions mit H<sub>2</sub>O wird durch Oxidation mit DDQ ein monoalkyliertes bzw. monoaryliertes

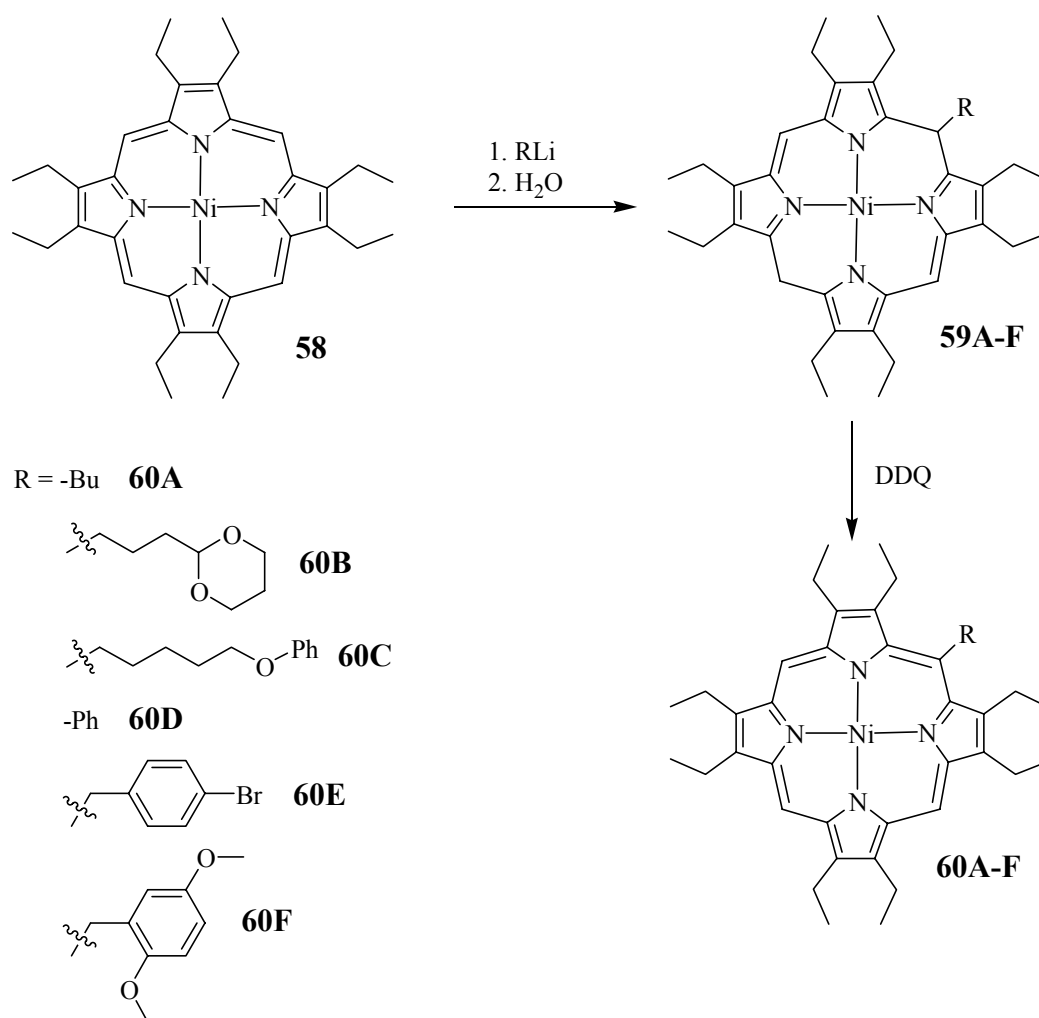


Abb. 35: Darstellung von *meso*-monofunktionalisiertem Porphyrin<sup>141</sup>

2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin **60A-F** erhalten, das in einer nachgeschalteten Reaktion unter gleichen Reaktionsbedingungen weiter in den übrigen freien *meso*-Positionen des monosubstituierten Produktes alkyliert bzw. aryliert werden kann. Die Methode ließ sich so weiterentwickeln, dass Nickelkomplexe der 5,15-Diphenylporphyrine mit einem Lithiumorganyl zu *meso*-trisubstituierten oder *meso*-tetrasubstituierten Porphyrinen umgesetzt werden können.<sup>142</sup> Das resultierende Anion kann nun entweder in einer Eintopf-Sequenz gleich mit einem Alkylierungsmittel und anschließender Oxidation zu einem vierfach funktionalisierten asymmetrischen Porphyrin umgesetzt werden oder nach Hydrolyse und Aufoxidation zum trisubstituierten Porphyrin der gleichen Reaktionssequenz noch einmal unterworfen werden. Eine Reihe von funktionalisierten C-Bausteinen können so eingeführt werden (mögliche Substituenten am einzuführenden Rest: -NH<sub>2</sub>, -OH, -CCH, -CHO).

### 7.3 Fragestellung

Obwohl Porphin **49** eine einfache hochsymmetrische Struktur hat, stellt die Synthese dieser Verbindung und deren Weiterfunktionalisierung noch immer ein lohnendes Arbeitsgebiet dar. Erste Versuche zeigten, dass die Porphin-Synthese nach *Taniguchi et al.* zur Darstellung von *meso*-5,10,15,20-Tetrabromporphyrin **56** nicht geeignet war. Ausgehend von dieser Verbindung könnte mittels hocheffizienter Palladium-katalysierter Kreuzkupplungen<sup>143</sup> eine Vielzahl an Tetraarylporphyrinen darstellbar sein. Dies würde den aufwändigen und aufgrund der Aufarbeitung komplizierten Kondensationsschritt für jedes *meso*-5,10,15,20-Tetraarylporphyrin (s. Kapitel 8) ersparen.

Die konzeptionelle Überlegung sah vor, ein Formaldehydäquivalent einzusetzen, welches im Zyklisierungsprodukt in der *meso*-Position einen Substituenten trägt, der im Idealfall sowohl zur Stammverbindung **49** als auch zur Darstellung kreuzkuppelbarer substituierter Porphine geeignet ist. Die synthetischen Überlegungen führten zu silyl- und stannylsubstituierten Porphinen, die in weiteren Reaktionen als Ausgangspunkt interessanter alternativer *meso*-Tetraarylporphyrinsynthesen dienen sollten. Daher mussten zuerst Wege zur Darstellung der Silyl- bzw. Stannylverbindungen erarbeitet werden. Zweitens mussten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine effiziente Zyklisierung erlaubten. Drittens sollte die Folgechemie der erhaltenen Verbindungen untersucht werden.

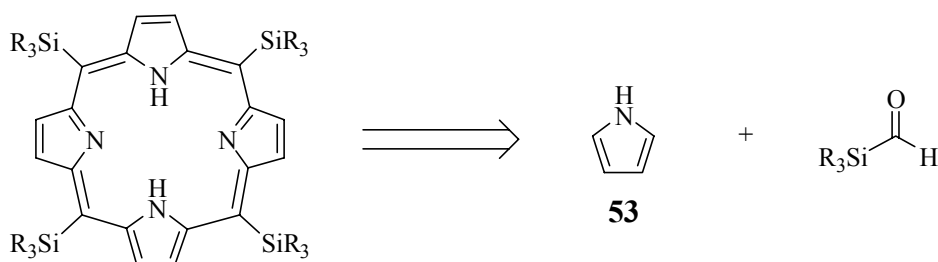


Abb. 36: Synthesestrategie zur Darstellung von meso-5,10,15,20-Tetra-(trialkylsilyl)-porphyrin; für die Stannyverbindungen gilt die prinzipielle identische Überlegung

## 7.4 Darstellung von meso-5,10,15,20-Tetra-(trialkylsilyl)-porphyrin

### 7.4.1 Versuche zur Synthese von meso-5,10,15,20-Tetra-(trialkylsilyl)-porphyrin mit Formyltrimethylsilan

Formyltrimethylsilan **62** ist eine literaturbekannte Verbindung.<sup>144</sup> **62** zeichnet sich aber durch eine geringe thermische Stabilität aus. Unter den Bedingungen der *Lindsey*-Kondensation (RT) zersetzt sich **62** rasch in Trimethylsilan und Kohlenmonoxid. Um diese Problematik zu umgehen, wurde **62** *in situ* durch *Swern*-Oxidation dargestellt.<sup>145</sup> Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 1 eq. Pyrrol **53** und  $\text{AlCl}_3$  als Lewisäure zugesetzt. Nach Oxidation mit TCQ wurde kein Porphin **49** erhalten. Offenbar zersetzt sich **62**, bevor die Kondensation mit **53** einsetzt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Einsatz von Formyltrimethylsilanen **62** nicht weiter verfolgt. Vielmehr wurde in einer alternativen Strategie die Verwendung von Formylsilanäquivalenten bevorzugt.

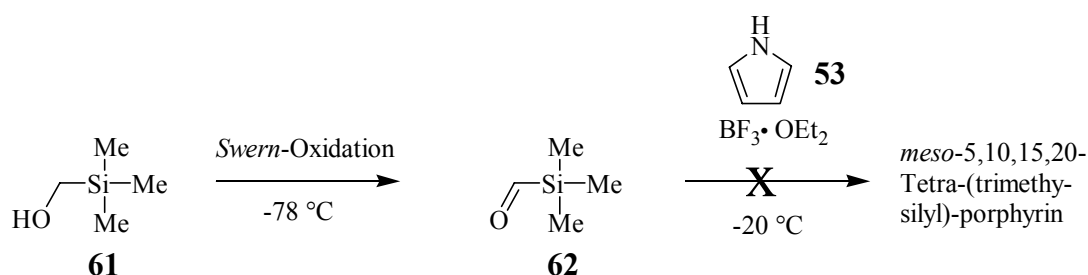


Abb. 37: Versuchte Darstellung von meso-5,10,15,20-Tetra-(trimethylsilyl)-porphyrin aus Trimethylsilylformaldehyd

### 7.4.2 Synthese von Trialkylsilyldimethoxyacetalen

Eine Alternative zur Verwendung des Formyltrialkylsilans ist die Verwendung des korrespondierenden Acetals. In einer Arbeit von *Gonsalves et al.* wurde gezeigt, dass Acetal-geschützte aliphatische Aldehyde mit Pyrrol **53** unter Katalyse von Trifluoressigsäure zu den entsprechenden symmetrischen *meso*-Tetraalkylporphyrinen umgesetzt werden können.<sup>146</sup> Angelehnt an der literaturbekannten Umpolungsstrategie nach *Seebach* und *Corey* wurde die Synthese einer Reihe von Trialkylsilyldimethoxyacetalen effizient durchgeführt (Abb. 38).<sup>147</sup> Hierbei konnte lithiiertes 1,3-Dithian **63-Li** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Vielzahl an Trialkylsilylchloriden umgesetzt werden<sup>148</sup>. Die Transformation des Thioacetals in das gewünschte Oxoacetal wurde durch Behandlung mit  $\text{HgCl}_2/\text{HgO}$  in absolutem MeOH erreicht.<sup>149</sup>

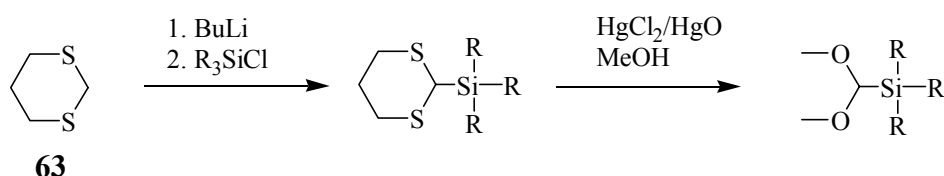


Abb. 38: Allgemeine Darstellung von Trialkylsilyldimethoxyacetalen

Die dargestellten Verbindungen sind zusammen mit den erhaltenen Ausbeuten in Tab. 3 aufgeführt, wobei die Verbindungen nach steigendem sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten geordnet sind. Der Einsatz von Chlor-(di-*iso*-propyl)-silan wurde mit in die Überlegungen einbezogen, da *Denmark et al.* zeigen konnte, dass ( $\alpha$ -Alkoxyvinyl)-silylhydride **64** nach Behandlung mit TBAF oder TBAOH in Gegenwart von Palladium effizient zu Arylvinylethern **66** umgesetzt werden können.<sup>150</sup> Sofern sich diese Gruppierung in die *meso*-Position einbauen lässt, würde diese Strategie eine alternative Kupplungsmethode in der Folgechemie zulassen.

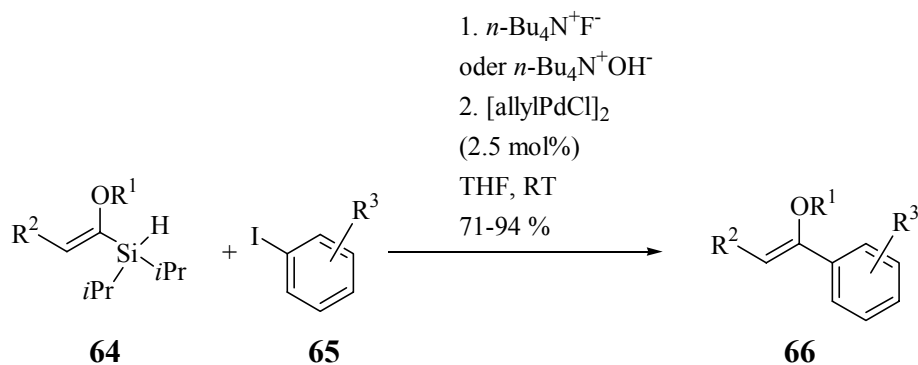
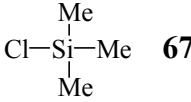
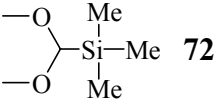
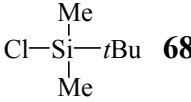
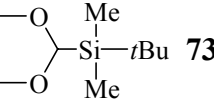
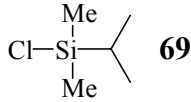
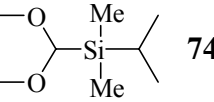
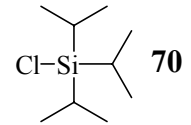
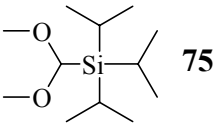
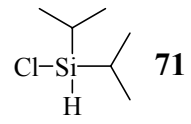
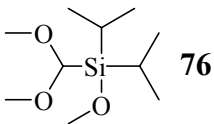


Abb. 39: Kupplung vom ( $\alpha$ -Alkoxyvinyl)-silylhydrid **64** mit dem Aryliodid **65** unter Palladium(O)-katalysierter Kreuzkupplung nach *Denmark et al.*<sup>150</sup>

Die Umwandlung des Thioacetals in ein Dimethyloxoacetal war aber verbunden mit einer oxidativen Transformation der Hydridfunktion in eine Methoxygruppierung. Alternative Methoden zur Entschützung mit  $\text{HgCl}_2/\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuCl}_2/\text{CuO}$  oder  $\text{Ag}_2\text{O}$  zeigten ebenfalls keinen Erfolg<sup>151</sup>, so dass die erhaltene Silylmethoxyverbindung direkt in der Zyklisierung eingesetzt wurde.

Tab. 3: Übersicht über die dargestellten Verbindungen (Ausbeuten nach beiden Stufen)

Eingesetztes Trialkylsilylchlorid	Erhaltenes Produkt	Ausbeute
 <b>67</b>	 <b>72</b>	79 %
 <b>68</b>	 <b>73</b>	26 %
 <b>69</b>	 <b>74</b>	32 %
 <b>70</b>	 <b>75</b>	68 %
 <b>71</b>	 <b>76</b>	55 %

### 7.4.3 Zyklisierung zu *meso*-5,10,15,20-Tetra-(trialkylsilyl)-porphyrin

Formyl-(tri-*iso*-propyl)-silan **78** weist bei RT bei Sauerstoffausschluss eine sehr hohe Stabilität auf.<sup>152</sup> Daher wurde diese Verbindung für die Optimierung der Darstellung von *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propyl)-porphin **77** herangezogen, da unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Entschützung des Acetals zur freien Aldehydfunktion nicht ausgeschlossen werden kann. Um die geeigneten Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurden 2.5 mmol Tri-(*iso*-propyl)-silyldimethoxyacetal **75** mit einer äquimolaren Menge Pyrrol **53** in 200 mL entgastem DCM mit einer Vielzahl an Lewis- und Protonensäuren umgesetzt (Abb. 40). Der Gehalt an substituiertem Porphin **77** wurde mittels DC-Kontrolle qualitativ überprüft. Die Ergebnisse der Reaktionen nach chromatographischer Aufreinigung können Tab. 4 entnommen werden.

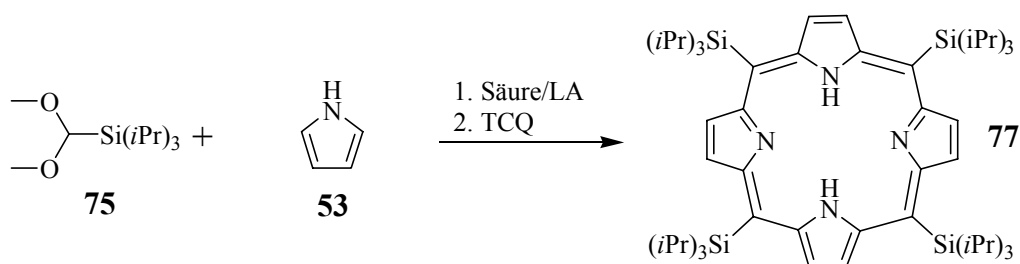


Abb. 40: Versuche zur Darstellung von meso-Tetra-(trialkylsilyl)-porphinen

Tab. 4: Übersicht zur Darstellung von meso-Tetra-(tri-iso-propylsilyl)-porphin

Lewisäure	Menge Lewisäure	Ausbeute (mg/%)
TiCl <sub>4</sub>	1 eq.	- <sup>I</sup>
BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> nach Standard <i>Lindsey</i>	0.4 eq	Spuren
MgCl <sub>2</sub> ·OEt <sub>2</sub>	0.4 eq	- <sup>I</sup>
SnCl <sub>4</sub>	1 eq	- <sup>II</sup>
FeCl <sub>3</sub>	1 eq. <sup>III</sup>	- <sup>IV</sup>
ZnCl <sub>2</sub> ·OEt <sub>2</sub>	1 eq. <sup>III</sup>	- <sup>IV</sup>
TFA	1 eq	- <sup>I</sup>
<i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	4 eq. <sup>III</sup>	Spuren
<i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	0.01 g	20/12
<i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	1 eq. <sup>III</sup>	50/31
<i>p</i> -TsOH·H <sub>2</sub> O	1 eq. <sup>III</sup>	850/36 <sup>V</sup>

Bei Verwendung weicher Lewisäuren (MgCl<sub>2</sub>·OEt<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>·OEt<sub>2</sub>) ist erst nach Tagen eine Reaktion feststellbar, die in keinem Falle zum gewünschten Produkt **77** führte. Auch bei der Verwendung von harten Lewisäuren wie TiCl<sub>4</sub> oder SnCl<sub>4</sub> war Produktbildung nicht zu detektieren, obwohl sofort nach Zugabe eine heftige Reaktion einsetzte. Beim Einsatz von FeCl<sub>3</sub> und ZnCl<sub>2</sub> sollte mittels einer Templatreaktion<sup>162</sup> die zielgerichtete Zyklisierung induziert werden. Da sowohl Fe<sup>3+</sup> als auch Zn<sup>2+</sup> genau die geeignete Ionengröße für die

<sup>I</sup> Durch DC-Kontrolle konnte ausgeschlossen werden, dass ein substituiertes Porphin entstanden war.

<sup>II</sup> Nach der Aufarbeitung wurden die Edukte zurückgewonnen.

<sup>III</sup> Die Angabe bezieht sich auf ein Äquivalent Produkt.

<sup>IV</sup> Bei der Templatsynthese wurden je 0.2 mL Pyridin zugesetzt, s. Text

<sup>V</sup> 10 mmolarer Ansatz in 500 mL DCM.

Porphinöffnung aufweisen (Tab. 1), können beide Metallionen als Schablone dienen, um die Einzelkomponenten der Reaktion zu koordinieren und am Metallzentrum zur Reaktion zu bringen. Da im Verlauf der Chelatisierung pro entstandenem Porphin zwei Protonen entstehen, wird den Ansätzen jeweils die benötigte Menge an Pyridin zugesetzt. Nach Aufreinigung erwies sich dieser Ansatz als nicht erfolgreich.

Unter den Standard-*Lindsey*-Bedingungen (DCM,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , Verdünnung, RT) wurde eine in MALDI-TOF-MS nachweisbare Menge an *meso*-Tetra-(trialkylsilyl)-porphin **77** gebildet.

Bei der Zugabe von einer kleinen Menge an *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O wurde eine rasche intensive Rotfärbung des Ansatzes gefunden. Nach Zugabe von TCQ und chromatographischer Aufreinigung wurden 12 % **77** gefunden, die mittels NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-MS nachweisbar waren. Bei Verwendung von 4 eq. *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O wurde kein Produkt detektiert, jedoch bei Verwendung von 1 eq. *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O wurden 31 % Ausbeute an *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propylsilyl)-porphin **77** erhalten. Selbst bei Durchführung größerer Ansätze ist **77** in 36 % Ausbeute nach chromatographischer Aufreinigung erhältlich.

Der Einsatz aller weiteren Silylacetalverbindungen blieb unter allen gewählten Reaktionsbedingungen erfolglos. Weder unter den üblichen *Lindsey*-Verbindungen noch unter den hier entwickelten Reaktionsbedingungen mit *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O wurde nach Chromatographie das gewünschte Produkt gefunden. Auch Temperaturenniedrigung, Veränderung der Katalysatorkonzentration und höhere Verdünnung brachten keine Verbesserung. Offenbar ist eine effiziente Abschirmung durch die Alkylsubstituenten am Siliziumatom eine unbedingte Voraussetzung für den Erfolg der Zyklisierungsreaktion.

Um die mechanistischen Details der Reaktion zu untersuchen, wurden neben *p*-TsOH·H<sub>2</sub>O weitere Brønsted-Säuren eingesetzt: TFA, Methansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure. In keinem dieser Fälle unter wasserfreien Bedingungen war Produkt detektierbar. Gab man aber Wasser vor der Zugabe der jeweiligen Brønsted-Säure hinzu, so waren chromatographisch jeweils Spuren an Produkt nachweisbar. Aufgrund dieser experimentellen Befunde liegt die Vermutung nahe, dass vor dem Start der eigentlichen Zyklisierungsreaktion zum *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propylsilyl)-porphin **77** die *in-situ*-Entschützung des Acetals erfolgt. Die intermediäre Bildung des Formyltrialkylsilans **78** erklärt auch, warum die effiziente Abschirmung durch die *iso*-Propylgruppen eine unerlässliche Voraussetzung für den erfolgreichen Verlauf der Reaktion darstellt. Unter Katalyse der Protonensäure wird **78** mit Pyrrol **53** zum gewünschten Produkt gekuppelt.

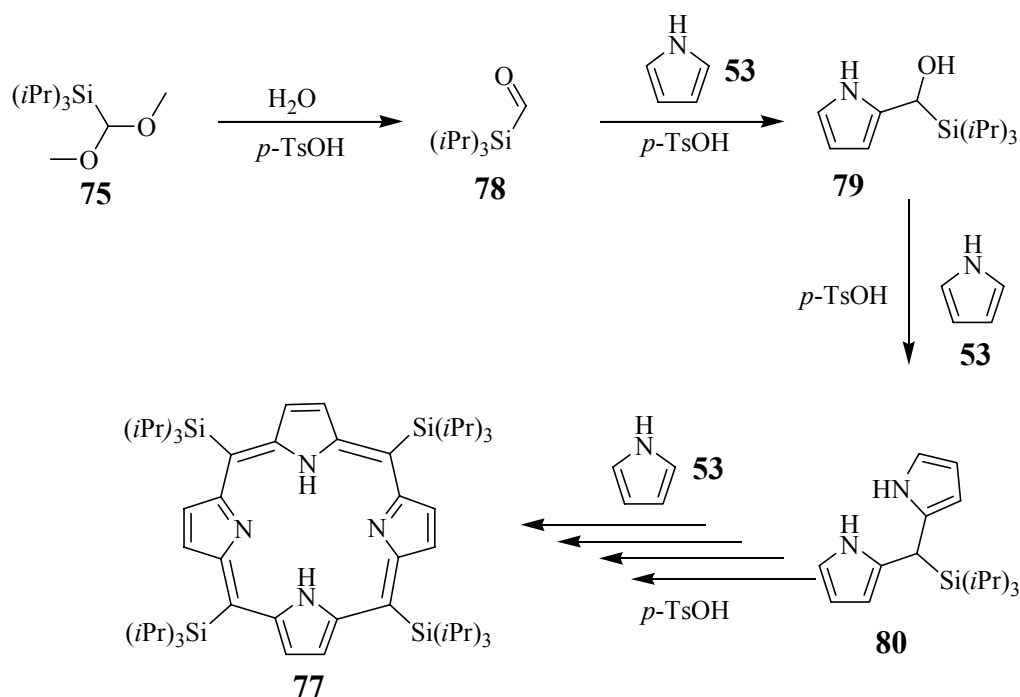


Abb. 41: Postulierter Mechanismus der Zyklisierung von Tri-(iso-propyl)-silyldimethoxyacetal **75** und Pyrrol **53** zu meso-Tetra-(tri-iso-propylsilyl)-porphyrin **77**

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften lassen den Rückschluss auf ein Porphyrinderivat zu. Nach Aufarbeitung erhält man einen intensiv violett gefärbten Stoff, der sich in Lösungsmitteln wie DCM,  $\text{CHCl}_3$ , THF oder DEE mit intensiv roter Farbe löst. Bei der Behandlung mit Säure schlägt die Farbe sofort nach grün um, typisch für protonierte Porphyrinderivate. Unter stark salzsauren Bedingungen wird Löslichkeit des resultierenden Dikations in der wässrigen Phase gefunden. Die erhöhte Basizität der Porphinstickstoffe wird bereits bei der chromatographischen Reinigung deutlich. Bei Versuchen, unter Standardbedingungen mit  $\text{CHCl}_3$  über neutralem  $\text{AlOx}$  das Produkt zu erhalten, wurde sofort eine Grünfärbung der Säule beobachtet und kein Produkt konnte erhalten werden. Erst nach Zugabe von 1 %  $\text{Et}_3\text{N}$  wurde das Produkt erhalten.

Die spektroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindung weisen einige Besonderheiten auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist ein Signal bei  $-1.13$  ppm auf ein Porphyrinderivat hin, welches den internen NH-Funktionalitäten zugeschrieben werden kann. Dabei ist zu beachten, dass die Verschiebung bereits darauf hinweist, dass der aromatische Charakter des Heteroannulens partiell verloren gegangen ist (im Vergleich: Porphin  $-3.80$  ppm). Dies zeigt, dass der Porphinligand mit den sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen aus der Planarität gezwungen wird. Weiterer Beleg für die Nicht-Planarität ist die sehr komplexe Aufspaltung der *iso*-Propylgruppen im aliphatischen Bereich. Die Signale am Pyrrolteil des meso-Tetra-*iso*-propylsilylporphyrins weisen ebenfalls ein sehr kompliziertes Aufspaltungsmuster auf.



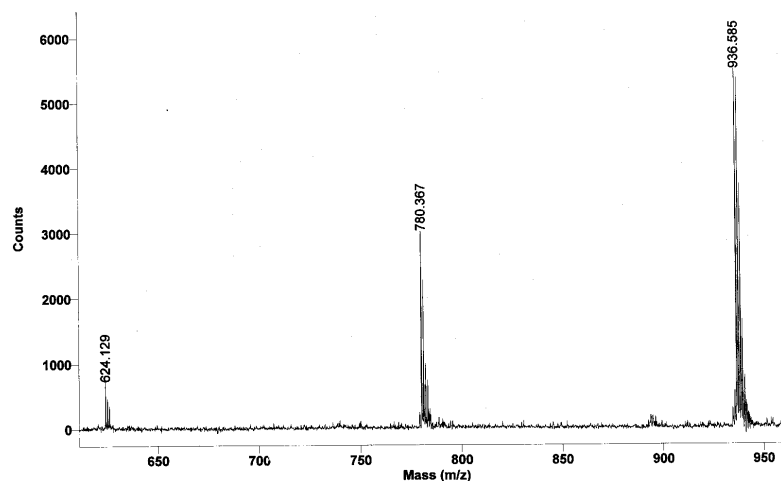


Abb. 42: Massenspektrum von meso-Tetra-iso-propylsilylporphin 77, Peaks bei kleineren Massen entstehen durch sauer induzierte Desilylierung und Verlust von  $(\text{Si}(\text{iPr})_3)^+$

Deutlicher ist die Interpretation des erhaltenen Produktes durch MALDI-TOF-MS, die nur einen einzigen Peak bei 935.0 m/z aufweist, der für das Molekülkation  $[((\text{iPr})_3\text{Si})_4\text{porphH}]^+$  steht. UV/Vis-Spektroskopie zeigt durch die intensitätsstarke Soretbande bei 429 nm, dass ein Porphinderivat synthetisiert wurde.

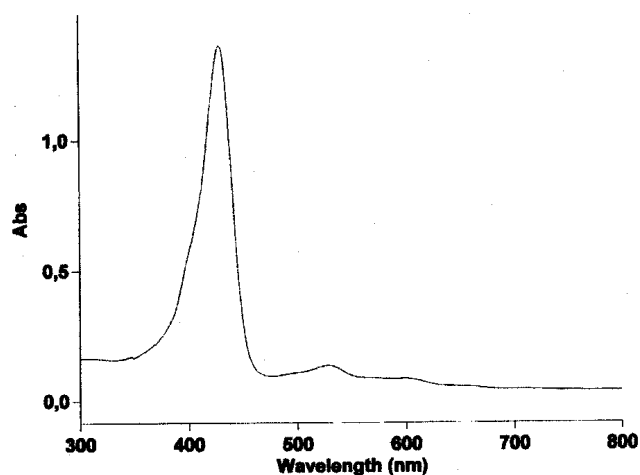


Abb. 43: UV/Vis-Spektrum von meso-Tetra-iso-propylsilylporphin 77

Um einen definitiven Strukturbeweis führen zu können und um die Probleme der Analytik vor allem bei der NMR-Spektroskopie zu umgehen, wurde versucht, die erhaltene Verbindung in eine literaturbekannte Verbindung zu transformieren. Daher wird im nächsten Kapitel die Umwandlung in Porphin 49 beschrieben.

#### 7.4.4 Untersuchung der Folgechemie

Zuerst sollte versucht werden, das erhaltene *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propylsilyl)-porphin **77** zum Grundkörper zu entschützen. Rühren mit TBAF-Lösung sowohl bei RT als auch bei 50 °C in THF erbrachte nach Aufarbeitung vollständige Rückgewinnung des Startmaterials.<sup>151a</sup> Ebenfalls blieb die Behandlung mit konzentrierter Flusssäure oder py·HF ohne Erfolg. Offenbar ist die sterische Abschirmung durch die raumerfüllenden *iso*-Propylgruppen zu groß, um eine Fluorid-induzierte Desilylierung durchführen zu können.<sup>153</sup>

Die Entschützung nach *Pittmann et al.* war hingegen erfolgreich.<sup>154</sup> Beim Rühren von **77** mit NaNH<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub> bei RT erhielt man nach Aufarbeitung und Chromatographie Porphin **49** in einer Ausbeute von 65 %. Die spektroskopischen Daten stimmen mit einer unabhängig synthetisierten Referenzprobe<sup>132</sup> überein. **49** ist mittels dieser Methode in einer Gesamtausbeute von 13 % darstellbar. Die alternative Entschützungsmethode mit Na in NH<sub>3</sub> mit einer katalytischen Menge an FeCl<sub>3</sub> bei RT führte zu einer komplexen Mischung, bei welcher paramagnetische Produkte durch Insertion von Eisen(III) in das Porphin gefunden wurden.

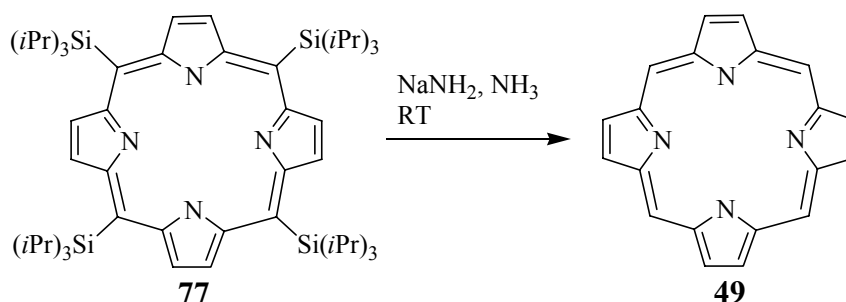


Abb. 44: Entschützung des *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propylsilyl)-porphyrins **77** mit NaNH<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>

Weniger erfolgreich gestaltete sich die Einführung eines Brom- oder Iodsubstituenten durch *ipso*-Substitution. Weder die Behandlung mit Brom in CHCl<sub>3</sub><sup>155</sup> noch die Iodierung<sup>156</sup> führte zu einem sauberen tetrabrom- bzw. tetraiod-substituierten Porphin. Bei jeder Durchführung der Reaktion wurde das Edukt wieder zurückerhalten.

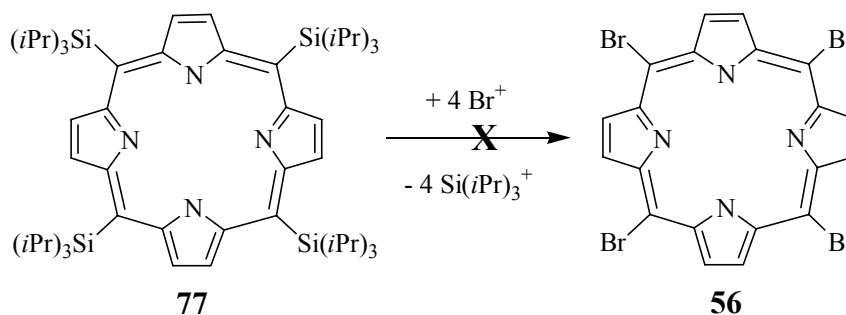


Abb. 45: Versuche zur *ipso*-Substitution der Triisopropylsilylreste

## 7.5 Versuche zur Darstellung von *meso*-5,10,15,20-Tetra-(trialkylstannyl)-porphyrin

Ein weiterer interessanter Ansatz besteht darin, anstelle eines *meso*-Tetra-(trialkyl)silylporphyrins **77** die analoge Tributylstannylverbindung dazustellen, die in der Folgereaktion direkt einer *Stille*-Kupplung unterworfen werden könnte. Aus diesem Grunde wurde Diethoxymethyl-(tri-*n*-butyl)-stannan **83** synthetisiert.<sup>157</sup> Hierzu wurde Triethylorthoformiat **82** mit Tributylzinnhydrid **81** und Isopropylgrignard in Gegenwart von AIBN zu **83** umgesetzt.

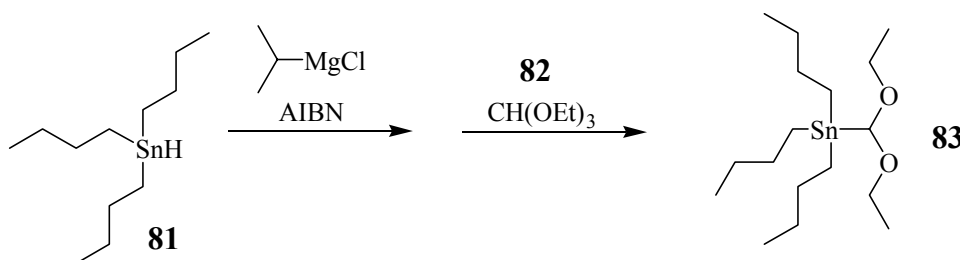


Abb. 46: Darstellung von Diethoxymethyl-(tri-*n*-butyl)-stannan<sup>157</sup>

Die Reaktion von **83** unter der Katalyse von BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> oder *p*-TsOH mit Pyrrol **53** und anschließender Oxidation lieferte eine komplexe Mischung, aus der weder im Rohprodukt noch nach Aufarbeitung mittels NMR-, MALDI-TOF- oder UV/Vis-Spektroskopie das gewünschte Produkt nachgewiesen werden konnte.

## 7.6 Fazit zu den Versuchen zur Porphin-Synthese und dessen substituierten Vertretern

Porphin **49** ist trotz seiner simplen Struktur entweder in sehr geringen Ausbeuten oder nur nach sehr hohem präparativen Aufwand in akzeptablen Ausbeuten erhältlich. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, Tri-(*iso*-propyl)-silyldimethoxyacetal **75** als silyliertes Formalddehyd-Äquivalent zu etablieren und unter der Einwirkung von 1 eq. *p*-TsOH zu *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propylsilyl)-porphyrin **77** umzusetzen. Nach Entschützen durch NaNH<sub>2</sub> in NH<sub>3</sub> bei RT wurde **49** in einer Gesamtausbeute von 13 % über fünf Stufen erhalten. Die Reaktion ist jedoch nicht auf weitere Trialkylsilyldimethoxyacetale übertragbar. Die detaillierte Untersuchung beweist, dass im Verlauf der Zyklisierung zuerst in Gegenwart von Wasser intermediär

ein Formyltrialkylsilan **78** gebildet wird, das unter den sauren Reaktionsbedingungen mit Pyrrol die Kupplung zum *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propylsilyl)-porphin **77** gemäß einer elektrophilen aromatischen Substitution eingeht.

Eine Einführung von Brom- oder Iodsubstituenten in die *meso*-Position ist bislang nicht gelungen. Hier erweist sich die Notwendigkeit, sterisch anspruchsvolle Alkylsubstituenten in der Zyklisierung zum *meso*-Tetra-(trialkylsilyl)-porphyrin einzusetzen, als Hindernis, eine schnelle und effiziente Route zu *meso*-Tetra-(bromo/iodo)-porphin zu entwickeln.

## 8 Darstellung der *meso*-Tetraarylporphyrine

### 8.1 Literaturüberblick zur *meso*-Tetraarylporphyrin-Synthese

1936 wurde von *Rothemund* erstmals die Synthese von *meso*-substituierten Porphyrinen durch Kondensation von Pyrrol mit Ethanal, Propanal, Butanal und Benzaldehyd beschrieben.<sup>158</sup> Die synthetische Vorgehensweise bestand darin, den Aldehyd und Pyrrol in Pyridin als Lösungsmittel unter sauerstofffreien Bedingungen in einer abgeschmolzenen Glasampulle zu den jeweiligen Porphyrinderivaten umzusetzen. Auch bei der Erweiterung der Reaktion auf weitere aliphatische, aromatische und heterocyclische Aldehyde wurde bei keinem Experiment mehr als 5 % Ausbeute erhalten.<sup>159</sup>

Verbunden mit einfacher präparativer Handhabung und etwas besseren Ausbeuten ist die Variante zur Darstellung von *meso*-substituierten Porphyrinen nach *Adler-Longo* bei sauren Reaktionsbedingungen und Luftzutritt.<sup>160</sup> So konnten Benzaldehyd und Pyrrol in siedender Propionsäure im Verlauf von 30 min zu *meso*-Tetraphenylporphyrin gekuppelt werden.<sup>161</sup> Nach dem Abkühlen kristallisiert das violette Produkt aus. Nach dem Muster der *Adler-Longo*-Reaktion wurde in der Folgezeit eine Vielzahl symmetrischer *meso*-Tetraarylporphyrine dargestellt.<sup>162</sup> Die Kupplung *ortho*-substituierter Aldehyde zu Porphyrinen erfolgte erst dann mit zufriedenstellenden Ausbeuten, als  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  zugesetzt wurde. Mittels dieser Templatreaktion wurden die entsprechenden Porphyrine in Ausbeuten zwischen 1 % und 3 % erhalten. Der freie Porphyrinligand wurde nach Demetallierung mittels konzentrierter HCl erhalten.<sup>162a,163</sup> Die ersten asymmetrisch substituierten Porphyrine wurden erhalten, indem eine Mischung verschiedener aromatischer Aldehyde eingesetzt wurde.<sup>164</sup> Nachteil dieser ungerichteten Methode ist die aufwändige und komplizierte Trennung der statistischen Mischung an Porphyrinen unterschiedlichen Substitutionsmusters.

Zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen wurde eine Vielzahl an Arbeiten veröffentlicht (Abb. 47).<sup>165</sup> Im ersten Schritt erfolgt ein protonenkatalysierter elektrophiler Angriff des Aldehyd-Carbonyl-Kohlenstoffatoms auf die  $\alpha$ -Position des Pyrrols. Unter Protonenkatalyse wird Wasser unter Entstehung eines benzyliischen Kations eliminiert, welches in der nachgeschalteten Reaktion mit einem weiteren Pyrrol zu einer Dipyrryleinheit **86** umgesetzt werden kann. Nach gleichem Schema bilden sich offenkettige Tri-, Tetra- und Polypyrryleinheiten, wobei nur offenkettiges Tetrapyrrolylcarbinol **87** zum Porphyrinogen **88** cyclisieren kann. Das gewünschte *meso*-Tetraarylporphyrin **89** wird durch Oxidation mit Luftsauerstoff erhalten.

Als Nebenprodukt wird häufig aufgrund nicht vollständiger Oxidation die Bildung von Chlorinen (2,3-Dihydroporphyrin) beobachtet, die oftmals weder durch Sublimation noch durch Chromatographie abtrennbar waren.

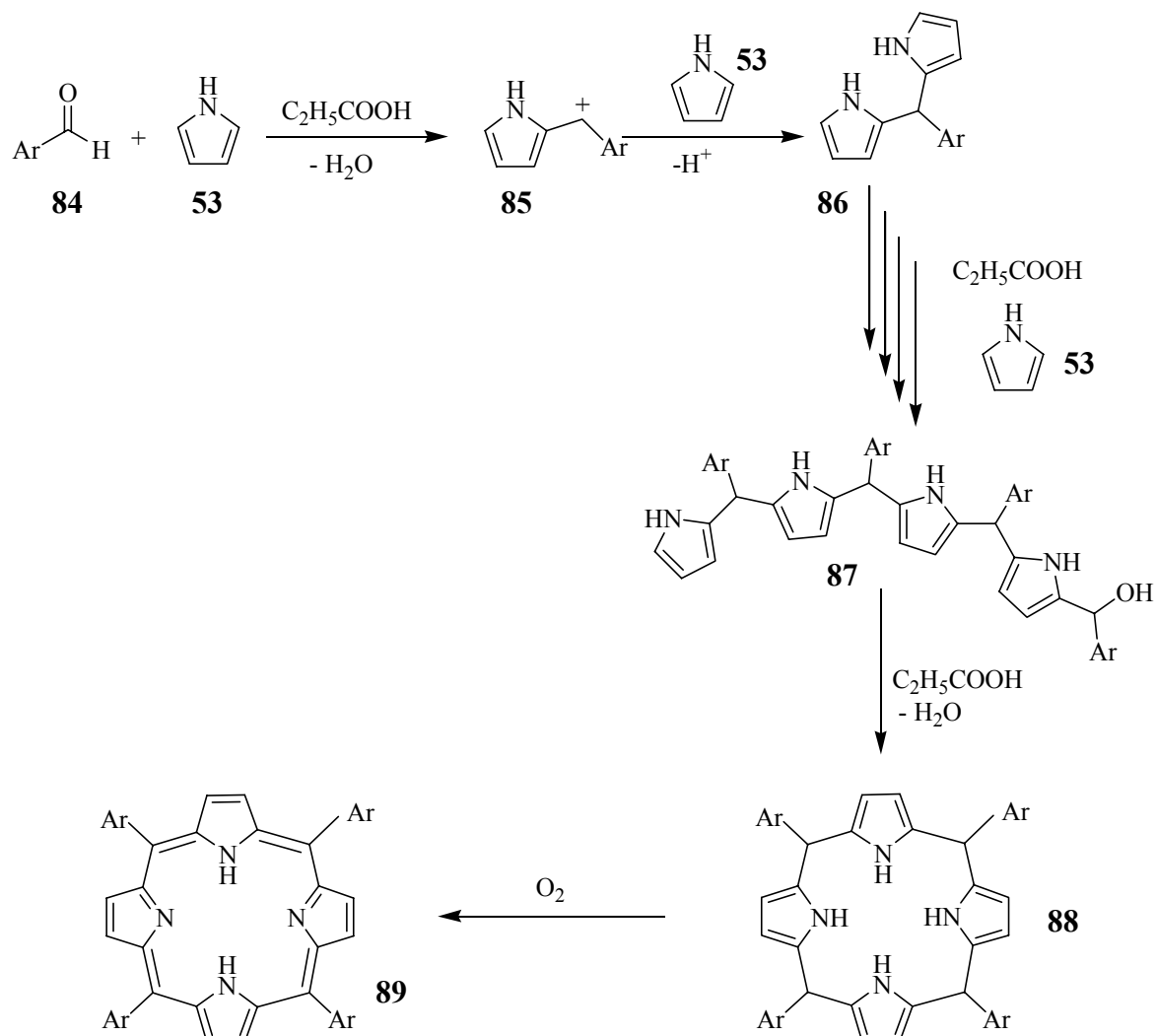


Abb. 47: Verlauf der Adler-Longo-Reaktion<sup>165</sup>

Neuere Untersuchungen von *Lindsey et al.* belegen, dass Pyrrol und Benzaldehyd unter Säurekatalyse und Ausschluss von Sauerstoff reversibel zum Tetraphenylporphyrinogen **88** reagieren (Abb. 48).<sup>166</sup> Nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes wird durch Zugabe eines Chinons (DDQ, TCQ) **88** irreversibel zum Tetraphenylporphyrin **89** oxidiert. Der vorgeschlagene Mechanismus lehnt sich eng an den der *Adler-Longo*-Reaktion an. Die Zyklisierung zu **88** läuft analog zu Abb. 47 ab, nur dass die Rolle der Propionsäure in diesem Fall von Bortrifluoridetherat übernommen wird. Die erhaltenen Ausbeuten hängen von einer Reihe von Faktoren ab. Entscheidend sind z.B. die exakte Stöchiometrie der Reaktion und die Konzentration der Edukte, der Wassergehalt des verwendeten Lösungsmittels und die Wahl des

Oxidationsmittels. Unter optimalen Reaktionsbedingungen ( $10^{-2}$  M Lösung von Pyrrol und Benzaldehyd in absolutem DCM, Zugabe von  $10^{-3}$  mol  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) konnten so über 50 % TPPH<sub>2</sub> erhalten werden. Auch der Wahl der verwendeten Lewisäure und Protonensäuren kommt eine ganz entscheidende Rolle zu, wie neuere Arbeiten von *Lindsey* belegen.<sup>167</sup>

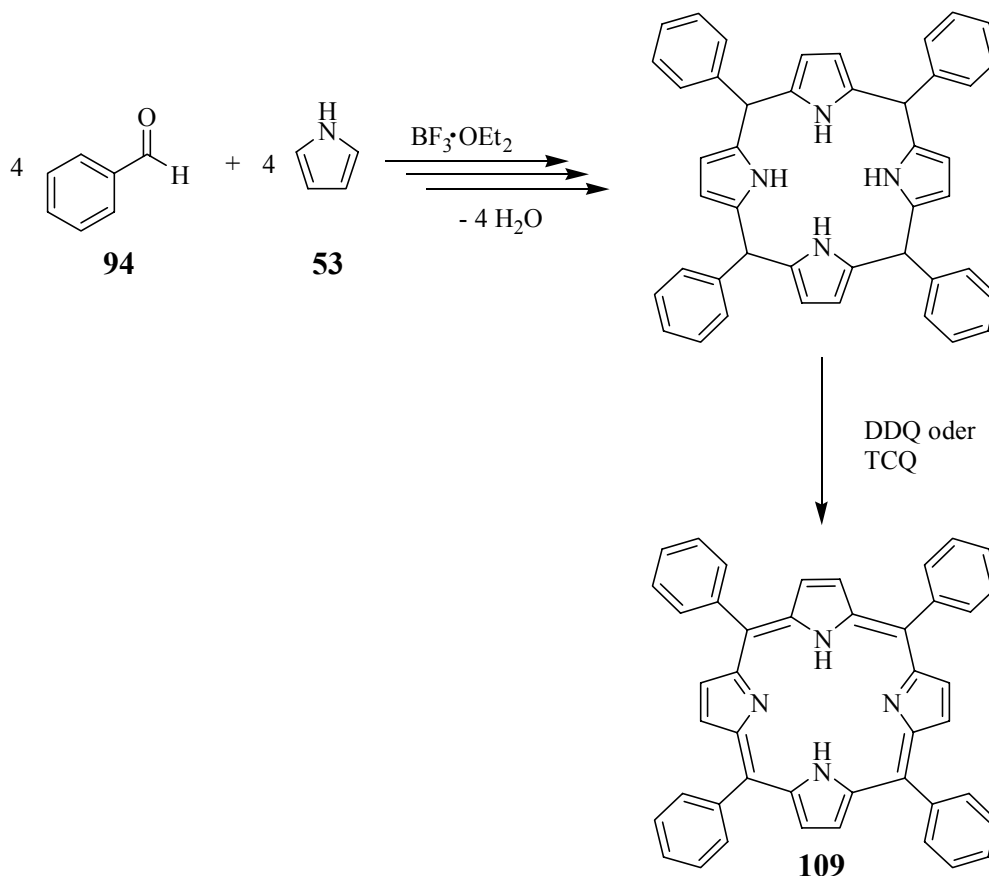


Abb. 48: Synthese der *meso*-Tetraphenylporphyrin nach Lindsey<sup>166</sup>

Die Vorteile der *Lindsey*-Methode liegen vor allem darin, dass unter sehr schonenden Reaktionsbedingungen das Produkt erhalten werden kann. *Drenth et al.* zeigten, dass auch elektronenarme und *ortho*-substituierte Aldehyde in der *Lindsey*-Reaktion eingesetzt werden können.<sup>168</sup> In dieser Arbeit wird gezeigt, welche synthetische Breite diese Kondensationsreaktion in der Darstellung von substituierten Porphyrinen aufweist.

## 8.2 Fragestellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit steht die Synthese von symmetrischen *meso*-Tetraarylporphyrinen mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften als Modellsubstrate im

Mittelpunkt. Hierbei wird zuerst auf die analog zur *Adler*-Reaktion<sup>160,161</sup> durchgeführten Synthesen eingegangen.

Die meisten Synthesen wurden an das Verfahren von *Lindsey* und *Drenth*<sup>166,167,168</sup> angelehnt. Im ersten Teil wird die Leistungsfähigkeit dieser Darstellungsvariante in Abhängigkeit von der *ortho*-Substitution des Aldehyds untersucht. Anschließend werden die nach diesem Verfahren dargestellten Liganden beschrieben, deren spektroskopische Eigenschaften umrissen werden sollen. Im letzten Teil werden synthetische Ansätze zur Derivatisierung an der Peripherie der Tetraarylporphyrine behandelt, die zu Verbindungen mit interessanten physikalischen Eigenschaften führen.

### 8.3 Darstellung eines Tetraarylporphyrins nach *Adler*

Die *Adler*-Reaktion wurde nur bei der Synthese von 2-(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **91** eingesetzt.<sup>169</sup> Die Verbindung konnte mit der in den meisten Fällen überlegenen *Lindsey-Drenth*-Methode

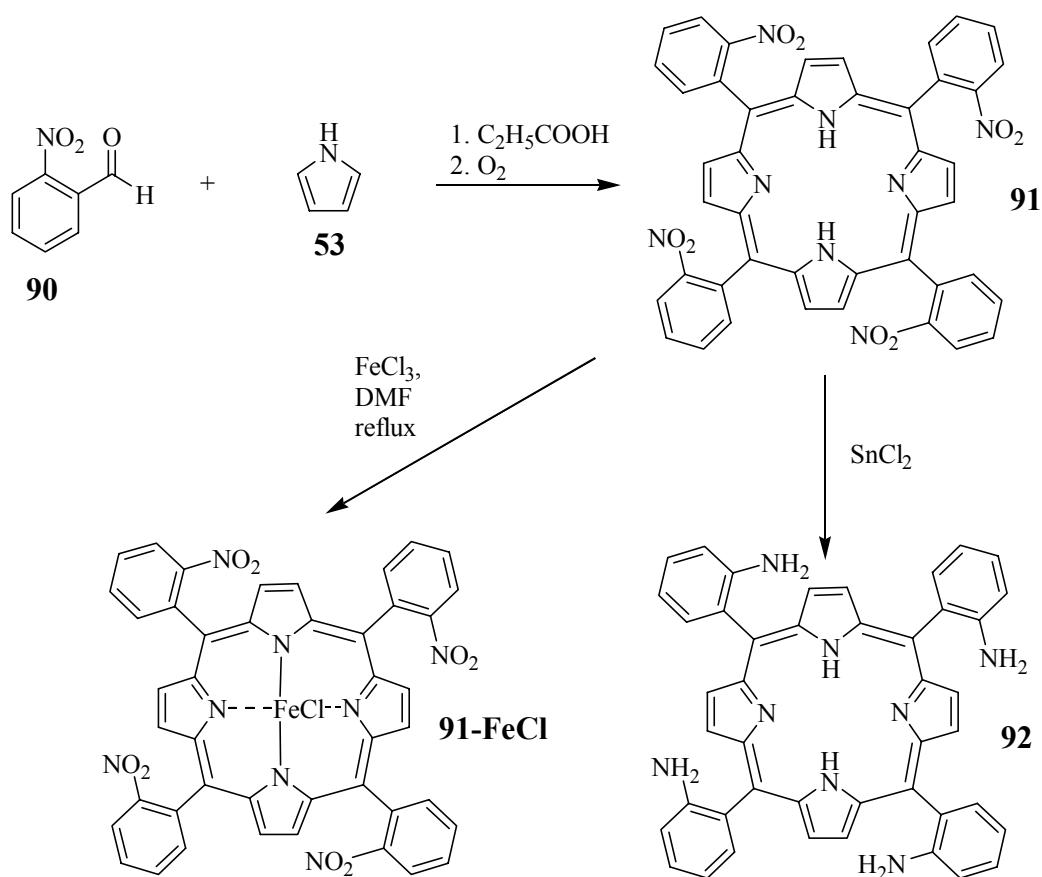


Abb. 49: Zur Synthese von 2-(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **91-FeCl**



(Kapitel 8.4) nicht dargestellt werden, weil die chromatographische Reinigung aufgrund der Unlöslichkeit nicht durchgeführt werden konnte. **91** wurde durch Kristallisation erhalten. Ein Problem bestand in der Analytik von **91**. Eine akzeptable Elementaranalyse wurde in keiner Versuchsdurchführung erhalten. Da auch aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in allen gängigen NMR-Lösungsmitteln eine Charakterisierung durch Kernresonanz nicht erfolgen konnte, konnte nur mittels MALDI-TOF-MS der Nachweis von **91** direkt geführt werden. Um die Konstitution der Verbindung zu beweisen, wurden die Nitrofunktionen mittels  $\text{SnCl}_2$  zur Aminofunktion umgewandelt. Die erhaltene Verbindung 2-( $\text{NH}_2$ )<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **92** konnte mittels NMR-, UV/Vis- und Massenspektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Auch nach Metallierung von 2-( $\text{NO}_2$ )<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **91** konnte die resultierende Verbindung 2-( $\text{NO}_2$ )<sub>4</sub>TPPFeCl **93** mittels NMR-, MALDI-TOF- und UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden.

## 8.4 Darstellung von Porphyrinen nach der *Lindsey-Drenth*-Methode

Die meisten, in dieser Arbeit verwendeten Liganden wurden nach der *Lindsey-Drenth*-Methode<sup>166,167,168</sup> dargestellt. Um die Leistungsfähigkeit dieser Reaktion zu demonstrieren, wurde zuerst die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber der Substitution in *ortho*-Position des aromatischen Aldehyds untersucht. Im anschließenden Kapitel wird die Bandbreite der synthetisierten Liganden dargestellt.

### 8.4.1 Zyklisierung von *ortho*-substituierten benzylichen Aldehyden zu *meso*-Tetraarylporphyrinen

#### 8.4.1.1 Darstellung der benötigten Aldehyde

Um die Leistungsfähigkeit der *Lindsey-Drenth*-Methode<sup>166,167,168</sup> zu untersuchen, wurden aromatische Aldehyde mit Alkylsubstituenten in *ortho*-Position benötigt (Abb. 50). Benzaldehyd **94** und 2-Methylbenzaldehyd **95** sind käuflich erhältlich, dagegen mussten 2-

Ethylbenzaldehyd **96**, 2-*iso*-Propylbenzaldehyd **97**, 2-*tert*-Butylbenzaldehyd **98** und 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzaldehyd **99** dargestellt werden.

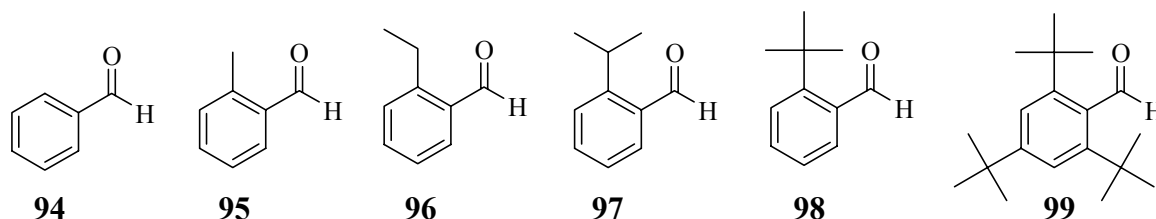


Abb. 50: Übersicht über die benötigten aromatischen Aldehyde

Die Synthese der aromatischen 2-Alkylaldehyde **96-98** gelang in einer zweistufigen Reaktionssequenz, startend von den 2-Alkylanilinverbindungen **100-102**. Die aromatische Aminofunktion wurde diazotiert und anschließend mit KI umgesetzt, so dass nach Aufarbeitung die 2-Alkyljodbenzene **103-105** erhalten wurden.<sup>170,171</sup> Nach erfolgtem Metall-

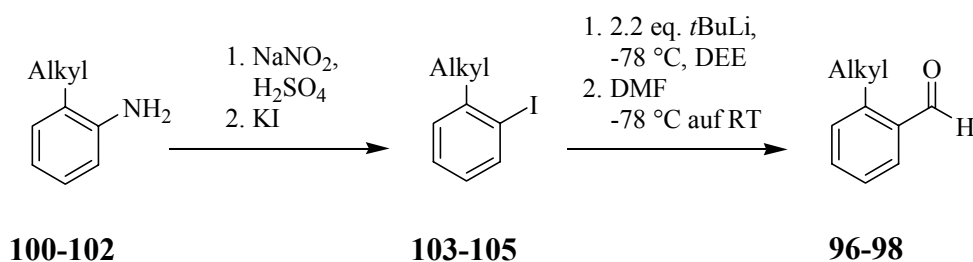


Abb. 51: Darstellung der 2-Alkylbenzaldehyde **96-98**

Tab. 5: Ausbeuten von **103-105** und **96-98**

Eingesetztes 2-Alkylanilin	Erhaltenes 2-Alkyljodbenzen	Ausbeute	Erhaltenes 2-Alkylbenzaldehyd	Ausbeute
		58 %		56 %
		53 %		32 %
		26 %		38 %

Halogen-Austausch mit *t*BuLi<sup>56</sup> in DEE bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde die erhaltene lithiierte Arylverbindung bei tiefen Temperaturen mit DMF zu einem unter den Reaktionsbedingungen stabilen tetraedrischen Intermediat umgesetzt.<sup>172</sup> Nach wässriger Aufarbeitung, Chromatographie über AlOx und Destillation zur Feinreinigung wurden die gewünschten Aldehyde **96-98** erhalten. Die Ausbeuten der einzelnen Stufen sind in Tab. 5 angegeben. Schwierigkeiten gab es vor allem bei der Darstellung von 2-*tert*-Butyliodbenzen **105**, da die Diazoverbindung sich als sehr instabil erwies.<sup>173</sup> Bei Temperaturen über  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  setzte unter Schwarzfärbung eine Zersetzung der Diazoverbindung ein. Nach Aufreinigung und Destillation wurde ein Gemisch von regioisomeren *tert*-Butyliodbenzenen erhalten. Erst bei sehr tiefen Temperaturen, vorsichtiger Zugabe der Diazotierungslösung, exakter Kontrolle der Stöchiometrie und kontrollierter Zudosierung von KI bzw. KBr wurde **105** in erwünschter Reinheit in schlechten Ausbeuten gewonnen.

Nur bei der Darstellung des 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzaldehyds **99** wurde eine alternative Strategie verfolgt (Abb. 52). Hierbei wurde 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzen **106** in Trimethylphosphat in Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in einer Ausbeute von 58 % monobromiert.<sup>174</sup> Nach Metall-Halogen-Austausch mit *n*BuLi bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF wurde die Aldehydfunktion durch Reaktion mit Ameisensäureethylester **108** eingeführt.<sup>175</sup> Nach Aufarbeitung wurden 31 % **99** erhalten.

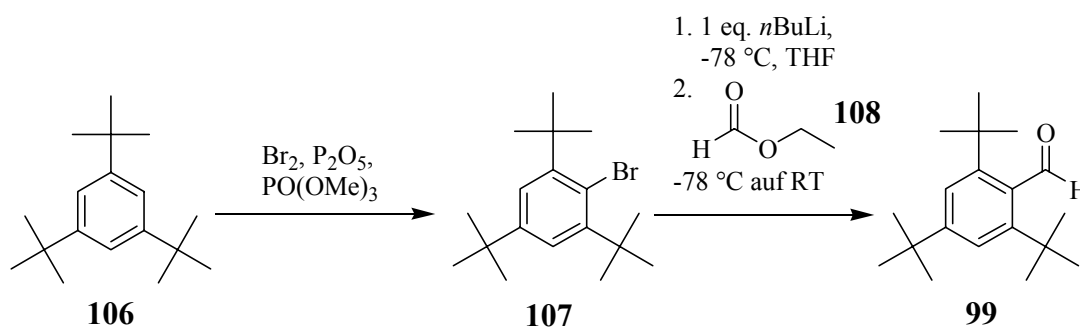


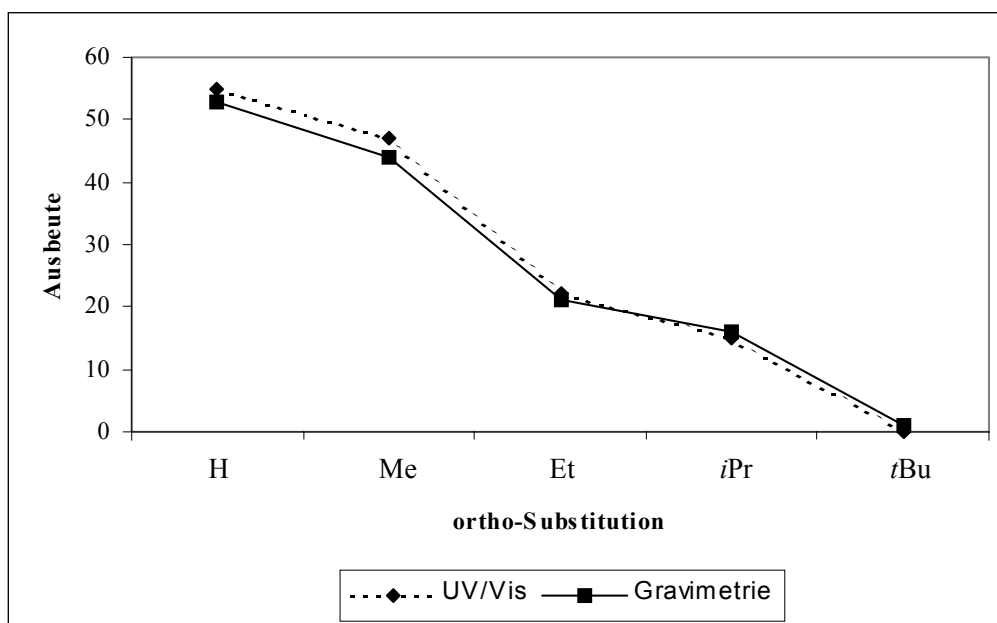
Abb. 52: Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzaldehyd **99**

#### 8.4.1.2 Darstellung der Porphyrine des Typs 2-(Alkyl)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub>

Um über UV/Vis-Spektroskopie die Ausbeute der Umsetzungen der jeweiligen 2-Alkylbenzaldehyde **94-98** zu 2-(Alkyl)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **109-113** (Alkyl = H, Me, Et, *i*Pr, *t*Bu) bestimmen zu können, wurden die entsprechenden Referenzverbindungen gemäß dem modifizierten *Lindsey-Drenth*-Protokoll synthetisiert (Kapitel 8.4.2). Die erhaltenen Tetraarylporphyrine **109-113** zeichnen sich durch eine Soretbande bei 416 nm bzw. 417 nm aus. Bei der Ver-

wendung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzaldehyd **99** wurde auch bei der Reaktionsdurchführung in hoher Verdünnung keine Bildung eines Porphyrins detektiert. Vielmehr wurden die Edukte nach erfolgter Reaktion nahezu quantitativ zurückgewonnen.

In den vergleichenden Ansätzen wurden jeweils 1.23 mmol aromatischer Aldehyd **94-98** und 1.23 mmol Pyrrol **53** in 350 mL absolutem DCM unter Argonatmosphäre und unter Lichtausschluss vorgelegt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5  $\mu\text{mL}$  frisch destilliertem  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (39  $\mu\text{mol}$ ) gestartet. Sofort wurde bei allen Reaktionsansätzen eine gelbliche Verfärbung beobachtet, die der Koordination des  $\text{BF}_3$  an die jeweilige Carbonylfunktion zugeordnet werden kann. Bei den Ansätzen mit Benzaldehyd **94**, 2-Methylbenzaldehyd **95**, 2-Ethylbenzaldehyd **96** und 2-*iso*-Propylbenzaldehyd **97** konnte im Verlauf von 1 h eine Farbverschiebung von gelb über orange nach rot beobachtet werden. Nach 15 h Rühren bei RT waren die geschilderten Ansätze tiefrot gefärbt; die gleichzeitige Behandlung mit jeweils 0.23 g TCQ (0.75 eq.) führte zu einer sofortigen Schwarzfärbung der Reaktionsmischung. Ein solches Verhalten war bei der Verwendung von 2-*tert*-Butylbenzaldehyd **98** nicht zu beobachten, die gelbliche Farbe blieb bis zum Ende der Reaktion bestehen.



Graph 1: UV/Vis-spektroskopische bzw. gravimetrische Ausbeutebestimmung bei der Reaktion ortho-substituierter aromatischer Aldehyde mit Pyrrol **53** zu Tetraarylporphyrinen unter standardisierten Reaktionsbedingungen.

Um eine vollständige Oxidation der Porphyrinogene zu gewährleisten, wurde der Ansatz 1 h refluxiert. Zur quantitativen Bestimmung der erhaltenen Produkte wurden zwei Strategien verfolgt. Zum einen wurde eine Probe entnommen und nach Verdünnung direkt mittels UV/Vis die Extinktion der Soret-Bande ermittelt. Mittels des Lambert-Beerschen-Gesetzes wurde aufgrund der mit den Referenzproben angefertigten Kalibrierkurven auf die enthaltene Konzentration an Produkt geschlossen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Graph 1 eingetragen. In einem alternativen Ansatz wurden 150 mL der Reaktionsmischung entnommen und mittels Säulenchromatographie (AlO<sub>x</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Ø = 3 cm, l = 20 cm) aufgereinigt. Das Produkt wurde jeweils in der ersten violetten Bande gefunden. Die gravimetrische Ausbeutebestimmung ist ebenfalls im Graph 1 dargestellt.

Die Auftragung zeigt, dass die gravimetrische und die UV/Vis-spektroskopische Auswertung äquivalente Ergebnisse liefern. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist Benzaldehyd **94** mit 53 % das am besten zum Porphyrin kuppelbare Substrat. Bei Einführung einer Methylgruppe sinkt die Ausbeute bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen auf 44 % ab. Bei weiterer Erhöhung des sterischen Anspruchs in der *ortho*-Position wurde im Falle des 2-Ethyl- **96** und des 2-*iso*-Propylbenzaldehyds **97** eine Ausbeute von 21 % bzw. 16 % gefunden. Erst bei Einführung einer *tert*-Butylgruppe in der *ortho*-Position ist keine Ausbeute mehr zu finden. Bei Durchführung größerer Ansätze unter höherer Verdünnung ist das Porphyrin 2-(*t*Bu)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **113** zugänglich. Die vergleichenden Messungen unterstreichen die Leistungsfähigkeit der *Lindsey-Drenth*-Methode. Die Synthese mittels Templatreaktion oder nach *Adler-Longo* reagieren auf *ortho*-substituierte aromatische Aldehyde wesentlich empfindlicher.<sup>162</sup> Bei der Zyklisierung unter den Gleichgewichtsbedingungen nach *Lindsey* hat die Gruppe in Nachbarschaft zur Aldehydfunktionalität bei der elektrophilen aromatischen Substitution die Zeit, eine günstige Reaktivkonformation einzugehen. Der Vorteil der *Lindsey-Drenth*-Kondensation im Vergleich zur *Adler*-Reaktion liegt vor allem darin, dass eine vorzeitige Oxidation des Porphyrinogens aufgrund des Ausschlusses von Sauerstoff effizient verhindert wird. Die Reaktionskomponenten haben unter der Gleichgewichtsbedingung die Gelegenheit, den thermodynamischen Endpunkt der Reaktion (Verhältnis zyklisiertes Produkt zu offenkettigen Nebenverbindungen) zu erreichen. Da die Zyklisierung *ortho*-substituierter Arylaldehyde aufgrund der sterischen Hinderung deutlich langsamer verläuft, werden bei der *Adler*-Reaktion bei drastischeren Reaktionsbedingungen unter Luftzutritt bereits lineare, kürzere Polypyrrolketten in den verbrückenden Methylenheiten oxidiert, so dass hieraus eine deutlich verringerte Ausbeute resultiert. Erst wenn die räumlich zu

sperrige *tert*-Butylgruppen eine elektrophile aromatische Substitution am Pyrrol nicht mehr erlaubt, sinkt auch die Ausbeute im Falle der *Lindsey-Drenth*-Reaktion auf nahe Null ab.

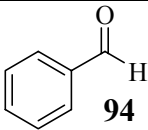
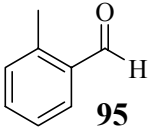
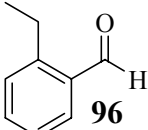
#### 8.4.2 Übersicht über die dargestellten Porphyrine nach *Lindsey-Drenth*

Für die weitergehenden Untersuchungen wurde Tetraarylporphyrine synthetisiert, die in den Aryleinheiten entweder in den *ortho*-Positionen sterisch beladen, mit elektronenziehenden Resten oder für einen weiteren Teil dieser Arbeit mit Brom- bzw. Chloratomen substituiert waren.

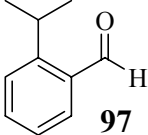
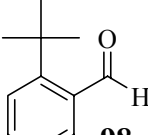
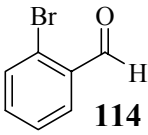
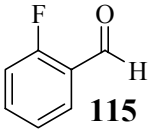
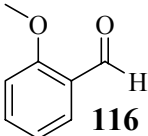
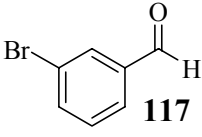
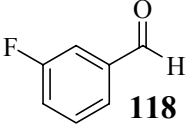
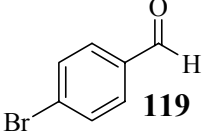
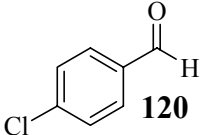
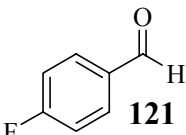
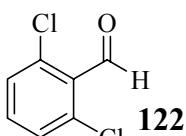
Die Reaktionen wurden im allgemeinen mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  als Lewisäure in absolutem und entgastem DCM in großer Verdünnung bei RT durchgeführt. Nach Rühren über mindestens 12 h wurde der tiefrote Ansatz<sup>176</sup> durch Zugabe von TCQ zum *meso*-Tetraarylporphyrin oxidiert. Die Details der Darstellung jedes einzelnen Liganden und deren Spektroskopie können dem experimentellen Teil entnommen werden (Kapitel 23.2).<sup>177</sup>

Diese Synthesevariante weist gegenüber der *Rothemund*- und der *Adler*-Reaktion und deren Varianten Vorteile hinsichtlich der Reaktionstemperatur, der Handhabung der Reaktion, der Reinigung der Produkte und der erhaltenen Ausbeuten auf. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten *meso*-Tetraarylporphyrine **109-113** und **128-141** sind in Tab. 6 aufgeführt.

Tab. 6: Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten *meso*-Tetraarylporphyrine

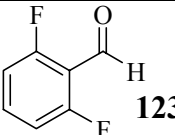
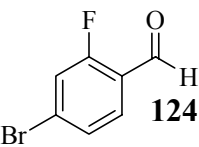
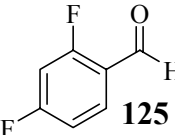
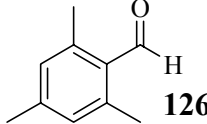
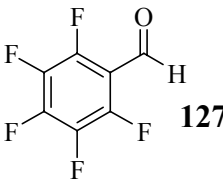
Eingesetzter Aldehyd	Porphyrinbezeichnung	Ausbeute
 <b>94</b>	TPPH <sub>2</sub> <b>109</b>	37 %
 <b>95</b>	2-Me <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>110</b>	40 %
 <b>96</b>	2-Et <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>111</b>	13 %

---

 <b>97</b>	2-( <i>i</i> Pr) <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>112</b>	18 %
 <b>98</b>	2-( <i>t</i> Bu) <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>113</b>	2 %
 <b>114</b>	2-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>128</b>	49 %
 <b>115</b>	2-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>129</b>	31 %
 <b>116</b>	2-(MeO) <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>130</b>	61 %
 <b>117</b>	3-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>131</b>	23 %
 <b>118</b>	3-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>132</b>	41 %
 <b>119</b>	4-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>133</b>	33 %
 <b>120</b>	4-Cl <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>134</b>	56 %
 <b>121</b>	4-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>135</b>	28 %
 <b>122</b>	2,6-Cl <sub>8</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>136</b>	45 %

---

---

 <b>123</b>	2,6-F <sub>8</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>137</b>	43 %
 <b>124</b>	4-Br <sub>4</sub> -2-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>138</b>	51 %
 <b>125</b>	2,4-F <sub>8</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>139</b>	43 %
 <b>126</b>	2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>140</b>	23
 <b>127</b>	F <sub>20</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>141</b>	24 %

---

Die Ergebnisse der *Lindsey-Drenth*-Reaktionen demonstrieren die Einsatzbreite dieser Reaktion. Sowohl elektronenreiche als auch elektronenarme aromatische Aldehyde können zu *meso*-Tetraarylporphyrinen umgesetzt werden. Wie bereits in Kapitel 8.4.1.2 ausgeführt, können auch aromatische Aldehyde mit sterisch anspruchsvollen *ortho*-Substituenten eingesetzt werden.

## 8.5 Weitere Synthesevarianten

Um die Synthese von Porphyrinen zu vereinfachen, entwickelten *Gross et al.* ein Verfahren mit geträgerten Edukten auf Florisil, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid.<sup>178</sup> Bei der Synthese von TPPH<sub>2</sub> **109** wurden hierbei äquimolare Mengen an Pyrrol **53** und Benzaldehyd **94** in DCM gelöst und z.B. mit Aluminiumoxid gemischt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der offene Kolben 4 h auf 100 °C erhitzt. Der Träger wurde mit DCM gewaschen. Das in der organischen Phase enthaltene Porphyrinogen wurde mit TCQ zu Porphyrin **109** oxidiert. Nach Chromatographie konnten in Übereinstimmung mit der Literatur 5 % **109** isoliert werden. Im Vergleich zu den etablierten Verfahren ist die *Gross*-Methode aufgrund der Reak-



tionsführung ohne Lösungsmittel einfacher und schneller durchführbar, aber die Reaktion kennzeichnet sich durch geringere Ausbeuten. Des Weiteren ist die Methode nicht für elektronendefiziente aromatische Aldehyde (z.B. 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd **127** oder 2,6-Difluorbenzaldehyd **123**) geeignet, da hierbei Umsetzung zu Corrolen<sup>179</sup> erfolgt (Abb. 53). Bei Verwendung sterisch anspruchsvoller Aldehyde (*ortho*-Alkylbenzaldehyde **95-99**, 2,6-Dichlorbenzaldehyd **122**) wurde hingegen weder ein Porphyrin noch ein Corrol erhalten. Aufgrund der Ergebnisse wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

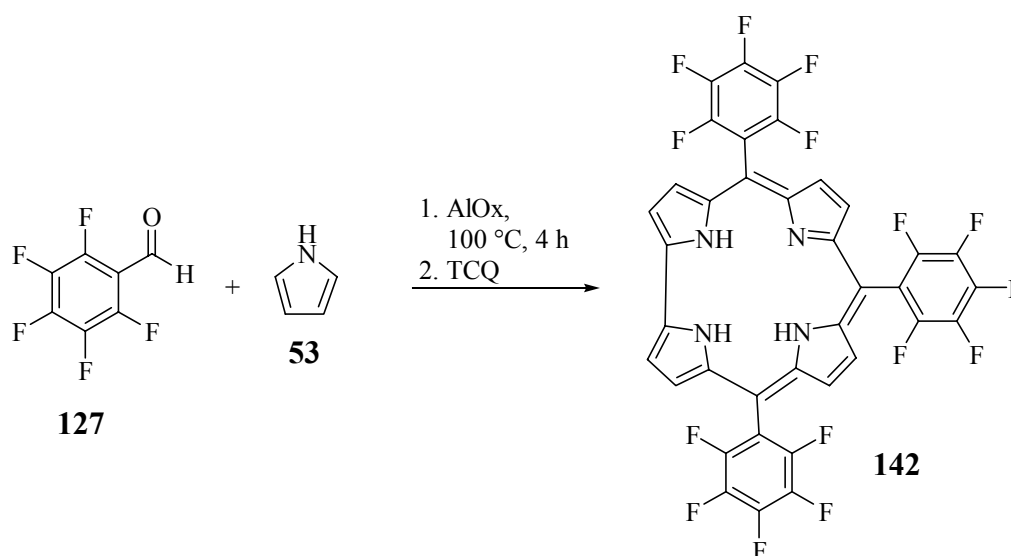


Abb. 53: Synthese von Corrol mit geträgerten Edukten nach Gross<sup>178</sup>

## 8.6 Spektroskopische Eigenschaften der erhaltenen Porphyrine

In der Massenspektroskopie sind die *meso*-Tetraarylporphyrine einfach zu detektierende Substrate, da die zentrale Baueinheit der dargestellten Verbindungen aufgrund der durchgängigen Konjugation und fehlender labiler Konnektionen nicht zur Fragmentierung neigt. Nur bei der Verwendung fragmentierungslabiler Substituenten am Arylrest wird ein partieller Zerfall des Molekülionenpeaks gefunden. Bei der EI-MS bilden sich vielmehr sehr leicht sowohl Radikalkationen als auch Radikalanionen der *meso*-Tetraarylporphyrine. Charakteristisch ist weiterhin die Bildung von Dikationen bzw. Dianionen, die i.d.R. bei Durchführung von EI-MS beobachtet werden. Dieses Verhalten ist von großer Wichtigkeit für die darauf aufbauenden Studien, da eine fehlende Fragmentierung des Liganden andere wichtige Signale bei den Untersuchungen von Folgereaktionen nicht überdecken kann.

Sofern die Masse der dargestellten Verbindung oder die Neigung zur intermolekularen Aggregation zu hoch ist, um nach Verdampfung im Hochvakuum in die Gasphase EI-MS durchführen zu können, empfiehlt sich die Verwendung von MALDI-TOF-MS zur Detektion des Molekülionenpeaks. Bei der Verwendung azider Matrixmaterialien erfolgte eine rasche Monoprotonierung, so dass ein um eine Masseneinheit erhöhter Molekülionenpeak detektiert wurde. Auch bei Anwendung der MALDI-TOF-MS wurde keine Fragmentierung der Liganden beobachtet.

Eine einfache Charakterisierung der Porphyrine gelingt auch durch UV/Vis-Spektroskopie. Die Verbindungen kennzeichnen sich durch eine intensive violette Farbe als Feststoff, in Lösung sind die Verbindungen tiefrot gefärbt. Die intensivste Bande, die Soretbande, befindet sich bei ca. 410-420 nm. Bei der Zugabe von konzentrierten Säuren entsteht unter intensiver Grünfärbung sofort das Dikation  $[(\text{Porph})\text{H}_4]^{2+}$ , das eine Löslichkeit in konz. Mineralsäuren aufweist.

In der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie weisen die dargestellten Porphyrine ebenfalls Besonderheiten auf, die hier kurz dargestellt werden sollen. Die Protonen am Pyrrolteil des Porphyrinliganden kennzeichnen sich durch ein relativ breites Signal bei einer Verschiebung von ca. 8.80 ppm, die Arylreste je nach Substitution im Bereich von 7.4 ppm bis 8.5 ppm. Die Verdopplung der Signalsätze bei unsymmetrischen Arylsubstituenten weist auf eine deutliche Behinderung der Rotation um die Aryl-Porphyrinachse hin. Besonders charakteristisch sind die Signale bei ca.  $-3$  ppm, die den internen Protonen an den Porphyrinstickstoffen zuzuordnen sind. Die chemische Verschiebung weist deutlich auf einen Ringstromeffekt hin, so dass Porphyrine als Heteroannulene zu klassifizieren sind.<sup>180</sup> Gegenüber Elektrophilen wird daher auch eine Reaktion gemäß einer elektrophilen aromatischen Substitution gefunden.<sup>186,187,188</sup> Eine Verringerung des Ringstromes wird gefunden, wenn das Porphyringerüst aufgrund sterisch anspruchsvoller *ortho*-Substituenten aus der Planarität gezwungen wird.<sup>181</sup> Im Falle von 2-(*t*Bu)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **113** wird hierbei eine Aufspaltung der *tert*-Butylsignale gefunden und das Signal für die internen NH-Protonen spaltet in zwei Signalsätze unter deutlichem Shift des Signals von  $-2.95$  ppm auf  $-2.35$  bzw.  $-2.38$  ppm auf. Die Signale des Pyrrolteils von **113** spalten in ein komplexes Multiplett zwischen 8.47 und 8.59 ppm auf.

Bei Erniedrigung der Temperatur wird eine Aufspaltung der Protonen am Pyrrolteil des Porphyrins in zwei Signalsätze beobachtet. Grund hierfür ist nicht die oben beschriebene Rotationsbehinderung, sondern nach den Arbeiten von *Storm et al.* ein intramolekulares Protonierungsgleichgewicht (Abb. 54).<sup>182</sup>

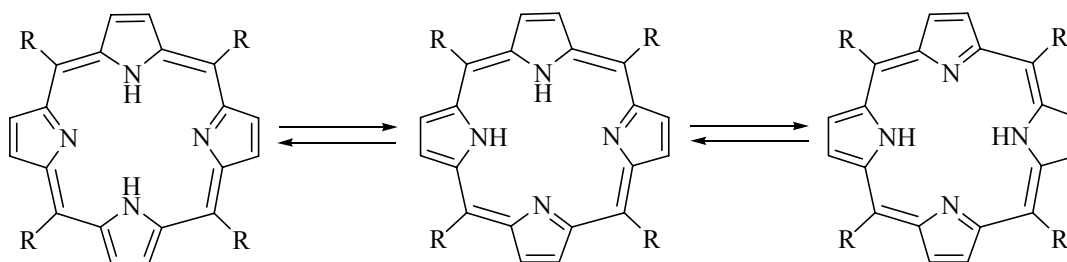


Abb. 54: Darstellung des intramolekularen Protonierungsgleichgewichtes

Um den elektronischen und sterischen Einfluss der Substituenten zu untersuchen, wurden von den Verbindungen 2-(MeO)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **130**, TPPH<sub>2</sub> **109** und 2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **129** NMR-Tiefentemperaturmessreihen aufgenommen. Die erhaltenen Werte für die detektierten Koaleszenstemperaturen,  $\Delta\nu$  und daraus berechneten Aktivierungsenergien sind in Tab. 7 aufgeführt. Der zweite Satz an experimentellen Werten für 2-(MeO)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **130** muss mit größerer Vorsicht in die Betrachtung einbezogen werden, da dieser aufgrund der kleinen Verschiebungsdifferenz mit größeren Fehlerbreiten versehen ist.

Tab. 7: Temperaturabhängige NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Protonierungsgleichgewichtes in Abhängigkeit von den Substituenten des Arylrestes

Verbindung	Koaleszenztemperatur		$\Delta\nu$ in Hz	$\Delta G^\ddagger$ in kJ/mol
	in K			
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub>	245		79.86	48.9
<b>130</b>	217		12.56	46.5
TPPH <sub>2</sub> <b>109</b>	253		119.7	49.8
2-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub> <b>129</b>	250		81.7	49.9

Tab. 7 demonstriert, dass die elektronische Beschaffenheit des Arylsubstituenten keinen Einfluss auf die intramolekulare Protonierung hat. Das heißt, die Substitution in der Arylperipherie hat keinen merklichen Einfluss auf die Säure-Base-Eigenschaften des Porphyrinstickstoffs.

## 8.7 Selektive Funktionalisierungen an *meso*-Tetraarylporphyrinen

### 8.7.1 Einführung

In Kapitel 8.4 wurde dargelegt, wie effizient *meso*-Tetraarylporphyrine mittels der *Lindsey*-Kondensation<sup>166,167,168</sup> dargestellt werden können. Obwohl große Mengen dieser Substanzklasse mittels dieser Methode synthetisiert werden können, wäre die weitere Funktionalisierung an Porphyrinliganden vorteilhaft für die Synthese größerer und komplexerer Porphyrineinheiten. Die neuen Verbindungen könnten je nach Verwendungszweck hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Kristallinität) angepasst werden.

Es wurden bereits einige Ansätze von Modifikationen an Porphyrinen in der Literatur beschrieben. So wurden bereits selektive Modifikationen durch Reaktionen mit Carbenen<sup>183</sup> und Nukleophilen,<sup>183,184</sup> durch Umlagerungen von N-substituierten Porphyrinen,<sup>185</sup> des Weiteren durch Nitrierung,<sup>186</sup> *Vilsmeier-Haack*-Formylierung,<sup>187</sup> Bromierung und Chlorierung<sup>188</sup> erreicht.

### 8.7.2 Fragestellung

Da im Verlauf der Versuche zur Kristallisation von *tert*-Butylperoxokomplexen der Eisen(III)porphyrine Verbindungen mit erhöhter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln benötigt wurden, wurde die Synthese lipophilerer *meso*-Tetraarylporphyrinen durch gerichtete Funktionalisierung am Tetraarylporphyringerüst versucht. In ersten Schritten wurde eine Alkylierung nach erfolgtem Metall-Halogen-Austausch versucht, gefolgt von Nickel- und Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen mit Kohlenstoffnukleophilen. Die Ausarbeitung tetradirektionaler Funktionalisierung in einem Reaktionsschritt würde das vorhandene synthetische Arsenal für die Porphyrinchemie in Hinblick auf dendritische Enzymmimetika mit *meso*-Tetraarylporphyrinen als prosthetischer Gruppe<sup>189</sup> oder organische Porphyrinnetzwerke<sup>190</sup> beträchtlich erweitern.

### 8.7.3 Erste Versuche zur Funktionalisierung an Porphyrinen

Für die ersten Versuche zur Alkylierungen an Tetraarylporphyrinen wurde der Ligand 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138** ausgewählt. Nach erfolgtem Metall-Halogen-Austausch mit *t*BuLi bei -78 °C in DEE<sup>56</sup> wurde die Reaktionsmischung mit *n*-Butylbromid (4 bis 12 eq.) versetzt (Abb. 55). Nach Aufarbeitung und Chromatographie (CHCl<sub>3</sub>, AlOx) wurde ein stark fluoreszierendes Material erhalten. Mittels MALDI-TOF-MS wurde gezeigt, dass es sich hierbei um ein Stoffgemisch aus nichtalkyliertem (688 m/z) bis octaalkyliertem (1138 m/z) Material handelt. Offenbar reagierten nicht nur die lithiierten Positionen als Nukleophil, sondern auch die Pyrrolstickstoffe wurden im Verlauf der Reaktion partiell alkyliert. Die NMR-Spektroskopie bestätigte diesen Befund, da Signale bei 2.6 ppm bis 3.8 ppm auf eine partielle Substitution auch an den Pyrrolstickstoffen hinwiesen. Auch beim Einsatz von den Komplexen 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPZn **138-Zn** oder 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **138-FeCl** wurde kein einheitliches Produkt erhalten. Neben den debromierten Produkten 2-F<sub>4</sub>TPPZn **129-Zn** und 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl** wurden nur Spuren des monoalkylierten Produktes erhalten.

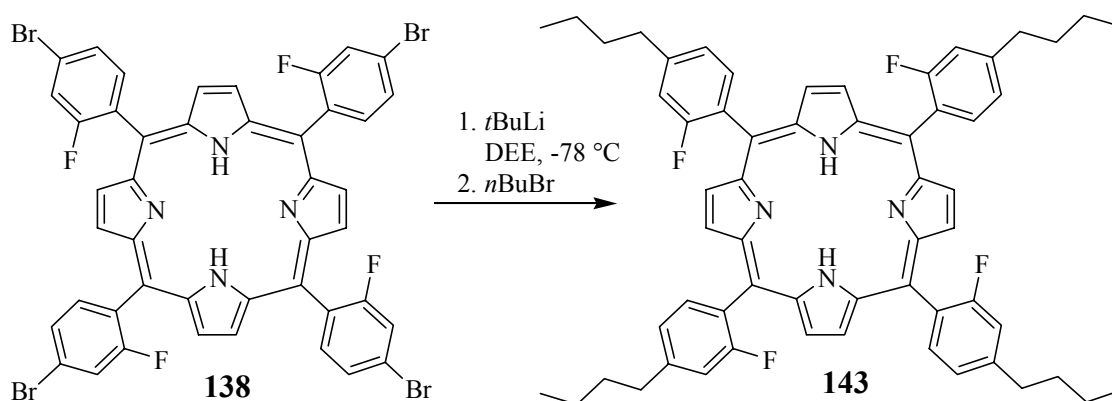


Abb. 55: Geplante Alkylierung durch Metall-Halogen-Austausch

Da sich der Weg über Metall-Halogen-Austausch als nicht selektiv genug erwies, wurden die Reagenzien umgepolt. Die Verbindungen 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138** oder 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **138-FeCl** wurden einer Nickel-katalysierten Kreuzkupplung mit einem *n*-Butyl-Grignard unterworfen (Abb. 56).<sup>191</sup> Es wurde nach Aufarbeitung eine komplexe Mischung von verschieden alkylierten Produkten erhalten. Die Debromierung war vollständig, aber eine saubere und effiziente tetradirektionale Alkylierung konnte mittels einer Nickel-katalysierten Reaktion nicht erreicht werden.

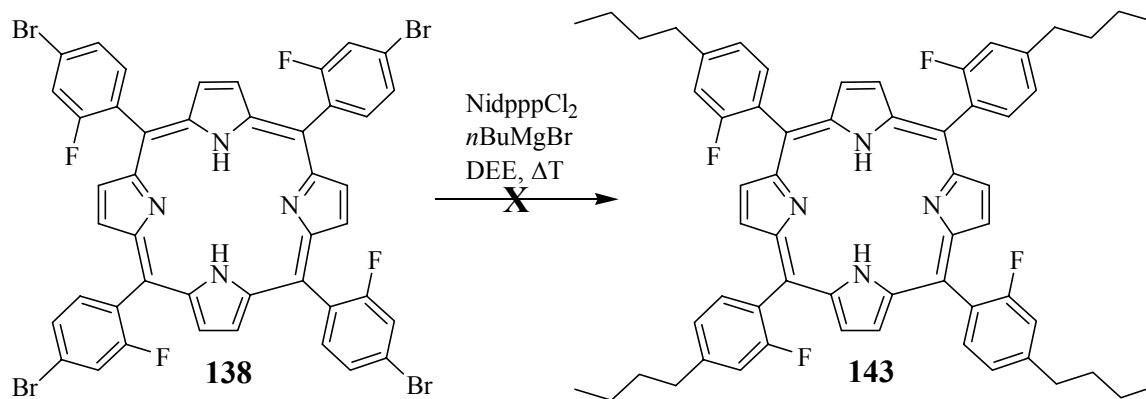


Abb. 56: Geplante Alkylierung durch Nickel-katalysierte Kreuzkupplung

### 8.7.4 Palladium-katalysierte Funktionalisierung an Porphyrinen

Für tetradirektionale Funktionalisierungen werden Reaktionen mit hoher Verlässlichkeit, hohen Ausbeuten pro Funktionalität und ohne störende Nebenreaktionen benötigt, da nachträgliche Trennung i.d.R. nicht mehr möglich ist. Halogenierte *meso*-Tetraarylporphyrine ermöglichen einen einfachen Zugang für effiziente Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen.<sup>192</sup> Basierend auf den Erfahrungen aus den ersten Funktionalisierungsversuchen werden im folgenden *Heck*-<sup>193</sup> und *Suzuki*-Reaktionen<sup>194</sup> an *meso*-Tetra-(halogenaryl)-porphyrinen beschrieben.

#### 8.7.4.1 *Heck*-Reaktionen an bromierten *meso*-Tetraarylporphyrinen

Bei der *Heck*-Reaktion handelt es sich um eine effiziente Palladium-katalysierte Reaktion, bei der Aryl- oder Alkenylhalogenide bzw. -triflate in Gegenwart von einem Triarylphosphin mit einem olefinischen Substrat unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung reagieren. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Wahl geeigneter Substrate die Reaktion mit hohen Ausbeuten, ohne Nebenreaktionen und sogar enantioselektiv ausgeführt werden kann. Weiterhin ist bekannt, dass auch polydirektionale Synthesen in einer Eintopfreaktion simultan durchgeführt werden können, wie die Reaktion von Hexabrombenzen mit Styrol zu Hexastyrylbenzen eindrucksvoll beweist.<sup>195</sup>

Der akzeptierte Mechanismus wird im Folgenden kurz skizziert. Nach der oxidativen Addition der RX-Spezies ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTf}$ ) an  $\text{PdL}_2$  koordiniert ein Olefin unter Verdrängung eines monodentaten Phosphinliganden an das Palladiumzentrum. Anschließend erfolgt eine *syn*-Insertion des Alkens in die Pd-C-Bindung. Der koordinativ ungesättigte Palladiumkomplex geht rasch eine *syn*-Wasserstoffeliminierung ein, so dass das Produkt i.d.R. mit *trans*-Geometrie der Doppelbindung nach Dekomplexierung vom Übergangsmetall in Freiheit gesetzt wird. Zu beachten ist, dass eine Produktmischung erhalten werden kann, sofern Alkyl-substituierte Olefine in der *Heck*-Reaktion eingesetzt werden. Die *syn*-Wasserstoffeliminierung kann in beide Richtungen ablaufen; eine weitere Isomerisierung der Doppelbindung ist ebenfalls denkbar. Durch Einwirkung einer Base und Rekoordination eines monodentaten Phosphinliganden wird aus  $\text{PdLHX}$  wieder  $\text{PdL}_2$  regeneriert, so dass der Katalysekreislauf wieder von vorn beginnen kann.

In dieser Arbeit wurden die Porphyrine 4- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  **133**, 3- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  **131**, 2- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  **128** und 4- $\text{Br}_4$ -2- $\text{F}_4\text{TPPH}_2$  **138** in einer *Heck*-Reaktion mit einer Vielzahl an Olefinen (Acrylsäureethylester **144**, 1-Octen **145**, Styrol **146**, *p*-Methoxystyrol **147**, *p*-Nitrostyrol **148**) eingesetzt. Die tetrabromierten Porphyrine wurden jeweils mit einem großen Überschuss an Olefin **144-148** in Gegenwart von 6 mol%  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , 3 mol%  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und stöchiometrischer Menge an  $\text{NaOAc}$  für 3 d bei 120 °C umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie ( $\text{AlOx}$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 1 %  $\text{Et}_3\text{N}$ ) konnten die Produkte mit Ausnahme der Reaktionen mit *p*-Nitrostyrol **148** nachgewiesen werden.

MALDI-TOF-MS-Untersuchungen belegen, dass die Kupplung von **148** mit 4- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  **133** zwar stattfindet, die Reinigung aber wie bei 2-( $\text{NO}_2$ ) $_2\text{TPPH}_2$  **91** durch die sehr schlechte Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln verhindert wird. Bei der Umsetzung mit Oct-(1)-en **145** wurden Produkte erhalten, die eine außerordentliche Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufwiesen. NMR-Messungen jedoch implizierten eine partielle Verschiebung der Doppelbindung, so dass ein komplexes Stoffgemisch nach der Reaktion erhalten wurde. Die Verwendung alternativer Triarylphosphinliganden, Änderung der Katalysatormenge, Variation der Reaktionszeit oder der Reaktionstemperatur führten nicht zu einem einheitlichen Produkt. Alle anderen Olefine reagierten sauber tetradirektional und mit guten bis exzellenten Ausbeuten mit den tetrabromierten Porphyrinen unter Ausbildung der *trans*-Doppelbindung (Tab. 8).

Die tetrabromierten Porphyrine 4- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  **133**, 3- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  **131**, und 4- $\text{Br}_4$ -2- $\text{F}_4\text{TPPH}_2$  **138** wurden erfolgreich in der *Heck*-Reaktion eingesetzt. Vor dem Einsatz in der Kupplungsreaktion war es nicht notwendig, die Pyrrolstickstoffe durch Insertion von  $\text{Zn}^{2+}$  zu

schützen. Beim Einsatz von 2-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **128** wurde kein einheitliches Produkt gefunden. MALDI-TOF-MS-Messungen weisen darauf hin, dass auch nach 3 d noch einige Bromsubstituenten am Porphyringerüst vorhanden sind. Die oxidative Addition von Palladium scheint aufgrund der sterischen Hinderung an der *ortho*-Position der limitierende Schritt der Reaktion zu sein. Nach längeren Reaktionszeiten wurde eine sehr komplizierte Mischung an Produkten erhalten, die sich weder trennen noch eine eindeutige Strukturzuordnung durch MALDI-TOF oder <sup>1</sup>H-NMR zuließ. Die Verschiebung der internen NH-Protonen und die Komplexität der Signale auch im olefinischen Bereich weist aber darauf hin, dass die Planarität des Porphyrinringes im Verlauf der Reaktion aufgrund der räumlich anspruchsvollen *ortho*-Substitution verloren ging. *Ortho*-substituierte Bromarylporphyrine scheinen daher nicht zur tetradirektionalen Kreuzkupplung geeignet zu sein.

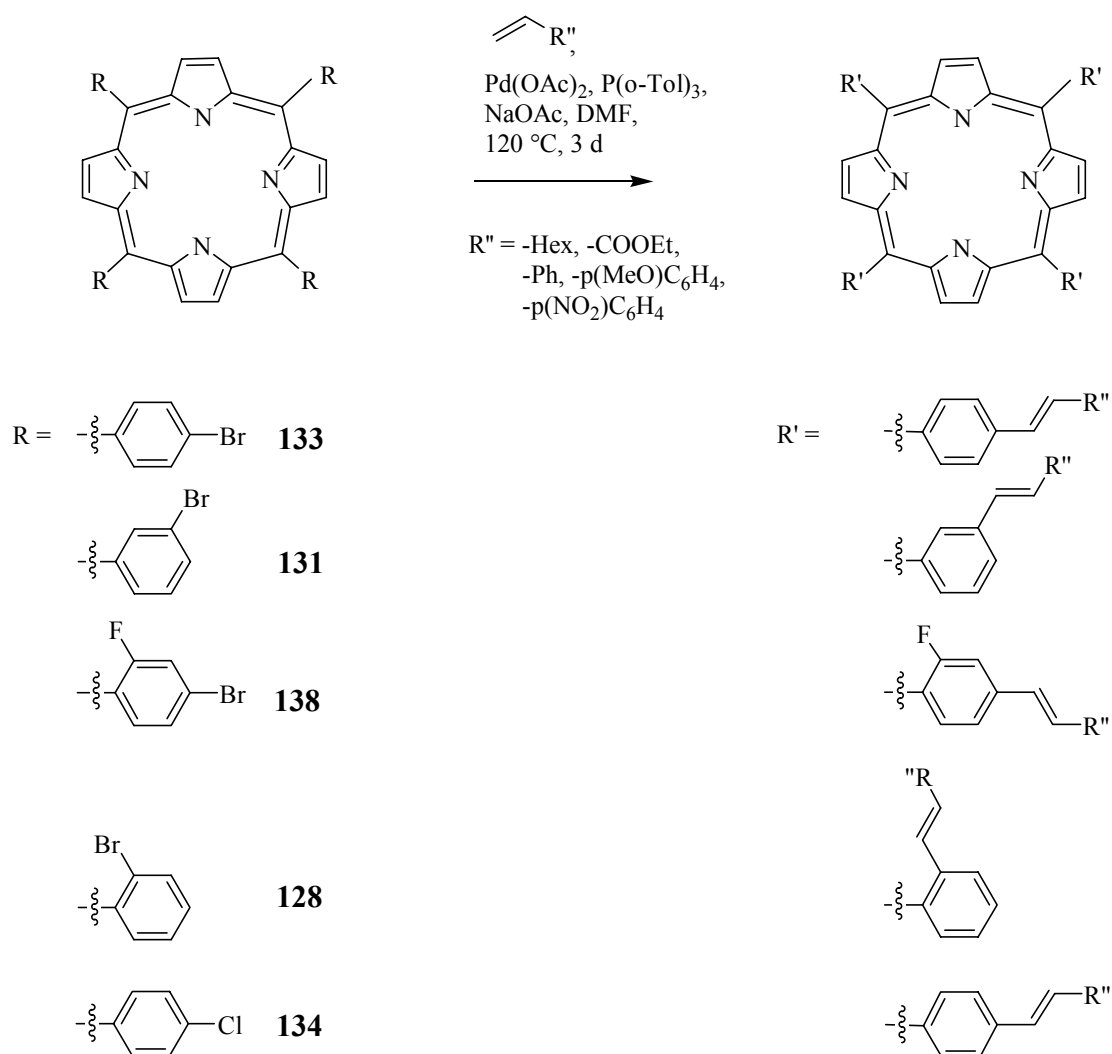
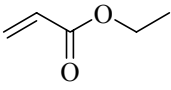
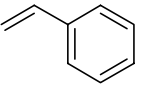
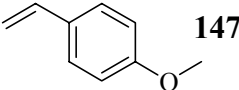
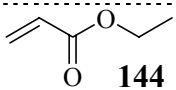
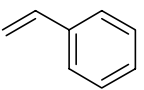
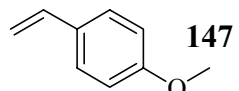
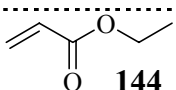
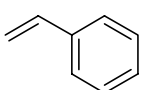
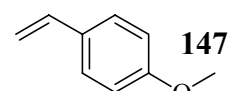


Abb. 57: Übersicht über die durchgeführten Heck-Reaktionen



Der Strukturnachweis der erhaltenen Verbindungen wurde mittels MALDI-TOF und  $^1\text{H-NMR}$  geführt. Die Details der Reaktionsführungen und die spektroskopischen Daten können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Tab. 8: Ausbeuten der durchgeführten Heck-Reaktionen

Porphyrin	Olefin	Isolierte Ausbeute (%)	Verbindungs-Nummern
3-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub>  131	 144	63	149
	 146	72	150
	 147	73	151
4-Br <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub>  133	 144	49	152
	 146	68	153
	 147	95	154
4-Br <sub>4</sub> -2-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub>  138	 144	75	155
	 146	78	156
	 147	56	157

In einem Kontrollexperiment wurde untersucht, ob die *Heck*-Reaktion auch an Eisen(III)komplexen der tetrabromierten *meso*-Tetraarylporphyrine durchgeführt werden kann. Die Reaktion von 4Br<sub>4</sub>-TPPFeCl **133-FeCl** mit Ethylacrylat **144** unter der Katalyse von Pd(P(*o*-Tol)<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in DMF bei 120 °C für 3 d ergab laut MALDI-TOF-Analyse ein einheitliches Produkt. Offenbar schien der Eisen(III)chelatkomplex so stabil zu sein, dass ein störender Elektronentransfer auf das paramagnetische Eisenzentrum nicht mehr stattfinden und so die Palladium-katalysierte Reaktionen in der Ligandenperipherie nicht stören kann.

Um die synthetischen Möglichkeiten weiter auszuloten, wurde 4-Cl<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **134** in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion eingesetzt. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wie bei der erfolgreichen Umsetzung von Chlorbenzenen mit Ethylacrylat **144** wurde die Reaktion durchgeführt.<sup>196</sup> Die Reaktionsmischung von **134**, **144**, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base, P(*t*Bu)<sub>3</sub> und Pd(OAc)<sub>2</sub> in 1,4-Dioxan wurde 3 d auf 120 °C erhitzt. Nach Aufreinigung wurde kein Produkt gefunden, die Chlorsubstituenten waren noch alle am Porphyrin vorhanden.

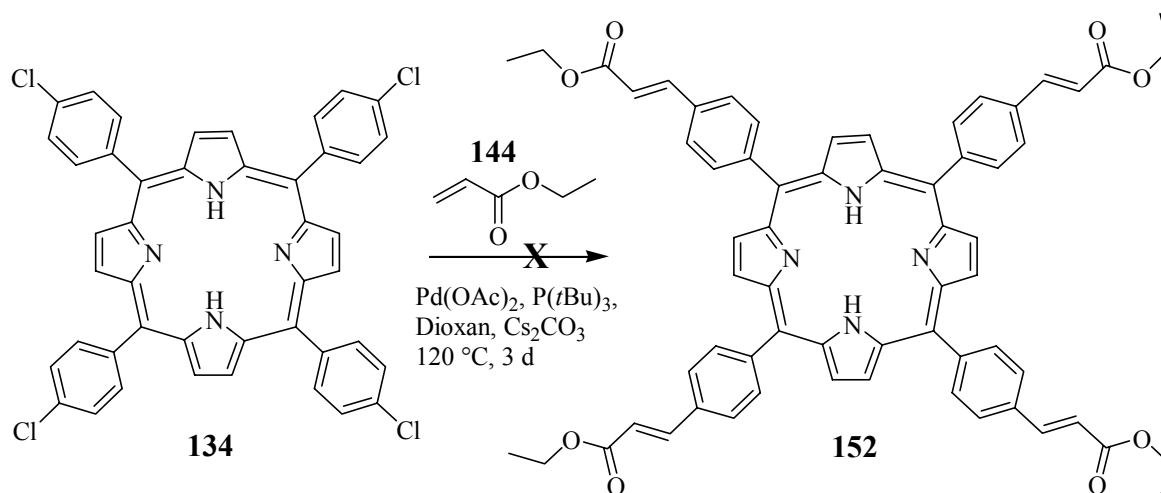


Abb. 58: Versuch zur Heck-Reaktion von 4-Cl<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub>

#### 8.7.4.2 Suzuki-Kupplung an bromierten *meso*-Tetraarylporphyrinen

*Suzuki*-Reaktionen wurden bereits mehrfach in der Porphyrinchemie eingesetzt.<sup>192</sup> Um die Anwendung der *Suzuki*-Kupplung bei tetradirektionalen Reaktionen zu testen, wurde 4-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **133** einer Kreuzkupplung mit Phenylboronsäure **159** unterworfen (Abb. 59). Nach Aufreinigung wurde *meso*-Tetrabiphenylporphyrin **158** in einer Ausbeute von 92 % erhalten. MALDI-TOF-MS zeigte, dass vollständiger Umsatz aller Funktionalitäten erreicht und keine Verunreinigung durch nicht vollständig reagiertes Edukt vorhanden war. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit, eine Vielzahl an unterschiedlich substituierten *meso*-Tetrabiphenylporphyrinen zugänglich zu machen.

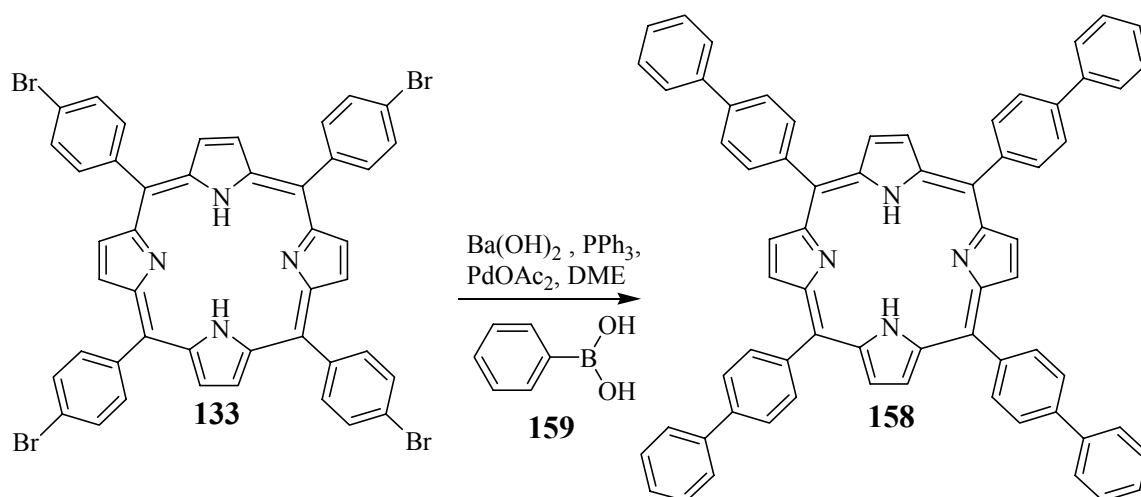


Abb. 59: Suzuki-Kupplung von 4- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  mit Phenylboronsäure

Um die Isomerisierung der Doppelbindung im Falle der *Heck*-Reaktion zu vermeiden, wurde eine Kreuzkupplung nach dem *Suzuki*-Protokoll mit Oct-1-enylboronsäure **162** durchgeführt. **162** war auf zwei Routen zugänglich, s. Abb. 60.

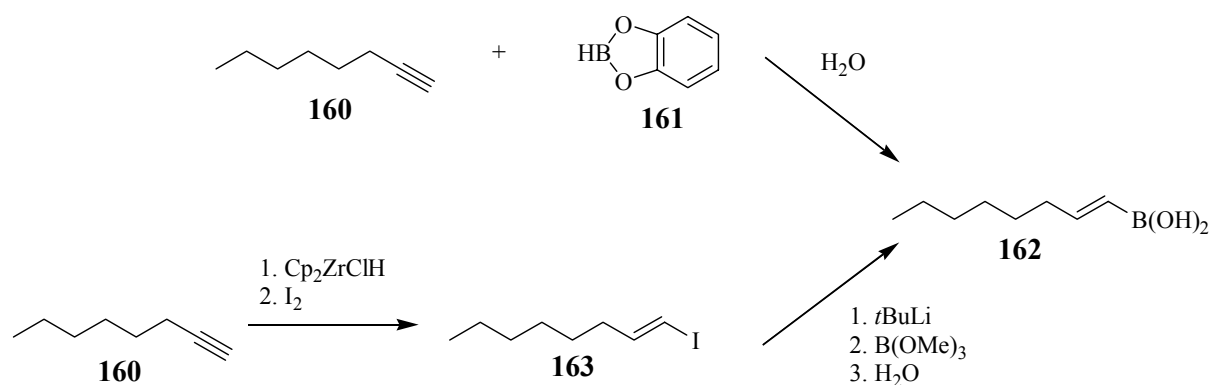


Abb. 60: Darstellung von Oct-1-enboronsäure

Auf dem ersten Weg wurde 1-Octin **160** nach Hydrozirkonierung oxidativ mit Iod zu (E)-Iodooct-1-en **163** umgesetzt.<sup>197</sup> Nach Metall-Halogen-Austausch mit  $t\text{BuLi}$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das erhaltene Kohlenstoffnukleophil mit Trimethylborat umgesetzt. Nach Hydrolyse wurde Oct-1-enboronsäure **162** als weißer, seifenartiger Feststoff isoliert. Alternativ kann **162** auch direkt durch Hydroborierung mit Catecholboran **161** in THF dargestellt werden.<sup>198</sup> Die Ausbeute ist in beiden Fällen niedrig aufgrund der Aufarbeitungsprobleme nach Erhalt von **162**. Diese Substanz weist ein stark ausgeprägtes amphoterer Löslichkeitsverhalten auf. Durch Kristallisation in kaltem Wasser wurden 56 % bzw. 45 % Ausbeute erhalten.

Die anschließende Kreuzkupplung von 4- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  **133** mit Oct-1-enboronsäure **162** nach dem Standard-*Suzuki*-Protokoll ergab eine ähnliche komplexe Mischung wie unter den *Heck*-

Bedingungen. Auch in diesem Falle wurde eine partielle Isomerisierung der Doppelbindung beobachtet.

Die erhaltenen Produkte sowohl aus der *Heck*- als auch der *Suzuki*-Reaktion mit Oct-(1)-en **145** bzw. (E)-Oct-1-enboronsäure **162** wurden einer Palladium-katalysierten Hydrierung in Methanol unterworfen (Abb. 61).<sup>170</sup> Nach Aufarbeitung wurde ein grünes Produkt erhalten. UV/Vis- und <sup>1</sup>H-NMR-Messungen wiesen darauf hin, dass eine Doppelbindung des Porphyrin-

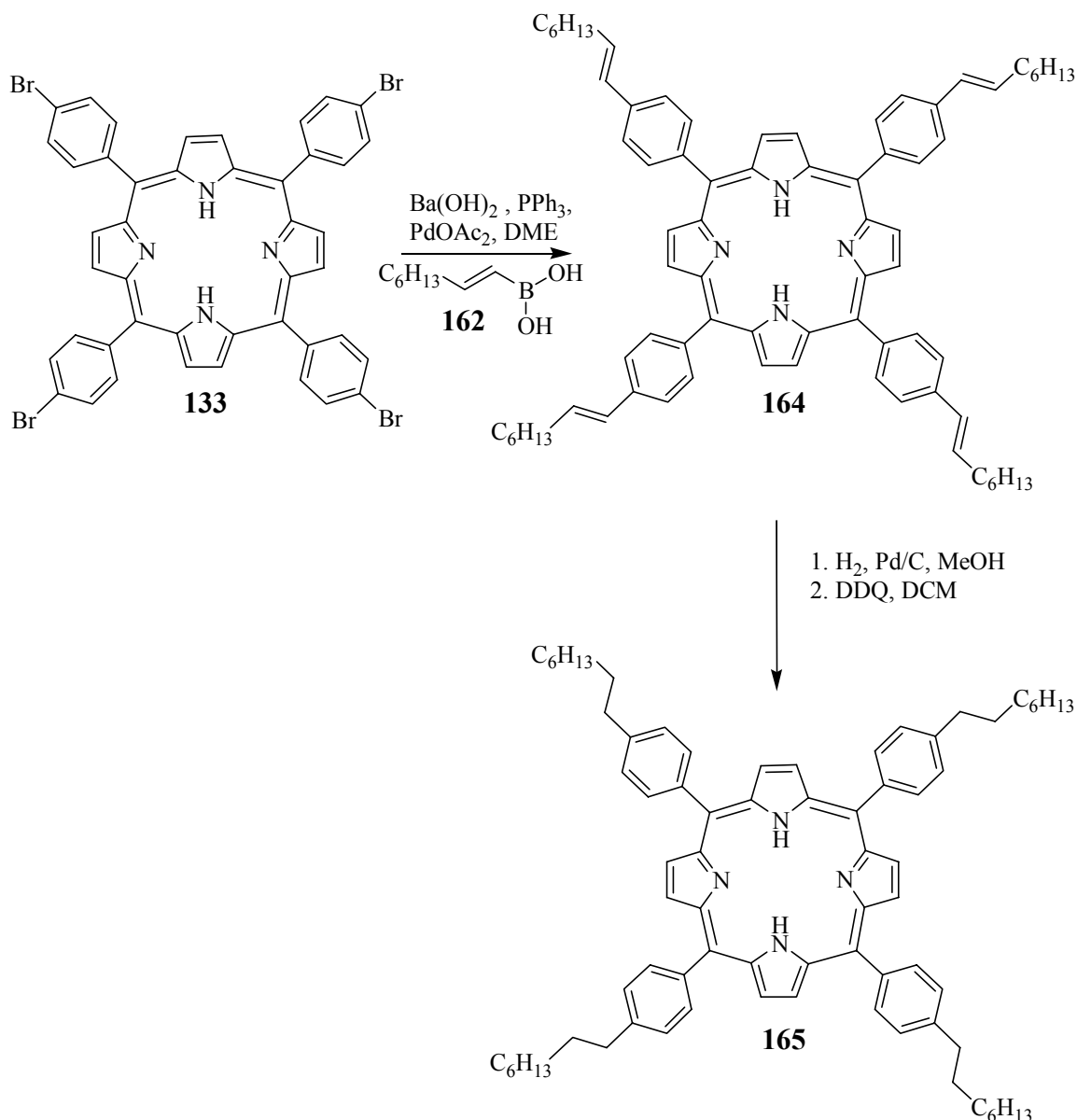


Abb. 61: Zur Suzuki-Kupplung von 4-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **133** mit Oct-1-enboronsäure **162** und anschließender Hydrierung zur Darstellung tetraalkylierter *meso*-Tetraarylporphyrine

ringerütes unter den gewählten Reaktionsbedingungen zum Chlorin hydriert wurde. Anschließende Reoxidation mit DDQ lieferte ein einheitliches Produkt 4-(Oct)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **165**, welches durch <sup>1</sup>H-NMR, MALDI-TOF und Elementaranalyse vollständig charakterisiert

werden konnte. Mit diesem Protokoll gelang es, eine Alkylierungsmethode an *meso*-Tetraarylporphyrinen zu etablieren, die zuverlässig und in hohen Ausbeuten verläuft und dabei auf andere Porphyrinsubstrate übertragbar ist. Alkylierbar mittels dieser Methode sind 3-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **131**, 4-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **133** und 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138**.

#### 8.7.4.3 Untersuchungen zur direkten sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-Kupplung nach *Suzuki* oder *Negishi*

Obwohl auf der Basis der Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel deutlich wurde, dass über die Kupplung von aliphatischen Olefinen und anschließender Reduktion der partiell isomerisierten Doppelbindung tetraalkylierte *meso*-Tetraarylporphyrine zugänglich sind, wurde versucht, ob es nicht auch in einer einstufigen Reaktion gelingen könnte, Porphyrine tetradirektional zu alkylieren.

Um die Möglichkeiten der *Suzuki*-Reaktion auszuloten, wurde 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138** nach einem bewährten Literaturprotokoll einer Alkylierungsreaktion unterworfen.<sup>199</sup> Als Phosphinligand wurde hierbei 1,1'-Bis-7-(diphenylphosphino)-ferrocen (dppf) verwendet. Dieser bidentate Ligand koordiniert in *cis*-Geometrie an das Palladiumzentrum. Im Vergleich zu den monodentaten Triarylphosphinliganden ist im Falle dieses Chelatliganden die Neigung zur Dissoziation viel schwächer ausgeprägt. Durch die koordinative Absättigung des Palladiumzentrums wird die β-Wasserstoffabstraktion unterdrückt. Eingesetzt wurde als Kohlenstoffnukleophil B-Octyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonan, das durch Hydroborierung von Octen mit 9-BBN erhalten werden konnte. Nach Ende der Reaktion wurde deutlich, dass wiederum ein Gemisch unterschiedlichen Alkylierungsgrades erhalten wurde. MALDI-TOF-MS belegte, dass zweifach- und dreifach-alkylierte Tetraarylporphyrine die Hauptprodukte darstellten, aber auch mono- und tetra-Substitution waren nachweisbar. Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Reaktionszeit, Stöchiometrie des Kohlenstoffnukleophils, Katalysatorkonzentration) erbrachte keine Verbesserung.

Die Anwendbarkeit der *Negishi*-Reaktion wurde bei der Reaktion von 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138** mit einem Zinkorganyl unter der Katalyse von Pd(dppf) getestet.<sup>200</sup> Das benötigte Zinkorganyl wurde hierbei *in situ* durch Transmetallierung aus *n*-BuLi und ZnCl<sub>2</sub> hergestellt. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt mittels MALDI-TOF-MS eingehend untersucht. Die Analyse ergab, dass es sich auch in diesem Fall um eine sehr komplexe Mischung handelte. Einerseits lief die Reaktion nicht vollständig ab, so dass zweifach, dreifach und vierfach alkylierte Porphyrine erhalten wurden, wobei letztere das Hauptprodukt stellten. Bromsubstituenten

wurden nicht mehr im Porphyrin gefunden. Eine zusätzliche Komplizierung der Produktmischung trat dadurch ein, dass eine partielle Insertion des Zinks in die Porphyrinöffnung stattfand. Die Metallierung konnte auch aufgrund des Fehlens der internen NH-Protonen im NMR-Spektrum bestätigt werden. Die Demetallierung konnte durch Behandlung mit wässriger konz. HCl und Extraktion mit Toluol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> quantitativ durchgeführt werden.<sup>201</sup> Längere Reaktionszeiten oder höherer Überschuss an Zinkorganyl erbrachten keine vollständigeren Alkylierungsreaktionen.

Sowohl bei der Variante nach *Suzuki* als auch nach *Negishi* wurde also keine vollständige Umsetzung erreicht.

#### 8.7.4.4 Untersuchungen zur direkten sp<sup>2</sup>sp-Kupplung nach *Sonogashira*

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Möglichkeiten zur sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>- und sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-Kupplung ausgelotet. Die Kupplung von sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffhalogeniden mit sp-hybridisierten Kohlenstoffnucleophilen ist nach dem *Sonogashira*-Protokoll<sup>202</sup> möglich. Der Mechanismus ist ähnlich zur *Suzuki*-Kupplung, wobei anstelle der Boronsäure ein Kupferacetylid als Kohlenstoffnucleophil eingesetzt wird. Dieses wird *in situ* durch eine Base (Et<sub>3</sub>N) und eine katalytische Menge CuI generiert.

Nach Aufreinigung der Reaktion wurde das erwünschte Produkt nicht gefunden. Stattdessen wurde die Bildung eines Kupfer(II)komplexes des Porphyrins beobachtet. Auch die Schützung der Porphyrinöffnung durch Insertion von Zn<sup>2+</sup> vor der *Sonogashira*-Kupplung brachte keinen Erfolg, genauso wenig wie der Einsatz einer überstöchiometrischen Menge an CuI nicht zum gewünschten Reaktionsablauf führte.

In der Literatur sind in der Porphyrinchemie kupferfreie *Sonogashira*-Kupplungen bekannt, die aber nur monodirektional angewendet wurden.<sup>203</sup>

Eine weitere Möglichkeit der sp<sup>2</sup>sp-Kupplung beruht auf einer neuen Arbeit von *Colobert et al.*, bei welcher in einem Lösungsmittelgemisch aus DME und THF ein Boratkomplex als Carbanionäquivalent eingesetzt wird.<sup>204</sup> Aufreinigung dieser Reaktion zeigte, dass auch unter diesen kupferfreien Bedingungen das erwünschte Produkt nicht nachgewiesen werden konnte.

## 8.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden die Möglichkeiten zur Synthese der benötigten Porphyrinliganden eingehend behandelt.

Die *Adler-Longo*-Reaktion kam nur bei der Verbindung 2-(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **91** zum Einsatz, bei der aufgrund der hohen Aggregationsneigung der vier Nitrogruppen und der damit verbundenen schlechten Löslichkeit alternative Methoden nicht zum Einsatz kommen konnten.

Die meisten der beschriebenen Liganden wurden mittels der *Lindsey-Drenth*-Kondensationsmethode dargestellt. In einem Standardprotokoll wurden in DCM in großer Verdünnung unter Sauerstoffausschluss ein Arylaldehyd und Pyrrol unter BF<sub>3</sub>-Katalyse umgesetzt. Nach Oxidation mit DDQ oder TCQ wurde das Produkt nach Chromatographie in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion weist vor allem Vorteile hinsichtlich Reaktionsführung, Reaktionstemperaturen und Aufarbeitung auf, sofern elektronenarme oder *ortho*-substituierte Aldehyde in den Kondensationsreaktionen eingesetzt wurden. Wie vergleichende Experimente mit Benzaldehyd **94**, 2-Methylbenzaldehyd **95**, 2-Ethylbenzaldehyd **96**, 2-*iso*-Propylbenzaldehyd **97** und 2-*tert*-Butylbenzaldehyd **98** zeigten, wies die *Lindsey-Drenth*-Kondensation bei der Verwendung von **94** ein Ausbeutemaximum auf, aber auch die Methyl-, Ethyl- und *iso*-Propylverbindung sind im Vergleich zur *Adler*-Variante in guten Ausbeuten darstellbar. Nur bei der Verwendung von **98** wurde eine sehr schlechte Ausbeute an Porphyrin erhalten. Die Verbindung 2-*t*Bu<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **113** weist bereits deutliche Tendenzen auf, aus der Planarität abzuweichen.

Die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen wurden eingehend diskutiert. So hängt die Aktivierung des intramolekularen Protonierungsgleichgewichtes nicht von der Elektronik des Ligandensystems ab. Die Rotation der Arylachse längs der Porphyrin-Aryl-σ-Bindungen weist bei sterisch anspruchsvoller *ortho*-Substitution eine deutliche Behinderung auf. Die erhaltenen Porphyrine kennzeichnen sich in der Massenspektroskopie aufgrund fehlender schwacher Konnektivitäten am Porphyringrundgerüst durch fehlende Fragmentierung aus.

Ferner konnte gezeigt werden, dass durch Anwendung der *Heck*- und *Suzuki*-Reaktion eine tetradirektionale Funktionalisierung durchgeführt werden kann, sofern geeignete Olefine ohne Isomerisierungsmöglichkeit oder *meta*- bzw. *para*-bromierte *meso*-Tetraarylporphyrine eingesetzt wurden. Die Reaktionen verlaufen sowohl in *meta*- als auch in *para*-Position des Arylrestes in guten bis exzellenten Ausbeuten; die Umsetzung pro Funktionalität ist dabei sehr hoch. Selbst die Kreuzkupplung an Eisen(III)porphyrinen ist ohne Probleme möglich, da

der Porphyrin-Chelatkomplex die Oxidationsstufe des Zentralmetalls ( $\text{Fe}^{3+}$ ) stabilisiert. Chlorierte Tetraarylporphyrine lassen sich nicht einsetzen. *Negishi*- oder *Suzuki*-Protokolle konnten nicht zur Alkylierung von *meso*-Tetraarylporphyrinen herangezogen werden. Vielmehr ist es von Vorteil, den Umweg über die Kreuzkupplung mit einem Olefin oder einer Vinylboronsäure mit anschließender Hydrierung der Doppelbindung in Kauf zu nehmen. Die Palladiumchemie eröffnet auf Grundlage dieser Ergebnisse einen interessanten Zugang zu komplexen Porphyrin-haltigen organischen Materialien.

Die *Sonogashira*-Reaktion führte weder in Gegenwart noch in Abwesenheit von Kupfer(I)salzen zum gewünschten alkin-substituierten Produkt.



## 9 Darstellung von Metalloporphyrinen

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde eine Vielzahl an Metalloporphyrinen benötigt. Die Auswahl der Metalle wird hierbei durch die Größe der Porphyrinöffnung bestimmt (Tab. 1). Im ersten Teil wird die Darstellung der Porphyrinkomplexe der beiden Hauptgruppenmetalle  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  vorgestellt. Im Anschluss wird die Synthese der Porphyrinkomplexe von  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  und deren Eigenschaften behandelt. Für die weiteren Untersuchungen war die Darstellung von  $\mu$ -Oxo-Dimer-Komplexen und von Eisenporphyrinkomplexen mit verschiedenen axialen Liganden notwendig.

### 9.1 Darstellung von $\text{Mg}^{2+}$ - und $\text{Ga}^{3+}$ -Komplexen der Porphyrine

$\text{Mg}^{2+}$ -Komplexen kommt bei der Photosynthese eine tragende Rolle zu. Die Synthese der Verbindung inklusive der Aufarbeitung musste aufgrund der Säureempfindlichkeit unter basischen Bedingungen durchgeführt werden. Vorteilhaft erwies sich hierbei die Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , da  $\text{K}^+$  mit  $138 \text{ pm}^6$  einen zu großen Ionenradius für das Porphyringerüst aufweist (Abb. 62).

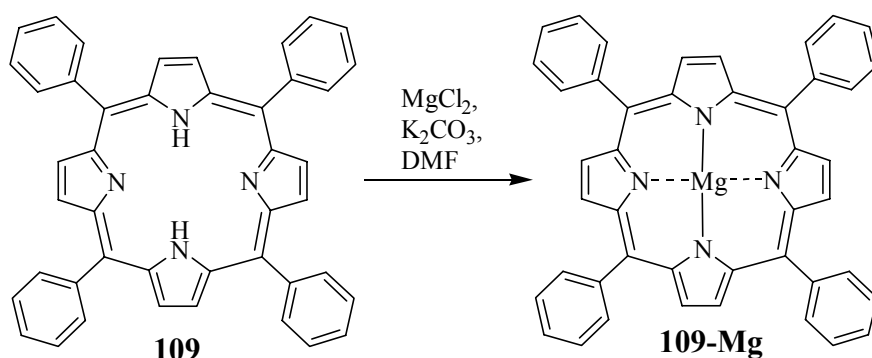


Abb. 62: Darstellung von TPPMg **109-Mg**

Im Gegensatz hierzu wurde die Insertion von  $\text{GaCl}_3$  in siedender Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat als Base durchgeführt (Abb. 63).<sup>205</sup> Nach 12 h Refluxieren und Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  konnte das gewünschte tiefrote Produkt **109-GaCl** in einer Ausbeute von 84 % isoliert werden. Aufgrund der Reaktionsführung waren noch geringe Mengen Verunreinigung durch TPPGaOAc vorhanden, die durch Behandlung mit 2 N HCl in die gewünschte Verbindung umgewandelt werden konnten.

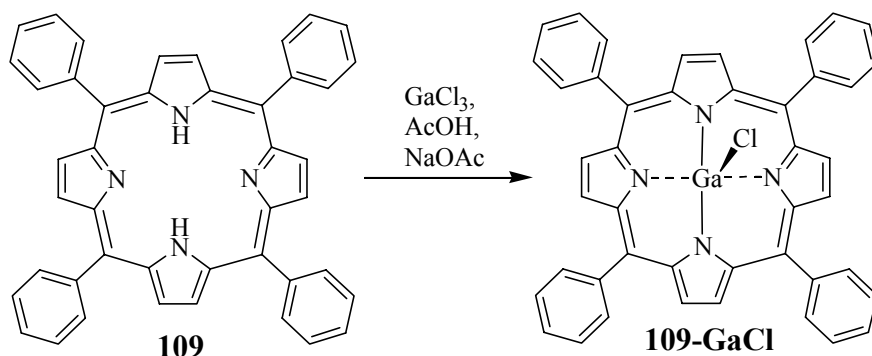


Abb. 63: Darstellung von TPPGaCl **109-GaCl**

Aufgrund der vergleichbaren Ionengröße und derselben Koordinationschemie im Vergleich zu Eisen(III) werden Galliumporphyrine bevorzugt zu NMR-Studien herangezogen, da der paramagnetische Einfluss des Eisen(III)ions ausgeblendet werden kann. Die NMR-Analytik gestaltet sich daher wesentlich einfacher. Vor allem Studien, bei welchen intra- oder intermolekulare Prozesse untersucht werden sollen, lassen sich mit dieser Substanzklasse einfach durchführen. Da nach Kristallstrukturen angedeutet ist, dass es sich bei TPPGaCl um eine Verbindung handelt, bei der durch die einseitige axiale Ligation und die leichte out-of-plane Verzerrung des Zentralmetalls ein Symmetriebruch induziert wird<sup>205a</sup> (vgl. Abb. 64), werden für die *ortho*- und *meta*-Positionen des Arylrestes prinzipiell zwei unterschiedliche chemische Umgebungen mit deutlichen Verschiebungen erwartet. Eine temperaturabhängige Messreihe von TPPGaCl in  $d_8$ -Toluol ist in Abb. 65 angegeben. Bei einer Temperatur von 297 K setzt Koaleszenz ein. Mit  $\Delta\nu = 96.1$  Hz ergibt sich eine freie Aktivierungsenergie<sup>180b</sup> für die Rotation um die Aryl-Porphyrinachse von  $\Delta G^\ddagger(297 \text{ K}) = 59.3$  kJ/mol.<sup>206</sup> Aus zahlreichen Untersuchungen wurden hierbei wertvolle Erkenntnisse zur behinderten Rotation der Arylreste in Abhängigkeit von der Substitution des Arylrestes, der Positionierung der Substituenten, des axialen Liganden und des Zentralmetalls gewonnen.<sup>207</sup>

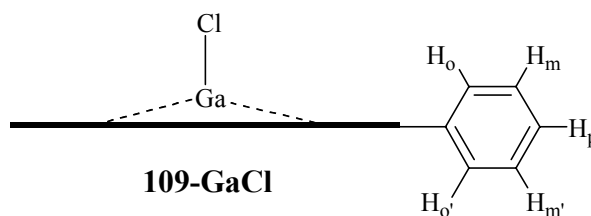


Abb. 64: Symmetrierniedrigung durch einseitige axiale Ligation in TPPGaCl **109-GaCl**

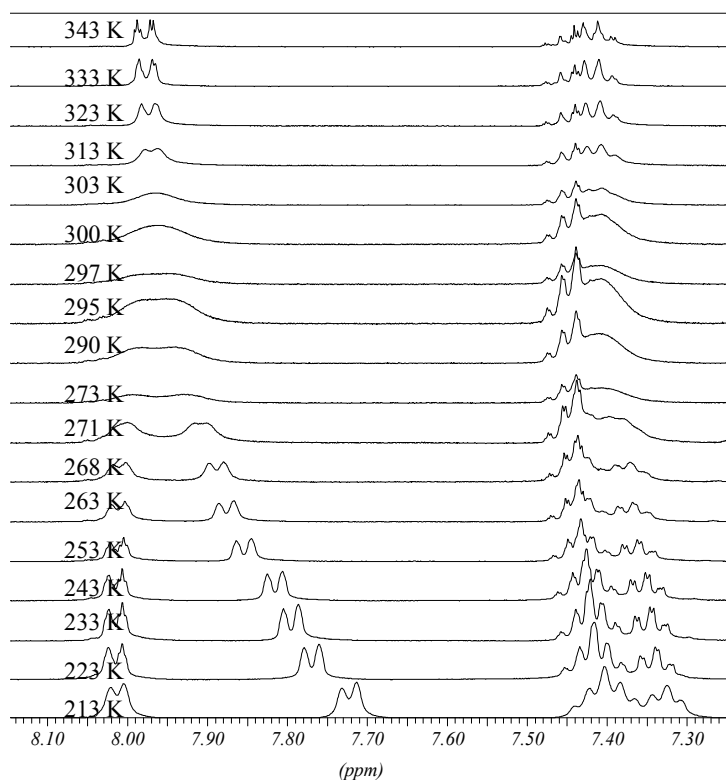


Abb. 65: Temperaturabhängige NMR-Spektroskopie von TPPGaCl 109-GaCl in d<sub>8</sub>-Toluen

In der Massenspektroskopie wird das typische Muster eines Porphyrinkomplexes mit einem dreiwertigen Metallkation erhalten. Der axiale Ligand Chlorid geht leicht verloren und ein stabiles (TPPGa)<sup>+</sup>-Kation bildet sich.

## 9.2 Darstellung der Eisen(III)porphyrinkomplexe

### 9.2.1 Darstellung der Eisenporphyrinchlorokomplexe nach Adler-Longo<sup>208</sup>

Die Darstellung der Porphyrineisen(III)komplexe gelang unabhängig von dem Substitutionsmuster am jeweiligen Porphyrinliganden gemäß der Adler-Longo-Protokolls<sup>208</sup> nahezu quantitativ (Abb. 66). Hierbei wurde das Porphyrin in kochendem, frisch destilliertem DMF vorgelegt. In der Siedehitze wurde vorsichtig FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in großem Überschuss zugesetzt; der Ansatz wurde mindestens 3 h gekocht. Die Verwendung von Eisen(II)salzen erwies sich aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von Eisen(III)oxiden und -hydroxiden unter den

gewählten Reaktionsbedingungen als vorteilhaft. Wurde die Metallierungsreaktion unter Ausschluss von Sauerstoff ausgeführt, so wurde keine Insertion des Metalls beobachtet. Aufgrund der Ionenradien (Tab. 1) bilden Eisen(III)ionen sehr stabile Porphyrinkomplexe. Die nachträgliche Behandlung mit verdünnter Salzsäure ist notwendig, um die im Verlauf der Reaktion gebildeten  $\mu$ -Oxo-Dimere und Hydroxykomplexe in die gewünschten Chlorokomplexe zu transformieren. Bei der salzsauren Aufarbeitung wurde im Besonderen Wert darauf gelegt, sämtliche Eisenverunreinigungen aus dem Ansatz zu entfernen, um störende Effekte bei Durchführung der Oxidationsreaktionen zu vermeiden. Die Feinreinigung erfolgte in der Regel durch Rekrystallisation. Eine Übersicht über die dargestellten Verbindungen ist in Tab. 9 aufgeführt.

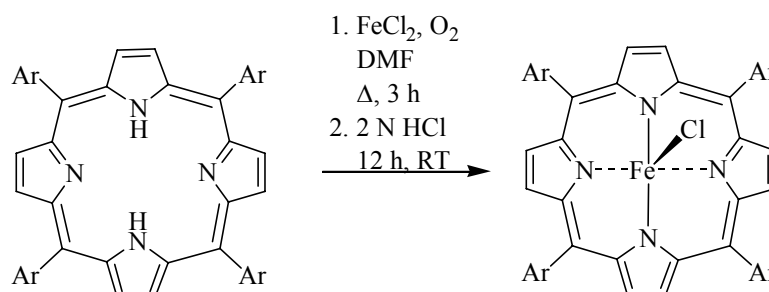


Abb. 66: Synthese von Eisenporphyrinchlorokomplexe nach Adler-Longo<sup>208</sup>

Tab. 9: Übersicht über die nach Adler-Longo-Protokoll<sup>208</sup> hergestellten Verbindungen

Verbindung	Nummer	Ausbeute in %
TPPFeCl	109-FeCl	94
2-F <sub>4</sub> TPPFeCl	129-FeCl	90
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeCl	130-FeCl	86
2-Me <sub>4</sub> TPPFeCl	110-FeCl	91
2-(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> TPPFeCl	91-FeCl	77
3-F <sub>4</sub> TPPFeCl	132-FeCl	80
4-F <sub>4</sub> TPPFeCl	135-FeCl	80
4-Br <sub>4</sub> -TPPFeCl	133-FeCl	78
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	139-FeCl	83
2,6-Cl <sub>8</sub> TPPFeCl	136-FeCl	73
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	137-FeCl	72
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeCl	140-FeCl	61
F <sub>20</sub> TPPFeCl	141-FeCl	73

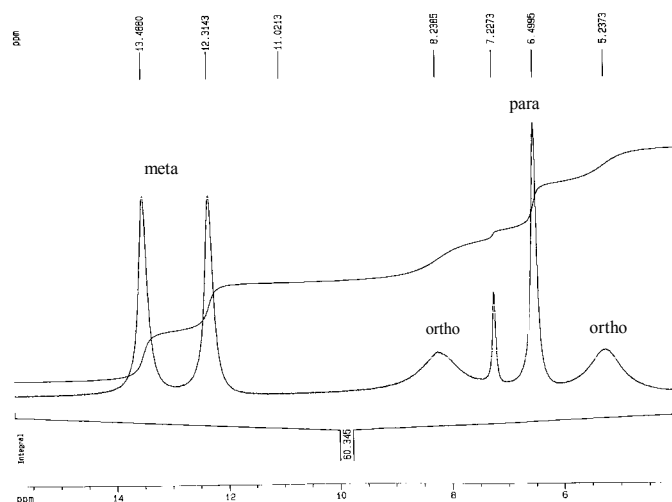


Abb. 67: Teil des NMR-Spektrums von  $\text{TPPFeCl}$  in  $\text{CDCl}_3$  im Bereich von 4 ppm bis 16 ppm: 13.49 ppm, 12.31 ppm ( $H_{\text{meta}}$ ), 8.14 ppm und 5.24 ppm ( $H_{\text{ortho}}$ ), 6.50 ( $H_{\text{para}}$ )

Die NMR-Spektroskopie weist aufgrund des paramagnetischen Metallzentrums einige Besonderheiten auf (Abb. 67). Alle Signale zeigen wegen des zusätzlichen lokalen magnetischen Feldes eine starke Verbreiterung auf, Kopplungen sind nicht mehr detektierbar.

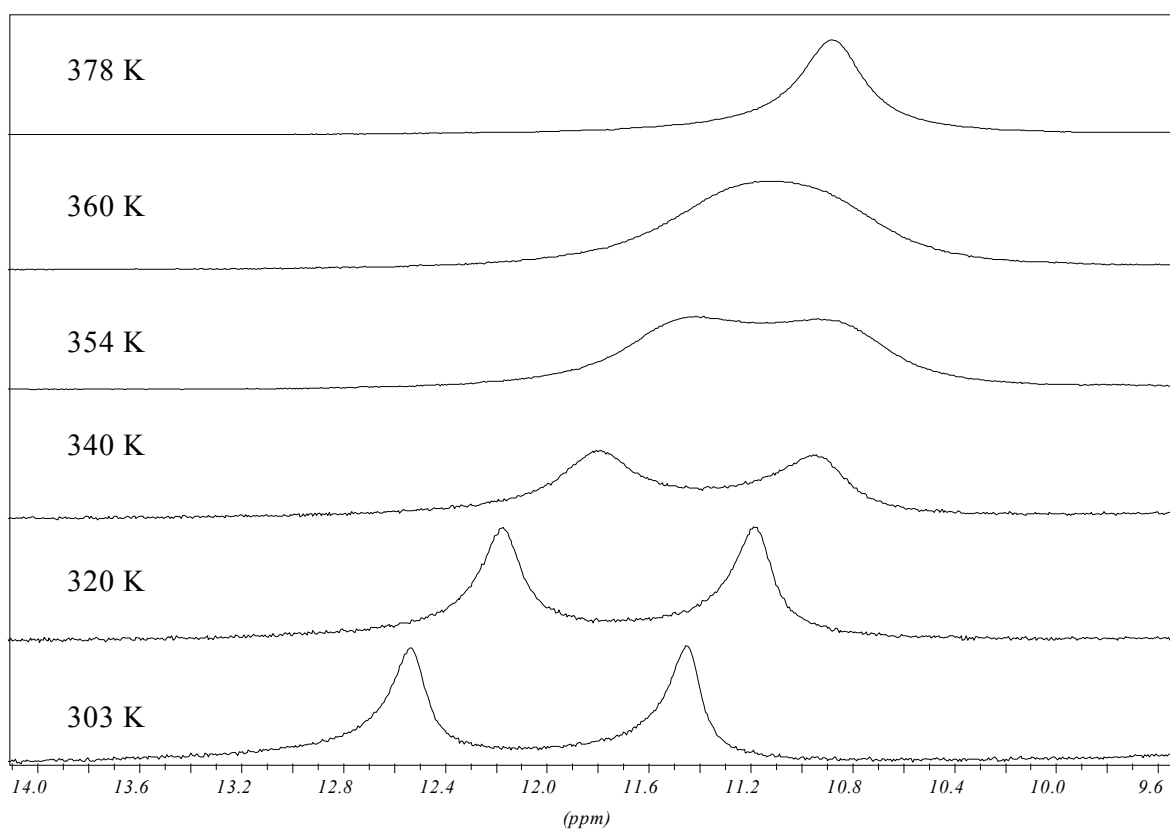


Abb. 68: Temperaturabhängige NMR-Spektroskopie von  $H_{\text{meta}}$  aus  $\text{TPPFeCl}$ ,  $d_8$ -Toluen; die freie Aktivierungsenthalpie ergibt mit  $T_c = 354 \text{ K}$   $\Delta G^\ddagger = 65.4 \text{ kJ/mol}$

Charakteristisch ist ein Signal bei 80 ppm, das den Tetrapyrrolprotonen zugeschrieben werden kann.<sup>209</sup> Im Bereich von 11 bis 15 ppm werden die Signale für die *meta*-Arylposition gefunden, die *ortho*-Signale findet man zwischen 5 bis 9 ppm mit charakteristisch breiten Peaks. Das *para*-Proton weist im Vergleich zu den übrigen Signalen eine hohe Signalschärfe auf. Da wie bei den Galliumverbindungen (vgl. 9.1, spez. Abb. 64) durch die einseitige Substitution durch einen axialen Liganden die Symmetrie der Verbindung erniedrigt wird, unterscheiden sich die magnetischen Umgebungen unter- und oberhalb der Porphyrinebene (Abb. 68). Symmetrische Eisen(III)chloroporphyrinkomplexe spalten in der *ortho*- und der *meta*-Position in einen doppelten Signalsatz auf, unsymmetrisch substituierte Verbindungen wie z.B. 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl** oder 2,4-F<sub>8</sub>TPPFeCl **139-FeCl** weisen hingegen einen vierfachen Signalsatz für die betreffenden Protonen auf.

Alle Eisen(III)porphyrine zeigten gemeinsame Charakteristika in der Massenspektroskopie. Unter EI/MS-Bedingungen war in der Regel der Molekülionenpeak mit dem typischen Isotopenmuster einer chlorhaltigen Verbindung detektierbar. Nach Verlust des axial koordinierten Chlorids entsteht ein sehr stabiles Kation PorphFe<sup>+</sup>, welches keinen weiteren Zerfall zeigt. Auch bei alternativen Ionisationsmethoden (FAB, FD, MALDI-TOF) wurde in keiner Messung Demetallierung gefunden. Vielmehr zeigt sich, dass die Bildung eines Porphyrinzentrierten Radikalkations relativ einfach möglich ist, s. Abb. 69.

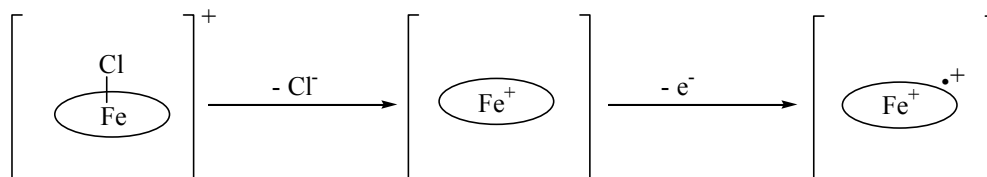


Abb. 69: Fragmentierung von Verbindungen des Typs (Porph)FeCl

### 9.2.2 Darstellung weiterer Eisenporphyrinkomplexe

Für Untersuchungen in der NMR-Spektroskopie, der UV/Vis-Spektroskopie, der Massenspektroskopie und in chemischen Experimenten wurde eine Reihe verschiedener Eisen(III)porphyrinkomplexe benötigt.

### 9.2.2.1 Darstellung von $\mu$ -Oxo-Dimeren der Eisen(III)porphyrine

Durch die Behandlung von Eisen(III)chlorokomplexen der Porphyrine mit NaOH oder KOH konnten die zugehörigen  $\mu$ -Oxo-Dimere erhalten werden.<sup>208b,210</sup> Ein Vergleich der Reaktionen in Abb. 70 zeigt, dass elektronenarme Eisen(III)chloroporphyrinkomplexe wesentlich schwieriger zu den  $\mu$ -Oxo-Dimeren transformierbar sind als z.B. **109-FeCl**.<sup>211</sup> Bei der Reaktion von TPPFeCl **109-FeCl** und F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl** mit 2 M NaOH in wässrigem THF wurden die unterschiedlichen Reaktivitäten hinsichtlich der Bildung des  $\mu$ -Oxo-Dimers noch deutlicher. **109-FeCl** setzte sich vollständig zum korrespondierenden  $\mu$ -Oxo-Dimer um, **141-FeCl** blieb hingegen auf der Stufe des Hydroxokomplexes **141-FeOH** stehen.<sup>212</sup> Mit Hilfe dieser Methode waren auch weitere Oxo-verbrückte Eisen(III)porphyrinkomplexe zugänglich, wie z.B. (2-F<sub>4</sub>TPFe)<sub>2</sub>O (**129-Fe**)<sub>2</sub>O, (2,4-F<sub>8</sub>TPPFe)<sub>2</sub>O (**139-Fe**)<sub>2</sub>O und (2,6-F<sub>8</sub>TPPFe)<sub>2</sub>O (**137-Fe**)<sub>2</sub>O.

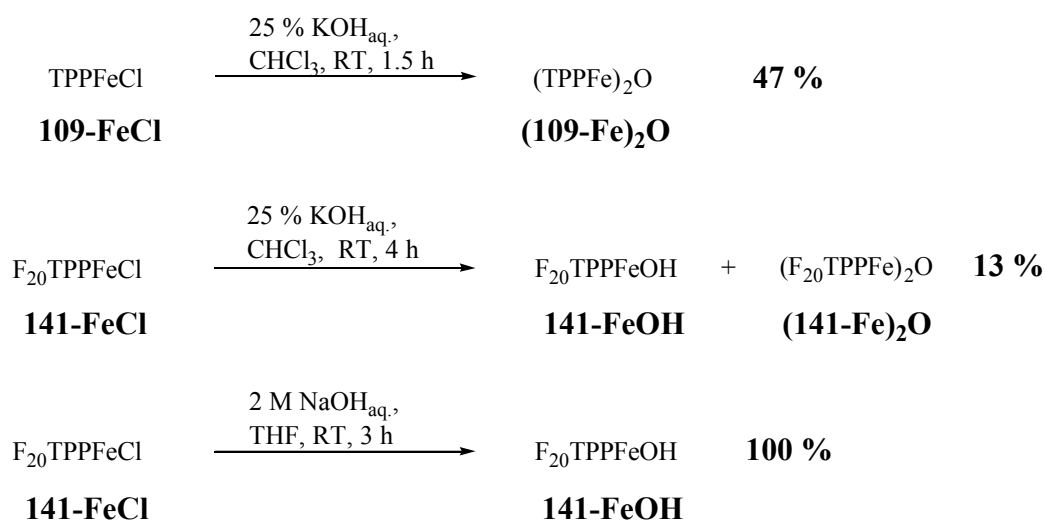


Abb. 70: Zur Synthese von (TPPFe)<sub>2</sub>O (**109-Fe**)<sub>2</sub>O, (F<sub>20</sub>TPPFe)<sub>2</sub>O (**141-Fe**)<sub>2</sub>O und F<sub>20</sub>TPPFeOH **141-FeOH** bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

### 9.2.2.2 Darstellung von Eisen(III)porphyrinfluorokomplexen

Im Rahmen der folgenden Untersuchungen wurden Eisenporphyrinfluorokomplexe benötigt (Kapitel 10.2.1), für die drei Syntheserouten denkbar waren, s. Abb. 71.

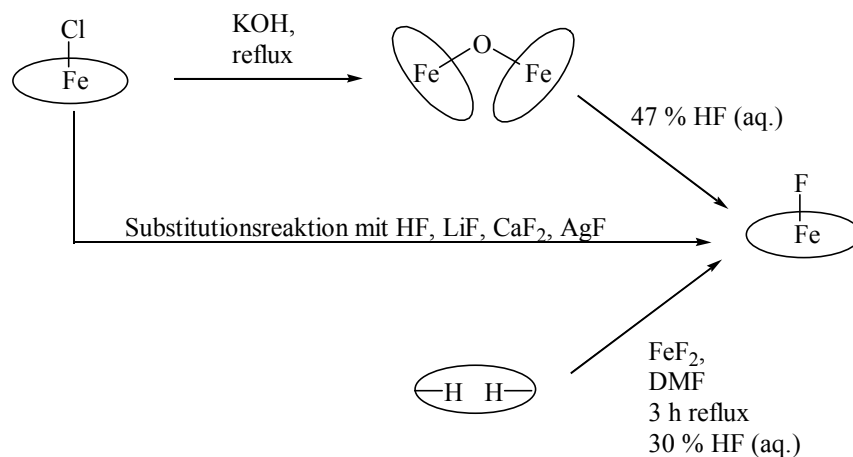


Abb. 71: Möglichkeiten zur Darstellung von Eisen(III)porphyrinfluorokomplexen

Durch Behandlung von einem Eisen(III)chloroporphyrinkomplex mit HF, LiF, CaF<sub>2</sub> oder AgF wurde in keinem Fall eine einheitliche Reaktion mit ausschließlich Fluorid als axialem Liganden erhalten.

Deutlich aufwendiger gestaltete sich die Variante über das  $\mu$ -Oxo-Dimer, das entsprechend Kapitel 9.2.2.1 zugänglich ist. Durch Behandlung mit konz. HF ist durch eine sauer assistierte Substitutionsreaktion der Fluorideisen(III)komplex zugänglich.<sup>213</sup> Nachteil dieser Methode ist die schwere Zugänglichkeit der  $\mu$ -Oxo-Dimeren der elektronenarmen Eisen(III)tetraarylporphyrine.

Der einfachste Zugang gelang durch Anwendung des üblichen *Adler-Longo*-Protokolls, bei welchem das entsprechende Porphyrin mit FeF<sub>2</sub> in kochenden DMF umgesetzt wurde. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit verdünnter HF. Die Ausbeuten der Reaktion korrelieren mit denen der Eisen(III)chlorokomplexe (Tab. 9).

### 9.2.2.3 Experimente zum Austausch des axialen Liganden

Der Austausch des axialen Liganden ist durch eine nukleophile Substitutionsreaktion am Eisen(III)zentrum möglich.<sup>208b,210a</sup> Durch eine Substitution mit MeONa in einem Gemisch aus MeOH und Toluol konnte nach Erhitzen über 3 h der Komplex TPPFeOMe **109-FeOMe** in 77 % Ausbeute isoliert werden, s. Abb. 72.



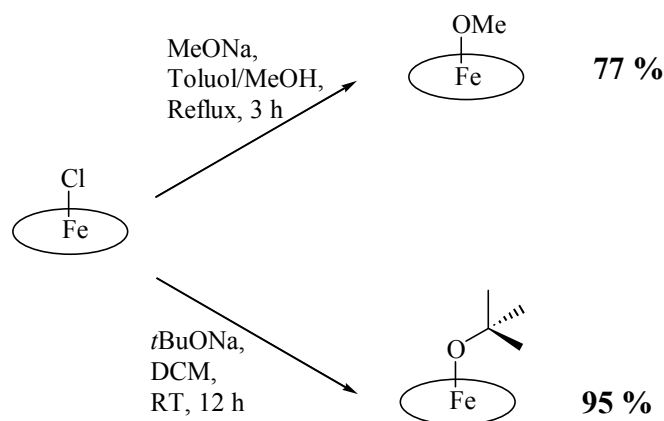


Abb. 72: Nukleophile Substitution an Eisen(III)porphyrinen

Auch die Einführung von sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butoxy-Komplexen gelang mit Hilfe eines ähnlichen Protokolls. Hierbei wurden *t*BuOLi oder *t*BuONa mit (Porph)FeCl in einer Mischung aus Toluol/*t*BuOH für 3 h unter Rückfluss umgesetzt und mit *t*BuOH gründlich gewaschen. Alternativ konnte die Darstellung des *tert*-Butoxy-Komplexes eines Eisen(III)-porphyrins durch Reaktion auch in DCM bei RT durch Rühren über Nacht und Rekrystallisation in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

### 9.3 Darstellung weiterer Metalloporphyrine

Mit Hilfe des Adler-Longo-Protokolls<sup>208</sup> sind weitere Metalloporphyrine effizient zugänglich. Tab. 10 bietet einen Überblick über die dargestellten Verbindungen.

Tab. 10: Dargestellten Metalloporphyrine ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$ )

Tetraarylporphyrin	Nummer	Metallsalz	Ausbeute	Verbindungsnummer
TPPH <sub>2</sub>	109	CoCl <sub>2</sub>	74 %	109-Co
TPPH <sub>2</sub>	109	NiCl <sub>2</sub>	82 %	109-Ni
TPPH <sub>2</sub>	109	MnCl <sub>3</sub>	78 %	109-MnCl
2,4-F <sub>8</sub> TPPH <sub>2</sub>	139	MnCl <sub>3</sub>	79 %	139-MnCl
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub>	130	MnCl <sub>3</sub>	85 %	130-MnCl
2-Me <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub>	110	MnCl <sub>3</sub>	85 %	110-MnCl
4-Br <sub>4</sub> -2-F <sub>4</sub> TPPH <sub>2</sub>	138	ZnCl <sub>2</sub>	97 %	138-Zn

Die Metallinsertion von  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  konnte ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden, wobei in beiden Fällen paramagnetische Verbindungen erhalten wurden. Hingegen handelte es sich bei den  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexen um diamagnetische Verbindungen. Der Nickelkomplex TPPNi **109-Ni** wies eine sehr schlechte Löslichkeit in organischen Medien auf. In der Massenspektroskopie war **109-Ni** nur mit Schwierigkeiten unter partieller Demetallierung im MALDI-TOF-MS detektierbar.

## 10 Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine

Im Verlauf des Cytochrom P-450-Katalysezykluses wird nach der Koordination von Disauerstoff und anschließendem Elektronentransfer eine Eisen(III)peroxospezies gebildet, die nach zweifacher distaler Protonierung zu einer hochvalenten Eisenoxospezies umgewandelt wird (Abb. 25). Über die Chemie der Eisen(III)peroxoverbindung ist wenig bekannt.

Im Zentrum dieses Kapitels steht die Frage, ob eine Alkylperoxospezies, entsprechend zu den Ausführungen in Abschnitt 3.2, als elektrophiles Sauerstofftransferreagenz eingeordnet werden kann. Hierzu werden die Zugangsmöglichkeiten und die Detektionsmethoden dieser Verbindungen skizziert. Anschließend wird die Oxidations- und Folgechemie der Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine dargestellt.

Alkylperoxokomplexe der Cobalt(III)porphyrine sind bereits seit längerem bekannt. *Hoffmann et al.* erhielten nach Reduktion eines Cobalt(II)tetraarylporphyrinkomplexes mit Natriumborhydrid und Alkylierung mit Allylbromid einen Allylkomplex des Cobalt(III)porphyrins, der unter Autoxidation in einen Allylperoxokomplex überging.<sup>214</sup> Seitdem wurde eine Vielzahl an Alkylperoxokomplexen der Cobalt(III)porphyrine dargestellt und deren Oxidationschemie gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Epoxiden eingehend studiert.<sup>215</sup> Die gerichtete Synthese der Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine gestaltet sich im Gegensatz hierzu jedoch deutlich schwieriger.

### 10.1 Synthese der Peroxokomplexe der Eisen(III)porphyrine

#### 10.1.1 Literaturübersicht zu den Peroxokomplexen der Eisen(III)porphyrine

Die nukleophile Substitution am Eisen(III)zentrum durch lithium- oder magnesiumorganische Verbindungen ist bereits in der Literatur beschrieben.<sup>216</sup> *Balch et al.* konnten zeigen, dass bei der Reaktion von 4-Me<sub>4</sub>TPPFeMe **166-FeMe** mit O<sub>2</sub> der Methylperoxokomplex **166-FeOOME** gebildet wurde, der sich unter den Reaktionsbedingungen jedoch weiter zersetzte.<sup>217</sup> Durch Tieftemperatur-NMR wurde eine Zerfallskaskade detektiert, die in Abb. 73 dargestellt ist.

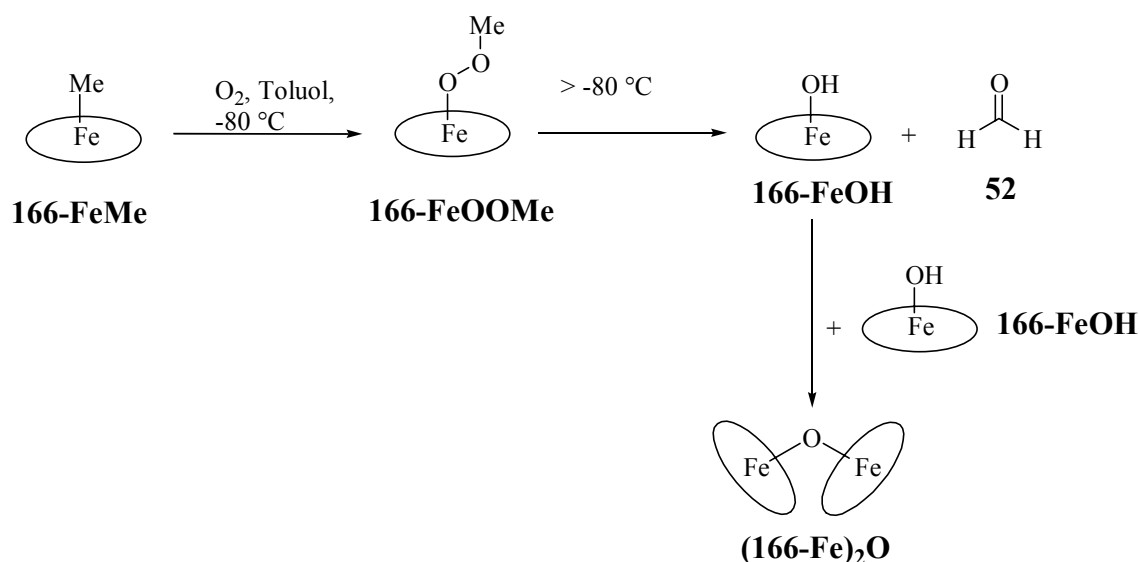


Abb. 73: Der Zerfallsweg des Methylperoxokomplexes **166-FeOOMe**, bei dem Porphyrinliganden handelt es sich hier um *4-Me<sub>4</sub>TPP*<sup>2-</sup>

Bereits bei tiefen Temperaturen wurde ein sukzessiver Zerfall unter Freisetzung von Formaldehyd **52** gefunden. Als Endprodukt wird das stabile  $\mu$ -Oxo-Dimer **(166-Fe)<sub>2</sub>O** gebildet.

*Valentine et al.* entwickelten eine Synthese von Verbindungen des Typs ((Porph)FeO<sub>2</sub>)K **141-FeO<sub>2</sub>**, also anionischen Peroxo-Komplexen. Hierzu wurde in Gegenwart des Kryptanten K<sub>222</sub> ein Eisenchloroporphyrinkomplex **141** mit 2 eq. KO<sub>2</sub> umgesetzt, s. Abb. 74.<sup>218</sup> Nach der Koordination des Superoxidradikalanions erfolgt eine Reduktion zur Eisen(III)peroxoanionspe-

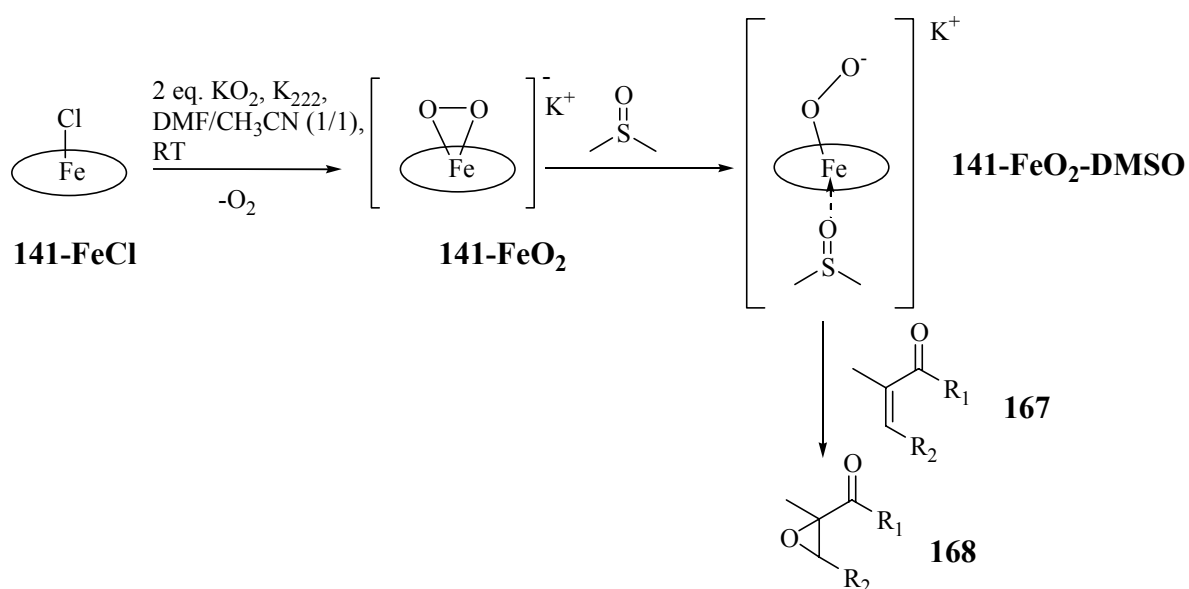


Abb. 74: Darstellung der Metall-Peroxoverbindungen der Eisen(III)porphyrine **141-FeO<sub>2</sub>** nach Valentine mit anschließender Koordination eines axialen Liganden (DMSO), und Epoxidation elektronendefizienter Olefine **167**

zies unter Freisetzung von Disauerstoff. Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von elektronendefizienten Porphyrinliganden die Stabilität der Verbindung stark erhöht,<sup>219</sup> so dass die Darstellung der Verbindung  $(F_{20}TPPFeO_2)K$  **141-FeO<sub>2</sub>** bereits bei RT durchführbar und keine Zersetzung zum korrespondierenden  $\mu$ -Oxo-Dimer  $(\mathbf{141-Fe})_2O$  detektierbar war.<sup>218</sup> Im Gegensatz zur Beschreibung in der Literatur wurde von mir eine Empfindlichkeit der Peroxo-Verbindung **141-FeO<sub>2</sub>** gegenüber O<sub>2</sub> nicht bestätigt. Spuren von H<sub>2</sub>O führten hingegen zur Zerstörung des Komplexes **141-FeO<sub>2</sub>**. Die Stabilisierung des Peroxoliganden war verbunden mit einer starken Abnahme der Nucleophilie, so dass elektronenarme Olefine wie Chinone und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone **167** nicht mehr epoxidiert werden konnten. Eine Aktivierung des Peroxokomplexes **141-FeO<sub>2</sub>** hinsichtlich eines nucleophilen Angriffs konnte durch die Koordination eines axialen Liganden erreicht werden. *Valentine et al.* schlugen vor, dass Donor-substrate wie DMSO, PPh<sub>3</sub> oder OPPh<sub>3</sub> durch die *trans*-Koordination die *side-on*-Geometrie der Peroxogruppierung aufbrechen und dadurch einen nucleophilen Angriff auf geeignete Substrate induzieren. Vergleichende temperaturabhängige <sup>31</sup>P- NMR-Messungen zeigten, dass PPh<sub>3</sub> an der axialen Position des Eisen(III)chloroporphyrins koordiniert und bei RT schnell austauscht. Bei der Verwendung von OPPh<sub>3</sub> als härterem Liganden wird hingegen in der <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie bei keiner Temperatur ein Austausch beobachtet. Im Vergleich zu anderen anionischen Metalloporphyrinperoxokomplexen (M: Ti, V, Cr, Mo, Mn, Ir, Pt) kann den Eisen(III)porphyrinperoxokomplexen eine herausragende Nucleophilie zugeordnet werden.<sup>220</sup> Dass einem nucleophilen Reaktionspfad bei der Aromatisierung von geeigneten Substraten eine tragende Rolle zukommt, konnten *Valentine et al.* anhand der Estronsynthese modellhaft demonstrieren.<sup>221</sup>

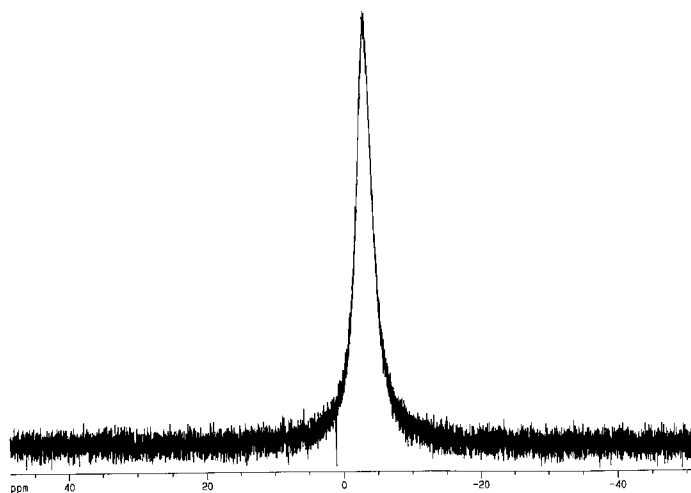


Abb. 75: <sup>31</sup>P-NMR von PPh<sub>3</sub> mit TPPFeCl **109-FeCl** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 298 K)

Dass Verbindungen des Typs  $(F_{20}TPPFeO_2)K$  **141-FeO<sub>2</sub>** auch mit anderen elektrophilen Reagenzien umsetzbar sind, konnten *Khenkin et al.*<sup>222</sup> und *Osa et al.*<sup>223</sup> zeigen. Der nach *Valentine* oder durch elektrochemische Reduktion hergestellte Komplex  $((Porph)FeO_2)K$  wurde z.B. mit Essigsäureanhydrid umgesetzt, wobei nach sofortiger heterolytischer Bindungsspaltung ein hochvalentes Eisen(IV)oxoporphyrinradikalkation gebildet wurde, s. Abb. 76.

Peroxokomplexe **263-FeOOR** werden bei den meisten katalytischen Oxidationsreaktionen durchlaufen, bei denen eine Peroxoverbindung mit einem Eisen(III)porphyrinkomplex **263-FeCl** umgesetzt wird. Die Hinweise auf die Peroxoverbindungen **263-FeOOR** als wichtige Intermediate sind bei einer Übersicht über die vorhandene Literatur allerdings nicht sehr tiefgehend. Vielmehr stand bei den vorangegangenen Studien die Untersuchung des O-O-Bindungsbruches der Peroxoeinheit zum Verständnis der Metalloporphyrin-katalysierten Oxidationsreaktionen im Mittelpunkt (Weg A bzw. B). Bei den meisten Studien wurden überdies Oxidationsmittel eingesetzt, die bei der Koordination ein Äquivalent Säure freisetzen ( $H_2O_2$ , Alkylhydroperoxide, Persäuren), das komplizierte Folgereaktionen induzieren kann. Eine Zusammenstellung der unterschiedlichen Reaktionsmodi ist in Abb. 76 wiedergegeben.

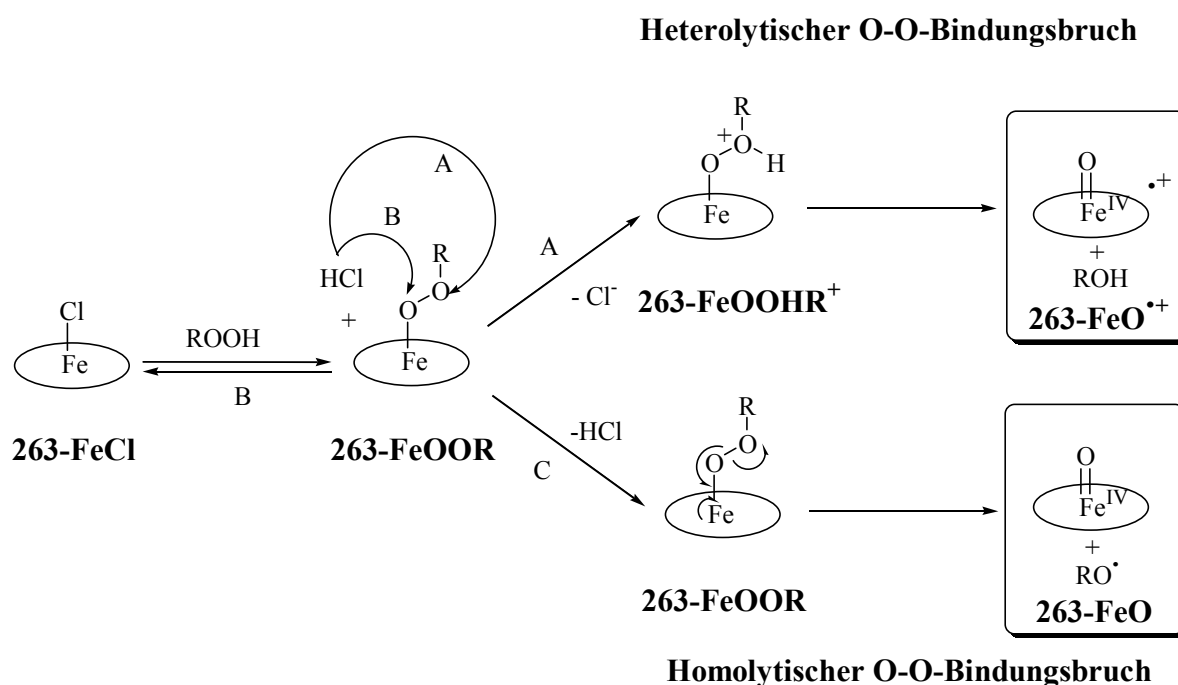


Abb. 76: Übersicht über die Reaktionsmöglichkeiten eines Eisenchloroporphyrinkomplexes **263-FeCl** mit einem Oxidationsmittel  $ROOH$ ,  $HO_2H$ ,  $RCO_3H$

Im Falle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidans erarbeiteten *Bruice et al.* im wässrigem Medium unter der Katalyse von tetrasulfoierten Tetraarylporphyrinliganden ein komplexes mechanistisches Bild,<sup>224</sup> das sowohl heterolytische (Weg A) als auch homolytische (Weg C) O-O-Bindungsspaltung zulässt. Reaktionen mit elektronendefizienten Olefinen sprechen dafür, dass es sich auch in Anwesenheit einer Hilfsbase um eine homolytische Bindungsspaltung (Weg C) handelt. Bei der Verwendung eines pentakoordinierenden Stickstoffliganden gelang es *Feringa et al.*, einen Nicht-Häm-Komplex des Typs  $\text{Fe(III)OOH}$  in der Massen- und Ramanspektroskopie nachzuweisen und auch in katalytischen Oxidationsreaktionen einzusetzen.<sup>225</sup>

Bei der Verwendung von *t*BuOOH **6** gibt es eine Vielzahl an Studien mit widersprüchlichen Ergebnissen. *Bruice et al.* kamen aufgrund der Analyse der Geschwindigkeitskonstanten zu dem Schluss, dass Alkylhydroperoxide in wässrigem Milieu eine homolytische Bindungsspaltung (Weg C) in Abhängigkeit von der Acidität der eingesetzten Peroxoverbindung und dem pH-Wert der Lösung eingehen.<sup>226</sup> *Traylor et al.* zogen den Schluss, dass generelle Säurekatalyse auf einen heterolytischen Mechanismus (Weg B) hinweist.<sup>227</sup> Bei der Verwendung geeigneter elektronendefizienter Liganden bei der Epoxidierung von cyclischen Olefinen ist eine hohe Ausbeute an Produkt möglich.<sup>228</sup> Elektronenreichere Porphyrinligandensysteme fördern statt der Epoxidierung der Olefine die Reaktion des hochvalenten Eisenoxoradikalkations mit dem vorliegenden Alkylhydroperoxid. Hierbei entstehende Radikale werden für die gefundenen radikalischen Reaktionspfade bei Experimenten anderer Arbeitsgruppen<sup>224,226</sup> verantwortlich gemacht. Die Stereochemie der Epoxidierung stimmt mit der Referenzreaktion von einem unabhängig zugänglichen hochvalenten Eisen(IV)oxoradialkation (Oxen) überein. Diese Ergebnisse werden hinsichtlich eines heterolytischen O-O-Bindungsbruchs interpretiert. Durch Labelling-Studien in Gegenwart von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  wurde bewiesen, dass bei der Reaktion von elektronendefizienten Eisen(III)porphyrinkomplexen mit Iodosobenzen **8**, MCPBA **4** und *t*BuOOH **6** ein identisches Oxenintermediat durchlaufen wird, was den heterolytischen O-O-Bindungsbruch stützt.<sup>229</sup> Weitergehende Arbeiten von *Nam et al.* belegten, dass die Spaltung der O-O-Bindung entscheidend von der Elektronik des Liganden abhängt.<sup>230</sup> Homolyse wurde bei elektronenreichen Porphyrinen beobachtet, Heterolyse hingegen bei elektronenarmen.

Persäuren werden, unter Ausnutzung von Carboxylat als sehr guter Austrittsgruppe, intensiv bei Metallporphyrin-katalysierten Oxidationsreaktionen eingesetzt. *Groves et al.*<sup>231</sup> und *Traylor et al.*<sup>232</sup> konnten auf der Basis spektroskopischer und kinetischer Experimente demonstrieren, dass die O-O-Bindungsspaltung effizient unter Heterolyse abläuft (Weg B). Wurde hingegen ein Komplex der Art  $2,4,6\text{-Me}_2\text{TPPFeOH}$ <sup>233</sup> eingesetzt, so konnte ein





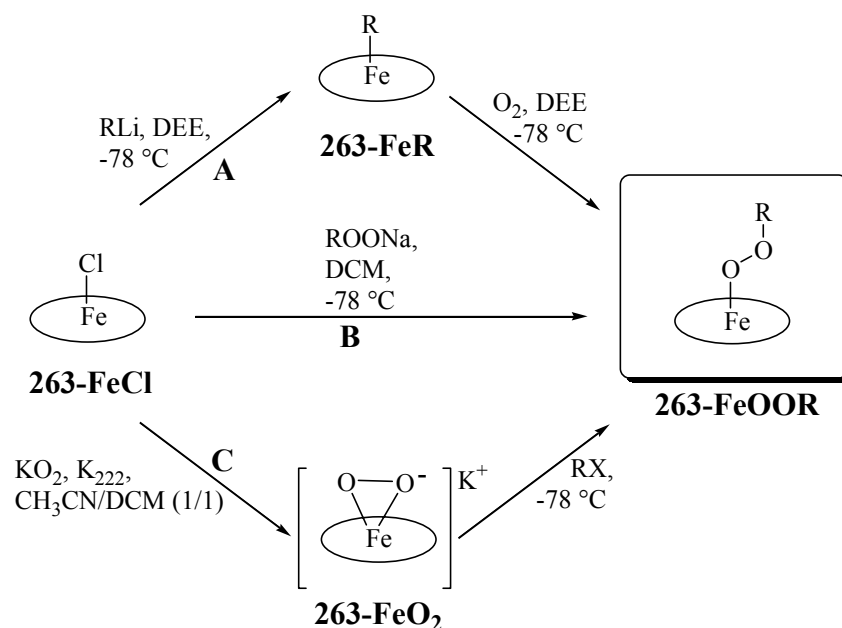


Abb. 78: Zur Synthese von Alkylperoxyverbindungen **263-FeOOR** der Eisen(III)porphyrine

Der Weg A über die nukleophile Substitution durch eine metallorganische Verbindung und Reaktion mit Disauerstoff führte auch bei tiefen Temperaturen ( $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) nicht zu einem einheitlichen Produkt, so dass dieser Reaktionspfad nicht weiter verfolgt wurde.

Als zweite Alternative zur Synthese der Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine bot sich die direkte nukleophile Substitution am Metallzentrum unter Verdrängung des axialen Liganden an (Weg B, Abb. 78). Aufgrund der guten Zugänglichkeit metallierter Hydroperoxide (Kapitel 3.2) und der bereits vorhandenen experimentellen Erfahrungen<sup>239</sup> mit diesen Verbindungen wurde hauptsächlich Weg B gewählt. Die Deprotonierung des Alkylhydroperoxids **6** wurde mit  $\text{NaHMDS}$  **16-Na** bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  in THF durchgeführt (Abb. 79). Vorteil dieser Methode ist, dass nach Abschluss der Deprotonierung die protonierte Base zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum rückstandsfrei entfernt werden kann. Eine Oxidation der Base wurde im Verlauf der Reaktion nicht gefunden.

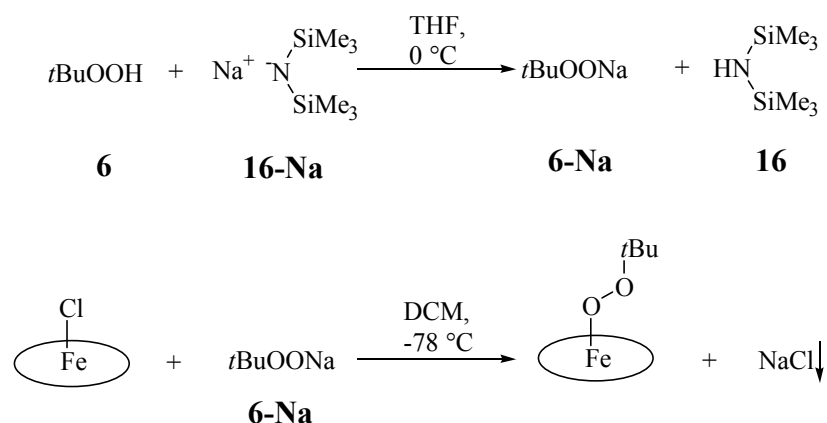


Abb. 79: Allgemeine Synthese von tert-Butylperoxykomplexe der Eisen(III)porphyrine nach Weg B (Abb. 78)

Die nukleophile Substitution am Eisen(III)zentrum wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in DCM durchgeführt. Nach 60 min Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde der Ansatz langsam auf RT erwärmt und das Lösungsmittel nach Filtration im Vakuum entfernt (Abb. 79).

Bei der dritten denkbaren Synthesevariante (Weg C, Abb. 78) wurden die nach *Valentine*<sup>219,220,221</sup> (Abb. 74) dargestellten anionischen Peroxokomplexe der Eisen(III)porphyrine mit einem Alkylierungsmittel RX umgesetzt. Bei Verwendung von Dimethylsulfat wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie, im Vergleich mit den oben geschilderten Experimenten, eine Spezies in Lösung gefunden, die einem Methylperoxokomplex des Eisen(III)porphyrins zugeschrieben werden konnte. Nachteil dieser Methode ist aber, dass die Anwesenheit des Kryptanten  $\text{K}_{222}$  aufgrund der Schwerlöslichkeit von  $\text{KO}_2$  in organischen Medien zwingend erforderlich ist. Die im Kryptanten vorhandenen Stickstoffnukleophile erzeugen eine weitere zugängliche Methylierungsoption, die zu einer schwierig kontrollierbaren Reaktion führt. Zudem ist das System auf die Lösungsmittel  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DCM}$  fixiert, so dass ein Sauerstofftransfer auf lithiierte Substrate nicht durchgeführt werden kann und die Untersuchung des elektrophilen Sauerstofftransfers daher auf schwefelhaltige Substrate beschränkt ist.

Generell ist festzuhalten, dass die hergestellten Alkylperoxide stets in einer durch die Methode der Herstellung bedingten Umgebung in Lösung vorlagen und daher alle spektroskopischen und chemischen Eigenschaften entscheidend von der Darstellungsmethode (Lösungsmittel, Temperatur, pH-Wert, usw.) abhängen.

Im folgenden Teil werden die Massen-, UV/Vis-, und Mößbauer-Spektroskopie als geeignete Detektionsmethoden für die nach Weg B (Abb. 78) Alkylperoxokomplexe ausführlich beschrieben. Anschließend wird diskutiert, ob eine Eisen(III)peroxoverbindung, oder in Konkurrenz hierzu die Oxenoide *t*BuOOLi **6-Li** oder *t*BuOONa **6-Na**, als elektrophile Sauerstofftransferreagenzien bei der Umsetzung mit geeigneten Nukleophilen (Carbanionen, Thioether) wirken.

### 10.1.3 Massenspektroskopische Analyse der *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)-porphyrine

Eine Reihe von verschieden substituierten Eisen(III)porphyrinen wurde mit *t*BuOONa **6-Na** umgesetzt. Bei der Verwendung von **6-Li** statt **6-Na** wurde eine deutlich verringerte Intensität der massenspektroskopischen Signale gefunden. Eine Übersicht der Resultate ist in Tab. 11 dargestellt.

Eine Übersicht der massenspektroskopischen Ergebnisse zeigt, dass ein *tert*-Butylperoxokomplex eines Eisen(III)porphyrins massenspektroskopisch detektierbar ist, sofern sich wenigstens ein Fluorsubstituent am Arylrest des Porphyrinliganden befindet. Ein Vergleich der

Tab. 11: Ergebnisse der Umsetzung unterschiedlich substituierter Porphyrineisen(III)chlorokomplexe mit Natrium-*tert*-butylhydroperoxid **6-Li**; auf eine Darstellung der Isotopenpeaks wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet (bei Cl wird mit dem Isotop  $^{35}\text{Cl}$  gerechnet); Details der massenspektroskopischen Analysen können dem experimentellen Teil entnommen werden.

<b>Porphyrin-eisen(III)-peroxokomplex</b>	<b>Ber. Wert in m/z</b>	<b>Ber. Wert für das Eisen(III)porphyrinkation in m/z</b>	<b>Detektierte Signale in m/z</b>
F <sub>20</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>141-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>1117</u>	1028	514; 1028; 1102; <u>1117</u>
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>137-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>901</u>	812	406; 812; 885; <u>901</u>
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>139-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>901</u>	812	406; 812, 885; <u>901</u>
2-F <sub>4</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>129-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>829</u>	740	370; 740; 813; <u>829</u>
3-F <sub>4</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>132-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>829</u>	740	370; 740; 813; <u>829</u>
4-F <sub>4</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>135-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>829</u>	740	370; 740
2,6-Cl <sub>8</sub> TPFeOO <i>t</i> Bu <b>136-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>1029</u>	940	470; 940
2-(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> TPFeOO <i>t</i> Bu <b>91-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>937</u>	848	n.d. (EI-MS)
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>140-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>925</u>	836	418; 836
2-Me <sub>4</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>110-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>813</u>	724	363, 724
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu <b>130-FeOO<i>t</i>Bu</b>	<u>877</u>	788	394; 788

Verbindungen 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl**, 3-F<sub>4</sub>TPPFeCl **132-FeCl** und 4-F<sub>4</sub>TPPFeCl **135-FeCl** in der Reaktion mit **6-Na** nach dem Standardprotokoll zeigt, dass der Fluorsubstituent vorrangig in der *ortho*-Position sitzen sollte. Im Fall der Verbindung **132-FeOOtBu** wird ein Grenzverhalten gefunden. Der Moleküllenpeak bei 829.0 m/z ist nur noch schwach nachweisbar. Wenn der Fluorsubstituent in der *para*-Position lokalisiert ist, wird kein Moleküllenpeak für eine *tert*-Butylperoxospezies gefunden.

Die Variation der elektronenziehenden Substituenten war nicht erfolgreich. Chlorsubstituenten führten aufgrund des Isotopenmusters von <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl zu sehr komplexen Massenspektren, die aber keine Peaks aufwiesen, die auf einen *tert*-Butylperoxokomplex **136-FeOOtBu** hinwiesen. Die Verwendung des nitrosubstituierten Porphyrins **91-FeCl** führte nicht zum Erfolg, weil diese Verbindungen eine sehr hohe Neigung zur Aggregation aufwies und in der Massenspektroskopie unter EI-Bedingungen nicht ionisierbar war.

Als Beispiele elektronenreicher Porphyrine wurden die *ortho*-methylsubstituierten Porphyrine **110-FeCl** und **140-FeCl** und die Verbindung **130-FeCl** mit NaOOtBu **6-Na** umgesetzt. In allen Fällen wurde im Massenspektrum kein *tert*-Butylperoxokomplex gefunden.

Zur Interpretation der Ergebnisse bieten sich drei Ansätze an. Einerseits könnte analog den Picket-Fence-Verbindungen<sup>83</sup> (Kapitel 4.1.2) durch die sterische Abschirmung des Metallzentrums durch *ortho*-Substitution des Arylrestes die Alkylperoxoverbindung stabilisiert werden. Durch die Einführung von Methoxy- oder Methylgruppen ist eine ausrei-

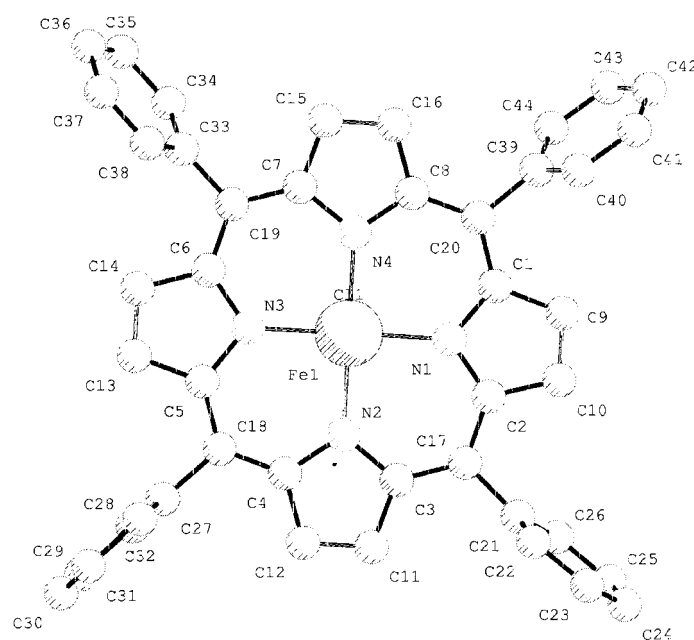


Abb. 80: Kristallstruktur von TPPFeCl **109-FeCl**, deutlich zu erkennen ist das Herausdrehen der Phenylsubstituenten aus der Porphyrinebene.<sup>240</sup>

chende Stabilisierung offenbar nicht möglich. Fluoratome sind im Vergleich dazu zwar relativ klein<sup>6</sup>, aufgrund der drei lone-pairs am Fluorsubstituent wird der Angriff eines Nucleophils durch elektrostatische Abstoßung aber deutlich erschwert.<sup>69</sup>

Ein weiterer Erklärungsansatz liegt in den elektronischen Eigenschaften der verwendeten Liganden begründet, da elektronenziehende Substituenten in den Arylresten zu elektronenarmen Porphyrinsystemen führen. Die Kristallstruktur von TPPFeCl **109-FeCl** zeigt, dass die Arylreste aufgrund der Wechselwirkung der *ortho*-Substituenten mit den Pyrrolringen aus der Coplanarität zum Porphyrinliganden gedrängt werden (Abb. 80).<sup>240</sup> Der elektronische Einfluss der elektronenziehenden Substituenten kann daher nur induktiv durch elektronenziehenden Restes im Arylrest zu erwarten ist. Aufgrund der höchsten Elektronegativität die  $\sigma$ -Ebene erfolgen, so dass ein starker Einfluss der exakten Positionierung des innerhalb des Periodensystems stellt Fluor den idealen Substituenten dar. Ein elektronenarmer Ligand führt zu einem elektronenarmen Zentralmetall. Der Elektronenzug des lewishärteren Zentralmetalls führt zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem proximalen Sauerstoffatom, so dass die repulsive Wechselwirkung längs der O-O-Bindung, verursacht durch die lone-pairs der Peroxosauerstoffatome, reduziert wird. In der Konsequenz führt dies zu einer Stabilitätserhöhung der Peroxogruppierung.

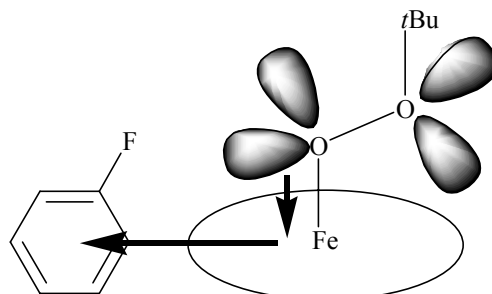


Abb. 81: Elektronische Stabilisierung der tert-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine durch elektronenziehende Substituenten in den Arylresten; die Pfeile deuten die Richtung des Elektronenzugs an

Den Fluorsubstituenten kommt in der Massenspektroskopie noch eine andere Funktion zu. Ein hoher Fluorierungsgrad in einem Substrat erhöht die Flüchtigkeit der jeweiligen Substanz im Hochvakuum.<sup>241</sup> Dies wird bereits bei den Detektionstemperaturen der durchgeführten Messungen deutlich. So konnte im Fall von  $F_{20}$ TPPFeOOtBu **141-FeOOtBu** (voll fluorierter Arylrest) die Detektion bei 330 °C im EI-MS durchgeführt werden. Bei **129-FeOOtBu** wurde trotz einer um 288 Masseneinheiten geringeren Masse eine um 100 °C höhere Temperatur zum Nachweis des Molekülionenpeaks benötigt. Das heißt, dass die Existenz auch der unsubstituierten Verbindung TPPFeOOtBu **109-FeOOtBu** aufgrund massenspektroskopischer Methoden nicht ausgeschlossen werden kann.

Um die Verbindungen **141-FeOOtBu** und **129-FeOOtBu** einer eingehenderen Analyse zu unterziehen, und um falsche Interpretationen der erhaltenen Massenspektren aufgrund von störenden Verunreinigungen oder Fragmentierungskaskaden zu verhindern, wurden MS/MS-Kopplungsexperimente durchgeführt. Hierzu wurde nach einem MS-Durchlauf der Molekülionenpeak selektiert und durch Kollision mit Helium- oder Argonatomen abgebremst. Durch erneute Ionisation und Fragmentierung unter EI-Bedingungen gelang es, die Fragmentierungspfade nachzuvollziehen. Die in Tab. 11 aufgeführten Massenpeaks wurden dann auch durch die MS/MS-Kopplungsexperimente belegt.

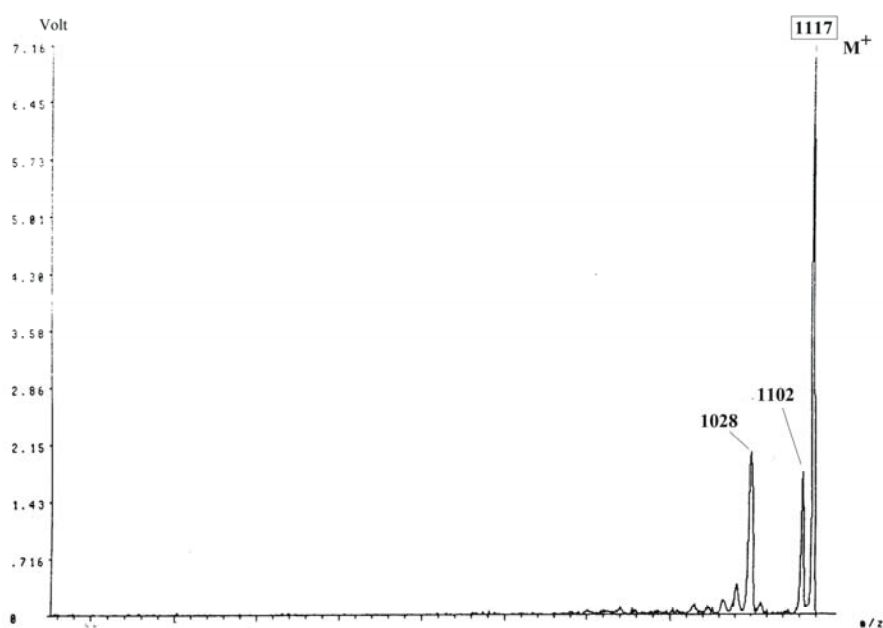


Abb. 82: MS/MS-Kopplungsexperiment an  $F_{20}TPPFeOOtBu$  **141-FeOOtBu**, EI, 330 °C

Abb. 82 zeigt das Ergebnis der MS/MS-Kopplungsexperimente am Beispiel der Verbindung  $F_{20}TPPFeOOtBu$  **141-FeOOtBu**. Neben dem Molekülionenpeak  $M^+$  bei 1117 m/z wurden weitere charakteristische Signale bei 1028 m/z und 1102 m/z gefunden. Aufgrund von Referenzmessungen mit dem Eisenchlorokomplex **141-FeCl** kann der Peak bei 1028 m/z dem äußerst stabilen Kation  $[F_{20}TPPFe]^+$  nach vollständigem Verlust des axialen Liganden zugewiesen werden. Der Peak bei 1102 m/z weist eine Massendifferenz gegenüber dem Molekülionenpeak von 15 m/z auf. Dies entspricht dem Verlust einer Methylgruppe in der *tert*-Butylgruppe. Abb. 83 zeigt, wie das resultierende Kation durch den benachbarten Sauerstoff effizient stabilisiert werden kann.

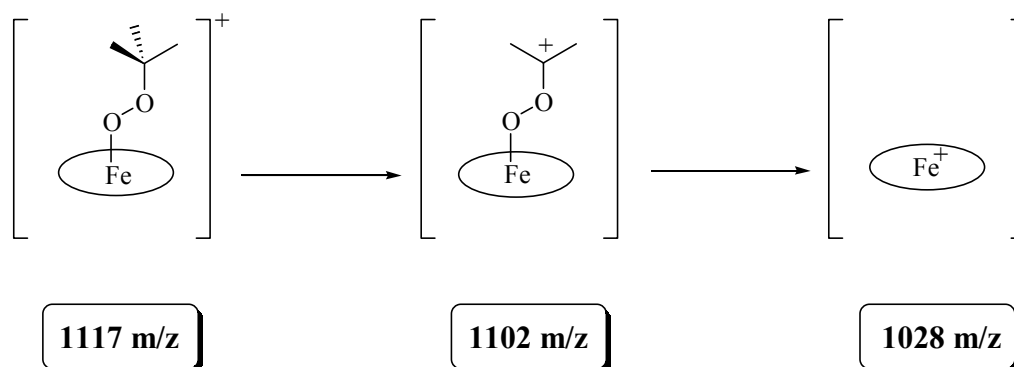


Abb. 83: Darstellung der Fragmentierung von  $F_{20}TPPFeOOtBu$  **141-FeOOtBu**

Bei massenspektroskopischen Experimenten mit dem korrespondierenden Butoxykomplex  $F_{20}TPPFeOtBu$  **141-FeOtBu**, dargestellt durch eine nukleophile Substitution am Eisen(III)-zentrum mittels  $tBuOLi$  bzw.  $tBuONa$  (Kapitel 9.2.2.3), wird hingegen eine vollkommen andere Fragmentierung beobachtet. Neben dem Molekülionenpeak ist nur der Peak bei 1028 m/z detektierbar, so dass ein Verlust der Methylgruppe in der *tert*-Butyleinheit nicht stattfindet. Offenbar ist das an das lewisharte Eisen(III)zentrum gebundene elektronenarme Sauerstoffatom - im Gegensatz zum distalen Sauerstoffatom der *tert*-Butylperoxygruppierung - nicht mehr in der Lage, ein benachbartes Kation genügend zu stabilisieren.

Eine ähnliche Kaskade wurde für  $2-F_4TPPFeOOtBu$  **129-FeOOtBu**, gestützt durch MS/MS-Kopplungsexperimente, gefunden. Neben dem Molekülionenpeak stellt auch in diesem Falle das zum Kation  $[2-F_4TPPFe]^+$  gehörende Signal bei 740.0 m/z den Endpunkt der Fragmentierungskaskade dar. Im Unterschied zu **141-FeOOtBu** wird ein neuer, dazwischenliegender Peak mit einer Differenz von 16 Masseneinheiten zum Molekülionenpeak gefunden, der dem Verlust eines Sauerstoffatoms unter den massenspektroskopischen Bedingungen zugeschrieben werden kann. Ein solcher Sauerstoffverlust wurde bereits bei Li- und Ti-Oxenoiden in der Massenspektroskopie beobachtet.<sup>53b, 39c</sup>

#### 10.1.4 Versuche zur Darstellung selektiv deuterierter *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine

Um den Einbau der *tert*-Butylgruppe in *tert*-Butylperoxokomplexen in der Massenspektroskopie experimentell untermauern zu können, wurde die Darstellung von deuterierten Peroxokomplexen der Eisen(III)porphyrine versucht.

### 10.1.4.1 Synthese von $d_9$ -*t*BuOOH $d_9$ -6

Für die Synthese von  $d_9$ -6 gibt es eine Reihe von Ansätzen (Abb. 84). Die Reaktion des *tert*-Butylgrignards **171** bei tiefen Temperaturen mit Disauerstoff verlief unter Ausbildung einer komplexen Mischung und wurde daher nicht weiter verfolgt.<sup>225c,242</sup> Die Einführung einer Hydroperoxogruppierung in *tert*-Butanol unter Einwirkung von Schwefelsäure und  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ist für die Darstellung von volldeutertem *tert*-Butylhydroperoxid  $d_9$ -6 aufgrund der notwendigen großen Mengen an  $d_9$ -*tert*-Butanol  $d_9$ -169,  $\text{D}_2\text{O}_2$  und  $\text{D}_2\text{SO}_4$  nicht zu empfehlen.<sup>243</sup>  $d_9$ -*tert*-Butylchlorid  $d_9$ -170 kann durch repetitive Behandlung von *tert*-Butylchlorid **170** mit DCl erhalten werden.<sup>244</sup> Die besten Ergebnisse zur Darstellung von  $d_9$ -6 wurden durch Behandlung mit  $\text{AgNO}_3$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht (nach Destillation 18 %). Bei der literaturbekannten Methode durch Behandlung mit  $\text{AgOTf}$  wurde eine geringfügig geringere Ausbeute und ein verunreinigtes Produkt erhalten.<sup>245</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wurde für das Methylkohlenstoffatom aufgrund der  $^1\text{J}_{\text{C-D}}$ -Kopplung ein Septett erhalten. Ein H/D-Scrambling im Verlauf der Reaktion wurde nicht beobachtet.

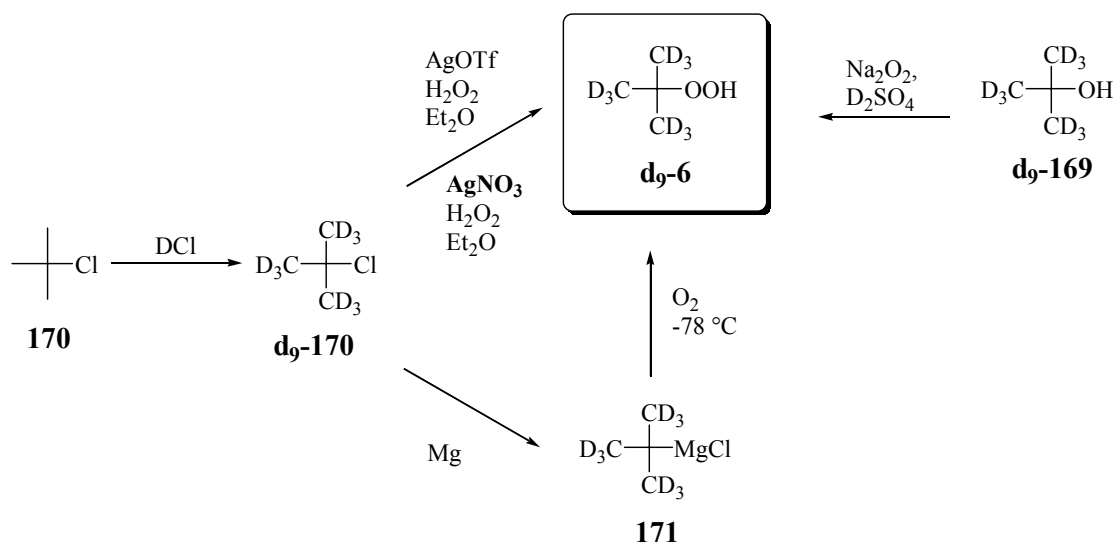


Abb. 84: Übersicht über die Synthesevarianten von  $d_9$ -*t*BuOOH

### 10.1.4.2 Versuche zur massenspektroskopischen Detektion selektiv deuterierter *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine

Die Synthese der deuterierten *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine wurde gemäß dem Standardprotokoll (Abb. 79) durchgeführt.



Bei der massenspektroskopischen Analyse von  $F_{20}TPPFeOO(d_9-tBu)$  **141-FeOO( $d_9-tBu$ )** jedoch wurde nicht der erwartete einheitliche Shift des Molekülionenpeaks zu 1126 m/z gefunden, sondern eine relativ große Breite des Molekülionenpeaks im Bereich von 1125 m/z bis zu 1118 m/z, bedingt durch unterschiedlichen Deuterierungsgrad. Trotz Variation der Synthese sowohl von **d<sub>9</sub>-6** (Abb. 79) als auch der Darstellung von **141-FeOO( $d_9-tBu$ )** und weiterer, nach Kapitel 10.1.3 unter massenspektroskopischen Bedingungen stabiler *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine, wurde das Ziel, durch gezielte Deuterierung einen einheitlichen Massenshift zu induzieren, nicht erreicht.

### 10.1.5 UV/Vis-Spektroskopie zum Nachweis der nukleophilen Substitutionsreaktion am Eisen(III)zentrum des Metalloporphyrins

Aufgrund der sehr intensiven Farbigkeit und der starken Wechselwirkung des Zentralmetalls mit dem Chromophor erwies sich die UV/Vis-Spektroskopie als ein sehr nützliches Hilfsmittel

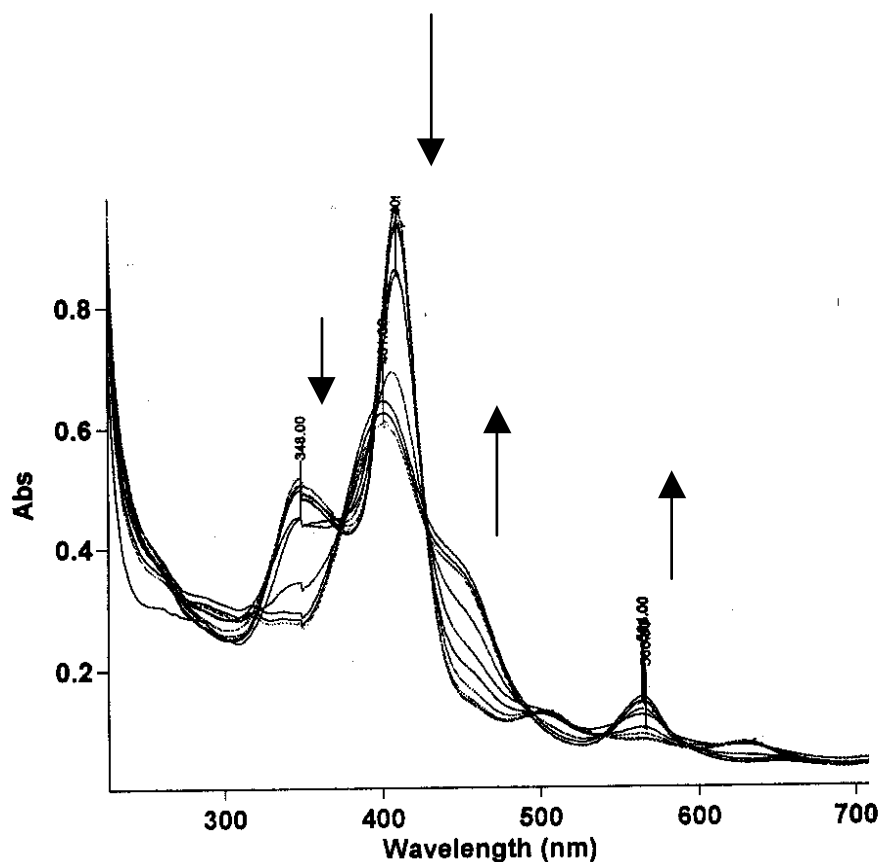


Abb. 85: Zeitabhängige UV/Vis-Messung der Substitutionsreaktion von  $F_{20}TPPFeCl$  **141-FeOOtBu** mit *t*BuOONa **6-Li**; die Pfeile geben jeweils die beobachtete Änderung der einzelnen Banden wieder; Konzentration der **141-FeOOtBu**-Lösung  $10^{-4}M$ , Lösungsmittel DCM, RT

tel, um die axiale Substitutionsreaktion zu verfolgen (Abb. 85).  $F_{20}TPPFeCl$  **141-FeCl** zeigt eine intensitätsstärkste Bande (Soretbande) bei 410 nm, ergänzt durch schwächere Banden bei 347 nm, 506 nm und 636 nm. Das  $\mu$ -Oxo-Dimer **(141-Fe)<sub>2</sub>O** kennzeichnet sich durch die Soretbande bei 397 nm mit schwächeren Nebenbanden bei 323 nm und 558 nm. Abb. 85 zeigt auch die Änderung des Spektrums von **141-FeCl** bei Umsetzung mit *t*BuONa **6-Na** (1/3). Die Soretbande verschiebt sich unter deutlichem Intensitätsverlust zu 403 nm und die Seitenbanden bei 347 nm, 506 nm und 636 nm verschwinden, während bei 566 nm eine neue Bande bei längerwelligem Licht beobachtet wird. Bei der Reaktion mit *t*BuONa **169-Na** wurde hingegen ein anderes Verhalten in den UV/Vis-Spektren gefunden: die Soretbande spaltet zu einer Doppelspitze mit Banden bei 426 nm und 405 nm auf und bei 564 nm wird eine schwächere Seitenbande beobachtet.

Beim Öffnen der Küvette und Zutritt von Luft wurde schnelle Zersetzung von **141-FeOO*t*Bu** gefunden. Wie Abb. 86 in dem vergrößerten Ausschnitt für längerwelliges Licht zeigt, tritt bei Exposition der Probe in hoher Verdünnung rasche Rückreaktion zu **141-FeCl** ein. Die Soretbande wandert zurück zu 410 nm, die schwächeren Seitenbanden bei 347 nm, 506 nm und 636 nm traten wieder hervor, wohingegen die Bande bei 566 nm verschwindet.

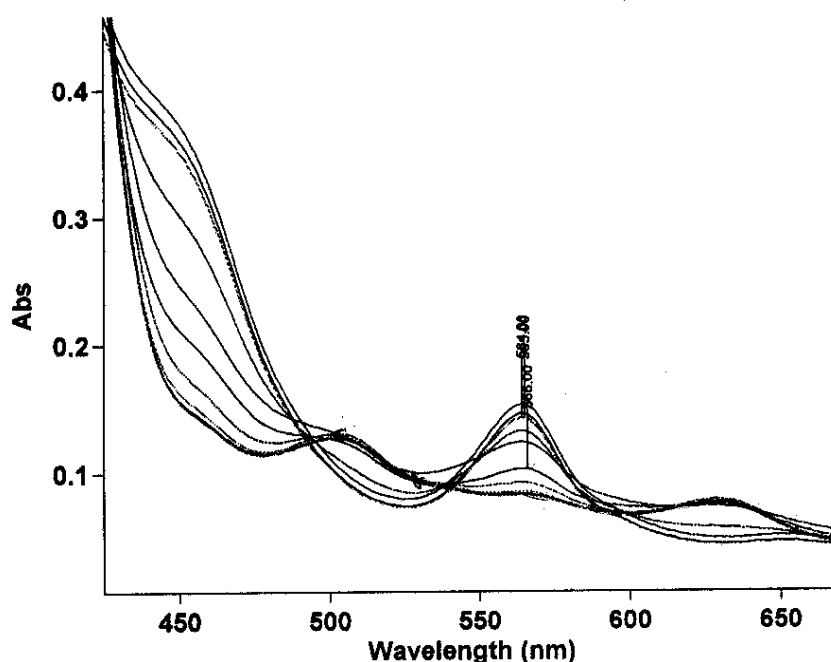


Abb. 86: Verhalten von  $F_{20}TPPFeOOtBu$  **141-FeOO*t*Bu** beim Öffnen der Messküvette und Zutritt von Sauerstoff, Abstand der Scans 2 min

$TPPFeOOtBu$  **109-FeOO*t*Bu** zeichnet sich in Lösung durch eine wesentlich geringere Stabilität als **141-FeOO*t*Bu** aus. Im Falle von **109-FeCl** liegt die Soretbande bei 415 nm, eine starke Schulter findet man bei 377 nm und schwächere Seitenbanden bei 509 nm und 689 nm. Im

Falle von  $(109\text{-Fe})_2\text{O}$  liegt die Soretbande bei 407 nm und schwächere Banden bei 318 nm, 569 nm und 610 nm. Beim vorsichtigen Abfüllen der Probe nach der Reaktion mit einem dreifachen Überschuss an  $t\text{BuOONa}$  **6-Na** in DCM und sofortiger Detektion im UV/Vis wurde ein Shift der Soretbande nach 412 nm detektiert, begleitet von einer Seitenbande bei 570 nm. Nach einigen Minuten oder Öffnen des Kolbens wurde die Reaktion zum  $\mu$ -Oxo-Dimer  $(109\text{-Fe})_2\text{O}$  gefunden, übereinstimmend mit den Referenzdaten.

### 10.1.6 Mößbauer-Spektroskopie zum Nachweis der nukleophilen Substitutionsreaktion am Eisen(III)zentrum

Zur weiteren Untersuchung der axialen Substitution wurden die Verbindungen  $\text{TPPFeOO}t\text{Bu}$  **109-FeOO}t\text{Bu} und  $\text{F}_{20}\text{TPPFeOO}t\text{Bu}$  **141-FeOO}t\text{Bu} mittels Mößbauer-Spektroskopie untersucht. Abb. 87 zeigt die Mößbauer-Spektren von **109-FeOO}t\text{Bu} bei 4.2 K und 150 K, Abb. 88 die Mößbauer-Spektren von **141-FeOO}t\text{Bu} bei 4.2 K und 298 K.********

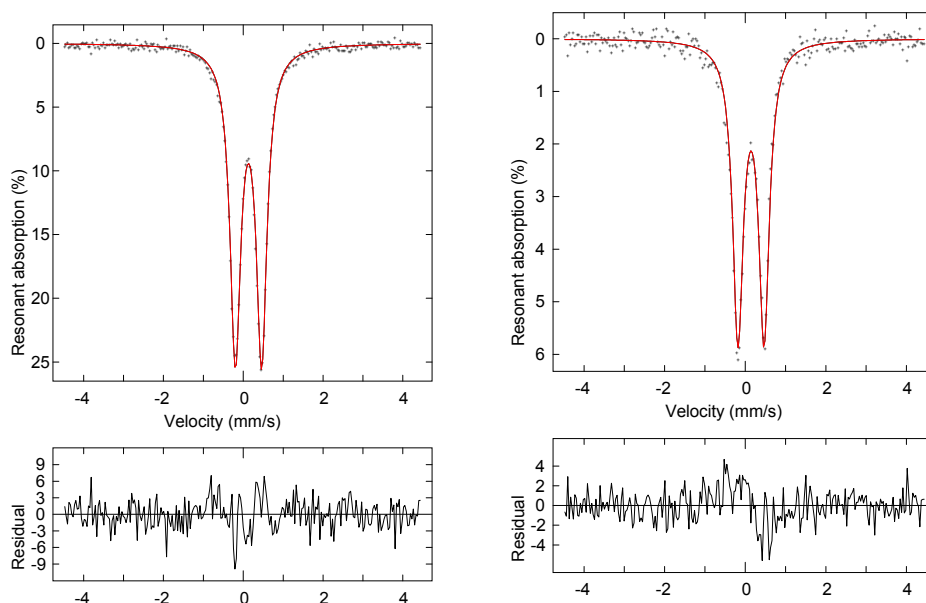


Abb. 87: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $\text{TPPFeOO}t\text{Bu}$  **109-FeOO}t\text{Bu} bei 4.2 K und 150 K**

Beiden Proben, **109-FeOO}t\text{Bu} und **141-FeOO}t\text{Bu}, ist eindeutig zu entnehmen, dass es sich bei den Verbindungen um Eisen(III)verbindungen im high-spin-Zustand  ${}^6\text{A}$  handelt. Ein Übergang von high-spin zu low-spin (cross-over) ist für den gesamten untersuchten Temperaturbereich daher auszuschließen. Die Werte der Isomerieverschiebung der Proben **109-FeOO}t\text{Bu} und **141-FeOO}t\text{Bu} betragen 0.242(6) mm/s bzw. 0.240(5) mm/s; sie liegen********

damit im Bereich der Referenzprobe **109-FeCl**. Die in der Literatur für **109-FeCl** berichteten Werte sind mit  $0.30 \text{ mm/s}^{246}$  bzw.  $0.41 \text{ mm/s}^{247}$  deutlich größer. Ein Austausch eines axialen Liganden macht sich in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>246</sup> kaum bemerkbar.

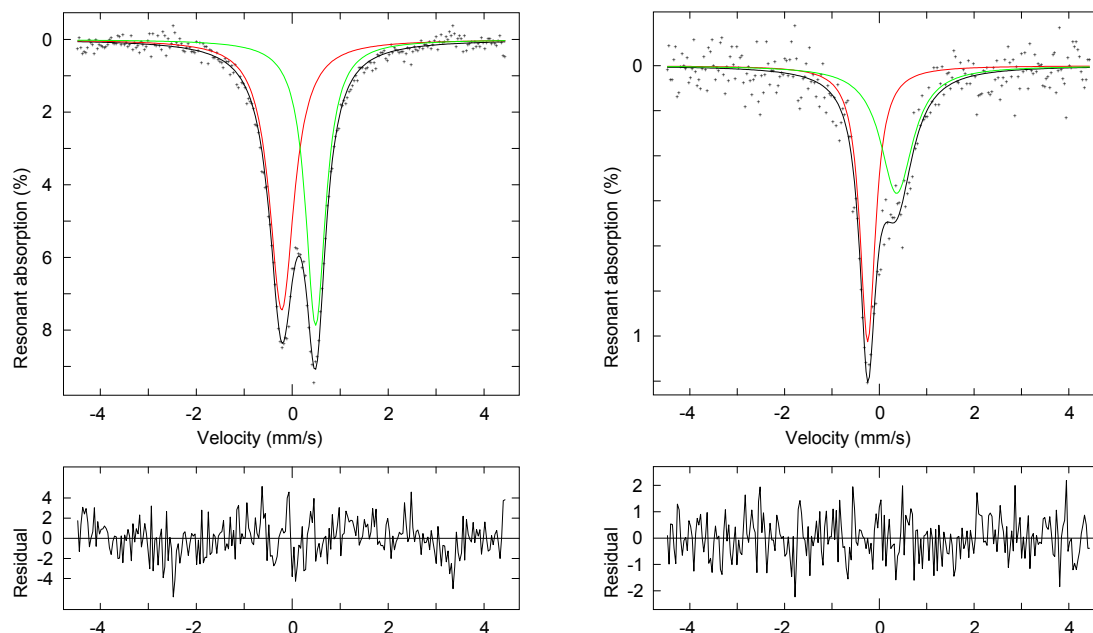


Abb. 88: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $F_{20}TPPFeOOtBu$  **141-FeOOtBu** bei 4.2 K und 298 K

Dass es sich bei den untersuchten Verbindungen jeweils um high-spin-Eisen(III)verbindungen handelt, wird durch magnetische Messungen gestützt (Abb. 89). Für **109-FeOOtBu** gilt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich das Curie-Weiß-Gesetz<sup>9b</sup> mit dem magnetischen Moment von  $5.31 \mu_B$ . Dieser Wert ist nur geringfügig gegenüber dem spin-only-Wert

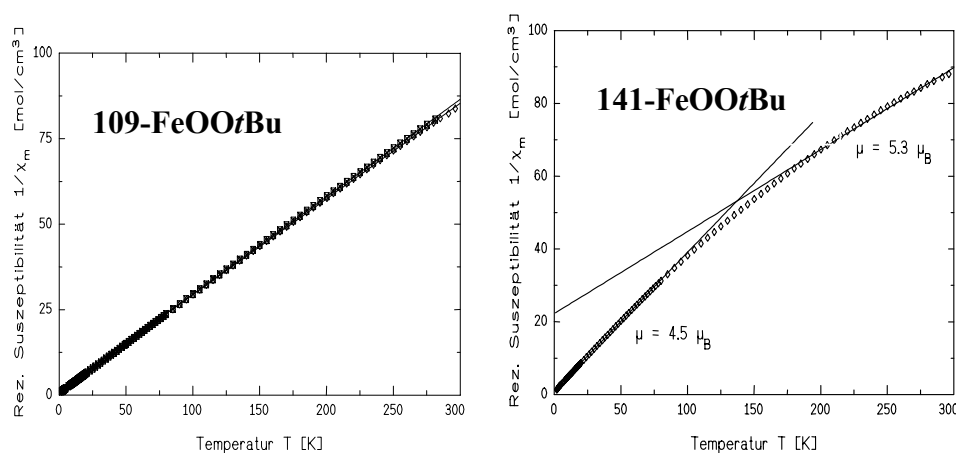


Abb. 89: Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur für die Proben  $TPPFeOOtBu$  **109-FeOOtBu** (links) und  $F_{20}TPPFeOOtBu$  **141-FeOOtBu** (rechts)

von etwa  $5.9 \mu_B$  reduziert, der einem reinen Spinzustand  $S = 5/2$  entspräche. Der kleinere  $\mu$ -Wert kann darauf hinweisen, dass infolge eines Kristallfeldeffekts und der damit verbundenen Nullfeldaufspaltung  $D$  alle drei Kramers-Dubletten einen anisotropen Beitrag zum magnetischen Moment  $\mu$  liefern. Dies wird deutlich am magnetischen Verhalten der Probe **141-FeOOtBu**. Hier besteht offenbar die Hierarchie  $S_z = 1/2, 3/2, 5/2$ , wobei bei tiefen Temperaturen vorwiegend der  $S = 1/2$ -Zustand populiert ist. Wenn dies der Fall ist, sollten für **141-FeOOtBu** in der Mößbauer-Spektroskopie paramagnetische Relaxationen zu beobachten sein, da Spinrelaxationen im Zustand  $|S_z = 1/2\rangle$  wesentlich schneller sind als die Kern-Spin-Larmorfrequenz. Erst bei höheren Temperaturen werden die langsamer relaxierenden Zustände  $|S_z = 3/2\rangle$  und  $|S_z = 5/2\rangle$  thermisch besetzt. Dies wird in der Tat im Mößbauer-Spektrum von **141-FeOOtBu** beobachtet (Abb. 88), das eine Blume-Asymmetrie<sup>248</sup> im Spektrum bei 298 K zeigt. In diesem Sinne muss auch das unterschiedliche Temperaturverhalten der magnetischen Momente (Abb. 90) bzw. der reziproken magnetischen Suszeptibilitäten (Abb. 89) der Verbindungen **109-FeOOtBu** und **141-FeOOtBu** interpretiert werden.

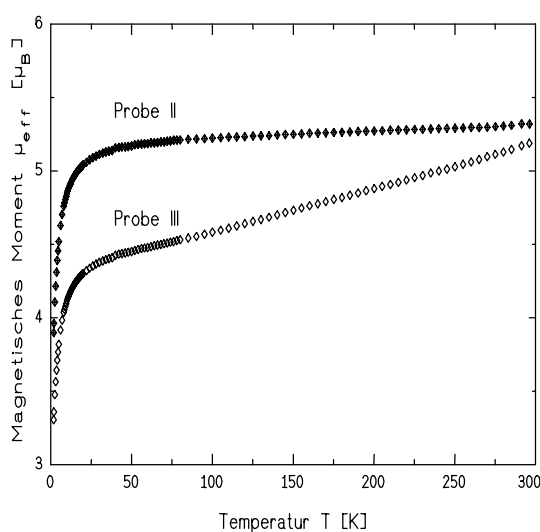


Abb. 90: Auftragung des magnetischen Moments in Abhängigkeit von der Temperatur, Probe II **109-FeOOtBu**, Probe III **141-FeOOtBu**

Im Zentrum des Interesses stand die Frage, ob unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Reaktion auf der Stufe der *tert*-Butylperoxy-Verbindung stehen bleibt oder nach Zerfall der Peroxoaddukte die korrespondierenden  $\mu$ -Oxo-Dimere **(109-Fe)<sub>2</sub>O** und **(141-Fe)<sub>2</sub>O** gebildet werden. Die  $\mu$ -Oxo-Dimer-Verbindungen **(109-Fe)<sub>2</sub>O** und **(141-Fe)<sub>2</sub>O** kennzeichnen sich durch eine, über den Brückensauerstoff vermittelte, intramolekulare Austauschwechsel-

wirkung mit einer antiferromagnetischen Spineinstellung (Singulett-Zustand  $S' = 0$ ). Da bei der Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur kein Maximum gefunden wurde, kann eine solche intramolekulare Austauschwechselwirkung sicher ausgeschlossen werden.

In beiden Fällen – **109-FeOO*t*Bu** und **141-FeOO*t*Bu** - ergibt sich kein Hinweis auf ein  $\mu$ -Oxo-Dimer. Nach der Substitution des axialen Chlorids durch ein angreifendes Peroxoanion bleibt die Reaktion in beiden Fällen auf der *tert*-Butylperoxoverbindung stehen. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um Eisen(III)-Verbindungen im high-spin-Zustand, so dass eine Zersetzung zu einer höhervalenten Eisenoxospezies durch homo- bzw. heterolytische Bindungsspaltung der Alkylperoxygruppierung im Festkörper unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht wahrscheinlich ist.<sup>249</sup>

## 10.2 Reaktionen der Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine

Aufbauend auf den Erkenntnissen bei Lithium- und Titanoxenoiden stellte sich die Frage, ob Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine in Analogie zu den genannten Verbindungen **oxenoid** Reaktivität aufweisen, s. Abb. 91. Zum Überprüfen dieses Arbeitspostulates ergeben sich zwei Ansätze:

- Aufklärung der Struktur (Liegt eine side-on Koordination der Peroxygruppierung am Eisen(III)zentrum vor?<sup>47</sup>)
- Untersuchung der oxenoiden Reaktivität

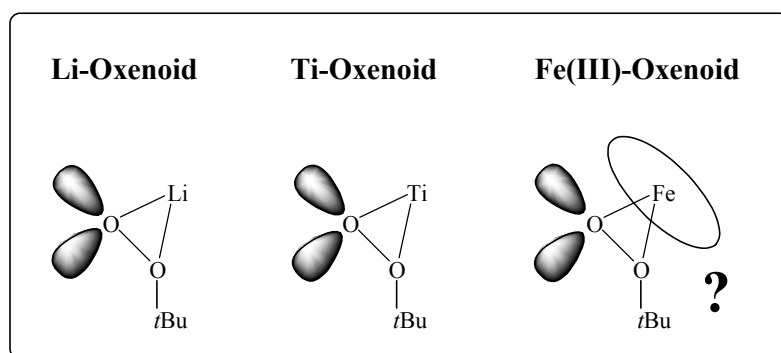


Abb. 91: Analogie von Lithium-, Titan- und Eisen(III)oxenoiden?

Da die strukturelle Aufklärung der Eisen(III)peroxokomplexe mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gelungen ist<sup>250</sup>, konzentriert sich der

nächste Abschnitt auf die elektrophile Reaktivität bei Sauerstofftransferreaktionen als wesentlichen Bestandteil **oxenoider** Reaktivität. Zur Überprüfung des elektrophilen Sauerstofftransfers wurden *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine mit Kohlenstoff- und Schwefelnukleophilen umgesetzt. Vor der Darstellung der Oxidationsreaktionen wird der grundlegenden Frage nachgegangen, ob eine Eisen(III)peroxospezies bei solchen Oxidationsreaktionen die allein reagierende Spezies darstellt.

### 10.2.1 Belege zur vollständigen Koordination der Peroxogruppierung am Eisen(III)-zentrum

Um den oxenoiden Reaktionsverlauf über einen *tert*-Butylperoxokomplex des Eisen(III)porphyrins abzusichern, ist es notwendig zu wissen, ob bei den beschriebenen Oxidationsreaktionen sowohl der lithiierten Arylverbindungen als auch der Thioanisoole in der Tat eine Eisenkoordinierte Peroxospezies oder nach Metall-assistierter Dissoziation ein alternatives Oxenoid reagiert (Abb. 92).

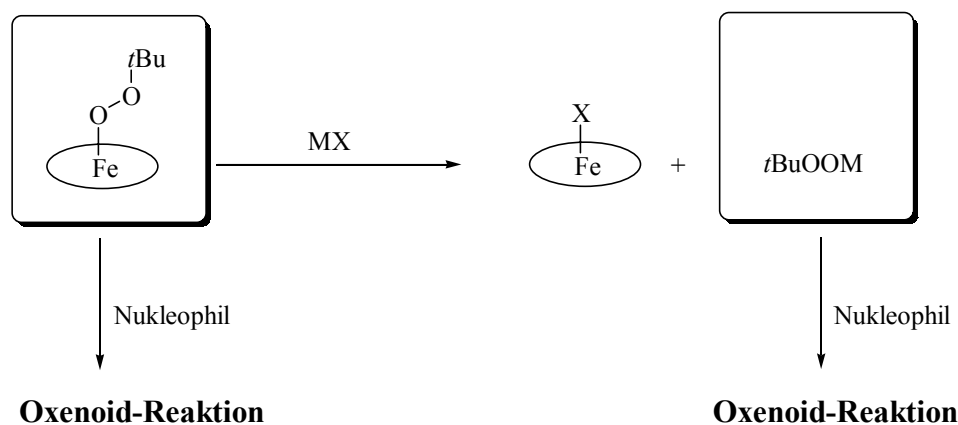


Abb. 92: Bildung möglicher Peroxoverbindungen  $t\text{BuOOM}$ , die neben  $(\text{Porph})\text{FeOOR}$  auch als Oxenoide reagieren können

Dass tatsächlich eine Eisen(III)peroxospezies ausschließlich die oxenoiden Reaktion eingeht, kann durch folgende experimentelle und spektroskopische Ergebnisse bewiesen werden:

- Bei der Reaktion von in DCM suspendiertem  $\text{NaOO}t\text{Bu}$  **6-Na** löste sich der Feststoff bei der Zugabe eines Überschusses  $(\text{Porph})\text{FeCl}$  auf. Durch Filtration konnte  $\text{NaCl}$  abgetrennt werden. Die gravimetrische Analyse ist in Übereinstimmung mit einer

quantitativer Elimination von NaCl im Verlauf der Substitutionsreaktion am Eisen(III)zentrum.

- In der Massenspektroskopie wurde bei Verwendung eines Unterschusses an (Porph)FeCl kein Chlorokomplex gefunden.
- In der Reaktion von Oxenoiden mit Zinkorganylen unterscheiden sich LiOO*t*Bu **6-Li**, NaOO*t*Bu **6-Na** und *t*BuOOTi(O*i*Pr)<sub>3</sub> einerseits und (Porph)FeOO*t*Bu andererseits entscheidend. Im ersten Fall wurde Oxidation gefunden, im zweiten dagegen nicht. Bei der Oxidation eines Benzylgrignards neigt (Porph)FeOO*t*Bu viel mehr als **6-Li** zu SET (vgl. Abb. 97).
- In der UV/Vis-Spektroskopie wurde ein deutlicher Shift von der Soretbande im Verlauf der nukleophilen Substitutionsreaktion detektiert (10.1.5).
- ESR-Spektroskopie weist auf eine schnelle Ligandenaustauschreaktion am Metallzentrum durch das Supernukleophil *t*BuOOLi **6-Li** hin; sogar die Ligation einer zweiten Peroxogruppierung ist möglich.<sup>238</sup>
- In der Mößbauer-Spektroskopie wurde eine neue Spezies nach der Reaktion von F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl** bzw. TPPFeCl **109-FeCl** mit **6-Na** gefunden, die deutlich unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften als die eingesetzten Verbindungen aufweisen.
- Ein anionischer Eisen(III)peroxokomplex, dargestellt nach *Valentine* (Abb. 74),<sup>219,220,221</sup> wies nach Alkylierung mit Dimethylsulfat oxenoiden Aktivität gegenüber **174** auf (Abb. 93). Ein Metallion zur Bildung einer alternativen Oxenoidspezies ist hier nicht vorhanden, da die Kaliumionen durch die Chelatisierung mit dem Kryptanten K<sub>222</sub> vollständig der Reaktion entzogen sind.

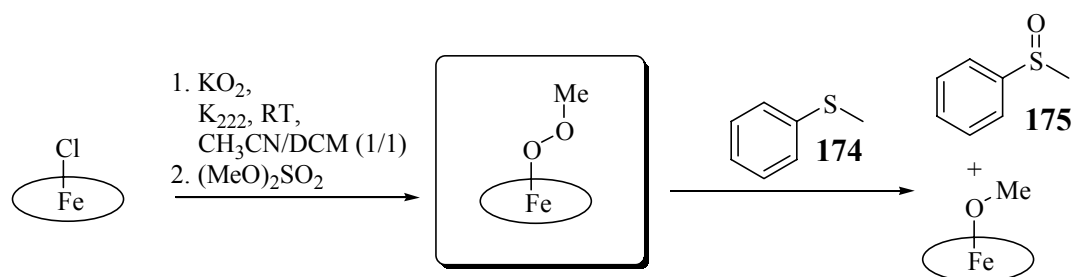


Abb. 93: Alternativer Nachweis zum oxenoiden Reaktionspfad durch Alkylierung des anionischen Valentine-Komplexes<sup>219,220,221</sup>

- Entsprechend den Arbeiten von *Valentine et al.* konnte gezeigt werden, dass PPh<sub>3</sub> eine durch NMR-Spektroskopie nachweisbare reversible axiale Austausch-Reaktion ein-



geht (Abb. 75).<sup>218</sup> In Gegenwart von 1 eq. DMSO wurde dagegen keine reversible Substitution am Eisen(III)zentrum gefunden. Mit  $\text{Ph}_3\text{PO}$  ist auch keine Austauschreaktion detektierbar. Harte Nucleophile sind daher bei der Koordination am lewisharten Eisen(III)zentrum bevorzugt. Aus diesem Grund sollte die Koordination des sehr guten Nucleophils  $t\text{BuOOLi}$  **6-Li** möglich sein.

- Bei der Umsetzung von  $\text{TPPFeF}$  **109-FeF** mit  $t\text{BuOOSiMe}_3$  **172** unter Elimination der leichtflüchtigen Verbindung  $\text{Me}_3\text{SiF}$  wurde nach Zugabe von Thioanisol **174** die Bildung von Methylphenylsulfoxid **175** detektiert, wohingegen **172** nicht mit **174** unter Sauerstofftransfer reagiert. In diesem Fall kann ein Konkurrenzoxenoid nicht mehr gebildet werden. Somit muss **109-FeOOtBu** die Oxidation eingegangen sein, s. Abb. 94.

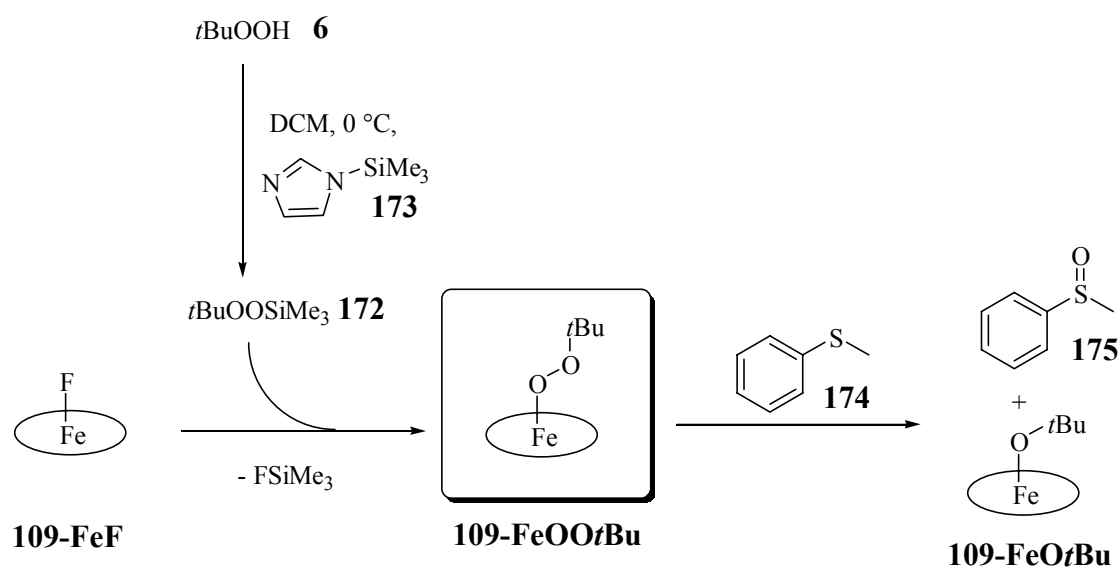


Abb. 94: Alternative Nachweismethode zum oxenoiden Reaktionspfad von **109-FeOOtBu**

## 10.2.2 Versuche zur oxenoiden Reaktivität gegenüber Kohlenstoffnucleophilen

### 10.2.2.1 Reaktionen mit Olefinen

Die nach Abb. 79 hergestellten *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine wurden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit Cycloocten **18** oder Cyclohexen umgesetzt und langsam auf RT gebracht. Unabhängig von dem Substitutionsmuster am Porphyrinliganden, der Darstellungsvariante des

Peroxokomplexes (Abb. 78), dem verwendeten Lösungsmittel oder der Temperatur wurde in keinem Experiment die oxidative Transformation eines Olefins detektiert, s. Abb. 95. Bei Zugabe von **18** zu der Lösung einer Verbindung des Typs (Porph)FeOO*t*Bu wurde auch keine Veränderung des UV/Vis-Spektrums gefunden. Bei der Zugabe von Säuren zu den erhaltenen Mischungen wurden nur Spuren an Epoxid **19** gefunden (Ausbeute unter 4 %). Die Aktivierung der Peroxoverbindung über Lewissäuren (TiCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>) zeigte keinen Erfolg: In keinem dieser Fälle konnte **19** nachgewiesen werden. Dass Olefine von Oxenoiden nicht direkt angegriffen werden können, deckt sich mit Erkenntnissen aus den Reaktionsprofilen anderer Oxenoide. Weder Lithium-, Natrium- noch Kaliumoxenoide reagieren mit **18** unter Sauerstofftransfer. Titanoxenoide reagieren mit Olefinen nur, wenn diese über eine benachbarte Hydroxylgruppe am Titanzentrum vor der Oxidation präkoordiniert werden.<sup>30,54</sup>

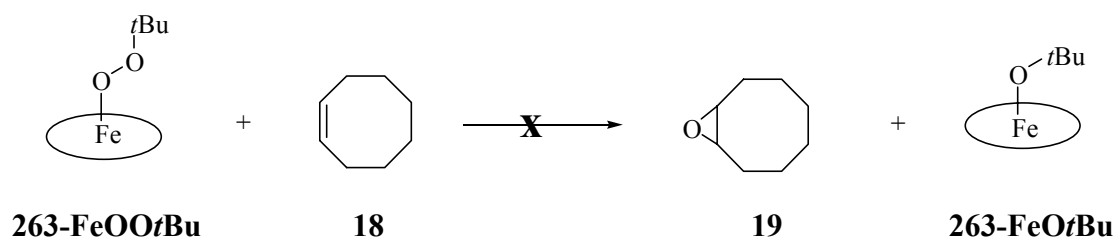


Abb. 95: Versuchte Epoxidierung von Cycloocten **18** mit tert-Butylperoxokomplexen der Eisen(III)porphyrine

#### 10.2.2.2 Reaktionen mit Lithiumorganylanen

Da Olefine zu schwache Nukleophile in der Oxenoid-Reaktion mit Eisen(III)peroxokomplexen der Eisen(III)porphyrine darstellen, wurde im Folgenden versucht, lithiierte aromatische Substrate nach einem oxenoiden Reaktionspfad in die korrespondierenden Phenole zu transformieren.<sup>251</sup> Die Wahl fiel hierbei auf *para-tert*-Butylphenyllithium **12**, das durch Metall-Halogen-Austausch aus *para-tert*-Butylbrombenzen leicht erhältlich war, s. Abb. 96. Die Einführung der *tert*-Butylgruppe war nötig zur Siedepunktserhöhung, um bei Entfernung des Lösungsmittels und der Säulenfiltration die Zusammensetzung der Produktmischung nicht zu beeinflussen. Bei der Reaktionsführung wurde darauf geachtet, dass der Eisen(III)peroxokomplex im Vergleich zu **12** immer im Überschuss vorhanden war. Die Produktgemische wurden mit GC und GC/MS untersucht, s. Tab. 12.

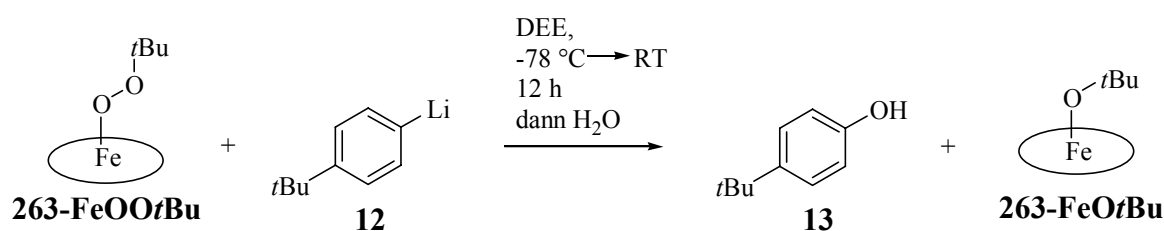


Abb. 96: Reaktion von *tert*-Butylperoxokomplexen der Eisen(III)porphyrine **263-FeOOtBu** mit *para-tert*-Butylphenyllithium **12**

Aufgrund der Stabilität des *tert*-Butylperoxokomplexes (s. Tab. 11) wurden die ersten Experimente zur Oxenoid-Reaktivität mit der einfach zugänglichen, sauber darstellbaren und in der Synthese preiswerten Verbindung 2-F<sub>4</sub>TPPFeOOtBu **129-FeOOtBu** durchgeführt. Als Peroxoquelle wurde sowohl LiOOtBu **6-Li** als auch NaOOtBu **6-Na** eingesetzt, wobei **6-Li** aufgrund der deutlich besseren Löslichkeit in etherischen Lösungsmitteln besser geeignet schien. Ob **6-Li** oder **6-Na** eingesetzt werden konnte, wurde in jedem Versuchsdurchlauf durch einen Kontrollansatz mit dem Lithiumorganyl **12** und lithiiertem *tert*-Butylhydroperoxid **6-Li** überprüft. Nach Ummetallierung von **12** auf *tert*-Butylphenylzinkchlorid wurde bei der Reaktion mit **129-FeOOtBu** keine Bildung von *tert*-Butylphenol **13** beobachtet, wohingegen **6-Na** genauso wie **6-Li** mit dem entsprechenden Zinkorganyl reagierte. Eisen(III)peroxokomplexe sind somit schwächere Elektrophile als **6-Li**, **6-Na** oder auch (*i*PrO)<sub>3</sub>TiOOtBu.

Die Reaktion zum Beweis des elektrophilen Sauerstofftransfers durch *tert*-Butylperoxo-Komplexe der Eisen(III)porphyrine wurde jeweils so durchgeführt, dass unter Argon eine Lösung von **129-FeCl** in DEE bei  $-78^\circ\text{C}$  mit den metallierten Peroxiden **6-Li** oder **6-Na** (0.8 eq.) umgesetzt wurde. Nach 1 h Rühren und Auftauen auf RT, Rühren für eine weitere 1/2 h und nach erneutem Abkühlen wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  das Lithiumorganyl **12** zugesetzt. Um den Einfluss von Lewisäuren und zusätzlichen Nukleophilen zu studieren, wurden Additive der Reaktion zugesetzt. Die Ergebnisse der einzelnen Reaktionen können Tab. 12 entnommen werden.

In allen Fällen wurde die Bildung von **13** (Ausnahme bei Gegenwart von PPh<sub>3</sub>) gefunden. Das heißt, der *tert*-Butylperoxokomplex 2-F<sub>4</sub>TPPFeOOtBu **129-FeOOtBu** weist auf Grund der hier vorgestellten Experimente deutliche elektrophile Reaktivität beim Sauerstofftransfer auf. Die besten Ausbeuten wurden dann erhalten, wenn der Komplex **129-FeOOtBu** ohne weitere Additive mit *para-tert*-Butylphenyllithium **12** umgesetzt wurde. Die Ausbeuten sind vergleichbar mit denen bei der Reaktion von LiOOtBu **6-Li** oder NaOOtBu **6-Na**. Die Anwesenheit des Alkoholats NaOMe störte nicht. PPh<sub>3</sub> wird offenbar unter den gewählten Reaktionsbedingungen schneller oxidiert als das Carbanion. PPh<sub>3</sub> wurde daher in den später

Tab. 12: Übersicht über die Reaktion des tert-Butylperoxokomplexes von 2-F<sub>4</sub>TPPFe(III) mit tert-Butylphenyllithium **12** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, Detektion mittels GC und GC/MS<sup>252</sup>

Eingesetztes Oxenoid	Additiv	Ausbeute tert-Butylbenzen <b>15</b> in %	Ausbeute para-tert-Butylphenol <b>13</b> in %
<b>6-Na</b>	-	11	89
<b>6-Na</b>	ZnCl <sub>2</sub>	80	20
<b>6-Na</b>	PPh <sub>3</sub>	87	13
<b>6-Li</b>	-	13	87
<b>6-Li</b>	BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	79	21
<b>6-Li</b>	ZnCl <sub>2</sub>	92	8
<b>6-Li</b>	PPh <sub>3</sub>	100	-
<b>6-Li</b>	MeONa	16	84

beschriebenen Oxidationskatalysen zum Abbrechen der Oxidationskatalysen herangezogen (Kapitel 13). Die Einwirkung von Lewisäuren (BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>) hatte einen starken Ausbeuterückgang des Phenols **13** zur Folge. Eine oxenoide Reaktivität wurde auch dann beobachtet, wenn Eisen(III)porphyrine mit anderen Substitutionsmuster (TPPFeCl **109-FeCl**, 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl **137-FeCl**, F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl**) zum Einsatz kamen.

Um die Bedeutung des elektrophilen Reaktionsweges im Sauerstofftransfer in der Chemie der Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine herauszuarbeiten, wurde mit 2-F<sub>4</sub>TPPFeOO*t*Bu **129-FeOO*t*Bu** und TPPFeOO*t*Bu **109-FeOO*t*Bu** die Sauerstofftransferreaktion auch auf den Benzylgrignard **176** studiert, der im Vergleich zu den lithiierten Arylverbindungen leichter unter Elektronentransfer reagieren kann. Die benötigten Referenzverbindungen Benzylalkohol **177** und Toluol **179** sind käuflich erhältlich, 1,2-Diphenylethan **178** wurde durch Reaktion von Benzylbromid mit Magnesium in siedendem DEE erhalten.

Die Reaktion von **176** mit Ca(OCl)<sub>2</sub> und Iodosobenzen **8** mit oder ohne TPPFeCl **109-FeCl**/2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl** führte erwartungsgemäß in hohen Ausbeuten (je nach Versuch stark schwankend, zwischen 40-60 %) zum radikalischen Kupplungsprodukt **178**, wohingegen die Reaktion mit *t*BuOOLi **6-Li** ohne Eisen(III)katalysator 92 % Benzylalkohol **177** ergab. Wenn **109-FeOO*t*Bu** bzw. **129-FeOO*t*Bu** mit Benzylgrignard **176** gemäß dem allgemeinen Oxenoid-Protokoll umgesetzt wurde, wurden nur bis zu 19 % Benzylalkohol **177** gefunden, s. Abb. 97. Das Hauptprodukt bestand aus dem radikalischen Dimerisierungsprodukt **178**. Testreaktionen mit **109-FeCl**, **129-FeCl** oder FeCl<sub>3</sub> mit **176** führten außer zu dem Hydrolyseprodukt Toluol **179** ebenfalls zu **178**.

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so wird elektrophile Reaktivität im Sauerstofftransfer bei *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine auf **12** gefunden. Im Falle des Benzylgrignards **176** deutet sich im Vergleich zu den Systemen *t*BuOOLi **6-Li**, *t*BuOONa **6-Na** oder *t*BuOOTi(O*i*Pr)<sub>3</sub> die erleichterte Elektronentransferreaktion als konkurrierende Nebenreaktion an.

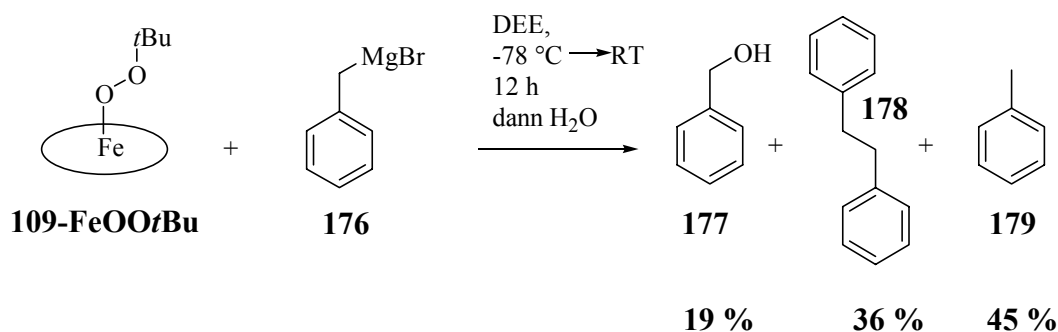


Abb. 97: Reaktion von TPPFeOOtBu **109-FeOOtBu** mit Benzylgrignard **176**

Um auszuschließen, dass ein heterolytisches Zerfallsprodukt für die beobachtete Sauerstofftransferreaktion verantwortlich ist, wurde *tert*-Butylphenyllithium **12** mit einer stöchiometrischen Menge 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl** in Gegenwart von Iodosobenzen **8** umgesetzt (Abb. 98). Die Reaktion von Iodosobenzen **8** führt effizient zu einem hochvalenten Eisenoxokomplex. Zur Kontrolle der Reaktion wurde ein Aliquot der frisch bereiteten *para-tert*-Butylphenyllithium-Lösung **12** entnommen und mit entgastem H<sub>2</sub>O oder D<sub>2</sub>O für die Labelling-Studien hydrolysiert. Es wurde nach Standardprotokoll aufgearbeitet und mittels GC bzw. GC/MS untersucht.

Bei Durchführung der Reaktion wurde in keinem Fall ein oxidiertes Produkt gefunden. Stattdessen wurde, neben dem nach Hydrolyse erwarteten *tert*-Butylbenzol **15**, nur 4,4'-Di-*tert*-Butylbiphenyl **180** in einer stark konzentrationsabhängigen Ausbeute von 16-48 % und Iodbenzen gefunden. Wurde die Reaktion ohne eine stöchiometrische Menge Eisen(III)porphyrinkatalysator durchgeführt, so wurde ebenfalls die Bildung von **180** detektiert, nur in einer wesentlich geringeren Ausbeute bis zu 7 %. Um die Beteiligung von radikalischen Intermediaten zu beweisen, wurden die Reaktion mit entgastem D<sub>2</sub>O aufgearbeitet. Wenn Iodosobenzen **8** im Ansatz vorhanden war, wurde keine *para*-Deuterierung in *tert*-Butylbenzen **15** mittels GC/MS gefunden, unabhängig davon, ob 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl** im Ansatz vorhanden war oder nicht, s. Abb. 98.

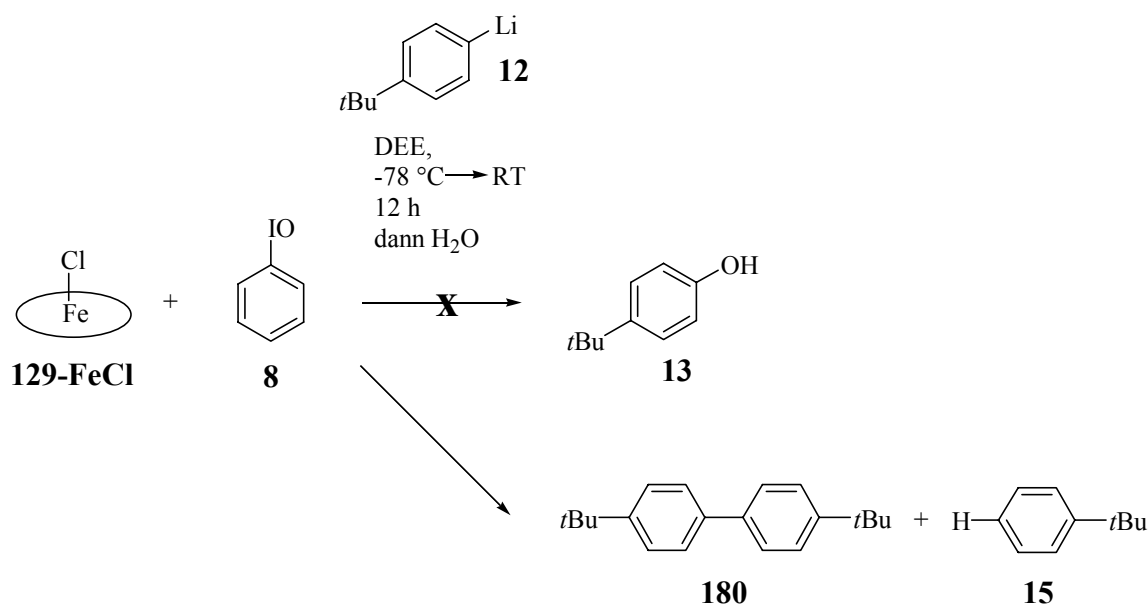


Abb. 98: Reaktion von *para*-*tert*-Butylphenyllithium **12** mit Iodosobenzol **8** in Anwesenheit von 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl**

Die Deuterierungsexperimente zeigen eindeutig, dass die Reaktion von *para*-*tert*-Butylphenyllithium **12** mit Iodosobenzol **8**, mit und ohne 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl**, über radikalische Intermediate laufen muss. Die unterschiedlichen Ausbeuten hinsichtlich der Bildung von 4,4'-Di-*tert*-Butylbiphenyl **180** liegen in der Reaktionsführung begründet. Wird **8** allein in DEE oder THF eingesetzt, handelt es sich aufgrund der schlechten Löslichkeit von **8** in diesen Lösungsmitteln um eine heterogene Reaktion. Die stationäre Konzentration an Arylradikalen, gebildet durch SET aus der Reaktion zwischen **8** und *para*-*tert*-Butylphenyllithium **12**, ist daher relativ niedrig, so dass eine Radikalrekombination durch zwei Arylradikale wenig wahrscheinlich ist.

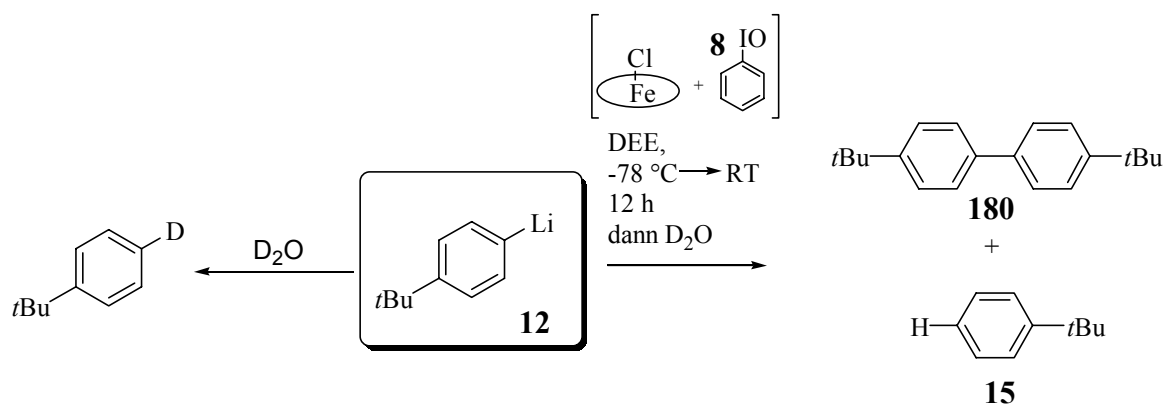


Abb. 99: Abfangexperimente mit D<sub>2</sub>O

Von **8** ist bekannt, dass es mit 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl** unter Sauerstofftransfer reagiert.<sup>257</sup> Ein nachgeschalteter Sauerstofftransfer vom hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkation auf das

lithiierte Substrat **12** wurde unter diesen Reaktionsbedingungen aber nicht gefunden. Aufgrund der gesteigerten Bildung von 4,4'-Di-*tert*-Butylbiphenyl **180** stellt ein SET-Schritt von der elektronenreichen Aryllithiumspezies **12** zum hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkation einen plausiblen Verlauf dar, der aufgrund der homogenen Reaktion eine höhere stationäre Radikalkonzentration begünstigt. Mit dieser wird die Rekombination in Konkurrenz zur Wasserstoffabstraktion aus dem etherischen Lösungsmittel wahrscheinlicher, s. Abb. 100. Bei Variation der Porphyrinliganden (TPPFeCl **109-FeCl**, 4-F<sub>4</sub>TPPFeCl **135-FeCl**, 2,6-Cl<sub>8</sub>TPPFeCl **136-FeCl**, F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl**) wurde in allen Fällen ebenfalls keine Oxidation, sondern ausschließlich Bildung des 4,4'-Di-*tert*-Butylbiphenyls **180** und *tert*-Butylbenzen **15** gefunden.

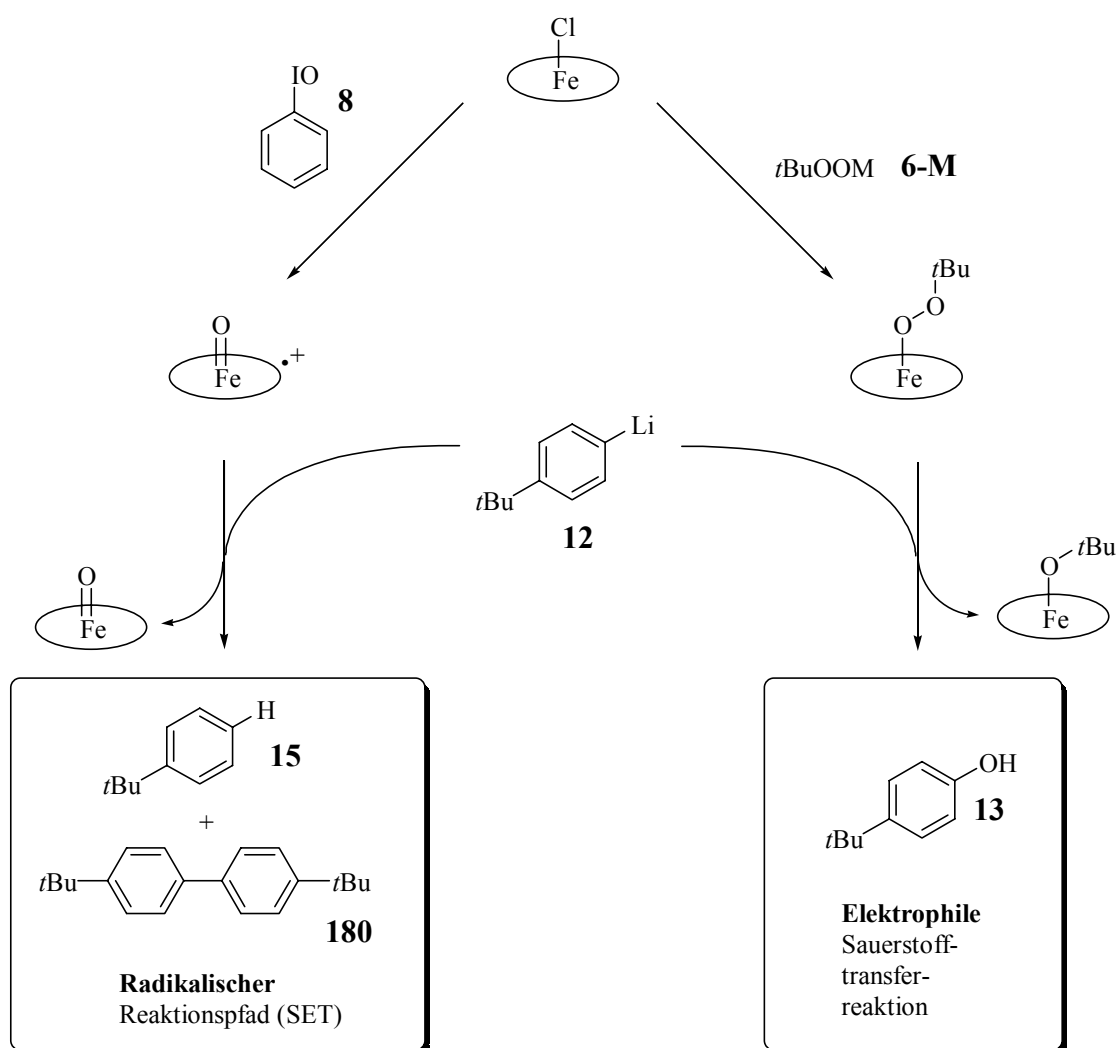


Abb. 100: Übersicht über die Reaktion von para-*tert*-Butylphenyllithium **12** mit hochvalenten Eisen(III)oxoradikalkationen bzw. *tert*-Butylperoxokomplexen der Eisen(III)porphyrine

Bei Verwendung von  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  ergab sich bei analoger Reaktionsführung ebenfalls kein Hinweis auf ein phenolisches Produkt. Die Reaktionen unterschieden sich im wesentlichen wieder durch die Ausbeute an **180**. In Gegenwart von  $\text{TPPFeCl}$  **109-FeCl** oder  $2\text{-F}_4\text{TPPFeCl}$  **129-FeCl** wurde das radikalische Dimersierungsprodukt **180** als Hauptprodukt in Ausbeuten zwischen 47-64 % detektiert.

### 10.2.3 Versuche zur oxenoiden Reaktivität gegenüber Schwefelnukleophilen

Zur Testreaktion des Sauerstofftransfers über einen oxenoiden Reaktionspfad wurde auch Thioanisol **174** als Schwefelnukleophil ausgewählt (Abb. 101). Die Reaktion mit  $t\text{BuOOLi}$  **6-Li** lieferte eine Ausbeute von 93 % Methylphenylsulfoxid **175** gemäß Standard-Oxenoid-Protokoll.<sup>52</sup> Die Reaktion mit  $\text{TPPFeOO}t\text{Bu}$  **109-FeOO}t\text{Bu}** lieferte eine Ausbeute von 75 % **175**. Auch hier wurde eine Sauerstofftransferreaktion gemäß eines **elektrophilen** Reaktionspfades detektiert.

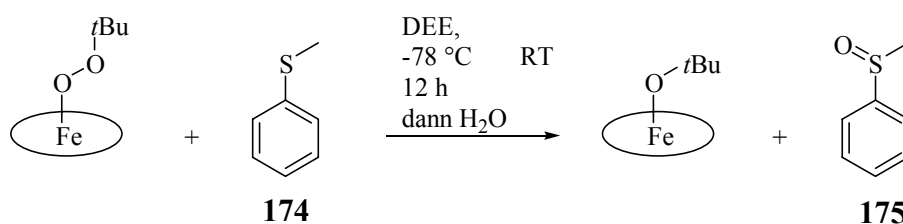


Abb. 101: Reaktion von einem tert-Butylperoxokomplex eines Eisen(III)porphyrins mit Thioanisol **174** unter elektrophilem Sauerstofftransfer zum Sulfoxid **175**

Zur Verfolgung der Oxidation von Thioanisol **174** mit *tert*-Butylperoxokomplexen eignet sich die UV/Vis-Spektroskopie. Hierzu wurde in einer UV/Vis-Küvette eine frisch bereitete Lösung von  $\text{F}_{20}\text{TPPFeOO}t\text{Bu}$  **141-FeOO}t\text{Bu}** mit **174** umgesetzt. Wie Abb. 102 zeigt, setzt bei Zugabe von **174** ein Shift der Soretbande von 404 nm nach 410 nm ein, und die für oxo-ligierte Substrate typische Bande bei 564 nm verschwindet. Dafür nimmt die Intensität der Soretbande bei 410 nm wieder zu und schwächere Banden bei 502 nm und 636 nm treten auf. Vergleichsmessungen zeigen, dass dies den UV/Vis-Daten des Komplexes **141-FeCl** entspricht.



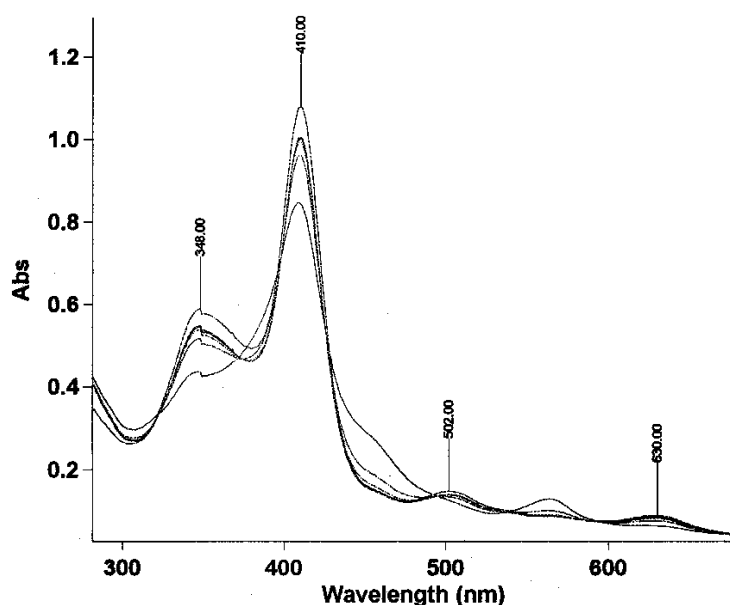


Abb. 102: Reaktion von  $F_{20}TPPFeOOtBu$  **141-FeOOtBu** mit Thioanisol **174**, verfolgt durch UV/Vis-Spektroskopie

### 10.3 Zusammenfassung zur Analytik und zur Chemie der Alkylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine

In diesem Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass durch Umsetzung von Porphyrineisen(III)-chlorokomplexen mit *t*BuOONa **6-Na**, das durch Deprotonierung in THF mittels NaHMDS **16-Na** erhalten wurde, in DCM unter Elimination von NaCl ein *tert*-Butylperoxokomplex des Eisen(III)porphyrins dargestellt werden konnte.

Die Analytik der neuen Verbindung gestaltete sich schwierig, da aufgrund des paramagnetischen Zentralatoms Fe(III) NMR-Spektroskopie und wegen fehlgeschlagener Versuche zur Herstellung eines geeigneten Einkristalls die Röntgenstrukturaufklärung keine Hinweise zur Struktur der Verbindung beisteuern konnten. Für fluorsubstituierte Porphyrinderivate erwies sich die EI-Massenspektroskopie aber als leistungsfähige Methode, die entstandenen Peroxokomplexe in der Gasphase nachzuweisen. MS/MS-Kopplungsexperimente bestätigten die durchlaufene Fragmentierungskaskade. Mößbauer-Experimente zeigten, dass die Substitution am Eisen(III)zentrum bei TPPFeCl **109-FeCl** und  $F_{20}TPPFeCl$  **141-FeCl** durch *t*BuOONa **6-Na** stattfindet. Magnetische Messungen demonstrierten, dass im Verlauf der Reaktion eines Eisen(III)porphyrinchlorokomplexes mit einem metallierten Alkylperoxid keine Oxo-verbrückte Spezies mit stark antiferromagnetischer Kopplung entsteht. UV/Vis-Spektroskopie

leistete zum Nachweis der axialen Substitutionsreaktion zur Peroxoverbindung einen wesentlichen Beitrag. **141-FeOO*t*Bu** ließ sich bei RT nachweisen, bei Exposition gegenüber Raumluft wurde eine schnelle Zersetzung der Verbindung gefunden. Wesentlich empfindlicher in Lösung hingegen ist die Verbindung **109-FeOO*t*Bu**, die sich bereits beim Stehen in der Messzelle bei RT innerhalb von Minuten zersetzt.

Gegenüber Olefinen wurde keine Oxidationsreaktion beobachtet, beim Einsatz von lithiierten Arylen wie *para-tert*-Butyllithium **12** oder Thioanisol **174** wurde hingegen **elektrophiles** Reaktionsverhalten beim Sauerstofftransfer gefunden. Die Oxidation von **174** konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie direkt verfolgt werden. Gegenüber den metallierten Peroxiden **6-Li**, **6-Na** oder *t*BuOOTi(*Oi*Pr)<sub>3</sub> wurde bei Komplexen des Typs (Porph)FeOO*t*Bu im Falle der Oxidation des Benzylgrignards **176** eine höhere Neigung zu Elektronentransfer gefunden. Bei der Umsetzung von lithiierten Aromaten mit hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationkomplexen, generiert aus Iodosobenzen **8** und einem Komplex des Typs (Porph)FeCl wurde kein Phenol **13** gefunden, sondern ausschließlich durch H-Abstraktion und Dimerisierung radikalische Folgeprodukte.

## 11 MALDI-TOF-MS-Analyse zur Reaktion von Metalloporphyrinen mit Oxidantien

Die vorangegangenen Kapitel demonstrierten, welche Vielfalt an Metallkomplexen von Porphyrinen zugänglich ist und zu biomimetischen Oxidationsstudien herangezogen wurden und werden.<sup>253</sup> Um aus der Vielzahl an vorhandenen Oxidationskatalysatoren den geeigneten herauszufinden, sind effiziente Methoden zum Screening notwendig, die schnell und effizient Aufschluss über die Eignung eines Liganden für eine Oxidationsreaktion geben.

Entsprechend Abb. 103 nimmt ein Metalloporphyrin bei der Reaktion mit einem geeignete Oxidans (Persäure,<sup>254</sup> Alkylhydroperoxid,<sup>255</sup> Hypochlorit,<sup>256</sup> Iodosobenzen **8**<sup>257</sup>) ein Sauerstoffatom auf, um eine hochvalente Eisen(IV)oxospezies zu bilden, die je nach Art des O-O-Bindungsbruches (homo- bzw. heterolytisch) noch ein Radikalkation auf dem Liganden trägt.

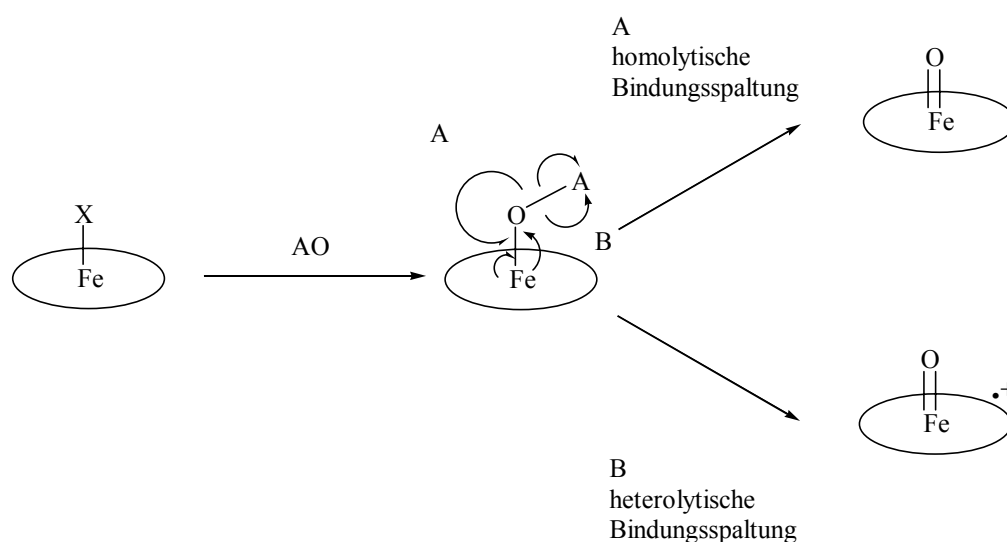


Abb. 103: Reaktion eines Metalloporphyrins mit einem Oxidans (AO) und anschließende homolytische (Weg A) bzw. heterolytische (Weg B) Bindungsspaltung

MALDI-TOF-MS stellt eine moderne und leistungsfähige Methode dar, die es gestattet, große Moleküle schonend und zerstörungsfrei in die Gasphase zu transportieren und nachzuweisen.<sup>258</sup> In Kapitel 8 und 9 wurde demonstriert, dass gerade solche Moleküle, die mit alternativen Methoden nicht oder nur schwer nachzuweisen sind, sehr gut mit MALDI-TOF-MS in protonierter Form nachgewiesen werden können.

Im Rahmen des folgenden Abschnittes wird die Reaktion von Metalloporphyrinen mit Oxidantien, im Speziellen *t*BuOOH **6** und Iodosobenzen **8**, mittels MALDI-TOF-MS untersucht. Die Fragen, die sich hierbei stellen, sind:

- Gibt es auf Basis der Massenspektroskopie Hinweise auf den detaillierten Mechanismus des Sauerstofftransfers vom Oxidans auf das Zentralmetall?
- Gibt es einen Hinweis auf die hochvalente Eisenoxospezies?
- Welche Effekte haben Substituenten am Porphyrinliganden hinsichtlich der Stabilität gegenüber oxidativer Destruktion des Liganden und Bildung von inaktiven  $\mu$ -Oxo-Dimeren?
- Wie wichtig ist die Wahl des Metalls für die Sauerstofftransferreaktionen?

### 11.1 Eigenschaften der Referenzverbindungen unter MALDI-TOF-MS-Bedingungen

Alle eingesetzten Verbindungen wurden vor der Reaktion mit den Oxidantien mittels MALDI-TOF-MS hinsichtlich ihres Fragmentierungsmusters überprüft. Wie bei EI-MS oder FAB-MS wurde keine Fragmentierung des Liganden beobachtet. Die metallfreien Porphyrine wurden als monoprotoniertes Kation [(Porph)H<sub>3</sub>]<sup>+</sup> detektiert. Bei Verbindungen des Typs (Porph)M(III)X (M = Ga, Mn, Fe; X = Cl, OTf) wurde ein relativ schwacher Molekülionenpeak gefunden. Aufgrund der labilen axialen Metall-Chlorid/Triflat-Bindung wurde leicht ein unter massenspektroskopischen Bedingungen sehr stabiles Kation [(Porph)M]<sup>+</sup> gebildet, das in allen Fällen den intensivitätsstärksten Peak darstellte. Die Verbindungen TPPNi **109-Ni** und TPPCo **109-Co** hingegen sind aufgrund des fehlenden axialen Liganden nur schwer mittels MALDI-TOF-MS nachweisbar. Ein Verlust des Zentralmetalls wurde in keinem Fall gefunden. Als Begleitpeaks wurden zusätzliche Signale bei höheren Massen gefunden, die mit Natrium- und Kaliumaddukten korreliert werden können.

Das Verhalten von TPPMg **109-Mg** weicht deutlich von den übrigen Verbindungen ab. Bereits in der Synthese kennzeichnet die Säurelabilität die Chemie der Verbindung **109-Mg**. Unter den aziden Bedingungen der MALDI-TOF-MS-Detektion wird eine nahezu vollständige Demetallierung beobachtet, begleitet von einer partiellen Fragmentierung des Liganden. Dieses Ergebnis deckt sich mit einer früheren EI-Studie, die zeigte, dass Metalloporphyrine mit einem zweiwertigen closed-shell Zentralmetall ein besonderes Fragmentierungs-

muster des Liganden aufweisen.<sup>259</sup> Ohne Matrix kann **109-Mg** im Gegensatz zu den Verbindungen (Porph)MX (M = Ga, Mn, Fe; X = Cl, OTf), **109-Co** und **109-Ni** nicht detektiert werden.

Von besonderem Interesse sind die  $\mu$ -Oxo-Dimere der Eisen(III)porphyrine, die mit alternativen massenspektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden können. Stellvertretend für die übrigen Verbindungen wurden die Verbindungen (TPPFe)<sub>2</sub>O (**109-Fe**)<sub>2</sub>O und (F<sub>20</sub>TPPFe)<sub>2</sub>O (**141-Fe**)<sub>2</sub>O untersucht, die unter basischen Reaktionsbedingungen zugänglich sind (Kapitel 9.2.2.1). Tab. 13 zeigt die massenspektroskopischen Ergebnisse inklusive der Zerfallskaskade.

Tab. 13: MALDI-TOF-MS-Analyse der Verbindungen (TPPFe)<sub>2</sub>O (**109-Fe**)<sub>2</sub>O und (F<sub>20</sub>TPPFe)<sub>2</sub>O (**141-Fe**)<sub>2</sub>O

Verbindung	Fragment	Detektierte Masse
		m/z (%)
(TPPFe) <sub>2</sub> O	(TPPFe) <sub>2</sub> O	1352, 1353, 1354, 1355, 1356 (15, 28, 31, 21, 12)
ohne Matrix	TPPFeO	685, 686, 687 (30, 17, 8)
	TPPFe	669, 670, 671, 672 (100, 57, 27, 20)
(F <sub>20</sub> TPPFe) <sub>2</sub> O	(F <sub>20</sub> TPPFe) <sub>2</sub> O	2073, 2274, 2275 (23, 22, 11)
( <b>141-Fe</b> ) <sub>2</sub> O	F <sub>20</sub> TPPFe	1029, 1030, 1031 (100, 56, 26)
ohne Matrix		

Die Fragmentierung von (**109-Fe**)<sub>2</sub>O (s. Abb. 104) kann beschrieben werden als eine homolytische Bindungsspaltung der Fe-O-Bindung. Dadurch wird eine Compound II analoge Verbindung generiert (Abb. 28), der die Masse 685 m/z zugeordnet werden kann. Hingegen wird unter vergleichbaren Bedingungen bei (**141-Fe**)<sub>2</sub>O kein Fragment für F<sub>20</sub>TPPFeO **141-FeO** gefunden. Ein Verlust des Zentralmetalls wurde in keinem Fall detektiert.

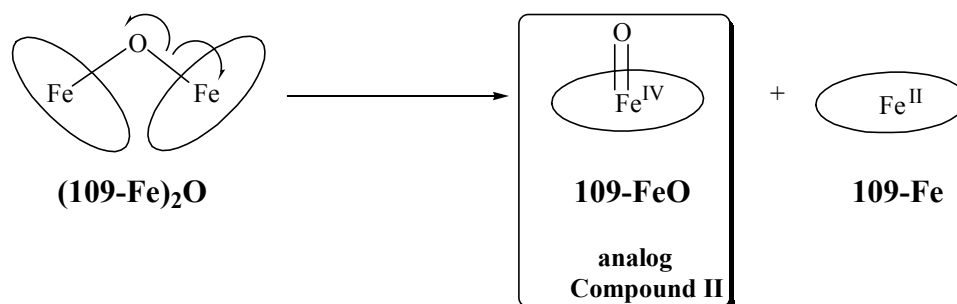


Abb. 104: Fragmentierung von (TPPFe)<sub>2</sub>O (**109-Fe**)<sub>2</sub>O

## 11.2 Reaktion von metallfreien Porphyrinen und Porphyrinkomplexen der Hauptgruppenelemente mit Oxidantien

Wenn metallfreie Porphyrinliganden oder Hauptgruppenkomplexe der Porphyrine in DCM mit Iodosobenzen **8** oder mit *t*BuOOH **6** umgesetzt werden, wird kein oxidativer Abbau des Porphyrins beobachtet.<sup>260</sup> Im Fall der Verbindungen TPPMg **109-Mg** und TPPGaCl **109-GaCl** tritt Verlust des Zentralmetalls ein. Die massenspektroskopischen Ergebnisse können Tab. 14 entnommen werden.

Tab. 14: Reaktion von TPPH<sub>2</sub> **109**, TPPMg **109-Mg** und TPPGaCl **109-GaCl** mit *t*BuOOH **6** oder Iodosobenzen **8**

Verbindung vor der Reaktion mit <i>t</i> BuOOH <b>6</b> bzw. Iodosobenzen <b>8</b>	Fragment	Detektierte Masse in m/z (%)
TPPH <sub>2</sub> <b>109</b>	TPPH <sub>2</sub>	616, 617, 618 (100, 82, 26)
TPPGaCl <b>109-GaCl</b>	TPPGaCl	717, 718, 719, 720 (3, 2, 5, 2)
	TPPGa	682, 683, 684, 685 (15, 12, 11, 6)
	TPPH <sub>2</sub>	616, 617, 618 (100, 82, 26)
TPPMg <b>109-Mg</b>	TPPMg	637, 638, 639, 640 (100, 65, 44, 21)
	TPPH <sub>2</sub>	616, 617, 618 (90, 55, 18)

## 11.3 Reaktion von TPPFeCl mit Iodosobenzen und *t*BuOOH

TPPFeCl **109-FeCl** wurde mit *t*BuOOH **6**, *t*BuOONa **6-Na** und Iodosobenzen **8** in Abwesenheit einer oxidierbaren Verbindung bei RT in DCM umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknung im Hochvakuum wurden komplexe MALDI-TOF-Spektren erhalten. Ein Vergleich der Reaktionen mit und ohne Matrix zeigt, dass die gleichen Spektren erhalten wurden. Bei Verwendung einer Matrix (Indolcarbonsäure) wurden zusätzliche Peaks gefunden, die K- und Na-Addukten zugeordnet werden konnten. Um die Auswertung der Spektren nicht unnötig zu komplizieren, wurden die weiteren Messungen ohne Matrix

durchgeführt. Ein charakteristisches MALDI-TOF-Spektrum ist in Abb. 105 dargestellt, dessen Auswertung in Tab. 15 aufgeführt ist. Die Ergebnisse sind hierbei unabhängig von dem verwendeten Oxidationsmittel (**6** bzw. **8**).

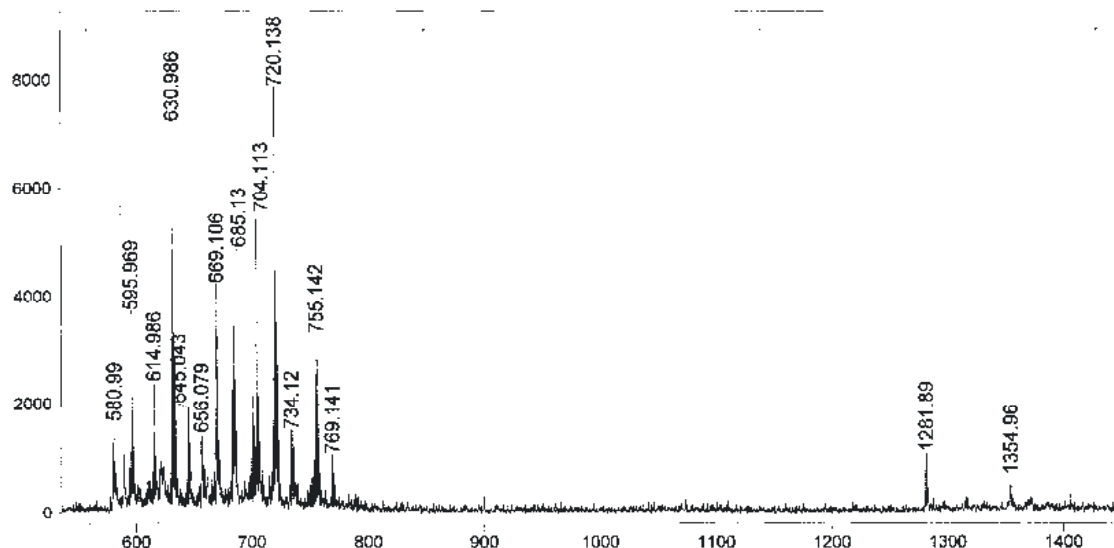


Abb. 105: MALDI-TOF-Spektrum nach der Reaktion von TPPFeCl **108-FeCl** mit tBuOOH **6**

Tab. 15: Auswertung zu der Reaktion von TPPFeCl **109-FeCl** mit tBuOOH **6**, Kontrolle der Isotopenmuster durch Berechnung<sup>261</sup>

Fragment	Detektierte Masse in m/z (%)
(TPPFe) <sub>2</sub> O + 2O	1385, 1386, 1387, 1388 (1, 2, 2, 1)
(TPPFe) <sub>2</sub> O + O	1369, 1370, 1371, 1372 (2, 3, 4, 2)
(TPPFe) <sub>2</sub> O	1353, 1354, 1355, 1356 (8, 11, 5, 2)
TPPFeCl + O	720, 721, 722, 723 (100, 55, 42, 15)
TPPFeCl	704, 705, 706, 707 (65, 36, 30, 15)
TPPFe + O	683, 684, 685, 686, 687 (26, 42, 55, 28, 11)
TPPFe	669, 670, 671, 672 (50, 38, 15, 9)
TPP+O	631, 632, 633, 634 (88, 40, 37, 18)
TPP	615, 615 (26, 9)
	596, 597 (45, 26)

Im Vergleich zu den Referenzmessungen (**109-FeCl** allein) können eine Reihe von weiteren Peaks entdeckt werden, die sich in drei große Gruppen einteilen lassen, s. Abb. 106.

So lassen sich Signale in Massenbereichen finden, die den  $\mu$ -Oxo-Dimeren zugewiesen werden können. Neben dem Hauptpeak für  $(109\text{-Fe})_2\text{O}$  können weitere gefunden werden, die für eine zusätzliche Sauerstoffaufnahme sprechen. Die Bildung dieser Spezies wird als störende Nebenreaktion gerade dann beobachtet, wenn sterisch ungehinderte Porphyrinkomplexe bei Oxidationskatalysen eingesetzt werden.<sup>253</sup> Die Bildung des  $\mu$ -Oxo-Dimers  $(109\text{-Fe})_2\text{O}$  ist verbunden mit dem Verlust der katalytischen Aktivität.

Im Bereich von 669.0 m/z bis 704.0 m/z wurden neben den erwarteten Signalen für  $\text{TPPFe}^+$  und  $109\text{-FeCl}$  weitere gefunden. Bei 720 m/z handelt es sich entsprechend der Simulation des Isotopenmusters um die Verbindung  $109\text{-FeCl}$  mit einem zusätzlich koordinierten Sauerstoffatom, bei 685.0 m/z um die Verbindung  $\text{TPPFe}^+$  mit einem zusätzlichen Sauerstoffatom. Obwohl die Massenspektroskopie keinen Aufschluss über die detaillierte Struktur der Verbindung liefert, die PSD-Analyse zum Verfolgen der Fragmentierungskaskade erfolglos verlief und die so erhaltenen Ergebnisse mit Vorsicht interpretiert werden müssen, gelingt es mittels MALDI-TOF-MS-Detektion offenbar, oxidierte Metalloporphyrine direkt in der Gasphase nachzuweisen. Bisher sind nur im Bereich der Mangansalenkomplexe von *Plattner et al.* entsprechende Ergebnisse mittels ausgefeilter ESI-Massenspektroskopie erzielt worden.<sup>32</sup>

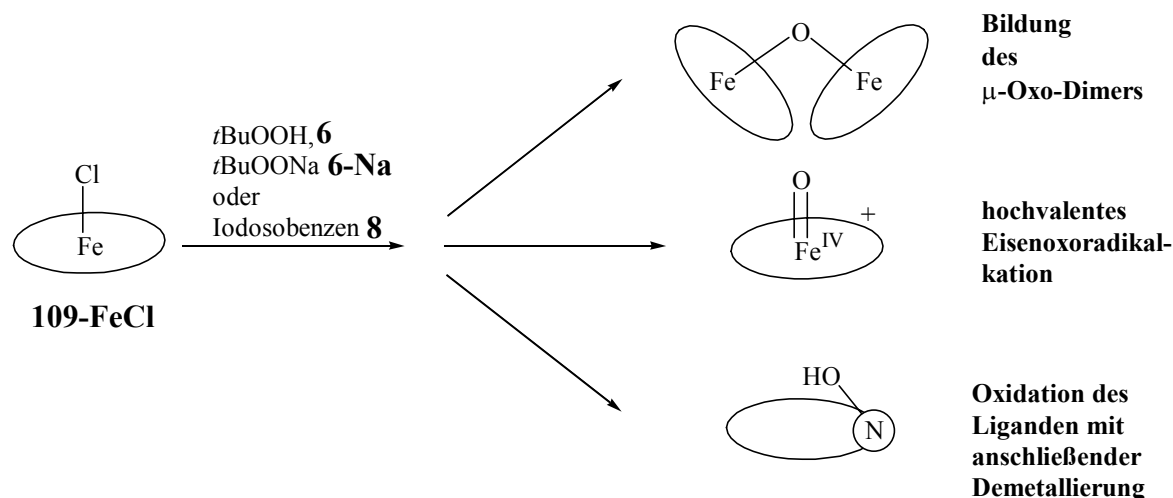


Abb. 106: Reaktionswege von  $\text{TPPFeCl } 109\text{-FeCl}$  nach Reaktion mit einem Oxidationsmittel

Eine weitere Gruppe an Signalen weist einen Wert unterhalb von  $\text{TPPFe}^+$  (668 m/z) auf, so dass es unter den oxidativen Reaktionsbedingungen offenbar zu einem Verlust des Zentralmetalls kommen kann. Bei 615.0 m/z wurde ein intensitätsschwaches Signal detektiert, das dem freien Liganden **109** zugeordnet werden kann. Das Signal höchster Intensität in diesem Bereich stellt 630 m/z dar, das einem monooxydierten Liganden zugeschrieben werden kann. Durch den oxidativen Abbau des Metalloporphyrins unter Verlust des zentralen Übergangs-



metalls verliert der Komplex **109-FeCl** die katalytische Aktivität für Sauerstofftransferreaktionen (Abb. 106). Das intermediär gebildete Oxidans-Metalloporphyrinaddukt wurde in keiner Versuchsdurchführung gefunden.

Um die Rolle des Protons im Verlauf der Reaktion von *t*BuOOH **6** mit **109-FeCl** herauszuarbeiten, wurde entsprechend Kapitel 10.1 **109-FeCl** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in DCM mit **6-Na** umgesetzt und nach Entfernen des Lösungsmittels mittels MALDI-TOF-MS eingehend untersucht. Die Reaktion von metallierten Hydroperoxiden mit Eisen(III)porphyrinkomplexen wird durch die Bildung des Peroxokomplexes des Eisen(III)porphyrins terminiert (vgl. Kapitel 10.1). Da unter basischer Reaktionsführung die Protonen zur Induktion störender Nebenreaktionen (z.B. O-O-Bindungsbruch oder Redissoziation durch Protonierung) fehlen, können die unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabilen Peroxoaddukte mittels verschiedener spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden (UV/Vis-, EI-MS-, ESR-, Mößbauer-Spektroskopie, s. Kapitel 10.1.3, 10.1.5, 10.1.6).

Die Messungen von TPPFeOO*t*Bu **109-FeOO*t*Bu** unter MALDI-TOF-MS-Bedingungen ergaben im Vergleich zu den EI-MS-Studien ein deutlich unterscheidbares Verhalten. Bei geeigneter Reaktionsführung (Zugabe einer Lösung von **109-FeCl** in DCM bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von **6-Na** in DCM) wurde kaum nachweisbarer, oxidativer Abbau des Metalloporphyrins beobachtet. Ein Verlust des Zentrалеisens wurde ebenfalls kaum registriert. Das  $\mu$ -Oxo-Dimer (**109-Fe**)<sub>2</sub>O wurde gefunden, ebenso der Peak für **109-FeCl**. Darüber hinaus wurde bei 685.0 m/z ein Fragment aufgenommen, das wiederum einer oxidierten Spezies TPPFeO **109-FeO** zugeordnet werden kann. Die detaillierten Ergebnisse können Tab. 16 entnommen werden.

Tab. 16: MALDI-TOF-MS-Analyse nach der Reaktion von TPPFeCl **109-FeCl** mit *t*BuOONa **6-Na**

Fragment	Detektierte Masse in m/z
(TPPFe) <sub>2</sub> O	1353, 1354, 1355, 1356 (23, 31, 18, 6)
TPPFeCl	704, 705, 706, 707 (12, 7, 6, 3)
TPPFe + O	683, 684, 685 (24, 14, 7)
TPPFe	669, 670, 671, 672 (100, 70, 28, 14)

Die Ergebnisse der MALDI-TOF-MS-Experimente sind daher nicht auf ein Artefakt in der Messung (Induktion der Reaktion durch die Bedingungen bei der Ionisation) zurückzuführen, sondern spiegeln den Reaktionsablauf zwischen dem Oxidationsmittel **6** und **109-FeCl** vor der Detektion wider. Nur wenn das Proton bei der Reaktionsführung im Ansatz vorhanden ist,

setzt eine sauer induzierte Ligandenoxidationsreaktion ein, Demetallierung wird beobachtet. Dem Proton muss daher eine zentrale Rolle beim Sauerstofftransfer vom Oxidans auf **109-FeCl** zukommen.

## 11.4 Reaktion von elektronendefizienten Metalloporphyrinen mit *t*BuOOH

In einer Vielzahl an Studien zur Metalloporphyrin-katalysierten Oxidationsreaktion wurde festgestellt, dass elektronendefiziente Porphyrine hinsichtlich Langzeitstabilität und Wiederverwertbarkeit in der Oxidationskatalyse Vorteile aufweisen.<sup>253</sup> *Fröhlich et al.* etablierten hierzu eine leistungsfähige ESI-Methode zum effizienten Katalysator-Screening.<sup>262</sup>

Um Hinweise auf den Einfluss von elektronenziehenden Substituenten auf die Eignung von Metalloporphyrinen als Oxidationskatalysatoren zu gewinnen, wurden die Verbindungen 2,4-F<sub>8</sub>TPPFeCl **139-FeCl**, 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl **137-FeCl** und F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl** in DCM bei RT mit *t*BuOOH **6** umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels MALDI-TOF-MS untersucht. Die Ergebnisse können Tab. 17 entnommen werden.

**141-FeCl** wurde unter der breiten Palette einfacher zugänglicher Tetraarylporphyrine als einer der langzeitstabilsten Oxidationskatalysatoren klassifiziert.<sup>257h,257i</sup> Die Einträge für diese Substanz in Tab. 17 unterstützen diese experimentellen Ergebnisse. Im Vergleich zu der Reaktion von TPPFeCl **109-FeCl** mit Oxidantien wurde bei der Reaktion von **137-FeCl** und **139-FeCl** eine deutlich geringere Neigung zur Bildung der zugehörigen  $\mu$ -Oxo-Dimere gefunden. Der oxidative Abbau wurde noch immer beobachtet, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß. Bei der Verwendung von **141-FeCl** unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wurde die destruktive Nebenreaktion nicht mehr gefunden. Die Bildung des  $\mu$ -Oxo-Dimers (**141-Fe**)<sub>2</sub>O wurde nur bei Verwendung intensiver Laserbestrahlung in minimaler Konzentration beobachtet. Die erschwerte Bildung des Oxo-verbrückten Dimers (**141-Fe**)<sub>2</sub>O korreliert eng mit der Synthese. Bei der Reaktion mit KOH oder NaOH zeigen elektronendefiziente oder sterisch anspruchsvoll substituierte Eisen(III)porphyrinkomplexe eine deutlich geringere Neigung zur Ausbildung der  $\mu$ -Oxo-Dimere (Kapitel 9.2.2.1). *Ortho*-Substitution verhindert effizient eine Annäherung zweier Metallzentren,<sup>253</sup> elektronenziehende Substituenten reduzieren die Nukleophilie des Eisen-koordinierten Sauerstoffs.<sup>33</sup> Der Verlust des Zentralmetalls trat bei keiner Versuchsdurchführung auf.

Tab. 17: MALDI-TOF-MS-Analyse nach der Reaktion von 2,4-F<sub>8</sub>TPPFeCl **139-FeCl**, 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl **137-FeCl** und F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl** mit tBuOOH **6**

Verbindung	Fragment	Detektierte Masse in m/z (%)
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	(2,4-F <sub>8</sub> TPPFe) <sub>2</sub> <sup>o</sup>	1640, 1641, 1642 (2, 3, 1)
<b>139-FeCl</b>	2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl + O	863, 864, 865, 866, 867 (37, 100, 51, 40, 18)
	2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	848, 849, 850, 851 (40, 16, 21, 13)
	2,4-F <sub>8</sub> TPPFe + O	828, 829, 830, 831 (30, 28, 17, 10)
	2,4-F <sub>8</sub> TPPFe	813, 814, 815 (30, 16, 10)
	2,4-F <sub>8</sub> TPP + O	773, 774, 775 (17, 9, 7)
		753, 754, 755 (24, 14, 8)
		739, 740, 741, 742 (84, 40, 43, 9)
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	(2,6-F <sub>8</sub> TPPFe) <sub>2</sub> <sup>o</sup>	1640, 1641, 1642 (1, 2, 1)
<b>137-FeCl</b>	2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl + O	863, 864, 865, 866, 867 (7, 20, 11, 8, 2)
	2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	848, 849, 850, 851 (92, 61, 56, 29)
	2,6-F <sub>8</sub> TPPFe + O	828, 829, 830, 831 (30, 28, 17, 10)
	2,6-F <sub>8</sub> TPPFe	813, 814, 815, 816 (100, 98, 53, 20)
	2,6-F <sub>8</sub> TPP + O	773, 774, 775 (3, 4, 2)
	2,6-F <sub>8</sub> TPP	759, 760, 76, 762, 763 (21, 19, 82, 63, 20)
F <sub>20</sub> TPPFeCl	(F <sub>20</sub> TPPFe) <sub>2</sub> <sup>o</sup>	2073, 2074, 2075, 2076 <sup>263</sup>
<b>141-FeCl</b>	F <sub>20</sub> TPPFeCl + O	1089, 1090, 1091 (10, 9, 5)
	F <sub>20</sub> TPPFeCl	1064, 1065, 1066, 1067 (26, 17, 11, 7)
	F <sub>20</sub> TPPFe	1029, 1030, 1031 (100, 67, 34, 35)

Die experimentellen Daten aus Tab. 15, Tab. 16 und Tab. 17 geben wertvolle Hinweise zum rationalen Design effizienter und wiederverwertbarer Oxidationskatalysatoren. Einführung von Fluorsubstituenten in die Arylreste der Tetraarylporphyrine führt zu einer drastischen Senkung störender Nebenreaktionen wie der Bildung des  $\mu$ -Oxo-Dimers und der oxidativen Demetallierung.

Des Weiteren können wichtige Erkenntnisse zum Mechanismus des Sauerstofftransfers auf das Metallzentrum gewonnen werden. Die vergleichenden Experimente von **109-FeCl** mit **6** bzw. **6-Na** demonstrieren die Beteiligung des Protons am Sauerstofftransfer vom Oxidans auf das Metallzentrum. In allen Fällen gelang es, ein Signal für eine hochvalente Eisenoxospezies (Porph)FeO(Cl) zu detektieren. Ob die O-O-Bindungsspaltung dabei homo- oder heterolytisch verläuft, kann mittels MALDI-TOF-MS nicht unterschieden werden. Entscheidend ist aber,

dass der Verlust des Zentralmetalls auf eine Selbstoxidation des Liganden zurückzuführen ist. Eine Verringerung des Ionenradius von Eisen beim Wechsel von der formalen Oxidationsstufe III zu IV kann nicht der Grund für die beobachtete Demetallierung sein, wie die Experimente von **109-FeCl** und **141-FeCl** mit *t*BuOOH **6** im Vergleich zeigen. Viel wahrscheinlicher ist eine interne Stickstoffoxidation, die zu einer Kontraktion der Porphyrinöffnung führt und daher eine einfache Demetallierung ermöglicht.<sup>254a</sup>

Ein weiteres Charakteristikum der Reaktion stellt die axiale Koordination der Eisen(III)porphyrinkomplexe im Verlauf der Oxidationsreaktion durch Chlorid dar. Analog zu den Mangansalenkomplexen<sup>31,32</sup> wird auch nach der Aufnahme eines Sauerstoffatoms noch immer die axiale Koordination des Chlorids gefunden. Die Rolle der axialen Ligation wird in biologischen Systemen von Stickstoff- oder Schwefeldonatoren übernommen (Kapitel 4).

## 11.5 Reaktionen weiterer Übergangsmetallkomplexe mit *t*BuOOH

Um die Rolle des Zentralmetalls bei Metalloporphyrinkomplexen bei Oxidationsreaktionen eingehender zu studieren, wurden weitere Übergangsmetallkomplexe der Tetraarylporphyrine eingesetzt. Hierbei wurden TPPMnCl **109-MnCl**, TPPCo **109-Co** und TPPNi **109-Ni** einer Reaktion mit *t*BuOOH **6** bei RT unterworfen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die Probe direkt mittels MALDI-TOF-MS untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse können Tab. 18 entnommen werden.

Im Vergleich zu der Reaktion von **109-FeCl** mit **6** konnte bei der Umsetzung von **109-MnCl** und **109-Co** mit **6** bzw. Iodosobenzen **8** keine, im Falle von **109-Ni** nur Spuren von oxidativen Selbstabbau des Porphyrinliganden nachgewiesen werden.<sup>264</sup> Die Bildung eines  $\mu$ -Oxo-Dimers wurde in keinem Falle gefunden.

Von Manganporphyrinkomplexen sind zahlreiche Studien in Oxidationsreaktionen bekannt.<sup>265</sup> Ein hochvalentes Manganoxokation konnte mittels MALDI-TOF-MS nicht nachgewiesen werden, aber auch eventuell störende Nebenreaktionen wie die Bildung eines  $\mu$ -Oxo-Dimers oder Demetallierung wurden nicht beobachtet.

Bei der Verwendung von paramagnetischem **109-Co** wurden keine Nebenreaktionen wie die Bildung des  $\mu$ -Oxo-Dimers oder Demetallierung gefunden. Darüber hinaus ist eine Reihe von Peaks mit sauerstofftragenden Cobaltporphyrinkomplexen vereinbar.

Tab. 18: MALDI-TOF-MS-Analyse nach der Reaktion von TPPMnCl **109-MnCl**, TPPCo **109-Co** und TPPNi **109-Ni** mit *t*BuOOH **6**

Verbindung	Fragment	Detektierte Masse in m/z (%)
TPPMnCl <b>109-MnCl</b>	TPPMn	668.0, 669.0, 670.0, 671.0 (100.0, 52.8, 14.4, 7.2)
TPPCo <b>109-Co</b>		784.0, 785.0, 786.0 (37.0, 21.0, 6.0)
		748.0, 749.0, 750.0 (4.5, 16.0, 7.0)
	TPPCo + Cl + O	723.0, 724.0, 725.0, 726.0 (12.0, 7.0, 4.5, 2.5)
	TPPCo + 2 O	703.0, 704.0, 705.0 (10.0, 3.0, 2.0)
	TPPCo + O	688.0, 689.0, 690.0 (12.0, 7.0, 3.5)
	TPPCo	672.0, 673.0, 674.0, 675.0 (79.0, 66.5, 28.5, 17.0)
		599.0, 600.0, 601.0, 602.0 (100.0, 69.0, 25.0, 18.0)
TPPNi <b>109-Ni</b>	TPPNi	671.0, 672.0, 673.0, 674.0 (25.0, 20.5, 16.0, 12.0)
	TPP + O	630.0, 631.0, 632.0 (12.0, 7.0, 6.0)
	TPPH <sub>2</sub>	615.0, 616.0, 617.0, 618.0, 619.0 (100.0, 91.5, 34.0, 21.6, 14.0)

In diamagnetischem **109-Ni** weist Nickel(II) als d<sup>8</sup>-Ion eine quadratisch planare Koordination auf. Die schwere Oxidierbarkeit des Nickelkomplexes **109-Ni** äußert sich in der schwierigen Nachweisbarkeit unter MALDI-TOF-MS-Bedingungen. Das dominierende Fragment stellt wie bei der Referenzmessung von **109-Ni** ohne Oxidans der metallfreie Ligand **109** dar. Oxidierte Nickelkomplexe des Tetraphenylporphyrins wurden nicht gefunden, so dass diese closed-shell Verbindung nicht für Oxidationsreaktionen geeignet ist.

## 11.6 Zusammenfassung der MALDI-TOF-Massenspektroskopie

Die vorangegangenen Experimente zeigen, dass MALDI-TOF-Massenspektroskopie für die Detektion mit sonstigen Massenmethoden nur schwer nachweisbare Porphyrine bzw. Metallo-

porphyrine sowie darüber hinaus ein effizientes Hilfsmittel zum Screening unterschiedlicher Metalloporphyrine für die Eignung in Oxidationsreaktionen darstellt.

Metallfreie Porphyrine oder Hauptgruppenkomplexe der Tetraarylporphyrine wie TPPMg **109-Mg** oder TPPGaCl **109-GaCl** reagieren nur unter sauer assistierter Demetallierung. Eine oxidative Transformation des Liganden wurde nicht beobachtet.

Bei der Reaktion von Eisen(III)porphyrinen wurden hingegen sehr komplexe MALDI-TOF-Massenspektren erhalten. Die detaillierte Analyse unter Berücksichtigung der Isotopenmuster ergab Hinweise auf die Bildung von hochvalenten Eisenoxospezies, die in der Reaktion eines Eisen(III)porphyrins mit einem Oxidans gebildet werden und mittels der hier vorgestellten Methodik direkt nachweisbar sind. Neben dieser Reaktion und den erwarteten Signalen für den Katalysator selbst, wurden Hinweise auf wichtige Nebenreaktionen gefunden. Einerseits wurden  $\mu$ -Oxo-Dimere detektiert, des Weiteren Ligandoxidation, gefolgt von einem Verlust des Zentralmetalls. Ein Vergleich der Reaktion von TPPFeCl **109-FeCl** mit *t*BuOOH **6** bzw. *t*BuOONa **6-Na** zeigte die zentrale Rolle auf, die dem Proton bei dem Sauerstofftransfer von **6** auf das Metall des Metalloporphyrins zukommt. Die störenden Nebenreaktionen können durch Einführung elektronenziehender Fluorsubstituenten minimiert werden. Die vergleichenden Messungen mit **109-MnCl**, **109-FeCl**, **109-Co** und **109-Ni** demonstrierten, wie wichtig die Wahl des geeigneten Zentralmetalls ist. Mangan- und Eisenkomplexe der Tetraarylporphyrine scheinen sich für die Oxidationskatalyse besonders zu eignen, was sich in der ubiquitären Verbreitung dieser Metalle in biologischen Oxidationsenzymen zeigt (Kapitel 4, Kapitel 5).

## 12 Detektion von hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen durch Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie

### 12.1 Methoden zur Darstellung von hochvalenten Eisen(IV)radikalkationen

In den einführenden Kapiteln wurde verdeutlicht, dass einer hochvalenten Eisenoxospezies mit der formalen Oxidationsstufe +5 beim Verständnis enzymatischer Oxidationskatalyse eine zentrale Rolle zukommt (Kapitel 4). *Groves et al.* gelang es 1981 zum ersten Mal, eine hochvalente Eisenoxospezies selektiv zu generieren und nachzuweisen.<sup>266</sup> Die Anwendung einer Vielzahl spektroskopischer Methoden (UV/Vis, EPR, Mößbauer, EXAFS, NMR, Raman) ergab, dass es sich bei dieser Spezies um eine Eisen(IV)verbindung handelt mit einem Radikalkation auf dem Liganden.<sup>267</sup> Eingehende Studien zu verschiedenen substituierten Tetraarylporphyrinen zeigten, dass die elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Porphyrins eng mit dem Redoxpotential korrelieren<sup>268</sup> und elektronendefiziente Tetraarylporphyrine die Systeme mit der höchsten katalytischen Aktivität darstellen.<sup>269</sup> *Gross et al.* konnten zeigen, welche überragende Bedeutung dem axialen Liganden bei der oxidativen Transformation von Olefinen und Ethylbenzen zukommt.<sup>270</sup> *Nam et al.* konnten aufbauend auf dieser Arbeit

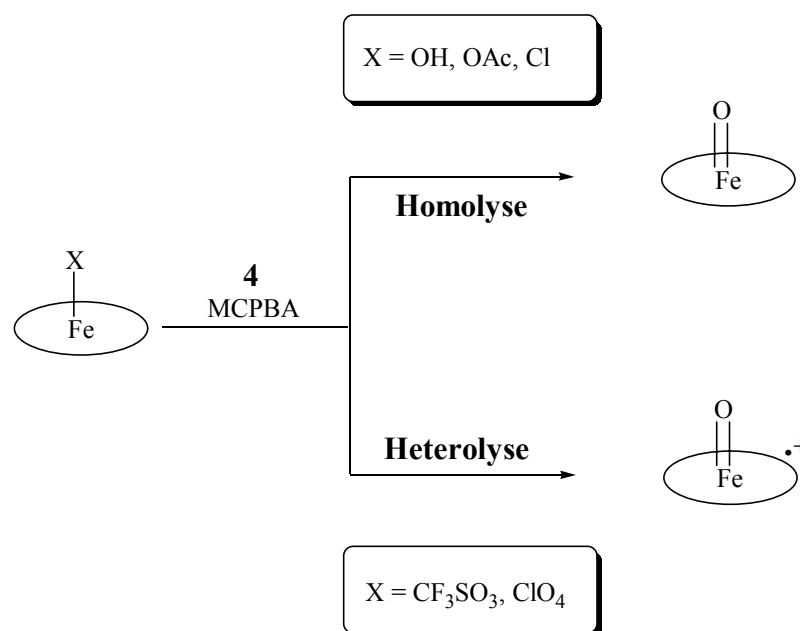


Abb. 107: Homolyse bzw. Heterolyse bei der Reaktion von (Porph)FeX mit MCPBA nach Nam et al.<sup>271</sup>

mittels Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie belegen, dass die Zugänglichkeit zu den hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen entscheidend von der Wahl des koordinierenden axialen Liganden abhängt. Werden Chlorid-, Acetat- oder Hydroxyliganden verwendet, so wird eine **homolytische** O-O-Bindungsspaltung bei tiefen Temperaturen (-45 °C) bei der Reaktion mit MCPBA **4** unter Generation einer Eisen(IV)oxospezies beobachtet. Beim Einsatz von Triflat- oder Perchloratliganden hingegen wird eine **heterolytische** Bindungsspaltung durchlaufen, die bei gleichen Reaktionsbedingungen eine Freisetzung einer Eisen(IV)oxoradikalkationspezies bewirkt.<sup>271</sup>

Basierend auf den vorangehenden dargestellten Arbeiten wurde eine Vielzahl an Eisen(III)porphyrinkomplexen mit MCPBA **4** umgesetzt, das Tieftemperatur-UV/Vis-Spektrum und die Stabilität der Verbindung untersucht. Reaktionen mit alternativen Oxidationsmitteln und erste Untersuchungen zur Oxidationschemie der hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen wurden vorgenommen.

## 12.2 Tieftemperatur-UV/Vis-Detektion von hochvalenten Eisen(IV)radikalkationen

Um hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationen zu detektieren und die Ergebnisse aus der Literatur zu überprüfen, wurde die Reaktion von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl **137-FeCl** mit verschiedenen Oxidantien untersucht. Die Reaktion von MCPBA **4**, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit zusätzlicher Protonensäure (Methansulfonsäure, Essigsäure), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Säureanhydriden (Trifluoressigsäureanhydrid, Triflatanhydrid), *t*BuOOH **6**, *t*BuOOH **6** mit Säureaktivierung (Methansulfonsäure, Essigsäure) oder Iodosobenzen **8** führten nicht zu einer intensiv grün gefärbten Lösung des hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkations. Erst nach Austausch des axialen Liganden Chlorid gegen Triflat wurde bei der Reaktion von **137-FeOTf** mit **4** ein hochvalentes Eisen(V)oxoradikalkation erhalten, das mittels Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Die Verbindung wies bei einer Temperatur von -45 °C eine Stabilität von über 6 h auf. Sie ist stabil gegenüber Wasser und den verwendeten Lösungsmitteln (DCM und CH<sub>3</sub>CN). Bei Luftzutritt wurde hingegen eine sehr schnelle Zersetzung der Verbindung gefunden, die leicht durch den Farbumschlag von tiefgrün nach braunrot zu erkennen war. Die Zugabe von Cyclohexan, Cyclohexen **181**, Thioanisol **174** oder Triphenylphosphin zu der grünen Lösung wurde begleitet von einem sofortigen Farbwechsel zu braunrot. Mit GC/MS



waren die korrespondierenden oxidierten Produkte Cyclohexanol, Cyclohexenoxid **182** und Phenylmethylsulfoxid **175** nachweisbar.

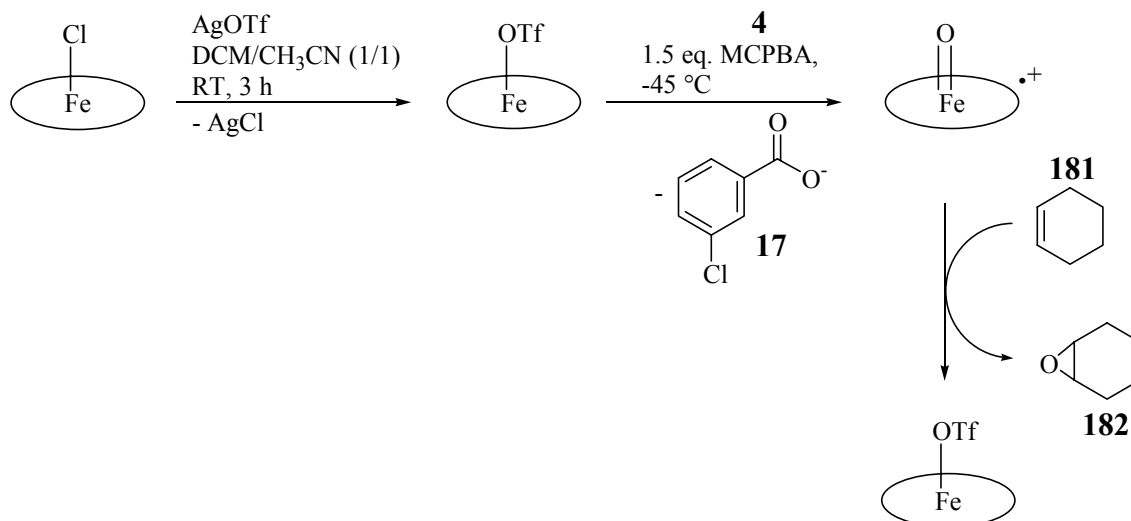


Abb. 108: Darstellung von hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen und ihre Reaktion mit Cyclohexen **181**

Zur Darstellung der hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen von Porphyrinen unterschiedlichen Substitutionsmusters wurde auf der Basis der vorangegangenen Arbeiten folgendes Protokoll gewählt. Nach dem Austausch des axialen Liganden durch Behandlung von (Porph)FeCl mit einem Überschuss AgOTf bei RT in einer entgasten Mischung von DCM/CH<sub>3</sub>CN (1/1) wurde der *in situ* generierte Komplex bei -45 °C vorgelegt und mit 1.5 eq. **4** umgesetzt (Abb. 108). Nach der Darstellung der hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationspezies bei -45 °C wurde unter Argon eine UV/Vis-Küvette mit der erhaltenen Lösung befüllt. Zur Kontrolle und zur Zuordnung der detektierten Banden wurde die Messzelle geöffnet oder mit Cyclohexen **181** umgesetzt, um die Rückreaktion zur Eisen(III)spezies zu induzieren. In Tab. 19 sind die Ergebnisse aus der UV/Vis-Spektroskopie aufgeführt.

Die Spektren kennzeichnen sich durch eine neue Bande im Bereich von 650 nm bis 690 nm, die Soretbande verliert in der Regel stark an Intensität und weist einen hypsochromen Effekt auf.

Die Übersicht zeigt, dass die höchste Stabilität der hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen genau dann gefunden wird, wenn der Ligand einerseits möglichst elektronenarm ist (F<sub>20</sub>TPP<sup>2-</sup>, 2,6-F<sub>8</sub>TPP<sup>2-</sup>, 2,4-F<sub>8</sub>TPP<sup>2-</sup>, 2,6-Cl<sub>8</sub>TPP<sup>2-</sup>), andererseits durch geeignete *ortho*-Substitution sterisch das Metalloxozentrum protektiert (2,6-Cl<sub>8</sub>TPP<sup>2-</sup>, 2,4,6-Me<sub>12</sub>TPP<sup>2-</sup>, 2-Me<sub>4</sub>TPP<sup>2-</sup>). Dass in beiden Fällen die exakte Positionierung des Substituenten entscheidend ist, zeigen der Ver-

Tab. 19: Übersicht über die UV/Vis-Spektren verschiedener hochvalenter Eisen(IV)oxoradikalkationen bei  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die Spektren konzentrieren sich aufgrund der hohen Absorption und der schwierigen Handhabbarkeit der Verbindungen auf den Wellenlängenbereich zwischen 500 nm und 800 nm; Details zu der Reaktionsführung können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Eingesetzte Verbindung	UV/Vis-Banden bei $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$	Stabilität bei $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$	Literatur
F <sub>20</sub> TPPFeOTf <b>141-FeOTf</b>	656 nm	> 60 min	656 nm <sup>271b</sup>
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOTf <b>137-FeOTf</b>	390 nm, 662 nm	> 60 min	390 nm, 660 nm <sup>272</sup>
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeOTf <b>139-FeOTf</b>	655 nm	10 min, langsame Zersetzung	
2-F <sub>4</sub> TPPFeOTf <b>129-FeOTf</b>	658 nm	15 min	
3-F <sub>4</sub> TPPFeOTf <b>132-FeOTf</b>	650 nm	2 min	
4-F <sub>4</sub> TPPFeOTf <b>135-FeOTf</b>	n.d.	keine grüne Färbung erkennbar	
2,6-Cl <sub>8</sub> TPPFeOTf <b>136-FeOTf</b>	393 nm, 676 nm	> 60 min, Ansatz fast schwarz	392 nm, 679 nm <sup>272</sup>
2-(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> TPPFeOTf <b>91-FeOTf</b>	684 nm	> 60 min	
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeOTf <b>140-FeOTf</b>	406 nm, 661 nm	> 60 min	405 nm, 661 nm <sup>272</sup>
2-Me <sub>4</sub> TPPFeOTf <b>110-FeOTf</b>	655 nm	20-30 min	
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeOTf <b>130-FeOTf</b>	n.d.	5 s, sofortige Entfärbung	

gleich der Experimente mit 2-F<sub>4</sub>TPPFeOTf **129-FeOTf**, 3-F<sub>4</sub>TPPFeOTf **132-FeOTf** und 4-F<sub>4</sub>TPPFeOTf **135-FeOTf**. Im Falle der *ortho*-substituierten Verbindung wird eine relativ hohe Lebensdauer der hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationspezies gefunden. Die Reaktion von MCPBA **4** mit **132-FeOTf** generiert eine bereits wesentlich empfindlichere Verbindung, die sich im Gegensatz zur Reaktion mit **135-FeOTf** aber noch detektieren lässt. Die

Verbindungen 2-Me<sub>4</sub>TPPFeOTf **110-FeOTf**, 3-Me<sub>4</sub>TPPFeOTf und 4-Me<sub>4</sub>TPPFeOTf verhalten sich vollkommen analog. Nur bei Verwendung von **110-FeOTf** wurde ein stabiler hochvalenter Eisen(IV)oxoradikalkationkomplex detektiert.

2-(MeO)<sub>4</sub>TPPFeOTf **130-FeOTf** als Vertreter eines elektronenreichen Porphyrins zeigt, dass sterische Abschirmung des Metallzentrums allein nicht ausreicht, stabile hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationen zu erhalten. Nach kurzer intensiver Grünfärbung wird nach wenigen Sekunden sofortiger Zerfall des hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkations gefunden. Auch eine Temperaturerniedrigung führt nicht zu einer signifikanten Lebenszeitverlängerung. Gründe für die Instabilität der Verbindung können neben einer gesteigerten Nukleophilie des Oxo-Sauerstoffs<sup>33</sup> auch in einem radikalischen Angriff auf die aktive Methoxyfunktion begründet sein.

In der Zusammenschau der gewonnenen Erkenntnisse zeigt sich, dass hochvalente Eisen(IV)-oxoradikalkationen in Übereinstimmung mit den Arbeiten von *Nam et al.*<sup>271</sup> durch eine Reaktion von einem Komplex (Porph)FeOTf mit MCPBA **4** bei -45 °C zugänglich sind. Der Austausch des starken  $\sigma$ -Donorliganden Chlorid gegen das wesentlich schwächer koordinierende Anion Triflat ist eine notwendige Voraussetzung zur Darstellung der hochvalenten Eisen(IV)-oxoradikalkationspezies. Die Untersuchungen des Reaktionsverhaltens unterschiedlich substituierter Porphyrine geben wertvolle Hinweise auf die notwendigen Strukturelemente eines effizienten Oxidationskatalysators. Elektronendefiziente, vorrangig in der *ortho*-Position substituierte Tetraarylporphyrine sollten die besten Katalysatoren darstellen. Diese Verbindungen reagieren bereits bei tiefen Temperaturen mit **4** unter Sauerstoffübertragung zu hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen. Störende Nebenreaktionen können aufgrund der Substitution effizient ausgeblendet werden.

Für die Oxidationskatalyse ergeben sich hierbei folgende Fragen, die in den anschließenden Kapiteln bearbeitet werden:

- Wenn ein Komplex des Typs (Porph)FeCl keine hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationspezies bilden kann, sind solche Komplexe überhaupt bei der Katalyse von Oxidationsreaktionen beteiligt?
- Stellen elektronenarme, vorrangig in *ortho*-Position substituierte Tetraarylporphyrineisen(III)triflatkomplexe in der Tat die besten Oxidationskatalysatoren dar?
- Da hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationen mit Hilfe der vorgestellten Methodik einfach und selektiv erhältlich sind, ergibt sich hieraus die Möglichkeit, die oxidative Transformation von Olefinen direkt studieren zu können?

### 12.3 Versuche zur Aktivierung von Alkylperoxokomplexen der Eisen(III)porphyrine

Da mittels der in Kapitel 10.1 vorgestellten Methode ein Zugang zu den Alkylperoxokomplexen gelungen ist, wurde versucht, den O-O-Bindungsbruch durch Zugabe von Protonensäuren oder Lewissäuren zu induzieren. In keinem Fall, auch bei Austausch der in der Startverbindung vorhandenen axialen Liganden (Chlorid vs. Triflat) wurde die Bildung einer hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationspezies beobachtet. Quantenchemische Berechnungen deuteten an, dass bei einer Protonierung einer axial ligierten Alkyl- bzw. Hydroperoxoverbindung das proximale, „anionischere“ Sauerstoffatom deutlich bevorzugt wird (Kapitel 5.1). Protonierung an dieser Position induziert aber keinen heterolytischen O-O-Bindungsbruch, so dass keine hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationspezies entstehen kann. Die raumerfüllende *tert*-Butylgruppe kann eine weitere Begründung für die fehlgeschlagene polare O-O-Bindungsspaltung liefern, da eine Säure sich aufgrund der starken sterischen Wechselwirkung nicht nahe genug dem distalen Peroxosauerstoff nähern kann (Abb. 109).

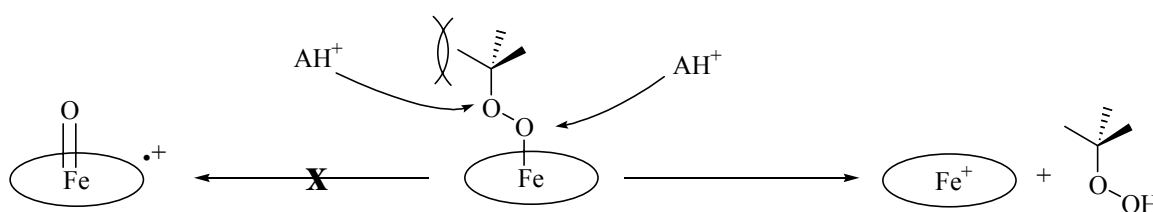


Abb. 109: Die Reaktionsmöglichkeiten des *tert*-Butylperoxokomplexes eines Eisen(III)porphyrins bei der Behandlung mit Säuren

Um weitere Möglichkeiten zur Sauerstoffaktivierung zu überprüfen, wurde ein anionischer Peroxokomplex, dargestellt nach *Valentine et al.*<sup>219,220,221</sup>, mit Säuren, Lewissäuren und Acylierungsmitteln umgesetzt. Zu beachten gilt hierbei, dass bei der Reaktion von (Porph)FeCl mit  $\text{KO}_2$  in Gegenwart von  $\text{K}_{222}$  ein Äquivalent  $\text{O}_2$  entsteht (Abb. 110). Da der hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationkomplex sich durch eine hohe Sauerstoffempfindlichkeit kennzeichnet, musste nach der *Valentine*-Reaktion der Ansatz sorgfältig entgast werden. Bei der Reaktion mit *p*-TsOH oder Trifluoressigsäure wurde keine Entstehung eines hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkations gefunden. Zur Sauerstoffaktivierung müssten hierbei zwei Protonen auf das distale Peroxosauerstoffatom übertragen werden. Offenbar ist bei den gewählten Modellverbindungen dieser Weg ebenfalls nicht günstig und die alternative Protonierung am proximalen Sauerstoff gemäß Abb. 109 bevorzugt. Eine effiziente Induktion zum he-

terolytischen Bindungsbruch kann offenbar wie im Enzym durch eine simultane Übertragung von zwei Protonen durch räumlich günstig angeordnete Säuregruppen eingeleitet werden.<sup>111</sup> Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid wurde jedoch die Entstehung einer tiefgrünen Farbe, die im UV/Vis-Spektrum auf die Entstehung eines Eisen(IV)oxoradikalkations hinwies, beobachtet. Saubere UV/Vis-Spektren konnten mit dieser Methode allerdings nicht erhalten werden. Die Ergebnisse decken sich mit Erkenntnissen von *Khenkin et al.*, die zeigen konnten, dass elektrochemisch hergestellte Peroxokomplexe der Eisen(III)porphyrine mit Essigsäureanhydrid zur Sauerstofftransferreaktion aktiviert werden können.<sup>222</sup>

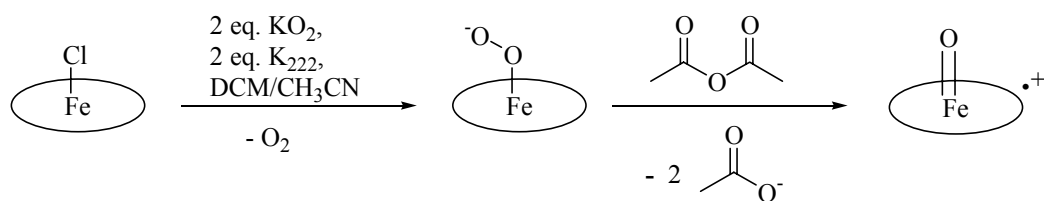


Abb. 110: Zur Reaktion von einem Peroxokomplex des Eisen(III)porphyrins mit Essigsäureanhydrid

## 13 Katalytische Oxidation mit Metalloporphyrinen

### 13.1 Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Metalloporphyrine katalysieren die direkte Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen. Der genaue Ablauf der Reaktion ist noch immer Gegenstand intensiver Diskussionen in der experimentellen und der theoretischen Chemie (Kapitel 5).

Sofern in DCM/CH<sub>3</sub>CN ein hochvalentes Eisen(V)oxoradikalkation generiert wurde, wurde bei Zugabe von Cyclohexan ein schnelles Abklingen der grünen Farbe (d.h. Zerfall des hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkations) beobachtet (Kapitel 12.2). Um die katalytische Aktivität zu testen, wurde bei -40 °C zu einer Lösung von Cyclohexan und frisch vorbereitetem Komplex 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeOTf **137-FeOTf** in DCM/CH<sub>3</sub>CN (9/1) MCPBA **4** in DCM zugegeben. Nach Zugabe von PPh<sub>3</sub> bei -40 °C wurde die Probe mittels GC untersucht. In Bezug zum eingesetzten **4** wurden 38 % Cyclohexanol erhalten. Bei einer vergleichbaren Versuchsdurchführung in der Literatur wurden ca. 40 % oxidiertes Produkt gefunden.<sup>273</sup> Versuche, Oxidationsreaktionen an Cyclohexan mit **4** in Gegenwart von **137-FeCl** oder F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl** durchzuführen, scheiterten. Eisenporphyrintriflatkomplexe sind daher im Gegensatz zu den korrespondierenden Chlorokomplexen in der Lage, von **4** Sauerstoff unter Bildung eines hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkations aufzunehmen und auf einen Kohlenwasserstoff zu übertragen (Abb. 111).

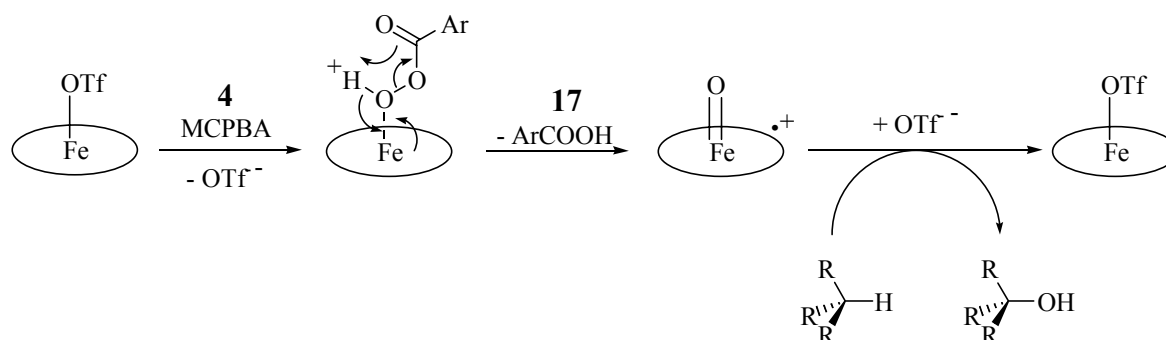


Abb. 111: CH-Funktionalisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mittels eines hochvalenten Eisen(IV)-oxoradikalkations

Nam *et al.* fanden hingegen bei der Reaktion von **141-FeCl** mit **4** in DCM/CH<sub>3</sub>CN (1/1) bei -40 °C (Abbruch der Reaktion nach 30 min durch Zugabe von PPh<sub>3</sub>) eine Ausbeute von 70 % Cyclohexanol.<sup>273</sup> Da der hochvalente Komplex F<sub>20</sub>TPPFe(IV)O keine CH-Funktionalitäten

oxidiert, schlug die Arbeitsgruppe von *Nam et al.* vor, dass das MCPBA-Addukt am Eisen(III)porphyrinchlorokomplex die oxidationsaktive Spezies repräsentieren sollte (Abb. 112). In Gegenwart von geeigneten Substraten sollte die Hydroxylierung mit dem homolytischen Zerfall konkurrieren können. Um die Beteiligung von hochvalenten Eisen(IV)oxo-radiakalkationen auszuschließen, wurde die Reaktion in Anwesenheit von schwerem Wasser  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  durchgeführt. Bei der Versuchsdurchführung mit **141-FeOTf** wurde ein Einbau von  $^{18}\text{O}$  in das Substrat detektiert, bei der Verwendung von **141-FeCl** hingegen nicht. Der Nachweis der hochvalenten Eisen(IV)oxospezies durch eine Labelling-Studie ist von vielen Faktoren abhängig (Lösungsmittel, pH-Wert).<sup>274</sup> Einen direkten Beweis für die Beteiligung von einem Persäureaddukt an der Oxidation von Cyclohexan geben die Autoren nicht. Die Rolle des Protons im Verlauf der Reaktion wird ebenfalls nicht diskutiert.

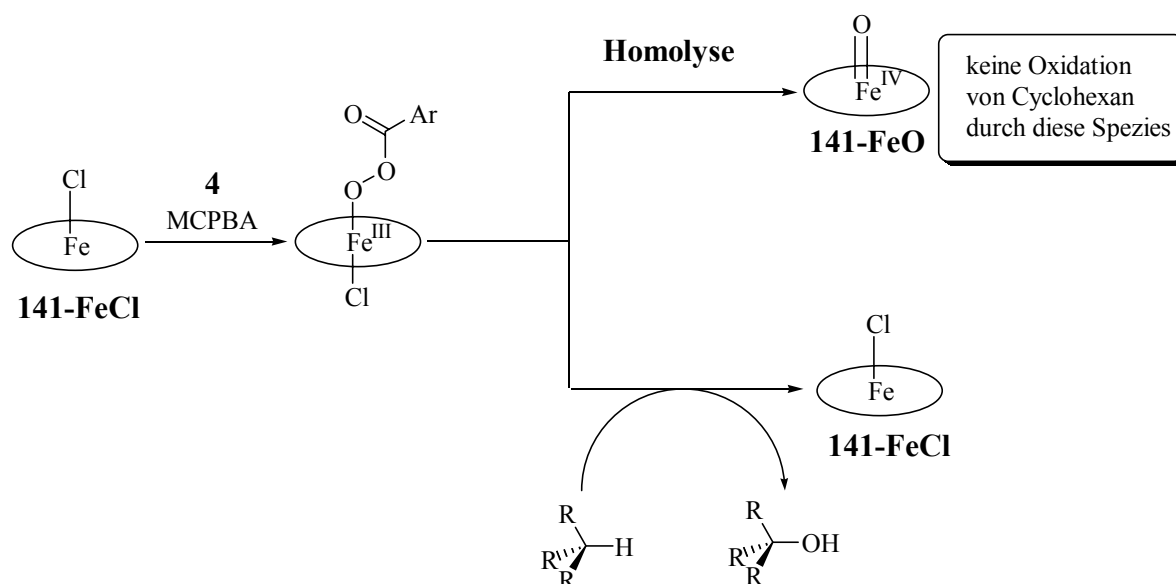


Abb. 112: Zur Oxidation von Cyclohexan mit MCPBA **4** in Anwesenheit von  $F_{20}\text{TPPFeCl}$  **141-FeCl** bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  nach Nam<sup>273</sup>

### 13.2 Oxidationsreaktionen bei Olefinen

Der Sauerstofftransfer auf Olefine wurde bereits eingehend untersucht (Kapitel 5.2).<sup>275</sup> Als geeignetes Substrat für Testreaktion wurden Cyclohexen **181** und Cycloocten **18** etabliert. *Nam et al.* stellten ein Studie vor, in welcher **18** in Gegenwart von  $F_{20}\text{TPPFeCl}$  **141-FeCl** mit einer Reihe von Oxidantien ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , *t*BuOOH **6**, MCPBA **4**) zu Cyclooctenoxid **19** in einer Ausbeute von 36 %, 18 % bzw. 68 % umgesetzt wurde.<sup>276</sup> Sofern die Reaktion in Gegenwart

von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  durchgeführt wurde, wurde prozentual gleicher Einbau an  $^{18}\text{O}$  gefunden und daher ein gemeinsamer Vorläufer der Verwendung aller drei Oxidationsmittel plausibel gemacht. Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde hingegen ein Peroxoaddukt am Eisen(III)porphyrin als oxidationsaktives Intermediat postuliert, da kein Einbau von  $^{18}\text{O}$  in das Produkt gefunden wurde. Des Weiteren wurde von der gleichen Arbeitsgruppe vorgestellt, dass der Reaktionsweg auch entscheidend von jeweiligen Reaktionsmedium (protisch oder aprotisch) und vom eingestellten pH-Wert abhängt.<sup>277</sup>

### 13.2.1 Oxidation von Cycloocten

#### 13.2.1.1 Synthese der Referenzverbindungen

Die Übersicht über die möglichen Oxidationsreaktionen an Cycloocten **18** zeigt, dass eine Vielzahl an Oxidationsprodukten erhalten werden kann (Abb. 113).

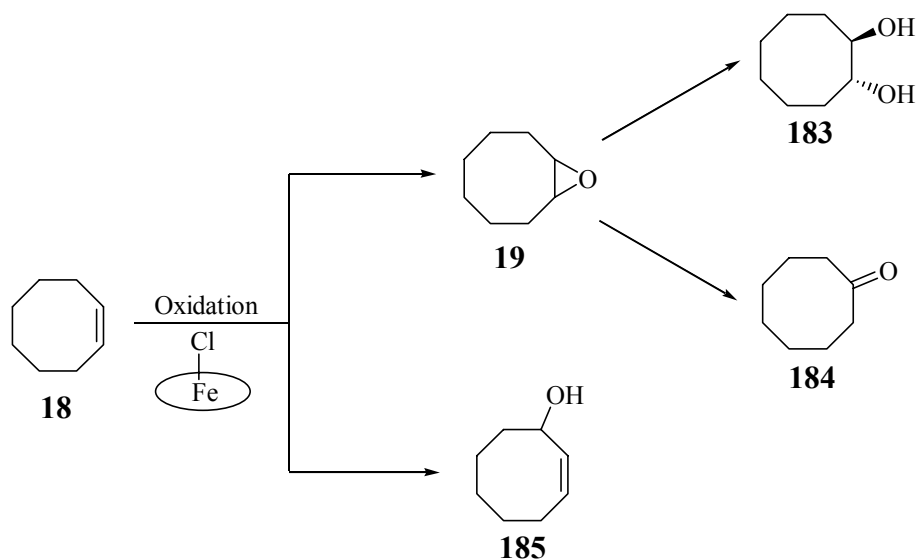


Abb. 113: Übersicht über mögliche Oxidationsprodukte bei der Oxidation von Cycloocten **18**

Für die GC-Detektion wurden Referenzsubstanzen benötigt. Cycloocten **18**, Cyclooctenoxid **19** und Cyclooctanon **184** sind käuflich erhältlich. 3-Cycloctenol **185** ist durch eine NBS-Bromierung mit anschließender nukleophiler Substitution durch  $\text{OH}^-$  in wässrigem Aceton erhältlich.<sup>278</sup> 1,2-*trans*-Cyclooctandiol **183** konnte durch eine sauer- oder basisch induzierte Ringöffnung des Epoxides **19** dargestellt werden.<sup>279</sup>



### 13.2.1.2 Reaktionen gemäß *Nam*-Protokoll

Mehrere Testreaktionen gemäß *Nam*-Protokoll zeigten (s. Kapitel 13.2), dass sofortige Analyse des Reaktionsgemisches keinen Hinweis auf das Epoxid **19** ergibt. Auch nach 1 h war kein **19** detektierbar. Bei Verwendung verschiedener Chargen an Katalysator (eigene Herstellung, gekauft bei Aldrich) wurde ebenfalls keine Oxidation gefunden. Erst nach deutlicher Verlängerung der Reaktionszeit konnte eine Umsetzung gefunden werden. Referenzmessungen zeigten, dass gebildetes **19** nicht unter dem Einfluss von F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl** weiterreagieren kann.

### 13.2.1.3 Oxidationsreaktionen gemäß modifiziertem *Nam*-Protokoll

Im Folgenden wurden die Oxidationsreaktionen bei RT in 1 mL DCM mit Eisen(III)porphyrinchlorokomplex, *cis*-Cycloocten **18** und *tert*-Butylhydroperoxid **6** im Verhältnis (1/40/40) unter Argon durchgeführt. Die Ergebnisse der Oxidationskatalysen können Tab. 20 entnommen werden.

Tab. 20: Ergebnisse der Oxidation von Cycloocten **18** nach modifiziertem *Nam*-Protokoll, Detektion durch GC

Katalysator	Lichtschutz	Oxidationsmittel	Reaktionszeit in h	Ausbeute an
				Cyclooctenoxid <b>19</b> in %
F <sub>20</sub> TPPFeCl	Nein	<i>t</i> BuOOH	68	25
F <sub>20</sub> TPPFeCl	Ja	<i>t</i> BuOOH	68	23
F <sub>20</sub> TPPFeCl	Nein	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43	95
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	Ja	<i>t</i> BuOOH	68	18
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	Ja	<i>t</i> BuOOH	68	22
2-F <sub>4</sub> TPPFeCl	Nein	<i>t</i> BuOOH	68	27
4-F <sub>4</sub> TPPFeCl	Ja	<i>t</i> BuOOH	68	9

Mehrmalige Wiederholung der Oxidationskatalysen weist darauf hin, dass die Ausbeuten der Reaktion sehr empfindlich auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen reagieren und daher stark schwanken können. Bei der Verwendung von Iodosobenzen **8** kann eine Oxidationsreaktion sogar nur lichtgetrieben induziert werden. Der exakten Stöchiometrie des vorhandenen

Oxidationsmittels kommt eine entscheidende Rolle zu, wie Tab. 21 zeigt. Je höher das Verhältnis *t*BuOOH **6**/Cycloocten **18**, desto niedriger die Ausbeute.

Tab. 21: Oxidationskatalyse in Abhängigkeit von dem Verhältnis *t*BuOOH **6**/Cycloocten **18**

Katalysator	Verhältnis <i>t</i> BuOOH/Cycloocten	Reaktionszeit in h	Ausbeute an Cyclooctenoxid in %
F <sub>20</sub> TPPFeCl	1/1	95	24
F <sub>20</sub> TPPFeCl	2/1	95	7
F <sub>20</sub> TPPFeCl	3/1	95	4
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	1/1	95	18
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	2/1	95	8
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	3/1	95	6
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	1/1	95	22
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	2/1	95	6
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	3/1	95	5
2-F <sub>4</sub> TPPFeCl	1/1	65	28
2-F <sub>4</sub> TPPFeCl	2/1	65	13
2-F <sub>4</sub> TPPFeCl	3/1	65	11

Trotz der Empfindlichkeit der Reaktion lassen sich wertvolle Erkenntnisse zu den Eisen(III)-porphyrinkomplex-katalysierten Reaktionen gewinnen. Im Gegensatz zu den literaturbekannten Studien<sup>276</sup> wurde eine sehr lange Induktionsperiode der Reaktion gefunden. Nach 60 h sind die Ausbeuten dann aber miteinander vergleichbar. Die höchsten Ausbeuten wurden dann registriert, wenn das System F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl** mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidant umgesetzt wurde. Beim Einsatz von *t*BuOOH **6** waren die Ausbeuten deutlich niedriger (25 % vs. 94% mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Zu hohe Konzentrationen an **6** verringern die Ausbeute. So werden bei der Epoxidierungsreaktion von Cycloocten **18** unter der Katalyse von **141-FeCl** beim Einsatz von **6/18** im Verhältnis (1/1) 24 % Epoxid **19** erhalten, beim Einsatz im Verhältnis (3/1) nur noch 4 %. Offenbar werden störende Nebenreaktionen unter Zersetzung von **6** mit höherer Oxidantkonzentration gefördert. Daher sollten Oxidationsreaktionen bei möglichst niedriger Oxidantkonzentration oder langsamer Zudosierung des Oxidationsmittels durchgeführt werden. Eine starke Differenzierung der verschiedenen Katalysatoren war nicht zu entdecken. Es muss aber herausgestellt werden, dass es sich in allen Fällen um elektronendefiziente,

zumindest *ortho*-Fluor-substituierte Tetraarylporphyrine handelt, die nach den Erfahrungen in der MALDI-TOF-Massenspektroskopie und der Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie die höchste Stabilität aufwiesen. Folgeprodukte der Epoxidierung wurden ebenso wenig detektiert wie allylisch oxidierte Produkte.

Für die lange Induktionsperiode der Reaktion kann auf der Basis der hier vorgestellten Ergebnisse keine Erklärung gegeben werden. Denkbar erscheint, dass durch Oxidation des axial koordinierten Chlorids ein schwächer koordinierendes Gegenion generiert wird. Wie der Vergleich zwischen **141-FeCl** und **141-FeOTf** zeigt (vgl. Kapitel 12.1),<sup>280</sup> protegieren schwächere Donorliganden die Bildung von oxidationsaktiven, hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen nach heterolytischem O-O-Bindungsbruch auf Seiten des Oxidationsmittels.

### 13.2.2 Oxidationsreaktionen zur Untersuchung des Einflusses des axialen Liganden

Um das Verhalten von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl **137-FeCl** und 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeOTf **137-FeOTf** in Oxidationsreaktionen besser zu verstehen, wurde die Ausbeute der Epoxidationsreaktion von Cyclohexen **181** mit MCPBA **4** ohne Katalysator, mit **137-FeCl** (1 mol%) und mit **137-FeOTf** (1 mol%) in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht (Abb. 114).

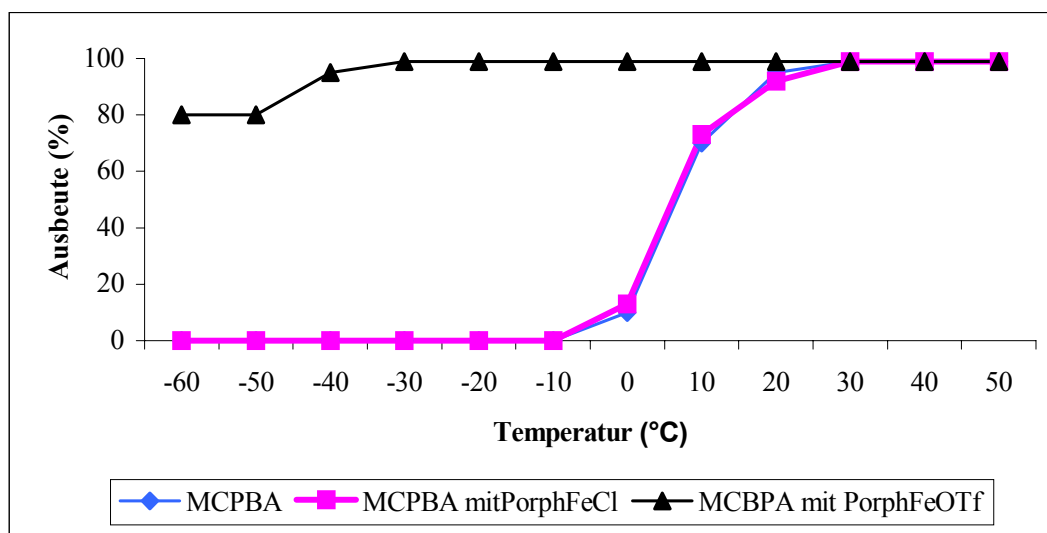


Abb. 114: Graphische Auftragung der Ausbeute der Epoxidierung von Cyclohexen **181** mit MCPBA **4** ohne Metalloporphyrin sowie mit 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl **137-FeCl** oder 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeOTf **137-FeOTf** in Abhängigkeit von der Temperatur, Reaktionszeit 20 min, Abbruch durch Zugabe von PPh<sub>3</sub>, Ausbeute bezogen auf MCPBA **4**

Es zeigt sich, dass die Kurven der unkatalysierten Reaktion und der Reaktion in Anwesenheit von **137-FeCl** nahezu parallel verlaufen, so dass eine katalytische Wirkung von **137-FeCl** auszuschließen ist. Wurde hingegen nach Austausch des axialen Liganden durch Behandlung mit AgOTf **137-FeOTf** in derselben Menge der Reaktionsmischung zugesetzt, findet man einen sofortigen Verbrauch von **4** unter Bildung von Cyclohexenoxid **182**. Da hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationen aber auch die aliphatischen Seitenketten attackieren können, wird das Olefin **181** immer in sehr hohem Überschuss zugesetzt. Die hier erhaltenen Ergebnisse korrelieren eng mit den Resultaten aus der UV/Vis-Spektroskopie. Der Komplex **137-FeOTf** ist nach den chemischen und spektroskopischen Befunden in der Lage, leicht ein hochvalentes Eisen(IV)oxoradikalkation zu bilden, das den Sauerstoff auf **181** transferieren kann (Abb. 115).

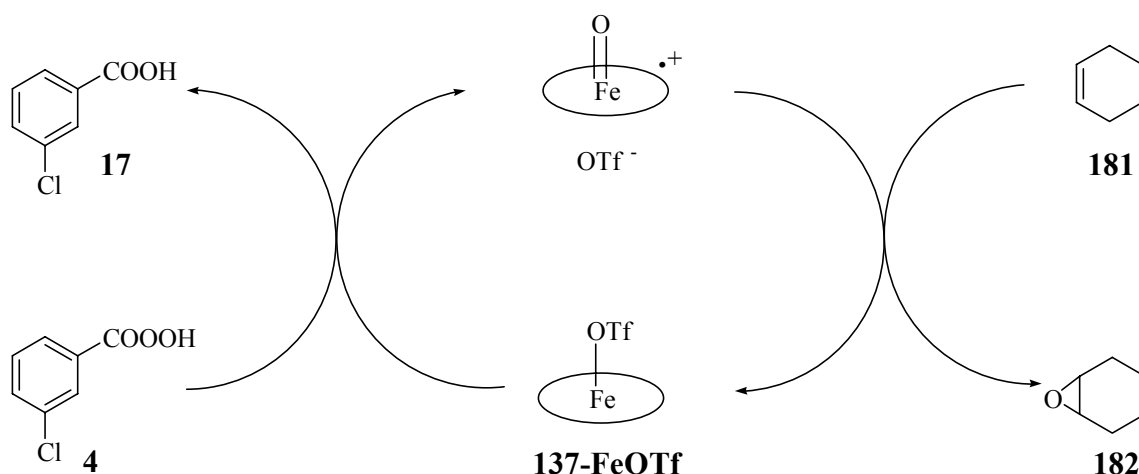


Abb. 115: Olefinepoxidation über ein hochvalentes Eisen(IV)oxoradikalkation

Für den Komplex **137-FeCl** ist dieser Weg nicht beschreibbar. Der Effekt, dass ein Peroxoaddukt an **137-FeCl** direkt in der Lage sein soll, unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Konkurrenz zu einer homolytischen Zerfallsreaktion die Oxidation eines Olefins zu gewährleisten, kann nicht bestätigt werden. Vielmehr ist naheliegend, dass **4** mit dem Komplex **137-FeCl** überhaupt nicht reagiert, da sonst vollständiger Verlust des Epoxidationspotentials zu beobachten sein müsste.

### 13.3 Untersuchung der Stereochemie bei katalytischen Epoxidationsreaktionen

Trotz einer Vielzahl an experimentellen Befunden ist der detaillierte Mechanismus der Eisen(IV)oxoradikalkation-vermittelten Epoxidierungsreaktion nicht in Einzelheiten bekannt. Die diskutierte Breite an denkbaren Mechanismen kann Abb. 116 entnommen werden.

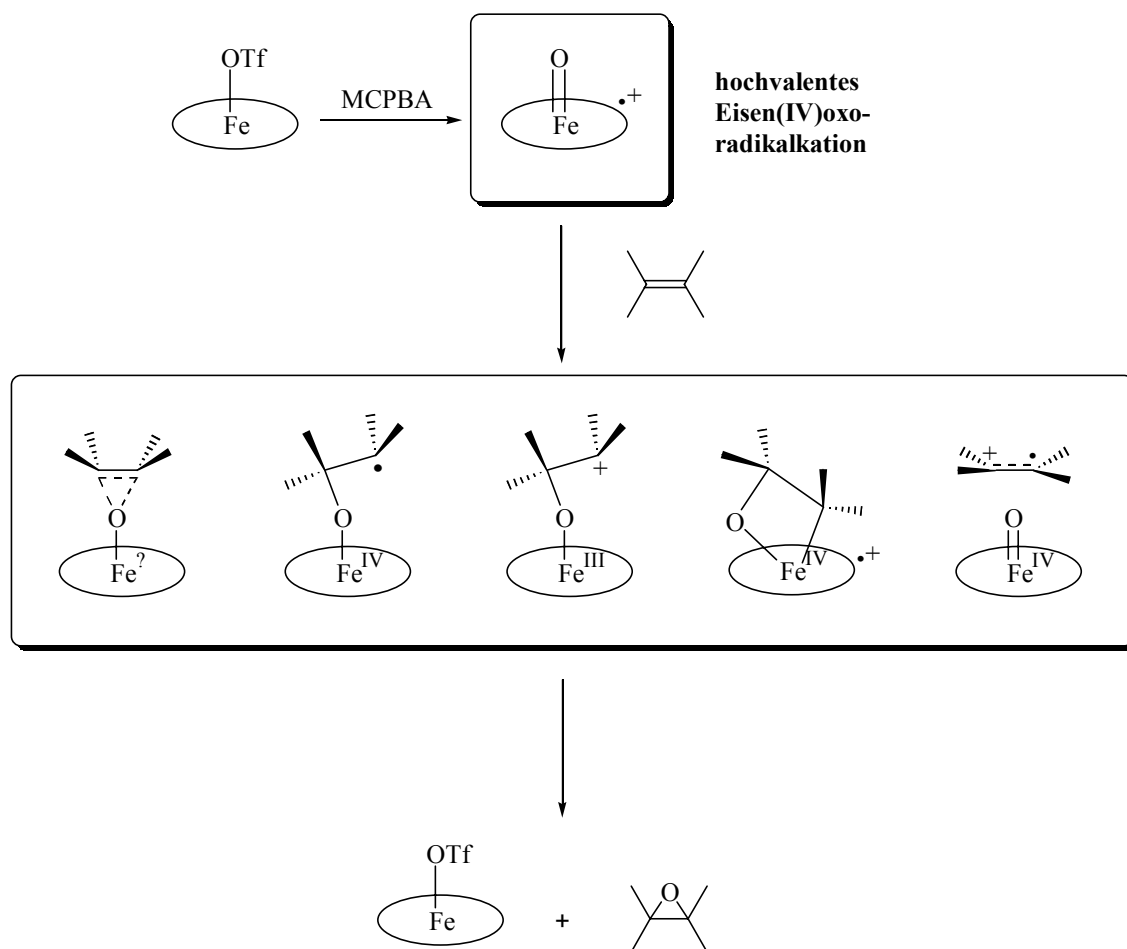


Abb. 116: Übersicht über mögliche Mechanismen des Sauerstofftransfers auf Olefine

Zur Aufklärung der detaillierten Mechanismen wurde bereits eine Vielzahl an olefinischen Substraten eingesetzt.<sup>281</sup>

Um Isomerisierungsprozesse zu studieren, wurden in der Vergangenheit immer wieder Stilbene verwendet.<sup>277,282</sup> Hierbei ist aber zu beachten, dass das Verhalten hinsichtlich einer Epoxidierungsreaktion stark von der Doppelbindungsgeometrie abhängt. Die Phenylringe im *cis*-Stilben **186** sind deutlich aus der Olefinebene herausgedreht, so dass die Doppelbindung nur in schwacher Konjugation zu den aromatischen Substituenten steht. Die Doppelbindung ist

unter Standardbedingungen mit MCPBA **4** bei RT in  $\text{CHCl}_3$  epoxidierbar. Bei *trans*-Stilben **191** sind die Phenylringe mit der Doppelbindung coplanar angeordnet. Aufgrund der hohen elektronischen Wechselwirkung des olefinischen  $\pi$ -Systems mit den aromatischen Substituenten kann die Epoxidierung mit **4** nur bei 60 °C in guten Ausbeuten durchgeführt werden.<sup>283</sup> Für mechanistische Studien ist das System ebenfalls nur bedingt geeignet, da die benzyliche Position sowohl radikalische, kationische als auch anionische Intermediate stabilisieren kann. *Bruice et al.*<sup>284</sup> und *Bauld et al.*<sup>285</sup> konnten zeigen, dass bei der Umsetzung von *cis*-Stilben **186** mit Perfluoriodosobenzen unter der Katalyse von  $\text{F}_{20}\text{TPPFeCl}$  **141-FeCl** eine komplexe Mischung an Oxidationsprodukten gefunden wurde. Neben dem erwarteten Produkt *cis*-Stilbenoxid **187** wurden in kleineren Mengen 2,2-Diphenylethanal **188**, 1,2-Diphenylethanon **189**, Benzaldehyd **94**, *trans*-Stilben **191** und *trans*-Stilbenoxid **190** erhalten (Abb. 117).

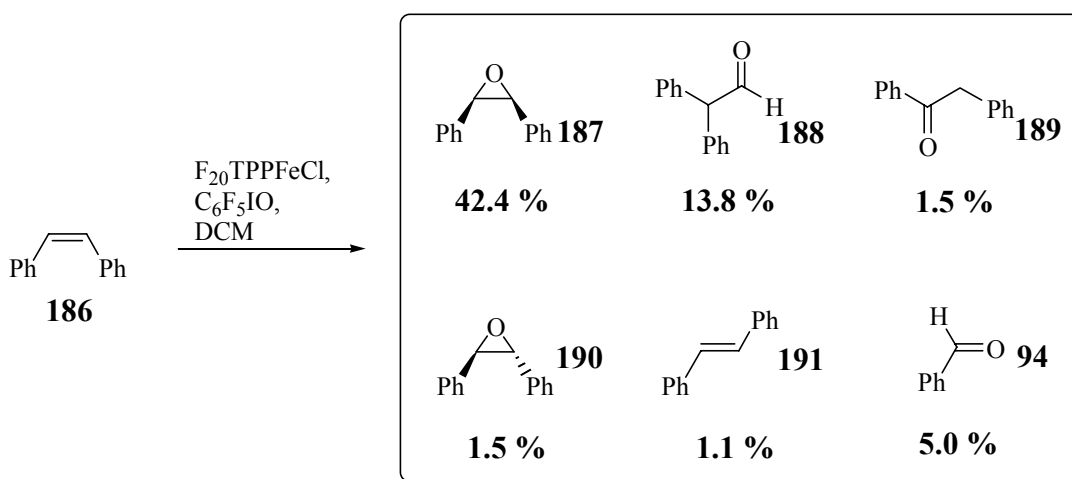


Abb. 117: Oxidationsprodukte bei der Reaktion von *cis*-Stilben **186** mit Perfluoriodosobenzen unter der Katalyse von  $\text{F}_{20}\text{TPPFeCl}$  **141-FeCl**<sup>284,285</sup>

Um die durch die aromatischen Substituenten begünstigten Isomerisierungsreaktionen zu unterbinden, wurden für die Untersuchungen der Stereochemie im Verlauf der Epoxidierungsreaktion *cis*-Olefine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten eingesetzt.

### 13.3.1 Synthese der sterisch gespannten Olefine

Die Vorüberlegungen führten zu der Notwendigkeit, sterisch stark überfrachtete aliphatische Olefine zielgerichtet darzustellen. Abb. 118 bietet eine Übersicht über die im Rahmen der Untersuchungen zur Oxidationskatalyse synthetisierten Verbindungen.

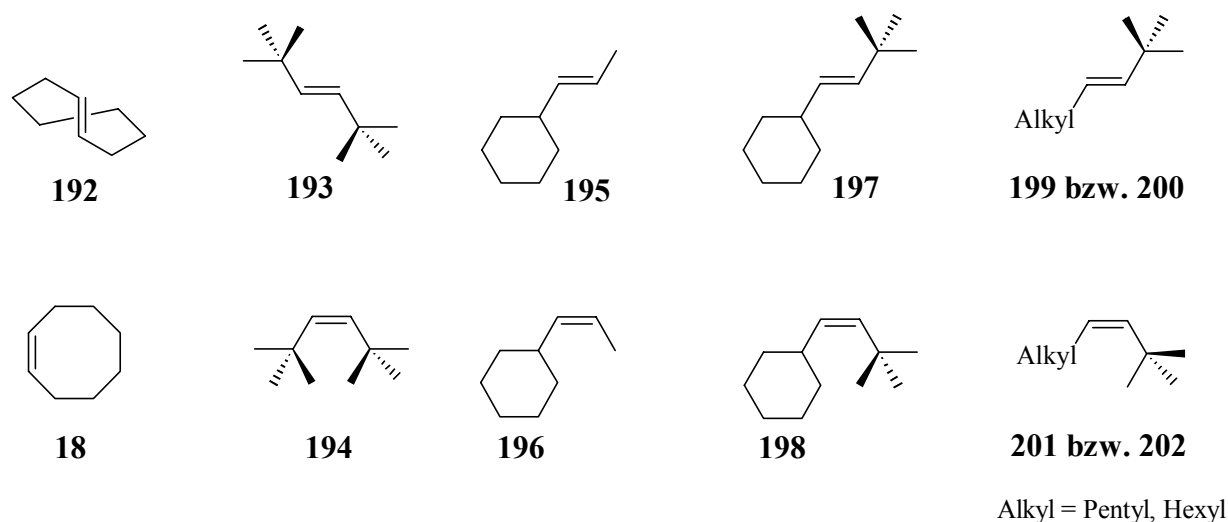


Abb. 118: Übersicht der hergestellten isomeren Olefine, *trans*-Verbindungen oben, *cis*-Verbindungen unten

Die Zugangsmöglichkeiten zu den Olefinen wurden dadurch beträchtlich eingeschränkt, dass die Geometrie des Olefins sauber kontrolliert aufgebaut werden sollte. Mischungen von *cis*- und *trans*-Isomeren sollten vermieden werden, um die Isomerisierungsreaktionen im Verlauf der Metalloporphyrin-katalysierten Oxidationsreaktion studieren zu können. Im Folgenden werden die beschriebenen Routen zur Darstellung der benötigten Olefine kurz skizziert.

### 13.3.1.1 Darstellung der *cis*-Olefine

Als einzige *cis*-Verbindung ist *cis*-Cycloocten **18** käuflich erhältlich. Die Mehrzahl der übrigen Verbindungen (**196**, **198**, **201**, **202**) konnte durch die *Wittig*-Reaktion dargestellt werden.<sup>286</sup> Hierbei reagierte ein Alkylbromid mit Triphenylphosphin. Nach Deprotonierung mit *n*BuLi wurde das Ylid bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einem Aldehyd umgesetzt (Abb. 119). Das sterisch anspruchsvolle Cyclohexylmethylbromid **203** konnte nur ohne Lösungsmittel zum Phosphoniumsalz transformiert werden. Die Ergebnisse können Tab. 22 entnommen werden.

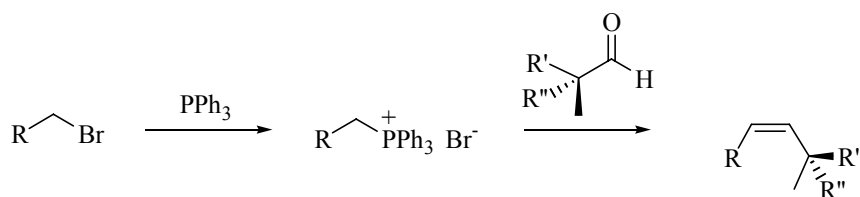
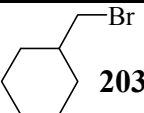
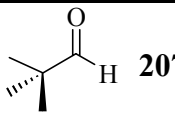
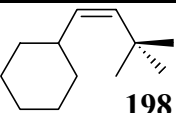
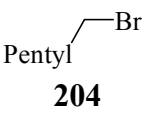
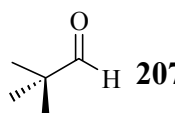
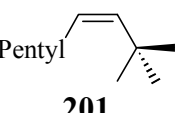
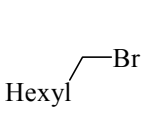
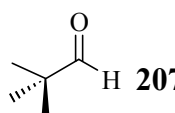
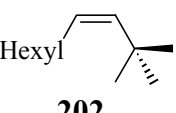
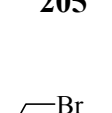
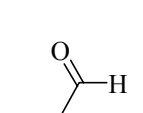
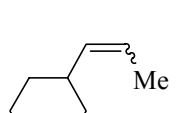


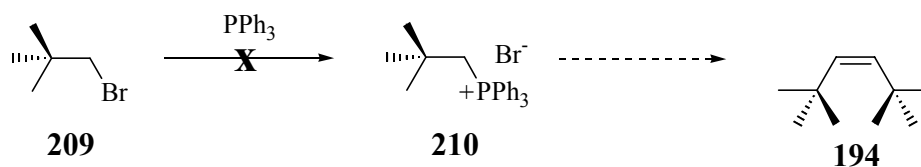
Abb. 119: Übersicht zur Synthese von *cis*-Olefinen nach Wittig

Tab. 22: Übersicht über die dargestellten *cis*-Olefine nach Wittig

Eingesetztes Bromid	Ausbeute Phosphoniumsalz in %	Eingesetzter Aldehyd	Erhaltenes Olefin	Ausbeute an Olefin in %
 <b>203</b>	96	 <b>207</b>	 <b>198</b>	36
 <b>204</b>	90	 <b>207</b>	 <b>201</b>	78
 <b>205</b>	56	 <b>207</b>	 <b>202</b>	80
 <b>206</b>	92	 <b>208</b>	 <b>195/196</b>	77 70 % <i>cis</i> / 30 % <i>trans</i>

Die Geometrie der Doppelbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie und GC untersucht. Die Darstellung der benötigten Referenzepoxide erfolgte durch eine Umsetzung mit MCPBA **4** bei RT.<sup>279</sup>

Die Darstellung von *cis*-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en **194** bereitete erhebliche Probleme. Die Umsetzung von 1-Brom-2,2-dimethylpropan **209** mit PPh<sub>3</sub> hatte keinen Erfolg, so dass in diesem Fall die *Wittig*-Methode nicht angewendet werden konnte (Abb. 120).

Abb. 120: Versuchte Synthese von *cis*-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en über die *Wittig*-Route

Aus diesem Grunde wurde ein Umweg über 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in **216** in Kauf genommen. Da mittels Umsetzung von Bis-trimethylsilylacetylen mit *tert*-Butylchlorid unter Einwirkung von 10 % frisch sublimiertem AlCl<sub>3</sub> **216** nicht sauber zugänglich war,<sup>287</sup> wurde eine alternative literaturanaloge Variante gewählt (Abb. 121).<sup>288</sup> Ausgehend von Pinakolon **211** konnte in zwei Stufen 3,3-Dimethylbut-1-in **213** in 31 % Ausbeute erhalten werden.<sup>289</sup> Nach Deprotonierung mit *n*BuLi bei -78°C wurde Aceton zugesetzt. Das resultierende Produkt



2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol **214** wurde mit trockenem HCl-Gas zu **215** umgesetzt. Die Einführung der letzten Methylgruppe gelang mit MeMgBr, begleitet von der Bildung von Octamethyldec-3,7-diin **217**. Zur Feinreinigung empfiehlt sich die Derivatisierung mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .<sup>290</sup> Um die *cis*-Verbindung **194** selektiv zu erhalten, wurde unter Katalyse von Platin auf  $\text{AlOx}$  hydriert.<sup>289c</sup>

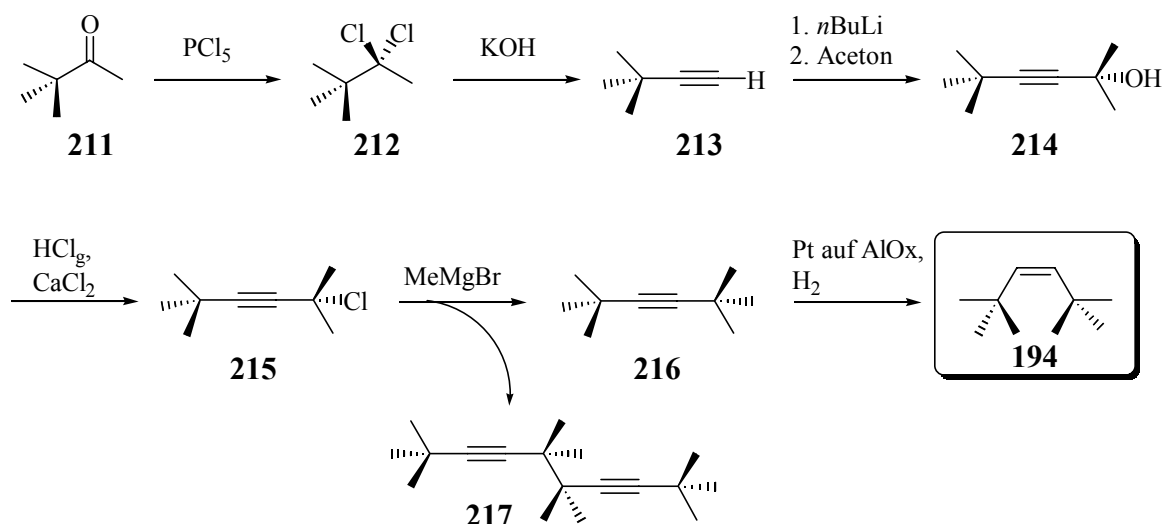


Abb. 121: Synthese von *cis*-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en

### 13.3.1.2 Darstellung der *trans*-Olefine

*trans*-Cycloocten **192** ist das kleinste Olefin, das in der *trans*-Geometrie zugänglich ist. Neben photochemischer Isomerisierung<sup>291</sup> ergaben sich aus der Literatur zwei Wege zur Darstellung von **192**.

Der erste Weg startet bei Cyclooctylamin **218**, das mittels einer *Leukhardt-Wallach*-Reaktion in (N,N-Dimethyl)-cyclooctylamin **219** in 72 % Ausbeute transformierbar ist (Abb. 122).<sup>292</sup>

Durch Behandlung mit MeI und anschließendem Austausch des Anions durch Behandlung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  wurde Cyclooctyltrimethylammoniumhydroxid **220** erhalten, das einer Thermolyse bei 130 °C unterworfen wurde.<sup>293</sup> Im Verlauf der Reaktion entstehen sowohl *cis*- als auch *trans*-Cycloocten, die aufwendig getrennt werden müssen. Die Trennung gelingt durch Komplexierung von **192** an  $\text{Ag}^+$  in wässrigem Medium und gründliche Extraktion von **18** durch Pentan. Durch Behandlung mit konzentrierter Ammoniaklösung und anschließender Destillation ist **192** in 26 % Gesamtausbeute über die letzten drei Stufen darstellbar.

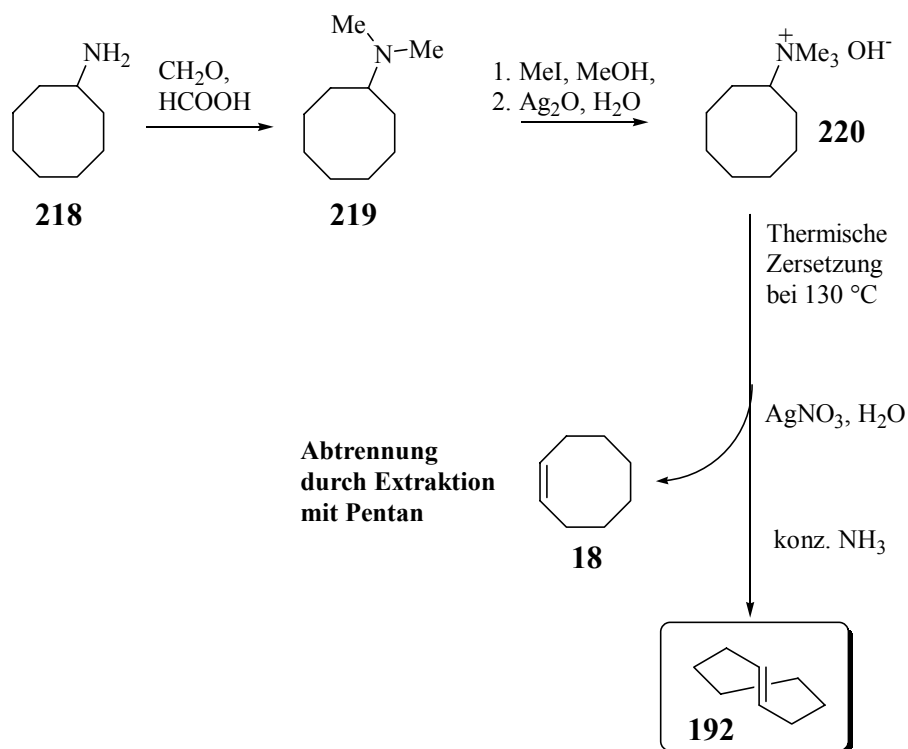


Abb. 122: Synthese von *trans*-Cycloocten durch Thermolyse von Cyclooctyltrimethylammoniumhydroxid

Nachteil der Thermolyse von Cyclooctyltrimethylammoniumhydroxid **220** ist der lange Zugangsweg zu dem benötigten Edukt und die schwierig zu trennende Mischung von *trans*-Cycloocten und *cis*-Cycloocten.

Die *Corey-Winter*-Fragmentierung stellt eine leistungsfähige Methode dar, um die Geometrie einer Doppelbindung sauber in einer konzertierten Reaktion zu invertieren. Da die Standardvariante über den cyclischen *trans*-Thiocarbonylkohlensäureester mit Triphenylphosphit präparativ schwer durchführbar war und keine befriedigenden Ausbeuten lieferte,<sup>294</sup> wurde eine

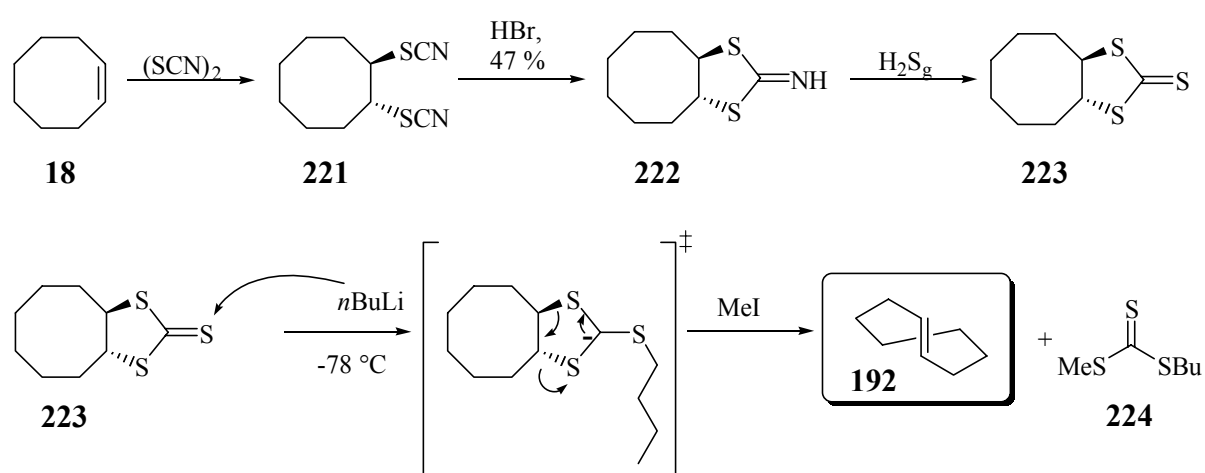


Abb. 123: Synthese von *trans*-Cycloocten durch eine Thio-Corey-Winter-Fragmentierung<sup>295</sup>

neue Variante von *Hatanaka et al.* in Betracht gezogen.<sup>295</sup> Im Schlüsselschritt wird hierbei der *trans*-Trithiokohlensäureester **223** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit *n*BuLi, anschließend mit MeI umgesetzt. Der Angriff des Nucleophils induziert eine pericyclische Reaktion unter Freisetzung des Methylbutyltrithiokohlensäureesters **224** und des *trans*-Cyclooctens **192**. Die Darstellung des Edukts erfolgt über eine Thiorhodanierung von Cycloocten **18**,<sup>296</sup> Cyclisierung zum *trans*-Cyclooctyl-1,2-dithioiminoester **223** und Austausch der Iminofunktion gegen eine Thiocarbonylfunktion mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Abb. 123).<sup>294</sup>

Für die übrigen *trans*-Olefine (Abb. 118) blieben Darstellungsvarianten durch *Corey-Winter*-Fragmentierung,<sup>297</sup> thermodynamische Äquilibrierung mit Iod,<sup>298</sup> *Peterson*-Olefinierung,<sup>299</sup> *Schlosser*-Variante<sup>300</sup> der *Wittig*-Reaktion oder *McMurry*-Reaktion<sup>301</sup> erfolglos.

Die Darstellung der *trans*-Olefine erfolgte daher über eine Carbenoidreaktion an einem Epoxid (Abb. 124).<sup>302</sup> Hierbei wurde ein Epoxid **225**, zugänglich durch die Reaktion vom korrespondierenden Olefin mit MCPBA **4** in  $\text{CHCl}_3$  bei RT (Abb. 6), bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Ether mit 3 eq. einer lithiumorganischen Verbindung umgesetzt. Das erste Äquivalent deprotoniert am Oxiranring. Ein zweites Äquivalent komplexiert am Oxiransauerstoff zur Aktivierung der Austrittsgruppe, das dritte Äquivalent greift nukleophil am Carbenoid an. Die intermediär gebildete Carbanionspezies **227** ist langlebig genug, um die thermodynamisch günstige Anordnung der Alkylreste zu ermöglichen, bevor die *syn*-Eliminierung von  $\text{Li}_2\text{O}$  einsetzt. In allen Versuchsdurchführungen wurde laut GC und NMR-Spektroskopie ausschließlich das *trans*-Isomer erhalten. Die Ergebnisse und notwendigen experimentellen Details zu den einzelnen Umsetzungen sind in Tab. 23 aufgeführt.

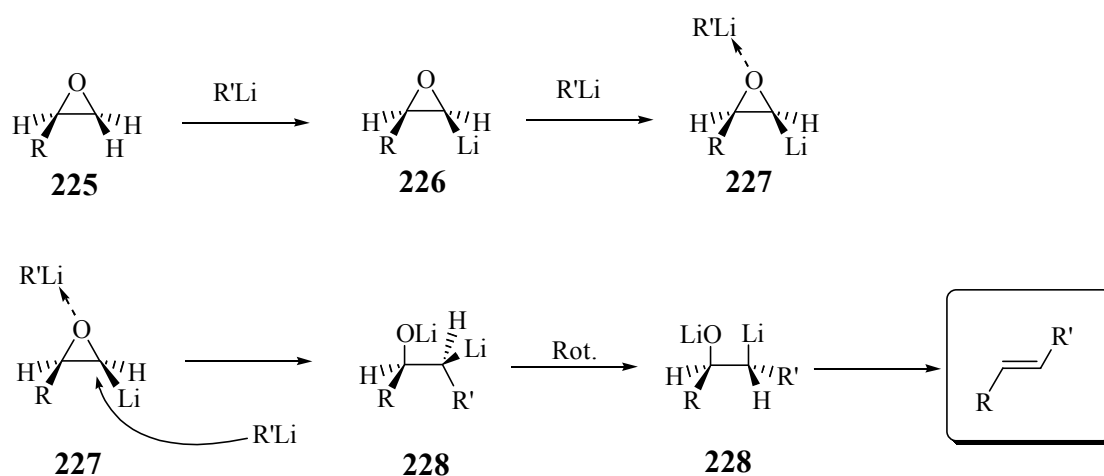

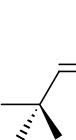
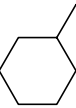
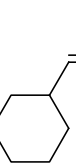
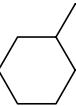
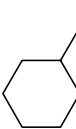

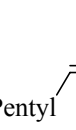

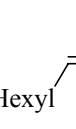


Abb. 124: Details zum Mechanismus der Carbenoid-Olefinierungsreaktion

Tab. 23: Übersicht der dargestellten *trans*-Olefine nach der Carbenoidmethode

Eingesetztes Olefin	Ausbeute der Epoxidierung in %	Eingesetzte		Ausbeute des Olefins in %
		metallorganische Verbindung,	Dargestelltes Olefin	
		Lösungsmittel		
 <b>229</b>	99	<i>t</i> BuLi DEE	 <b>193</b>	66
 <b>230</b>	98	<i>t</i> BuLi DEE/THF	 <b>197</b>	89
 <b>230</b>	98	MeLi THF	 <b>195</b>	79
Pentyl  <b>231</b>	99	<i>t</i> BuLi DEE/THF	Pentyl  <b>199</b>	100
Hexyl  <b>145</b>	96	<i>t</i> BuLi DEE/THF	Hexyl  <b>200</b>	84

### 13.3.2 Vorarbeiten zur katalytischen Oxidationsreaktion

Zur Durchführung der Oxidationskatalysen waren eingehende Vorarbeiten notwendig. Die Testreaktionen zeigten, dass sich sowohl die NMR-Spektroskopie als auch GC-Detektion zur Analytik eignen. Da zur NMR-Detektion eine Aufarbeitung der Reaktion notwendig ist, verbunden mit der Problematik, dadurch unter Umständen die Zusammensetzung der Produktmischung entscheidend zu verändern, wurden die Katalysen vorrangig unter GC-Detektion durchgeführt. Referenzmessungen zeigten, dass bei der Messung der Referenzepoxide die Olefine *trans*-Cycloocten **192**, (Z)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan **198** und (Z)-2,2-Dimethyldec-3-en **202** deutlich verschiedene Retentionszeiten bei der GC-Detektion aufwiesen. Eine Isomerisierungsreaktion des Epoxides durch die Detektionsmethode wurde nicht

beobachtet. Als interner Standard wurde Chlorbenzen verwendet. Die Testreaktion von MCPBA **4** in Gegenwart von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeOTf **137-FeOTf** ergab keine Dehalogenierungsreaktion oder oxidative Transformation des Aromaten. Um eine Reaktion der Olefine mit **4** auszuschließen, wurde die Oxidationsreaktion mit **4** in Anwesenheit eines Metalloporphyrins bei -45 °C durchgeführt und nach 20 min mit Ph<sub>3</sub>P bei -45 °C abgebrochen. Ohne Metalloporphyrin wurde keine Oxidationsreaktion bei -45 °C gefunden (vgl. Abschnitt 13.2).

Die Umsetzung von *cis*-Epoxiden bei einer Temperatur von -45 °C bis RT mit den Komplexen des Typs (Porph)FeCl, (Porph)MnCl und (Porph)FeOTf in DCM/CH<sub>3</sub>CN zeigte keine Isomerisierung der Epoxidgeometrie oder eine Lewisäure-induzierte Umlagerungsreaktion. Da aber aliphatische Olefine in den Katalysereaktionen eingesetzt werden sollten und aliphatische Kohlenwasserstoffe oxidativ transformiert werden können (vgl. Abschnitt 13.1), wurden die jeweiligen Epoxide von **192**, **198** und **202** mit **4** in Gegenwart von **137-FeOTf** umgesetzt. Hierbei zeigt sich, dass bereits bei -45 °C die Konzentration an Epoxid deutlich abnimmt, da die Seitenketten unter Hydroxylierung reagieren. Aus diesem Grund wurde bei der Durchführung der Oxidationskatalysen ein sehr großer Überschuss an Olefin eingesetzt. Um zu untersuchen, ob die CH-Oxidation mit der Epoxidation konkurrieren kann, wurden vergleichende Experimente durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei einem großen Überschuss an Olefin im Verhältnis zum Oxidans MCPBA **4** (10/1) zuerst die Doppelbindung oxidativ transformiert wird, erst dann die aliphatische Seitenkette.

### 13.3.3 Katalytische Epoxidation sterisch gespannter Olefine

Aufgrund der erarbeiteten Grundlagen wurde für die Oxidationskatalysen ein einheitliches Versuchsprotokoll eingehalten. Alle Reaktionen wurden unter Argon, in ausgeheizten Glasgefäßen und in gründlich entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Von MCPBA **4**, dem jeweiligen Porphyrinkomplex und dem Olefin wurden jeweils Standardlösungen hergestellt, die bei der Versuchsdurchführung in immer gleichen Verhältnissen miteinander bei -45 °C gemischt wurden (20/1/187). Der interne Standard Chlorbenzen wurde zu der Standardlösung des Oxidanten **4** zugegeben. Nach 20 min wurde die Reaktion bei -45 °C durch Zugabe einer Lösung von PPh<sub>3</sub> in DCM abgebrochen. Die erhaltene Lösung wurde direkt mittels GC untersucht. Zur internen Kalibrierung der absoluten Ausbeute wurde parallel zu allen Oxidationsreaktionen ein Ansatz mit der Standardlösung von **4** (mit Chlorbenzen) und des Olefins bei

RT 6 h gerührt und mittels GC detektiert (Abb. 125). Oxidation unter gleichen Bedingungen mit *t*BuOOH **6** blieb in allen Fällen erfolglos.

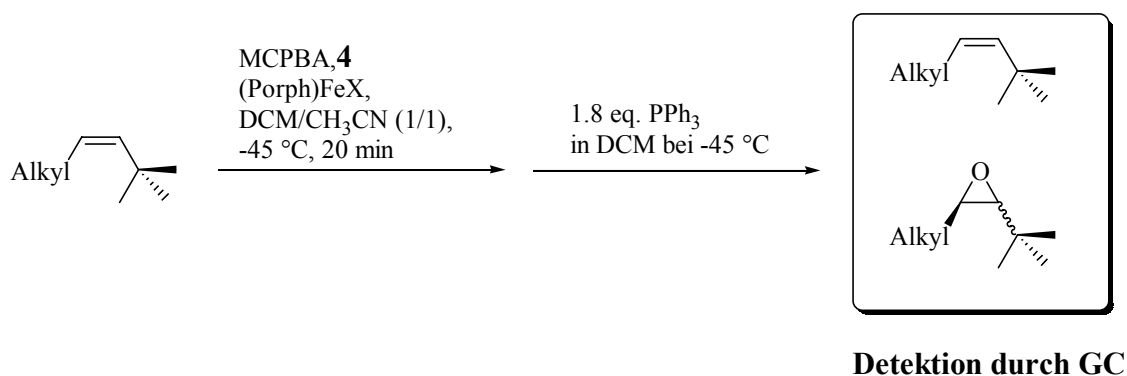
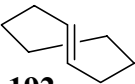
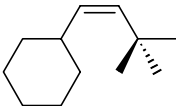
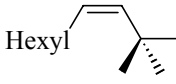


Abb. 125: Allgemeines Protokoll zur Oxidationskatalyse

Tab. 24: Übersicht über die Oxidationsexperimente, Ausbeute an Epoxid in %

Metalloporphyrin	Nummer	Oxidation von	Oxidation von	Oxidation von
		 <b>192</b>	 <b>198</b>	 <b>202</b>
Nur MCPBA <b>4</b>	-	100	100	100
F <sub>20</sub> TPPFeOTf	<b>141-FeOTf</b>	68	93	56
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	<b>137-FeOTf</b>	66	53	72
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	<b>139-FeOTf</b>	53	41	64
2-F <sub>4</sub> TPPFeOTf	<b>129-FeOTf</b>	48	61	57
2,6-Cl <sub>8</sub> TPPFeOTf	<b>136-FeOTf</b>	72	54	77
TPPFeOTf	<b>109-FeOTf</b>	52	3	10
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeOTf	<b>130-FeOTf</b>	74	4	8
2-Me <sub>4</sub> TPPFeOTf	<b>110-FeOTf</b>	61	13	6
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeOTf	<b>140-FeOTf</b>	57	23	21
2,4-F <sub>8</sub> TPPMnCl	<b>139-MnCl</b>	76	88	92
TPPMnCl	<b>109-MnCl</b>	44	29	-
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPMnCl	<b>130-MnCl</b>	40	52	31
2-Me <sub>4</sub> TPPMnCl	<b>110-MnCl</b>	85	11	23

Bei der Oxidationskatalyse wurde in keinem Fall die Isomerisierung der Doppelbindungsgeometrie gefunden. Unabhängig von der Verwendung von Mangan(III)- oder Eisen(III)porphyrinkomplexen oder dem Substitutionsmuster am ausgewählten Tetraarylporphyrin wurde Retention der Doppelbindungsgeometrie im Epoxid detektiert. Keine Spuren an *trans*-Epoxid wurden gefunden. Zwar wurde bereits in anderen Fällen (*cis*-Stilben **186**,<sup>303</sup> Ölsäure<sup>304</sup> und *trans*-[1-D-]-1-Octen<sup>305</sup>) vollständige Retention der Doppelbindungsgeometrie beschrieben, aber noch nicht an so stark sterisch gespannten Olefinen, wie die in diesem Kapitel vorgestellten.

Langlebige radikalische oder kationische Intermediate auf der Seite des Olefins sind daher ausgeschlossen, da solche Zwischenstufen bei genügend langer Lebenszeit aufgrund der Thermodynamik und der nicht mehr vorhandenen Doppelbindung in die energetisch günstigere *trans*-Anordnung relaxieren würden. Allein aufgrund der Stereochemie der Epoxidierung zwischen einem konzertierten und einem nicht-konzertierten Mechanismus differenzieren zu wollen, ist allerdings nicht zulässig, doch ist der Hinweis auf die konzertierte Reaktion deutlich.

Dass neben konzertierten Reaktionsmechanismen auch andere Reaktionspfade an der Epoxidierung von Olefinen beteiligt sein könnten, wird durch mehrere experimentelle Ergebnisse gestützt. Zum ersten wird bei der physiologischen Epoxidation von 1,1,2-Trichlorethen neben dem Epoxid auch Trichlorethanal erhalten. Die enzymatische Isomerisierung unter sauren Bedingungen von synthetischem 1,1,2-Trichlorethenoxid zu Trichlorethanal wurde hingegen nicht beobachtet, so dass das Epoxid nicht die Quelle des in der enzymatischen Oxidationsreaktion detektierten Aldehyds darstellen kann.<sup>306</sup> Analog wurde bei der Epoxidierung von Styrol **146** neben dem Epoxid auch 2-Phenylethanal gefunden.<sup>307</sup> Ein weiteres wichtiges Argument, das gegen einen konzertierten Mechanismus bei der Metalloporphyrin-katalysierten Epoxidierungsreaktion angeführt wird, stellt die N-Alkylierung des Porphyrins im Verlauf einer Oxidationsreaktion von Olefinen dar. Terminale Olefine zeigen die Tendenz, unter Erhalt der Edukt-Stereochemie (studiert an *trans*-[1-D-]-1-Octen) ein Pyrrolstickstoff zu alkylieren.<sup>308</sup> Auch hier konnte gezeigt werden, dass ein Epoxid unter physiologischen Bedingungen diese Reaktion nicht eingeht.<sup>308b</sup>

*Bruice et al.*<sup>309</sup> und *Traylor et al.*<sup>310</sup> beschrieben jeweils einen linearen Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenergie der Epoxidierungsreaktion und des Einelektronenoxidationspotentials des beteiligten Olefins, auch dann, wenn das Ionisationspotential des Olefins größer war als die freie Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktion. *Bruice*<sup>309</sup>, *Traylor*<sup>255e</sup> und *Groves*<sup>89f</sup> schlugen auf der Basis der experimentellen Arbeiten einen Epoxidierungsmechanismus vor, der einen Erklärungsansatz für die experimentellen Ergebnisse liefern könnte.

Hierbei kommt der Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes mit partieller Übertragung von positiver Ladung<sup>309,310</sup> die Rolle des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zu. Je nach den Redoxpotentialen der beteiligten Komponenten ist der partielle Ladungstransfer stärker oder schwächer ausgeprägt. Aus diesem Grunde könnte der Mechanismus je nach System eine kontinuierliche Änderung des Reaktionspfades von direktem elektrophilen Angriff aus einem schwachen CT-Komplex bis hin zu vollständigem Elektronentransfer durchlaufen. Im Falle der Epoxidierung von 1,1,2-Trichlorethenoxid wird durch die angebondenen Chlorsubstituenten die Ladungsübertragung durch die wirkenden mesomeren Effekte stark protegiert. Analog wirken die Phenylsubstituenten im Falle des Styrols und Stilbens. Im Fall der alkylsubstituierten *cis*-Olefine handelt es sich im Vergleich zu den vorher beschriebenen Substraten um Systeme, bei welchen eine positive Ladung nur durch hyperkonjugative Effekte stabilisiert werden kann. Aus diesem Grunde kann ein schwacher CT-Komplex mit geringem Ladungstransfer in einem frühen Übergangszustand angenommen werden, so dass die stereochemische Information des Olefins im Epoxid vollkommen konserviert werden kann. Der Mechanismus verläuft daher nahezu konzertiert mit einem vorgeschalteten, kurzlebigen Intermediat, das keine Isomerisierungsmöglichkeit bietet. Deutlich ausgeprägter Elektronentransfer vor der Oxidation ist mit der beobachteten stereochemischen Retention der Doppelbindungsgeometrie nicht vereinbar.

Ein Vergleich der eingesetzten Olefine ist aufschlussreich. *Trans*-Cycloocten **192** ist im Vergleich zu den aliphatischen Olefinen (*Z*)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan **198** und (*Z*)-2,2-Dimethyldec-3-en **202** in der Metalloporphyrin-vermittelten Epoxidierungsreaktion im Durchschnitt reaktiver. Vergleichende MOPAC-Rechnungen zeigen, dass bei **192** aufgrund der Spannung durch die Alkylbrücke die beiden Allylpositionen aus der coplanaren Anordnung herausgedrückt werden. Dies führt zu einer Aktivitätssteigerung der Doppelbindung durch partiellen Diradikalcharakter.

Die Zusammenschau der Eisen(III)katalysatoren zeigt, dass sich die Tendenzen aus der Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie und MALDI-TOF-Massenspektroskopie hinsichtlich der Eignung der verschiedenen substituierten Porphyrinliganden bestätigt finden. Im Vergleich aller Oxidationskatalysen stellt F<sub>20</sub>TPPFeOTf **141-FeOTf** als elektronenarmer Tetraarylporphyrinkomplex den aktivsten Katalysator dar, dicht gefolgt von 2,6-Cl<sub>8</sub>TPPFeOTf **136-FeOTf**. Ein Vergleich von 2,4-F<sub>8</sub>TPPFeOTf **139-FeOTf** und 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeOTf **137-FeOTf** zeigt, wie stark der Einfluss eines Fluorsubstituenten in *ortho*-Position ist. Mit



**137-FeOTf** verlaufen alle Oxidationskatalysen durchschnittlich mit 11 % höheren Ausbeuten als bei der Verwendung von **139-FeOTf**. Im Kontrast zu TPPFeOTf **109-FeOTf** führen Methylsubstituenten in *ortho*-Position ebenfalls zu einer Steigerung bei einer oxidativen Transformation eines Olefins, wie die Experimente mit 2-Me<sub>4</sub>TPPFeOTf **110-FeOTf** und 2,4,6-Me<sub>4</sub>TPPFeOTf **140-FeOTf** demonstrieren. **109-FeOTf** und 2-(MeO)<sub>4</sub>TPPFeOTf **130-FeOTf** hingegen konnten nur bei der Epoxidierung von sehr reaktivem *trans*-Cycloocten **192** effektiv eingesetzt werden. Offenbar verläuft die Oxidation in diesem Falle so schnell, dass diese in Konkurrenz zu den unproduktiven Reaktionen wie Ligandautoxidation oder oxidativer Demetallierung treten kann.

Manganporphyrine werden bereits seit längerem in der biomimetischen Oxidationskatalyse intensiv eingesetzt.<sup>311</sup> Bei Verwendung von **139-MnCl** wurden die besten Ausbeuten an Epoxid für alle Katalysatoren erhalten. Im Gegensatz hierzu wurde beim Einsatz von **109-MnCl**, **110-MnCl** und **130-MnCl** eine geringere Ausbeute an Epoxid erhalten. Ein Vergleich mit den Eisen(III)triflatkomplexen zeigt auf, dass für die Manganporphyrinkomplexe dieselben Substitutionsmerkmale für die Effizienz der Katalyse ausschlaggebend sind. Elektronendefiziente, Fluor-substituierte Mangan(III)tetraarylporphyrine stellen ideale Oxidationskatalysatoren dar. Im Gegensatz zu den Eisen(III)porphyrinen ist beim Einsatz in einer Sauerstofftransferreaktion ein vorheriger Ersatz des axialen Liganden durch Behandlung mit Silbertriflat nicht notwendig.

### 13.4 Oxidation von Thioverbindungen

Thioverbindungen stellen eine wichtige Substanzklasse dar, die in der Phase 1-Reaktion mittels Cytochrom P-450 verstoffwechselt wird (Tab. 2). In den natürlichen Systemen wird hierbei zielgerichtete Oxidation des Schwefelatoms gefunden. Mechanistische Studien zeigten, dass bei der Verwendung von *para*-substituierten Thioanisolen die Oxidationsrate in einer Analyse nach *Hammett* in linearer Beziehung zur Fähigkeit der *para*-Substituenten zum Elektronentransfer korreliert.<sup>312</sup> Dies entspricht der Entwicklung einer signifikanten Menge an positiver Ladung auf dem schwefelhaltigen Substrat (Abb. 126). Spektroskopische Untersuchungen bei der Meerrettich-Peroxidase (HRP) bestätigen den Elektronentransfer im Verlauf der Thioanisoloxidation.<sup>313</sup>

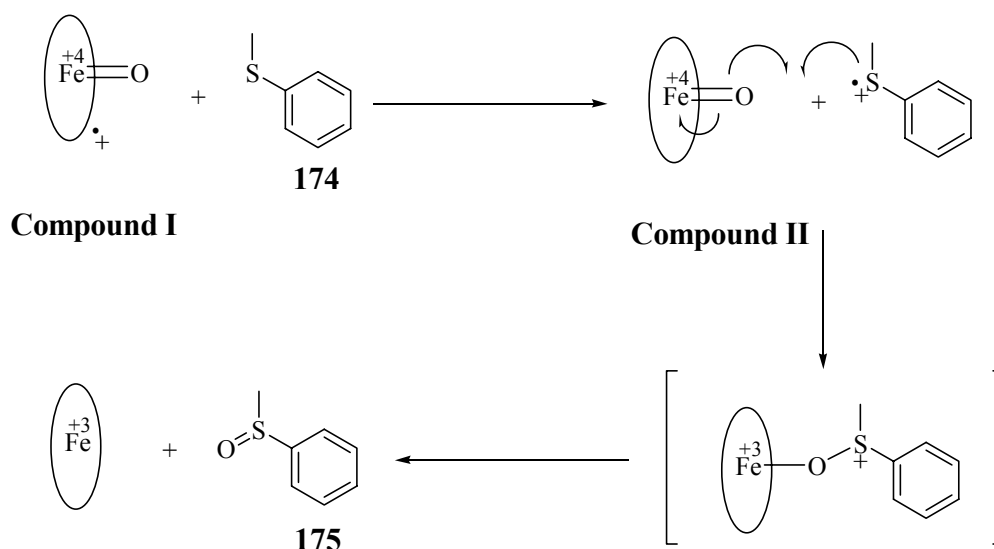


Abb. 126: Mechanismus der Oxidation von Thioanisol **174** durch HRP

In den folgenden Untersuchungen wird ebenfalls Thioanisol **174** in den Oxidationsreaktionen eingesetzt. **174** und Thiophenol sind käuflich erhältlich. Die Referenzverbindung Methylphenylsulfoxid **175** wird durch Reaktion von **174** mit 1.0 eq. MCPBA **4** in  $\text{CHCl}_3$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  als Hauptprodukt (71 %) erhalten, Methylphenylsulfon wird durch Reaktion von **174** mit 2.0 eq. **4** bei RT in  $\text{CHCl}_3$  erhalten (85 %).

### 13.4.1 Katalytische Oxidation mit *t*BuOOH

Thioanisol **174** wurde unter Verwendung verschiedener Eisen(III)katalysatoren mit *t*BuOOH **6** umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen DCM eingesetzt, die Reaktionstemperatur betrug einheitlich  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Zur Katalyse wurden  $\text{FeCl}_3$ , 2,6- $\text{F}_8\text{TPPFeCl}$  **137-FeCl** oder 2,6- $\text{F}_8\text{TPPFeOTf}$  **137-FeOTf** zugesetzt, s. Abb. 127. Die Ergebnisse der Einzelversuche sind in Tab. 25 aufgeführt, weitere Details können dem experimentellen Teil entnommen werden (Kapitel 28.6.1). In allen Versuchsreihen wurden keine höher oxidierten Produkte oder Thiophenol nach Dealkylierung gefunden.

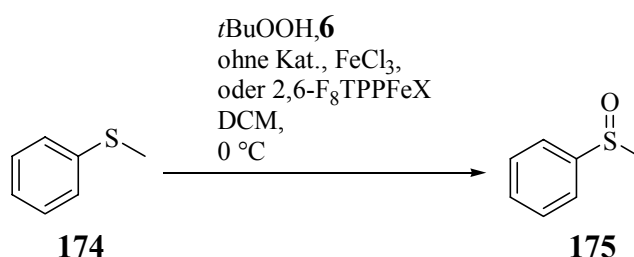


Abb. 127: Oxidation von Thioanisol **174** mit *t*BuOOH **6** mit oder ohne Eisen(III)katalysator

Tab. 25: Ergebnisse der Oxidation von Thioanisol **174** mit *t*BuOOH **6** mit verschiedenen Katalysatoren bestimmt über NMR-Integration; Einsatz von Thioanisol **174** und *t*BuOOH **6** in äquimolarer Menge (2.42 mmol)

Eingesetzter Katalysator	Verhältnis Oxidans zu Katalysatorlösung	Bemerkungen	Ausbeute Methylphenylsulfoxid <b>175</b> in %
-	-	-	4.4
FeCl <sub>3</sub>	28.0	-	16.2
FeCl <sub>3</sub>	28.0	Zugabe von BHT	12.5
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	147	-	-
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	2940	-	16.5
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	147	-	57.1
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	147	Zugabe von BHT	41.2

Bei der Reaktion von **6** ohne Katalysator wurde eine Ausbeute von 4.4 % an oxidiertem Produkt gefunden. Bei Zugabe von Thioanisol **174** zu Eisen(III)chlorid wurde ein sofortiger intensiver Farbumschlag nach rot gefunden, der auf eine Oxidation von **174** hinweist. Nach den Oxidationspotentialen<sup>6</sup> ist eine Oxidation von **174** in Anwesenheit von Eisen(III) möglich. In die Reaktionslösung zugegebenes **6** ist in der Lage, entstandenes Eisen(II)chlorid zu Eisen(III)chlorid zu reoxidieren oder direkt mit dem Thioanisolkation zu reagieren. Der Anteil an Oxidationsprodukt von 16.2 % wird auch durch die Anwesenheit von BHT als Radikalfänger nicht wesentlich gemindert (12.5 %).

Bei der Reaktion von **137-FeCl** wurde hingegen unter den gewählten Bedingungen keine Reaktion gefunden. **174** wurde wieder vollständig zurückgewonnen. Der für FeCl<sub>3</sub> skizzierte Weg über eine zweifach gekoppelte Oxidationsreaktion über Fe(II)/Fe(III) ist für **137-FeCl** nicht mehr möglich, da der Komplex **137-Fe** aufgrund seiner stark ausgebildeten out-of-plane Struktur<sup>75</sup> und der damit verbundenen Oxidationsempfindlichkeit unter den oxidativen Bedingungen nicht zugänglich ist.

Bei der Reaktion von **137-FeOTf** in einer 20fach kleineren Konzentration im Vergleich zu **137-FeCl** wurde bereits eine Menge von 16.5 % Oxidationsprodukt detektiert. Bei der Verwendung von **137-FeOTf** in höheren Konzentrationen wurden hingegen Ausbeuten von 57.1 % Methylphenylsulfoxid **175** erhalten. Die Durchführung in Gegenwart von BHT als Radikalfänger führte nur zu einem schwachen Ausbeuteverlust (41.2 %). Radikalische Intermediate sind daher offenbar nicht an der Reaktion beteiligt, ein polarer Mechanismus ist

wahrscheinlich. Eine weitergehende Oxidation zum Methylphenylsulfon **233** wurde in keinem Experiment detektiert.

### 13.4.2 Katalytische Oxidation mit MCPBA

Um die Oxidationsreaktion von **174** mit Oxidantien besser zu verstehen, wurde in Kontrastierung zum vorangegangenen Kapitel die Oxidation von **174** mit MCPBA **4** in Gegenwart von Eisen(III)porphyrinkomplexen untersucht.

Bei der Reaktion von 2.3 eq. **4** mit **174** bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde Methylphenylsulfoxid **175** als einziges Produkt erhalten. Erst beim Erwärmen auf RT wurde eine vollständige Weiteroxidation zu Methylphenylsulfon **232** gefunden.

In Anwesenheit von **137-FeCl** und **137-FeOTf** wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen eine Mischung im Verhältnis von 1.37 Methylphenylsulfon/Methylphenylsulfoxid (**137-FeCl**), bzw. 1.86 (**137-FeOTf**) gefunden. In beiden Fällen wurde eine deutliche Weiteroxidation des Sulfoxides **175** detektiert.

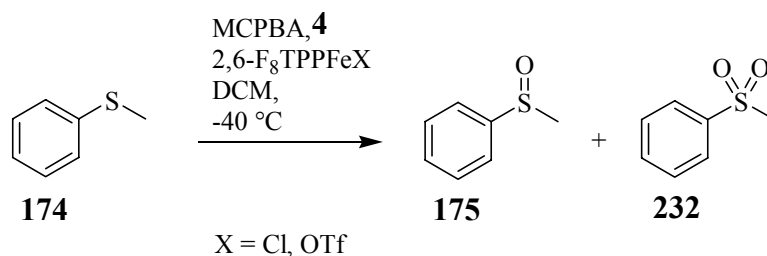


Abb. 128: Oxidation von Thioanisol **174** mit MCPBA **4** unter Katalyse von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeX **137-FeX** in DCM bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Selektivität der Thioether-Oxidation stellt ein wichtiges mechanistisches Werkzeug zur Untersuchung der Elektronik des eingesetzten Oxidans dar.<sup>314</sup> Basierend auf der Annahme, dass Thioether von elektrophilen Oxidationsreagenzien,<sup>315</sup> Sulfoxide hingegen von nukleophilen Reagenzien oxidiert werden,<sup>316</sup> können wertvolle Hinweise zum detaillierten elektronischen Ablauf der Oxidationsreaktion gewonnen werden. *Nugent et al.* konnten auf der Basis einer Hammett-Analyse zeigen, dass bei Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden und Sulfonen die Reaktivität von Titanalkylperoxokomplexen im Verlauf der Reaktion von elektrophil zu nukleophil umgepolt wird.<sup>317</sup>

Bei der untersuchten Reaktion ergeben sich mehrere mechanistische Alternativen. Die Reaktion könnte entweder über eine SET-Reaktion, über einen hochvalenten Eisen(IV)oxokomplex, über einen oxenoiden Reaktionspfad oder über eine Lewisäure-katalysierte Reaktion verlaufen. Der Verlauf über SET und hochvalenten Eisen(IV)oxokomplex scheidet zumindest in der Gegenwart von **137-FeCl** aufgrund der Ergebnisse der spektroskopischen und experimentellen Resultate bei der Olefinoxidation aus. Der Oxenoidpfad setzt voraus, dass die Oxidation von einem Sulfoxid mit dem hetero- (**137-FeOTf**) bzw. homolytischen (**137-FeCl**) Zerfall des Peroxosäureaddukts am Eisen(III)zentrum des Metalloporphyrins konkurrieren kann. Alternativ können die jeweiligen Eisen(III)porphyrinkomplexe so in das Reaktionsgeschehen eingreifen, dass das Sulfoxid durch Koordination an das Eisen(III)zentrum des Metalloporphyrins für einen Angriff durch MCPBA **4** aktiviert wird (Abb. 129). Temperaturabhängige NMR-Messungen zeigten, dass in Anwesenheit von DMSO die sechste Koordinationsstelle effizient für einen Eintritt eines Konkurrenzreaktionspartners blockiert ist. Das Schwefelzentrum wird durch die Koordination am Lewis-sauren Zentrum noch elektronenärmer, so dass es besser von **4** als Nukleophil attackiert werden kann. Dass ein solcher Reaktionsweg beschritten werden kann, wird dadurch untermauert, dass die Ausbeute an höher oxidierten Produkt mit der Lewisäurestärke des eingesetzten Eisen(III)porphyrinkatalysators korreliert.

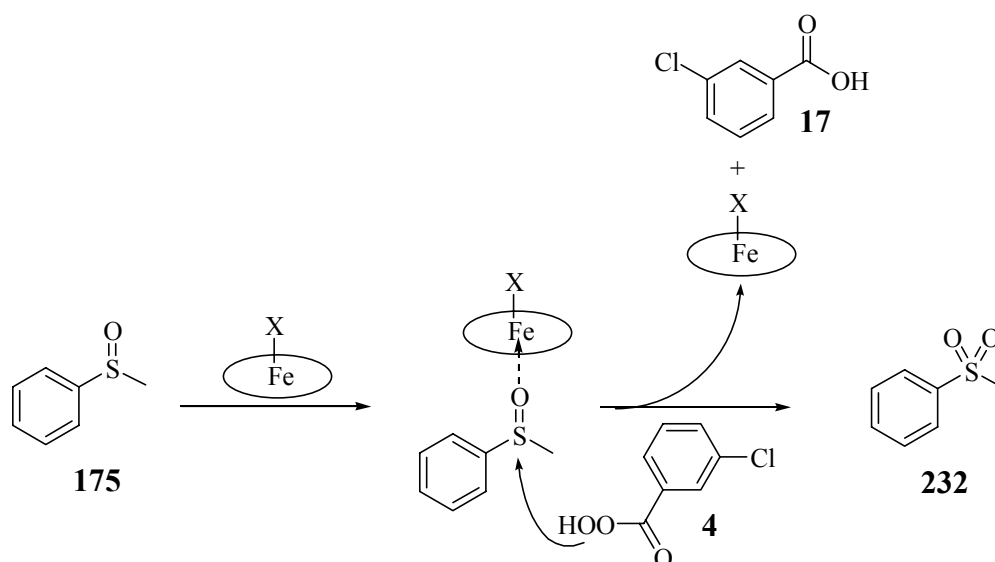


Abb. 129: Oxidation von Methylphenylsulfoxid **175** durch MCPBA **4**, katalysiert durch 2,6- $F_8$ TPPFeX **137-FeX** als Lewisäure

Erst detaillierte Experimente durch Variation der Lewisäuren, der Elektronik der eingesetzten Liganden, der eingesetzten Sulfoxide und der Oxidationsmittel inklusive eingehender kinetischer Analysen können Aufschlüsse über den exakten Reaktionsverlauf anbieten.

### 13.5 Zusammenfassung der katalytischen Oxidationsreaktionen

Im letzten Kapitel wurden die Einsatzmöglichkeiten von Eisen(III)- und Mangan(III)porphyrinkomplexen in der Oxidationskatalyse erarbeitet.

Reaktionen mit Epoxiden und Cyclohexan zeigten, dass eine Oxidation von nicht-aktivierten CH-Bindungen bereits durch eine (Porph)FeOTf-katalysierte Reaktion geleistet werden kann.

Die Oxidation von Olefinen zu Epoxiden wurde eingehend untersucht. Bei der Oxidation von Cycloocten **18** mit *t*BuOOH **6** oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Katalyse von Komplexen des Typs (Porph)FeCl wurden im Gegensatz zu literaturbekannten Vorschriften gute Ausbeuten erst nach sehr langen Reaktionszeiten gefunden. Sehr empfindlich ist die Reaktion auf die Konzentration des jeweiligen Oxidanten, eine hohe Oxidationskonzentration ist kontraproduktiv.

Um den Einfluss des axialen Liganden eingehend zu untersuchen, wurde Cyclohexen **181** bei verschiedenen Temperaturen mit MCPBA **4**, **4** in Gegenwart von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl **137-FeCl** und **4** in Gegenwart von **137-FeOTf** umgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass der Austausch des axialen Liganden einen dramatischen Effekt auf die Sauerstofftransferreaktion hat. Ein Vergleich der Reaktionsprofile belegte, dass der Chlorokomplex **137-FeCl** an der Sauerstofftransferreaktion nicht beteiligt ist. Dieses Verhalten in der Oxidationskatalyse korreliert eng mit den Resultaten der Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie. Nur beim Austausch des axialen Liganden durch Behandlung mit AgOTf wurde ein hochvalentes Eisen(IV)oxoradikal detektiert, dem in der Epoxidierung von Olefinen die Schlüsselrolle zukommt.

Bei der Epoxidierung von sterisch gespannten Olefinen wurde bei Verwendung von Mangan(III)- und Eisen(III)porphyrinkomplexen unabhängig vom Substitutionsmuster am Porphyrinliganden vollständige Retention der Doppelbindungsgeometrie des Olefins im Epoxid gefunden. Auf der Basis literaturbekannter Oxidationsreaktionen wurde ein früher Übergangszustand der Reaktion mit schwachem Charge-Transfer-Komplex postuliert, der keine Isomerisierungsmöglichkeit offeriert. Nebenprodukte der Reaktion wurden bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht detektiert (-45 °C, DCM, 20 min). Die Synthese der benötigten *cis*-Olefine gelang über klassische *Wittig*-Chemie, die korrespondierenden *trans*-Verbindungen konnten durch die Reaktion von einem terminalen Epoxid durch Reaktion mit 3 eq. eines Lithiumorganyls erhalten werden.

Die Katalysen zeigen, dass in Übereinstimmung mit den MALDI-TOF-MS-Experimenten und den Tieftemperatur-UV/Vis-Spektren elektronendefiziente, *ortho*-substituierte Tetraarylporphyrine sowohl als Eisen(III)- als auch als Mangan(III)komplexe ideale

Oxidationskatalysatoren darstellen. Im Gegensatz zu den Eisen(III)katalysatoren war bei den Mangan(III)komplexen kein Austausch des axialen Liganden notwendig.

Bei der Umsetzung von Thioanisol **174** wurde bei Verwendung von **137-FeCl** keine Reaktion gefunden, dagegen beim Einsatz von **137-FeOTf** unter katalytischen Bedingungen eine Ausbeute von 57.1 % an Methylphenylsulfoxid **175**. Eine Weiteroxidation zum Methylphenylsulfon **232** wurde nicht gefunden. Aus Kontrollexperimenten mit *t*BuOOH **6** ohne Katalysator oder mit FeCl<sub>3</sub> wurde aus der Kombination der Ergebnisse der Olefinepoxidation und der Spektroskopie geschlossen, dass eine Alkylperoxospezies auch unter katalytischen Bedingungen die elektrophile oxidationsaktive Spezies repräsentieren könnte.

## 14 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte der detaillierte Ablauf biologischer Oxidationsreaktionen studiert werden. Als Modellverbindungen wurden hierzu Porphine und Tetraarylporphyrine benötigt.

Porphin ist trotz seiner einfachen, hochsymmetrischen Struktur aufgrund seiner schlechten Zugänglichkeit noch immer ein lohnendes Synthesziel. Präparativ gut zugängliche und aufgrund ihrer Stabilität gut handhabbare Dimethoxysilylacetale konnten als wertvolle Bausteine zur Darstellung *meso*-silylierter Porphine eingesetzt werden. Bei der Verwendung von Dimethoxy-(tri-*iso*-propyl)-silylacetal konnte unter Einwirkung von 1 eq. *p*-TsOH eine Zyklisierung zu *meso*-((*i*Pr)<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Porphine durchgeführt werden. *Ips*o-Substitution des Silylrestes gegen Iod- oder Bromsubstituenten scheiterte aufgrund des sterischen Anspruchs der *iso*-Propylgruppen am Silizium. Nur die Entschützung zum Porphin durch Einwirkung von NaNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> bei RT war erfolgreich.

Zur Darstellung der Tetraarylporphyrine wurde neben der *Adler*-Reaktion im wesentlichen auf die *Lindsey-Drenth*-Methode zurückgegriffen. Unter der Einwirkung von BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> wurde eine äquimolare Mischung eines aromatischen Aldehyds mit Pyrrol in DCM in hoher Verdünnung unter Gleichgewichtsbedingungen zu einem Porphyrinogen gekuppelt, das durch Behandlung mit einem Chinon zum Tetraarylporphyrin oxidiert werden konnte. Die Leistungsfähigkeit dieser Variante zeigte sich darin, dass bei der Zyklisierung *ortho*-Alkylsubstituierter aromatischer Aldehyde im Vergleich zu älteren Synthesemethoden bis zur *iso*-Propylsubstitution noch zufriedenstellende Ausbeuten isoliert werden konnten. Analog sind auch elektronendefiziente und elektronenreiche aromatische Aldehyde mittels der *Lindsey-Drenth*-Methode effizient zyklisierbar. Um die physikalischen Eigenschaften der Tetraarylporphyrine zu modifizieren und die synthetische Einsatzbreite von Tetraarylporphyrinen zu erweitern, wurden Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen an den Arylsubstituenten durchgeführt. Tetradirektionale *Heck*- und *Suzuki*-Reaktionen sind effizient und in guten Ausbeuten durchführbar, sofern es sich um ein *para*- oder *meta*-bromiertes Tetraarylporphyrin handelt. Durch Reaktion mit einem aliphatischen Olefin, Hydrogenolyse und Reoxidation mit einem Chinon wurde eine neue Alkylierungsmethode für Tetraarylporphyrine entwickelt. Die einmaligen physikalischen, spektroskopischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse wurden vorgestellt.

Mittels der *Adler-Longo*-Reaktion gelang es, eine Vielzahl an Metalloporphyrinen (M = Mg, Ga, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) in hohen Ausbeuten darzustellen. Zur Darstellung von Eisen(III)-



porphyrinen mit unterschiedlichen Liganden wurde die nukleophile Substitution (Einführung  $\text{MeO}^-$ ,  $t\text{BuO}^-$ ) oder die Silbersalz-assistierte Austauschreaktion eingesetzt, die Einführung von Fluorid-Liganden gelang durch Behandlung von einem Tetraarylporphyrin mit  $\text{FeF}_2$ .

Durch Umsetzung von einem metallierten *tert*-Butylhydroperoxid mit einem Eisen(III)porphyrinchlorokomplex konnten *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine unter Elimination von  $\text{NaCl}$  erhalten werden. Der Nachweis der Verbindung gelang durch Massenspektroskopie, UV/Vis-Spektroskopie, und Mößbauer-Spektroskopie. Die Chemie dieser Verbindungen kennzeichnet sich durch eine ausgeprägte **elektrophile** Reaktivität beim Sauerstofftransfer. Olefine wurden nicht oxidiert, gegenüber lithiierten Arylverbindungen oder Thioanisol fungierte die Verbindung des Typs  $(\text{Porph})\text{FeOO}t\text{Bu}$  jedoch als elektrophiles Sauerstofftransferreagenz. Bei der Oxidation eines Benzylgrignards konnten deutliche Hinweise auf SET-Schritte erschlossen werden. Die Oxidation von Thioanisol zu Methylphenylsulfoxid konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden.

Die gewünschte Transformation einer Alkylperoxoverbindung in eine hochvalente Eisen(IV)-oxoradikalkationverbindung, die in biologischen, Häm-basierenden Oxidationsenzymen die Sauerstofftransferreaktion eingehen soll, konnte durch Einwirkung von Brønsted- oder Lewisäuren nicht nachgewiesen werden. Die zielgerichtete Synthese der hochvalenten Eisen(IV)-oxoradikalkationspezies wurde nur dann erreicht, wenn ein Eisen(III)porphyrinkomplex mit einem schwach koordinierenden Kation (z.B. Triflat) bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{DCM}/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1) mit MCPBA umgesetzt wurde. Stabile und daher in der UV/Vis-Spektroskopie detektierbare tiefgrüne hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationen konnten vor allem nachgewiesen werden, sofern durch sterisch anspruchsvolle Substituenten der Zugang zum Zentralmetall erschwert wurde oder elektronegative Substituenten im Porphyrinliganden vorhanden waren.

MALDI-TOF-Massenspektroskopie wurde als eine effiziente Methode zum Screening von Oxidationskatalysatoren etabliert. Neben der Bildung von hochvalenten Eisenoxospezies unter massenspektroskopischen Bedingungen wurden Nebenreaktionen der Metalloporphyrin-katalysierten Oxidationsreaktion gefunden. Einerseits zeigte sich die Bildung von katalytisch inaktiven  $\mu$ -Oxo-Dimer-Komplexen, andererseits wurde bei elektronenreichen Porphyrinliganden oxidative Demetallierung unter vollständigem Verlust der katalytischen Aktivität beobachtet. Hierbei zeigt sich die Tendenz, dass elektronendefiziente Systeme hinsichtlich der Langzeitstabilität in der Oxidationskatalyse deutliche Vorteile aufweisen.

Um die Richtigkeit der erzielten Ergebnisse und deren Relevanz in der tatsächlichen Katalyse zu beweisen, und um einen vertiefenden Einblick in den mechanistischen Ablauf der Metallo-

porphyrin-vermittelten Oxidationsreaktion zu erhalten, wurden Oxidationsreaktionen mit Cyclohexan, Olefinen und Thioanisol durchgeführt.

Cyclohexan konnte mittels eines hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkations zu Cyclohexanol oxidiert werden. Ein Vergleich von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl und 2,6-F<sub>8</sub>TPPFe(OTf) zeigte, dass bei -40 °C im ersten Falle im Gegensatz zur Verwendung von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFe(OTf) keine Oxidation von Cyclohexan beobachtet wurde. Katalytische Oxidation von Cycloocten in Gegenwart von Porphyrinkomplexen des Typs (Porph)FeCl unter Verwendung von *t*BuOOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ergab nach sehr langen Reaktionszeiten (>60 h) zufriedenstellende Ausbeuten an Epoxid. Um Rückschlüsse auf den Epoxidationsmechanismus zu gewinnen, wurden sterisch gespannte Olefine (*trans*-Cycloocten, *cis*-2,2-Dimethyldec-3-en, *cis*-1-Cyclohexyl-3,3-dimethyl-but-1-en) katalytisch über hochvalente Eisen(IV)oxoradikalkationen zu den korrespondierenden Epoxiden oxidiert. Sowohl für Eisen(III)porphyrine unterschiedlichen Substitutionsmusters als auch für Manganporphyrine wurde ausschließlich Retention der Doppelbindungsgeometrie beobachtet. Langlebige radikalische oder kationische Intermediate werden daher nicht in der Reaktion durchlaufen. Thioanisol konnte in Gegenwart von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl und *t*BuOOH nicht oxidiert werden, bei Austausch des axialen Liganden Chlorid gegen Triflat wurde hingegen eine Ausbeute von Methylphenylsulfoxid von 60 % erhalten. Auf der Basis von Vergleichsexperimenten wurde postuliert, dass die Oxidationsreaktion auch unter katalytischen Bedingungen nach einem **elektrophilen** Mechanismus verläuft.

Auf der Basis der ausgewerteten Literatur und der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse können nicht nur die hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen oxidative Prozesse katalysieren, sondern auch die Peroxoaddukte weisen Oxidationsaktivität auf (Abb. 130).

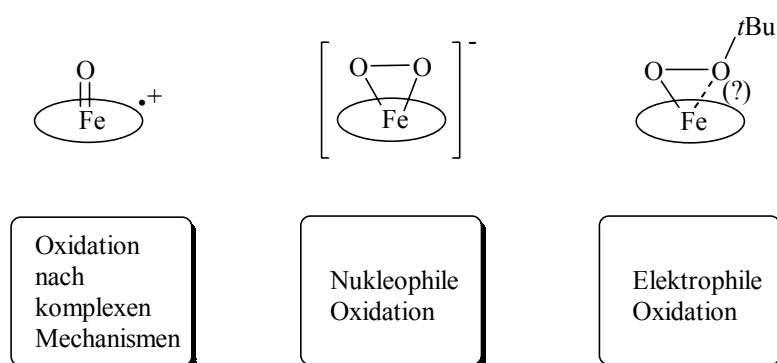


Abb. 130: Oxidationsaktive Spezies in den Eisen(III)porphyrin-vermittelten Sauerstofftransferreaktionen

Die Frage, ob die Alkylperoxoaddukte auch **nukleophil** in einer Oxidationsreaktion eingesetzt werden können, werden erst weitere Experimente mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen zeigen können. Erst wenn **elektrophile** und **nukleophile** Reaktivität bei der Oxidation durch Alkylper-

oxokomplexe der Eisen(II)porphyrine eindeutig nachgewiesen werden können, kann dieser Verbindungstyp als **Oxenoid** klassifiziert werden.

Inwiefern die Modellstudien den Ablauf der Oxidation *in-vivo* nachbilden können, werden in Zukunft ausgefeilte Experimente zeigen können. Ausgeschlossen sind die alternativen Oxidationspfade allerdings nicht.

## 15 Allgemeine Arbeitsgrundlagen

### 15.1 NMR Spektroskopie

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden in der Kernresonanz-Spektroskopie-Abteilung des Fachbereiches Chemie an der Philipps-Universität Marburg mit folgenden Geräten aufgenommen:

- Bruker ARX 200 ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ )
- Bruker AC 300 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ )
- Bruker AM 400 (paramagnetische  $^1\text{H}$ , Tieftemperaturmessung  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$ )
- Bruker ARX 500 (paramagnetische  $^1\text{H}$ , Tieftemperaturmessung  $^1\text{H}$ )

Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm auf Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ) als internen oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ) als externen Standard. Als Lösungsmittel kamen zum Einsatz:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $d_8$ -THF,  $d_6$ -Benzen,  $d_6$ -DMSO,  $d_{10}$ -Et<sub>2</sub>O. In der Regel wurden die NMR-Spektren bei 298 K aufgenommen, Ausnahmen sind bei den jeweiligen Experimenten angegeben. Zur Kühlung wurde hierbei Flüssigstickstoff eingesetzt. Die Kopplungskonstanten  $^x\text{J}$  sind in Hertz angegeben.

### 15.2 Massenspektroskopie

Massenspektren wurden in der massenspektroskopischen Abteilung der Philipps-Universität Marburg, im MPI für terrestrische Mikrobiologie in Marburg und an der Technischen Universität Berlin aufgenommen.

In der massenspektroskopischen Abteilung der Philipps-Universität Marburg wurden die Spektren an einem Gerät CH-7A von Varian MAT aufgenommen. Zur Anwendung kamen hierbei Elektronenstoßionisation-, Elektronenspray- und Felddesorptionsmethoden. Zur Nachprüfung der elementaren Zusammensetzung wurde Hochauflösungsmassenspektroskopie durchgeführt. Luftempfindliche Proben wurden vor der Messung bei 298 K unter Argonatmosphäre abgefüllt.

MALDI-TOF-Messungen wurden am MPI für terrestrische Mikrobiologie Marburg durchgeführt. Die Messungen wurden mittels eines Voyager-DE-RP (Perkin Elmer Biosystems, Stickstofflaser, Wellenlänge 337 nm) durchgeführt. Alle Proben wurden in Acetonitril gelöst. Als Matrixmaterial kam Indol-2-carbonsäure zum Einsatz.

MS/MS-Kopplungsexperimente wurden am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin an einem VG TAB/HF/AMD Viersektorenmassenspektrometer mit BEBE-Konfiguration durchgeführt. Die selektierten Ionen wurden im Rahmen von CA-Experimenten mit Heliumatomen zur Kollision gebracht.

### 15.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen für die UV/Vis-Spektroskopie wurden auf einem Varian Cary 5 UV/Vis/NIR Spectrophotometer im Arbeitskreis Carrell durchgeführt.

### 15.4 Mößbauer-Spektroskopie

Der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Effekt für die Proben  $\text{TPPFeCl}$ ,  $\text{TPPFeOO}t\text{Bu}$ ,  $\text{F}_{20}\text{TPPFeOO}t\text{Bu}$  wurde relativ gegen eine 2 mCi  $^{57}\text{Co}$ -Quelle studiert. Quelle und Adsorber befanden sich in einem He-Kryostat jeweils auf gleicher Temperatur. Die Temperatur des Adsorbers konnte im Bereich von 1.8 K bis 300 K variiert werden. Als Mößbauer-Quelle wurde radioaktives  $^{57}\text{Co}$  in einer Rh-Matrix verwendet. Die Werte der Isomerieverschiebung wurden auf Fe-Metall als Standard bezogen.

### 15.5 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden mittels eines SQUID-Magnetometers im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K durchgeführt.

## 15.6 Elementaranalysen

Die Verbrennungsanalysen zur Untersuchung des Gehaltes einer Probe an Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff wurden in der Routine Analytik des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg mittels eines CHN-Rapid-Elementaranalysators der Firma Heraeus durchgeführt.

## 15.7 Gaschromatographie

Für gaschromatographische Untersuchungen wurde das Gerät Sichromat der Firma Siemens mit einem Integrator Chromatopac C-R3A der Firma Shimadzu verwendet. Die jeweiligen Drücke betragen für Luft 1 bar, für H<sub>2</sub> 1.8 mbar und für He 0.9 mbar. Es wurde eine DB5-Säule mit einer Länge von 30 m bei 0.25 mm Durchmesser verwendet.

## 15.8 Chromatographie

Dünnschichtchromatographie: Für DC-Untersuchungen des Reaktionsablaufes und der im Reaktionsgemisch vorhandenen Fraktionen wurden DC-Mikrofertigkarten SI F mit Fluoreszenzindikator der Firma Riedel de Häen eingesetzt.

Säulenchromatographie: Für präparative säulenchromatographische Trennungen wurden neutrales Aluminiumoxid (neutrales MN-Aluminiumoxid, Brockmann Aktivität 1), basisches Aluminiumoxid (150 mesh, Brockmann I) und Silicagel 60 der Firma Merck (70-230 mesh ASTM, Aktivitätsstufe 2) verwendet.

## 15.9 Schutzgas

Als Schutzgas wurde ausschließlich Argon (4.8) mit einer Reinheit von 99.997 % eingesetzt. Sofern unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden musste, wurden alle Gefäße vor der

Durchführung der Reaktion im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Argon befüllt. Alle Kanülen und Spritzen wurden gründlich vor Gebrauch mit Argon gespült.

## 15.10 Reinigung der verwendeten Lösungsmittel

*Aceton* wurde vor der Benutzung 1 d über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert.

*Acetonitril* (99.9 % Reinheit) wurde von Aldrich bezogen. Zur Feinreinigung wurde das Lösungsmittel von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert. Anschließend wurde das Lösungsmittel über 12.0 g  $\text{KO}_2$  gerührt und über Aluminiumoxid filtriert.

*Chloroform* wurde unter reduziertem Druck destilliert.

*1,2-Dichlorethan* wurde durch Destillation gereinigt.

*Dichlormethan (Methylenchlorid, DCM)* wurde je nach Verwendung gereinigt. Für die Darstellung der Porphyrinliganden genügte eine Reinigung durch eine Destillation über  $\text{CaCl}_2$ . Für weitere Zwecke, in welchen absolutes DCM nötig war, wurde das Lösungsmittel mindestens 3 h über  $\text{CaH}_2$  refluxiert und anschließend abdestilliert. Nach dem Entgasen wurde das gereinigte Lösungsmittel unter Schutzgas aufbewahrt.

*1,2-Dichlorethan* wurde vor dem Einsatz bei der Reinigung der Porphyrine und Eisen(III)porphyrinkomplexe durch Destillation gereinigt.

*Diethylether (DEE)* wurde über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknet und anschließend 3 d über einer Kalium-Natrium-Legierung refluxiert und direkt vor dem Einsatz in der Synthese abdestilliert.

*Dimethylformamid (DMF)* wurde vor dem Einsatz in der Synthese im Wasserstrahlvakuum destilliert.

*n-Hexan* und *n-Pentan* wurde durch Destillation über Natriumdraht getrocknet.

*Methanol* wurde 3 h über Mg refluxiert, bis die Metallspäne sich vollständig aufgelöst hatten. Vor dem Einsatz in der Reaktion wurde Methanol frisch unter Schutzgas in den ausgeheizten Reaktionskolben destilliert.

*Tetrachlorkohlenstoff* wurde über  $\text{CaCl}_2$  destilliert, die ersten 40 mL wurden verworfen.

*Tetrahydrofuran (THF)* wurde durch Lagerung über KOH vorgetrocknet. Nach dem Abdestillieren wurde THF für 3 d über Kalium refluxiert.

## 15.11 Reinigung der Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie

$CD_2Cl_2$  wurde destilliert und zur Beseitigung letzter Feuchtigkeitsreste über Molekularsieb (4 Å) gelagert.

$CDCl_3$  wurde bei der Lagerung über Silberspänen ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$d_6$ -DMSO wurde bei Lagerung über Molekularsieb (4 Å) eingesetzt wie erhalten.

$D_2O$  wurde eingesetzt wie erhalten.

$d_{10}$ - $Et_2O$  wurde für mindestens 1 d über Kalium-Natrium-Legierung unter Rückfluss gekocht und anschließend vor der Verwendung in der NMR-Spektroskopie abdestilliert.

$d_{10}$ -THF wurde für mindestens 1 d über Kalium unter Rückfluss gekocht und anschließend vor der Verwendung in der NMR-Spektroskopie abdestilliert.

## 15.12 Reinigung der verwendeten Reagenzien

*Aliphatische Bromide* (Cyclohexylmethylbromid, Heptylbromid, Hexylbromid) wurden von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Ameisensäure-ortho-ethylester* wurde von Merck bezogen und vor dem Einsatz in einer Reaktion unter Schutzgas destilliert.

*Ameisensäureethylester* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Aromatische Aldehyde* (Benzaldehyd, 2-Brombenzaldehyd, 2-Fluorbenzaldehyd, 2-Methoxybenzaldehyd, 2-Methylbenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Brombenzaldehyd, 3-Fluorbenzaldehyd, 4-Brombenzaldehyd, 4-Chlorbenzaldehyd, 4-Fluorbenzaldehyd, 2-Fluor-4-brombenzaldehyd, 2,4-Difluorbenzaldehyd, 2,6-Dichlorbenzaldehyd, 2,6-Difluorbenzaldehyd, 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd, 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd), benötigt zur Synthese der *meso*-Tetraarylporphyrinliganden, wurden nach Möglichkeit von Aldrich bezogen und in der Regel eingesetzt wie erhalten.

*Aromatische Amine* (ortho-Ethylanilin, ortho-iso-Propylanilin, ortho-tert-Butylanilin) wurden von Aldrich bezogen und vor dem Einsatz in einer Reaktion destilliert und unter Schutzgas im Kühlschrank gelagert.

*Blei(II)rhodanid* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*9-Borabicyclo[3.3.3]nonan* (9-BBN) wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.



*Borsäuretrimethylester* wurde von Aldrich bezogen und vor Einsatz in der Synthese durch Destillation auf Molsieb (4 Å) gereinigt.

*Bortrifluoridetherat* wurde destilliert und unter Schutzgas im Kühlschrank gelagert. Zur Feinreinigung empfiehlt sich eine Umkondensation im Vakuum.

*para-Brom-tert-butylbenzen* und *Brombenzen* wurden über  $\text{CaH}_2$  refluxiert, destilliert und unter Schutzgas gelagert.

*n-Butyllithium* (1.6 M in Hexan), *sec-Butyllithium* (1.2 M in Hexan) und *tert-Butyllithium* (1.7 M in Hexan) wurden von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten. Bei Bedarf erfolgte eine Gehaltsbestimmung nach *Gilman*.<sup>318</sup>

*tert-Butanol* wurde über  $\text{CaH}_2$  destilliert und unter Schutzgas gelagert.

*tert-Butylbromid*, *tert-Butylchlorid* und *d<sub>9</sub>-tert-Butylchlorid* wurden von Aldrich bezogen, über  $\text{CaH}_2$  destilliert und unter Schutzgas gelagert.

*tert-Butylbenzen* und *3,5-Tri-tert-Butylbenzen* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*para-tert-Butylphenol* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Tri-n-butylstannan* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Catecholboran* wurde als 1.0 M Lösung in THF von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Hexachlorbenzen* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*meta-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)* wurde von Aldrich bezogen (77 % mit 23 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Für Epoxidierungen wurde MCPBA eingesetzt wie erhalten. Sofern wasserfreies MCPBA nötig war, wurde MCPBA in DCM oder DEE gelöst, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und abfiltriert.

*Chlortrialkylsilane (Chlor-tert-butyl-dimethylsilan, Chlortrimethylsilan, Chlordimethyl-isopropylsilan, Chlortri-isopropylsilan)* wurden von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Cobalt(II)chlorid* wurde von Merck bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Cyclooctylamin* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Dimethylsulfat* wurde von Merck bezogen und vor dem Einsatz in einer Reaktion destilliert.

*1,3-Dithian* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Eisen(II)chlorid*, *Eisen(II)fluorid* und *wasserfreies Eisen(III)chlorid* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Gallium(III)chlorid* wurde vom Arbeitskreis Neumüller bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Iodbenzen-diacetat* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Kaliumhexamethyldisilylamid (KHMDs)* wurde als 0.5 M Lösung in Toluol von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Mangan(II)chlorid* wurde von Fluka bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*N-(Trimethylsilyl)-imidazol* wurde von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

*Methyliodid* wurde von Fluka bezogen. Die Reinigung erfolgte durch eine Destillation über  $\text{CaH}_2$ . Die Lagerung erfolgte unter Lichtausschluss über Molsieb (4 Å) im Kühlschrank.

*Methylmagnesiumbromid* wurde als 3.0 M Lösung in DEE von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Natriumhexamethyldisilylamid (NaHMDS)* wurde als 0.6 M Lösung in Toluol von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*N-Bromsuccinimid (NBS)* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Nickel(II)chlorid* wurde von Merck bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Oct-(1)-in* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Olefine (Acrolein, 2,2-Dimethylbut-3-en, cis-Cycloocten, Cyclohexen, Hept-1-en, Oct-1-en, Styren, para-Methoxystyren, para-Nitrostyren, Vinylcyclohexan)* wurden von Aldrich bezogen und vor dem Einsatz in einer Reaktion unter Schutzgas destilliert.

*Palladium auf Kohle* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Palladium(II)acetat* wurde von Degussa bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Pinakolon* wurde von Merck bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Pivalinaldehyd* wurde vom Arbeitskreis Hoffmann bezogen und vor dem Einsatz in einer Reaktion destilliert.

*Phenylboronsäure* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Phosphortribromid* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Propionsäure* wurde von Aldrich bezogen und vor der Verwendung frisch destilliert.

*Pyrrol* wurde destilliert und unter Schutzgas im Kühlschrank unter Lichtausschluss gelagert.

*Quecksilber(II)chlorid* und *Quecksilber(II)oxid (rot)* wurden von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Silbertrifluoracetat, Silbernitrat* und *Silberoxid* wurden von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

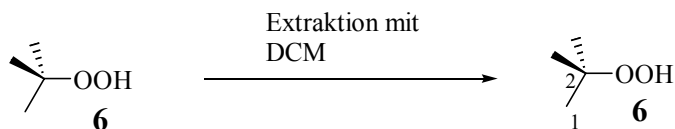
*Tetrachloro-p-benzochinon (TCQ)* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Thioanisol* wurde von Aldrich bezogen und eingesetzt wie erhalten.

*Wasserstoffperoxid (60 % in  $\text{H}_2\text{O}$ )* wurde von Degussa bezogen und eingesetzt wie erhalten.

## 16 Darstellung und Reinigung von Peroxiden

### 16.1 Reinigung von technischem *tert*-Butylhydroperoxid **6**



M = 90.12 g/mol  
 d = 0.940 g/mL (der 70 %igen Lösung)  
 Sdp = 33°C (22 mbar)

*tert*-Butylhydroperoxid wird als 70 %ige wässrige Lösung im Handel angeboten. Zu 100 mL einer 70 %igen wässrigen Lösung wurden ca. 300 mL DCM gegeben, bis eine Phasentrennung auftrat. Die organische Phase wurde mehrere Tage mindestens fünfmal über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Bei maximal 50 °C Ölbadtemperatur wurde das Lösungsmittel unter Standarddruck entfernt. Reines *tert*-Butylhydroperoxid wurde durch Destillation (22 mbar, 33 °C) erhalten.

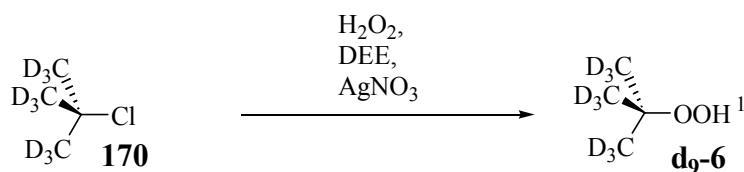
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 1.22 (s, 9H, H<sub>1</sub>), 7.83 (s, breit, -OOH)

<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 28.0 (C<sub>1</sub>), 83.2 (C<sub>2</sub>)

### 16.2 Darstellung von *d*<sub>9</sub>-*tert*-Butylhydroperoxid aus *d*<sub>9</sub>-*tert*-Butylchlorid



M = 101.64 g/mol  
 d = 0.934 g/mL  
 Sdp = 50 °C

In einem trockenen Stickstoffkolben wurden in 10 mL DEE 1.00 g  $d_9$ -*tert*-Butylchlorid **170** (9.85 mmol) und 2.10 g 60 %igen  $H_2O_2$  bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  portionsweise unter heftigem Rühren mit 1.67 g  $AgNO_3$  (9.85 mmol) versetzt. Sofort fiel ein voluminöser Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  und 1 h bei RT gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat mit  $H_2O$  gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DEE ( $5 \times 10\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Nach Destillation (22 mbar,  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden 180 mg  $d_9$ -**6** erhalten (1.82 mmol, 18 %).

Sdp. =  $35\text{ }^\circ\text{C}$  (22 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta = 7.69$  (s, breit,  $-OOH$ )

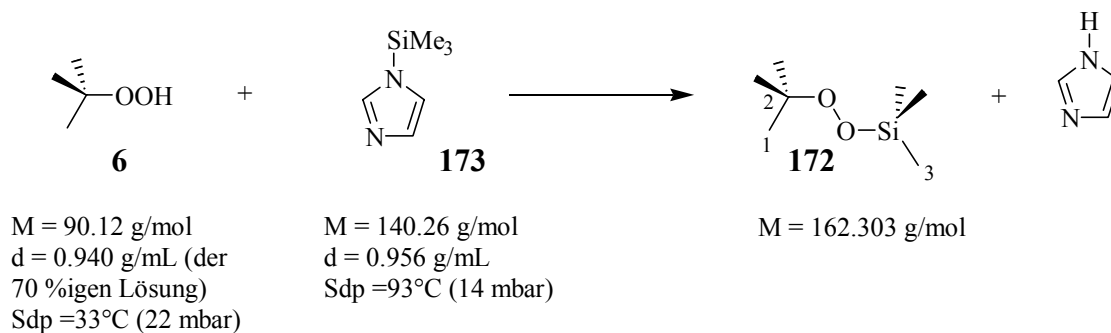
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $CDCl_3$ ):

$\delta = 24.6$  (sept,  $^1J = 19.5\text{ Hz}$ ,  $C_1$ ),  $80.5$  ( $C_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 99.0 (0.1)  $M^{*+}$ , 84.0, 83.0, 82.0, 81.0 (11, 2, 4, 2)  $(M-CH_3)^{*+}$ , 66.0, 65.0, 64.0, 63.0, 62.0 (97, 84, 9, 1, 2)  $(M-OOH \text{ mit unterschiedlichem Deuterierungsgrad})^{*+}$

### 16.3 Darstellung von $O^1$ -Trimethylsilyl- $O^2$ -*tert*-butylhydroperoxid **172**



In einem RK wurden 800 mg *tert*-Butylhydroperoxid **6** (8.8 mmol) und 1.24 g Trimethylsilylimidazol **173** (8.8 mmol) in 30 mL DCM über Nacht gerührt. Die organische Phase wurde mit

2 N HCl, H<sub>2</sub>O, 2 N NaOH und H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden 320 mg **172** (1.97 mmol, 22 %) durch Destillation (65 mbar, 43 °C) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO):

δ = 0.11 (s, 9H, H<sub>3</sub>), 1.16 (s, 9H, H<sub>1</sub>)

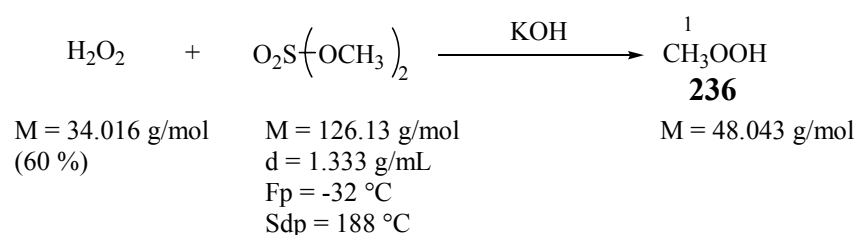
<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -1.2 (3C, C<sub>3</sub>), 26.2 (3C, C<sub>1</sub>), 80.6 (C<sub>2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 162.0 (4) M<sup>+</sup>, 147.0 (5) (M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 132.0 (2) (M-2CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 73.0 (8) ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sup>+</sup>, 57.0 (100) ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C)<sup>+</sup>

## 16.4 Darstellung von Methylhydroperoxid **236**<sup>319</sup>



In einem 1 L-RK, sorgfältig befreit von Übergangsmetallverunreinigungen, wurden 100 mL einer 35 %igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung vorgelegt. Nach langsamer Zugabe von 100 g Dimethylsulfat (0.794 mol) wurde über 50 min eine Lösung von 85 g KOH in 125 mL H<sub>2</sub>O unter intensiver Eiskühlung und heftigen Rühren zugesetzt. Der Ansatz wurde 30 min nachgerührt. Unter intensiver Kühlung wurde halbkonzentrierte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde mit DEE (20×50 mL) extrahiert. Der Ansatz wurde mehrere Tage über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen der etherischen Phase bei 40 °C Badtemperatur wurde das Produkt durch fraktionierte Destillation erhalten (80 mbar, 28 °C). Hierbei sind besondere Sicherheitsmaßnahmen zu beachten. Die Badtemperatur darf nicht über 50 °C steigen, die Destillation sollte hinter einer sprengsicheren Scheibe aufgebaut werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

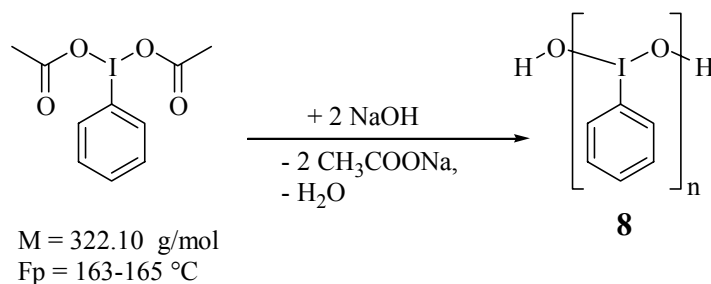
$\delta = 3.95$  (s, 3H,  $\text{H}_1$ ), 6.21 (s, sehr breit, OOH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 65.2$  ( $\text{C}_1$ )

Auf Massenspektroskopie und Elementaranalyse wurde aus Sicherheitsgründen verzichtet.

### 16.5 Darstellung von Iodosobenzen **8**<sup>320</sup>



In einem 400 mL Becherglas wurden 25.0 g Iodbenzendiacetat (77.6 mmol) vorgelegt und innerhalb von 5 min mit 125 mL einer 3 M wässrigen NaOH-Lösung versetzt. Der Ansatz wurde 15 min bei RT gut durchgerührt. Anschließend ließ man den Ansatz 45 min bei RT stehen. Nach der Zugabe von 75 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wurde die Mischung kurz gerührt und anschließend über einen Büchnertrichter abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $3 \times 150 \text{ mL}$ ) gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffes im Abzug wurde das Produkt durch mehrmaliges Aufschlännen in  $\text{CHCl}_3$  und anschließendem Filtrieren gereinigt.

**Vorsicht: Das Produkt neigt beim Erwärmen zum explosiven Zerfall unter Freisetzung von elementarem Iod.**

Aufgrund der polymeren Struktur und der Neigung zum explosiven Zerfall ist keine Analytik möglich. Das Produkt wurde eingesetzt wie erhalten.



Methylphenylsulfon **232**:

Ausbeute: 156 mg (1.00 mmol, 50 %)

$R_f = 0.75$  (AcOEt)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $d_6$ -DMSO):

$\delta = 3.01$  (s, 3H,  $H_1$ ), 7.50-7.61 (m, 3H,  $H_{4/5}$ ), 7.92 (dd, 2H,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz,  $H_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 44.4$  ( $C_1$ ), 127.3 ( $C_3$ ), 129.4 ( $C_4$ ), 133.8 ( $C_5$ ), 140.5 ( $C_2$ )

MS (EI, 70 eV):

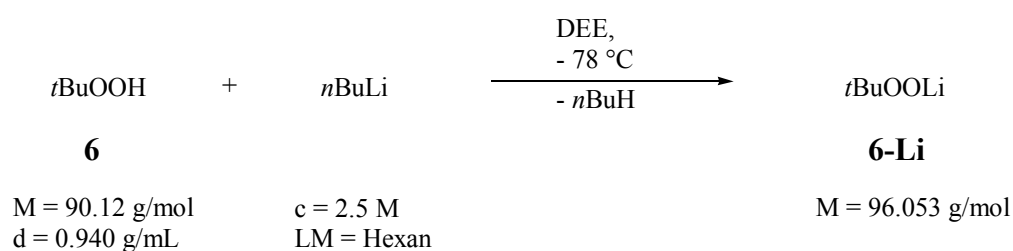
$m/z$  (%) = 156.0 (21)  $\text{M}^{*+}$ , 141.0 (17)  $(\text{M-Me})^{*+}$ , 77.0 (100)  $(\text{C}_6\text{H}_5)^{*+}$



## 18 Oxenoidreaktionen mit Verbindungen des Typs MOX (M = Li, Na, K; X = Cl, O<sup>-</sup>, OtBu, OOCAr)

### 18.1 Oxenoidreaktion mit *t*BuOOLi

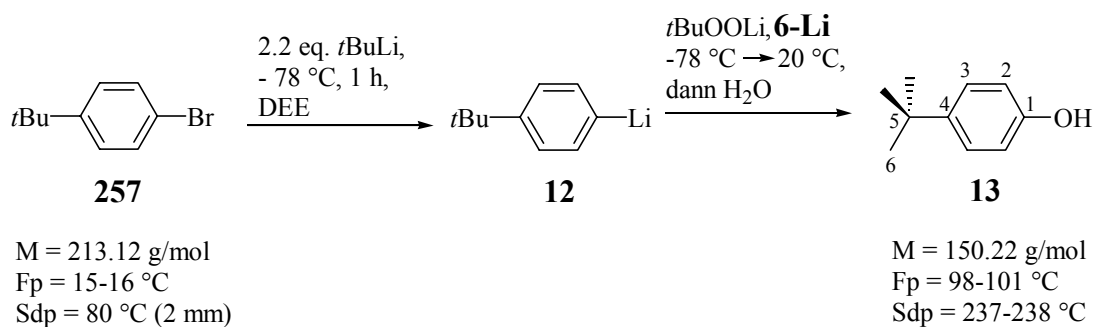
#### 18.1.1 Darstellung von *t*BuOOLi 6-Li<sup>52</sup>



In einem ausgeheiztem Stickstoffkolben wurden in 10 mL DEE bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  400 mg *t*BuOOH **6** (4.44 mmol) vorgelegt. Innerhalb von 10 min wurden 1.78 mL einer 2.5 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (4.44 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei tiefer Temperatur wurde die erhaltene Lösung ohne weitere Charakterisierung eingesetzt.

#### 18.1.2 Oxenoidreaktionen von *t*BuOOLi 6-Li<sup>53</sup>

##### 18.1.2.1 Oxenoidreaktion von *t*BuOOLi 6-Li mit *para-tert*-Butylphenyllithium **12**



In einem ausgeheiztem Stickstoffkolben wurden 426 mg *para*-Brom-*tert*-Butylbenzol **257** (2.00 mmol) in 20 mL DEE wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam 2.6 mL einer 1.7 M Lösung von *t*BuLi in Pentan (4.42 mmol) zugetropft. Nach 1 h Rühren bei tiefer Temperatur wurde langsam die in 18.1.1 erhaltenen Lösung von *t*BuOOLi **6-Li** in DEE zugesetzt. Über Nacht ließ man den Ansatz unter Rühren auf RT kommen. Der Ansatz wurde mit 2 N HCl aufgearbeitet. Nach Extraktion mit DEE ( $5 \times 20$  mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert. Es wurden 0.45 g eines öligen Produktes erhalten, das beim Abkühlen langsam auskristallisierte. Es wurden zwei Produkte, *tert*-Butylbenzol **15** und *para-tert*-Butylphenol **13**, sowohl nach NMR als auch im GC im Verhältnis 1:3.4 gefunden (77 % Oxidationsprodukt).

*para-tert*-Butylphenol.<sup>322</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CHCl}_3$ ):

$\delta = 1.30$  (s, 9H,  $\text{H}_6$ ), 7.15 (m, 1H,  $\text{H}_1$ ), 7.27 (dt, 2H,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz,  $^4\text{J} = 1.9$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 7.15 (d, 2H,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>323</sup>

$\delta = 31.5$  ( $\text{C}_6$ ), 34.1 ( $\text{C}_5$ ), 114.7 ( $\text{C}_2$ ), 126.4 ( $\text{C}_3$ ), 143.5 ( $\text{C}_4$ ), 153.1 ( $\text{C}_1$ )

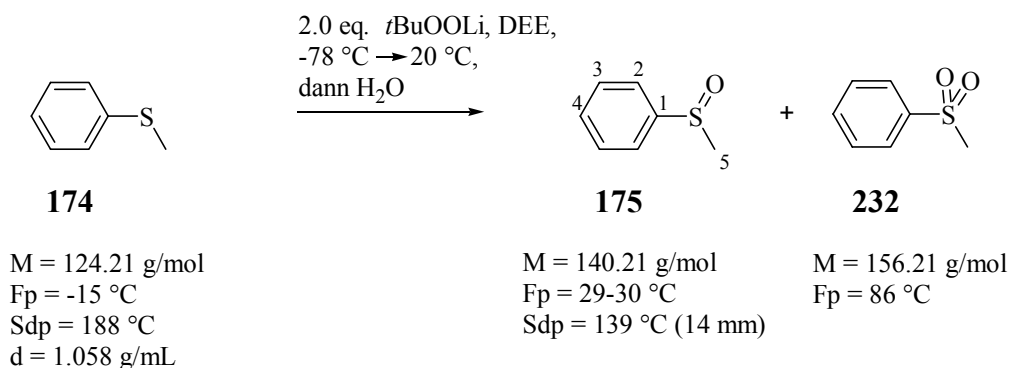
*tert*-Butylbenzol:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CHCl}_3$ ):<sup>324</sup>

$\delta = 1.19$  (s, 9H,  $\text{H}_6$ ), 4.25 (s, breit, 1H, OH), 6.66 (d, 2H,  $^3\text{J} = 8.8$  Hz,  $\text{H}_2$ ), 7.36 (td, 2H,  $^3\text{J} = 6.7$  Hz,  $^4\text{J} = 1.1$  Hz,  $\text{H}_3$ )

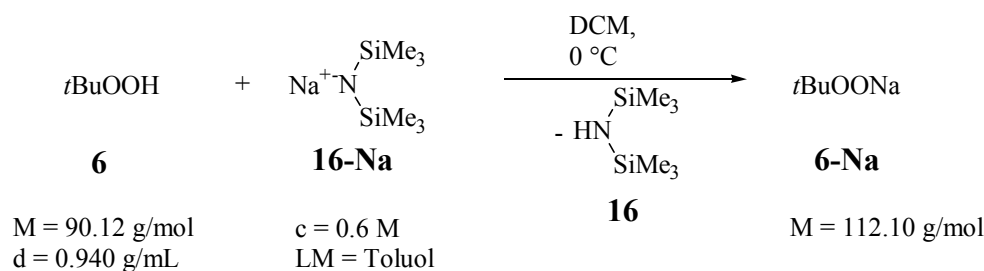
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>325</sup>

$\delta = 31.3$  ( $\text{C}_6$ ), 34.6 ( $\text{C}_5$ ), 125.2 ( $\text{C}_3$ ), 125.4 ( $\text{C}_1$ ), 128.0 ( $\text{C}_2$ ), 151.1 ( $\text{C}_4$ )

18.1.2.2 Oxenoidreaktion von *t*BuOOLi 6-Li mit Thioanisol 174

In einem Stickstoffkolben wurden 248 mg Thioanisol **174** (2.00 mmol) in 20 mL DEE bei -78 °C langsam mit der aus 18.1.1 generierten Lösung von *t*BuOOLi **6-Li** in DEE versetzt. Über Nacht ließ man den Ansatz unter Rühren auf RT kommen. Der Ansatz wurde mit 2 N HCl aufgearbeitet. Nach Extraktion mit DEE (5×20 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert, das Rohprodukt wurde im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 350 mg an farblosem Feststoff erhalten. Es wurden zwei Produkte, Methylphenylsulfon **232** und Methylphenylsulfoxid **175**, nach NMR im Verhältnis 1:3.4 gefunden.

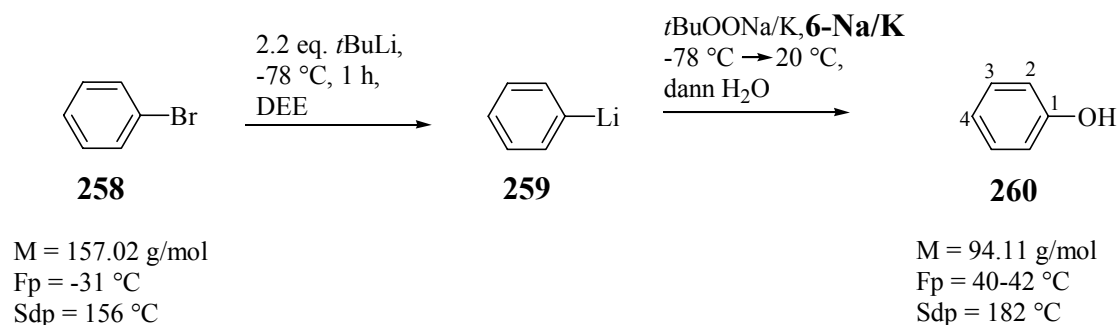
Analytikdaten entsprechen den Angaben in Kapitel 17.

18.2 Oxenoidreaktion mit *t*BuOONa 6-Na und *t*BuOOK 6-K18.2.1 Darstellung von *t*BuOONa 6-Na und *t*BuOOK 6-K

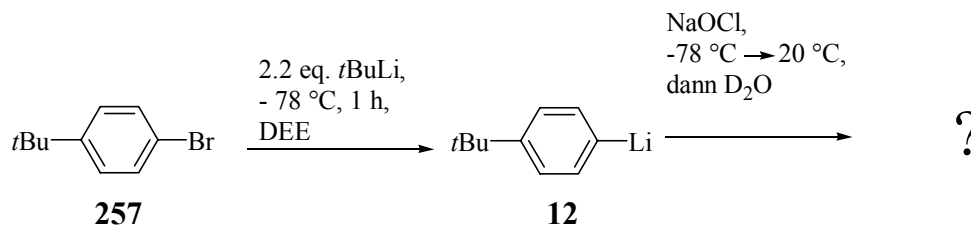
In einem ausgeheizten Stickstoffkolben wurden 360 mg *t*BuOOH **6** (4.00 mmol) in 10 mL DCM bei 0 °C vorsichtig mit 6.67 mL einer 0.6 M Lösung von NaHDMS **16-Na** in Toluol versetzt, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Ansatz wurde 1 h bei 0 °C, anschließend ¼ h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der farblose Feststoff für 3 h im Hochvakuum getrocknet. Die Vollständigkeit der Deprotonierung wurde im NMR ( $d_8$ -THF) überprüft. Die Darstellung von *t*BuOOK wurde analog dieser Vorschrift mit KHDMS **16-K** durchgeführt.

## 18.2.2 Oxenoidreaktion von *t*BuOONa **6-Na** und *t*BuOOK **6-K**

### 18.2.2.1 Oxenoidreaktion von *t*BuOONa **6-Na** und *t*BuOOK **6-K** mit Phenyllithium **259**



In einem Stickstoffkolben wurden 314 mg Brombenzol **258** (2.00 mmol) in 10 mL THF langsam bei -78 °C mit 2.59 mL einer 1.7 M Lösung von *t*BuLi in Pentan versetzt. Der Ansatz wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Diese Lösung wurde bei -78 °C zu einer Suspension von *t*BuOONa **6-Na** bzw. *t*BuOOK **6-K** in THF (18.2.1) gegeben. Über Nacht ließ man den Ansatz unter Rühren auf RT kommen. Der Ansatz wurde mit 2 N HCl aufgearbeitet. Nach Extraktion mit DEE (5×20 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert. Es wurden 180 mg eines öligen Produktes erhalten. Das Rohprodukt wurde mittels NMR und GC untersucht (76 % bzw. 82 % Phenol **260**).

18.3 Oxenoidreaktion mit Na(OCl), Ca(OCl)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Iodosobenzen 8

M = 213.12 g/mol  
 Fp = 15-16 °C  
 Sdp = 80 °C (2 mm)

In einem Stickstoffkolben wurden 91.0 mg *para*-Brom-*tert*-Butylbenzol **257** (427 μmol) in 5 mL DEE bei -78 °C mit 0.55 mL einer 1.7 M Lösung von *t*BuLi in Pentan (935 μmol, 2.2 eq.) versetzt. Nach 1 h Rühren wurde diese Lösung bei -78 °C zu einer Suspension von Na(OCl) in 5 mL DEE getropft. Unter Rühren ließ man die Temperatur über Nacht auf RT kommen. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0.4 mL entgastem D<sub>2</sub>O abgebrochen. Nach Extraktion mit DEE (5×20 mL) und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert. Die Detektion erfolgt entweder durch NMR oder durch GC und GC-MS.

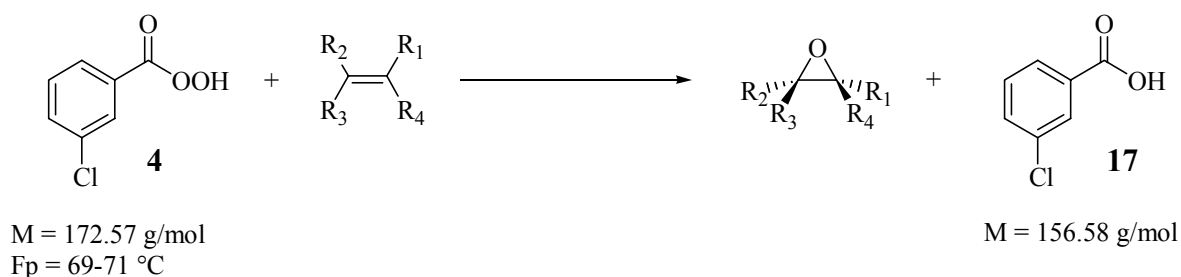
Tab. 26: Übersicht zu den Ergebnissen der Oxenoidansätzen mit *tert*-Butylphenyllithium **12** und Na(OCl), Ca(OCl)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Iodosobenzen **8**

Oxidant	<i>tert</i> -Butylbenzol <b>15</b>	<i>tert</i> -Butylphenol <b>13</b>	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl- biphenyl <b>180</b>
NaOCl	89 %	0 %	11 %
Ca(OCl) <sub>2</sub>	96 %	0 %	4 %
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (NMR)	99 %	0 %	0 %
(GC)	96 %	0 %	4 %
Iodosobenzen	98 %	0 %	0 %

## 19 Olefinsynthese

### 19.1 Darstellung der (E)-Olefine

#### 19.1.1 AAV 1 zur Epoxidierung von Olefinen mit MCPBA 4<sup>279</sup>

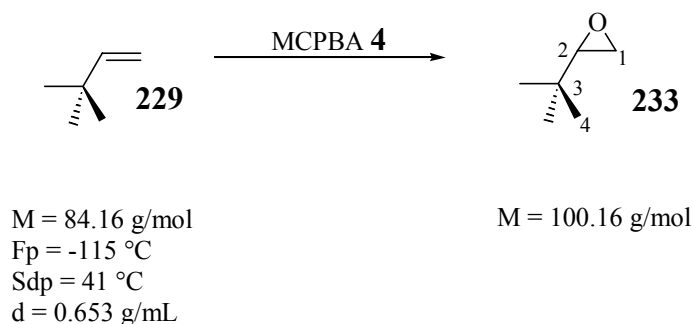


MCPBA **4** wurde bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{CHCl}_3$  bzw. DCM vorgelegt und vorsichtig mit dem Olefin versetzt. Die farblose Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt, mehrmals mit 10 %iger NaOH und anschließend mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und weiter aufgearbeitet.

Die detaillierten Angaben sind den jeweiligen Experimenten zu entnehmen.

#### 19.1.2 Darstellung der Oxirane

##### 19.1.2.1 Darstellung von 2-*tert*-Butyloxiran **233**



Gemäß AAV 1 wurden 7.73 mL 3,3-Dimethylbut-1-en **229** (60.0 mmol) zu 16.6 g MCPBA (96.0 mmol, 1.6 eq.) in 120 mL DCM bei 0 °C gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurden 5.95 g einer blassgelben, klaren Flüssigkeit erhalten (59.4 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>326</sup>

$\delta = 0.87$  (s, 9H,  $\text{H}_4$ ), 2.55 (dd, 1H,  $^2\text{J} = 4.7$  Hz,  $^3\text{J} = 2.8$  Hz,  $\text{H}_{1a}$ ), 2.59 (dd, 1H,  $^2\text{J} = 4.7$  Hz,  $^3\text{J} = 4.0$  Hz,  $\text{H}_{1b}$ ), 2.68 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 3.0$  Hz,  $^3\text{J} = 4.2$  Hz,  $\text{H}_2$ )

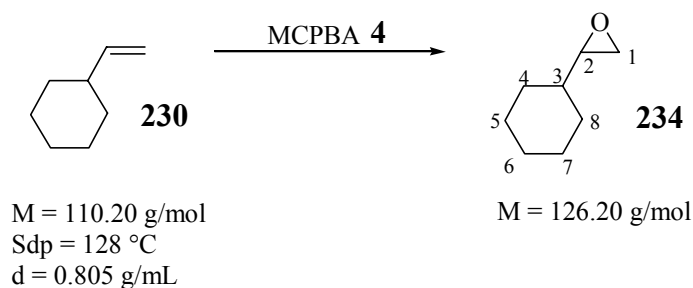
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 25.5$  ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ), 30.5 ( $\text{C}_3$ ), 44.0 ( $\text{C}_1$ ), 60.0 ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 70.0 (63) ( $\text{M-CH}_2\text{O}$ ) $^{+\bullet}$ , 57.0 (7) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{+\bullet}$ , 55.0 (100) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{+\bullet}$ , 42.0 (11) ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) $^{+\bullet}$

### 19.1.2.2 Darstellung von Cyclohexyloxiran **234**



Gemäß AAV 1 wurden 6.80 mL Vinylcyclohexan **230** (50.0 mmol) mit 13.8 g MCPBA (80.0 mmol, 1.6 eq.) umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert. Man erhielt 6.20 g einer blassgelben, klaren Flüssigkeit (49.0 mmol, 98 %).

$R_f = 0.61$  ( $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>327</sup>

$\delta = 1.09$ -1.27 (m, 6H,  $\text{H}_{3/4/5/6}$ ), 1.60-1.81 (m, 5H,  $\text{H}_{3/4/5/6}$ ), 2.42-2.46 (m, 1H,  $\text{H}_2$ ), 2.61-2.64 (m, 2H,  $\text{H}_1$ )

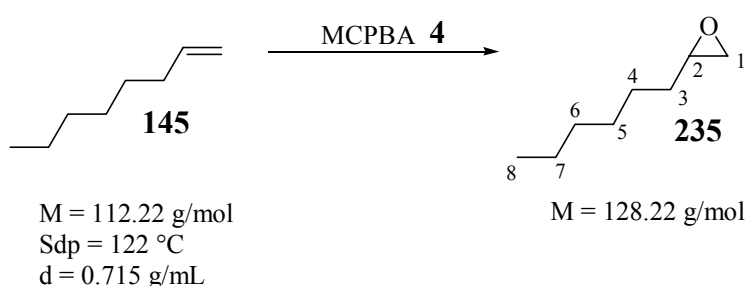
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 25.4$  (C,  $\text{C}_6$ ),  $25.5$  ( $\text{C}_{5/7}$ ),  $26.2$  ( $\text{C}_{5/7}$ ),  $28.7$  ( $\text{C}_{4/8}$ ),  $29.5$  ( $\text{C}_{4/8}$ ),  $40.2$  ( $\text{C}_3$ ),  $45.7$  ( $\text{C}_1$ ),  $56.4$  ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $96.0$  (53) ( $\text{M}-\text{CH}_2\text{O}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $81.0$  (100) ( $\text{C}_6\text{H}_9$ ) $^{+\bullet}$ ,  $68.0$  (69) ( $\text{C}_5\text{H}_8$ ) $^{+\bullet}$ ,  $54.0$  (35) ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) $^{+\bullet}$

### 19.1.2.3 Darstellung von Hexyloxiran 235



Gemäß AAV 1 wurden 7.85 mL 1-Octen **145** (50.0 mmol) mit 13.8 g MCPBA **4** (80.0 mmol) in 100 mL  $\text{CHCl}_3$  umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurden 6.10 g einer gelben, klaren Flüssigkeit erhalten (47.8 mmol, 96 %).

$R_f = 0.68$  ( $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>328</sup>

$\delta = 0.84$  (t, 3H,  $^3J = 6.8$  Hz,  $\text{H}_8$ ),  $1.24$ - $1.47$  (m, 10H,  $\text{H}_{3/4/5/6/7}$ ),  $2.41$  (dd, 1H,  $^2J = 5.0$  Hz,  $^3J = 2.8$  Hz,  $\text{H}_{1b}$ ),  $2.70$  (dd, 1H,  $^2J = 5.3$  Hz,  $^3J = 4.0$  Hz,  $\text{H}_{1a}$ ),  $2.86$  (ddt, 1H,  $^3J = 2.8$  Hz,  $^3J = 3.9$  Hz,  $^3J = 5.3$  Hz,  $\text{H}_2$ )

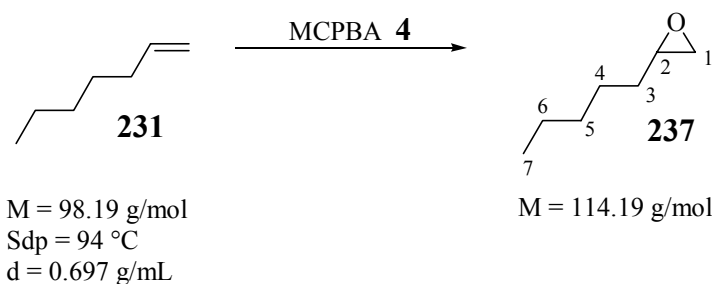
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 13.9$  ( $\text{C}_8$ ),  $22.5$  ( $\text{C}_7$ ),  $25.9$  ( $\text{C}_4$ ),  $29.0$  ( $\text{C}_5$ ),  $31.7$  ( $\text{C}_6$ ),  $32.4$  ( $\text{C}_3$ ),  $47.0$  ( $\text{C}_1$ ),  $52.3$  ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $99.0$  (10) ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$ ) $^{+\bullet}$ ,  $71.0$  (100) ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $58.0$  (46) ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $55.0$  (46) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{+\bullet}$ ,  $43.0$  (38) ( $\text{C}_3\text{H}_7$ ) $^{+\bullet}$



19.1.2.4 Darstellung von Pentyloxiran **237**

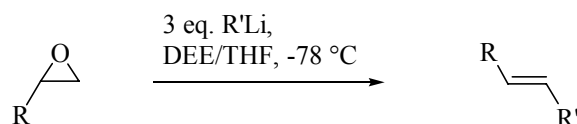
Gemäß AAV 1 wurden 1.96 g 1-Hepten **231** (20.0 mmol) mit 4.31 g MCPBA **4** (25.0 mmol) in 80 mL  $\text{CHCl}_3$  umgesetzt. Vor dem Entfernen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck wurde das Rohprodukt über Silicagel filtriert. Es wurden 2.27 g eines blassgelben Öls erhalten (19.9 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>329</sup>

$\delta = 0.86\text{-}0.88$  (m, 3H,  $\text{H}_7$ ), 1.31-1.47 (m, 8H,  $\text{H}_{3/4/5/6}$ ), 2.44 (dd, 1H,  $^2\text{J} = 2.8 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J} = 5.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{1b}$ ), 2.70 (dd, 1H,  $^2\text{J} = 2.8 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J} = 5.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{1a}$ ), 2.87-2.90 (m, 1H,  $\text{H}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 13.9$  ( $\text{C}_7$ ), 22.5 ( $\text{C}_6$ ), 25.6 ( $\text{C}_4$ ), 31.6 ( $\text{C}_5$ ), 32.6 ( $\text{C}_3$ ), 47.1 ( $\text{C}_1$ ), 52.3 ( $\text{C}_2$ )

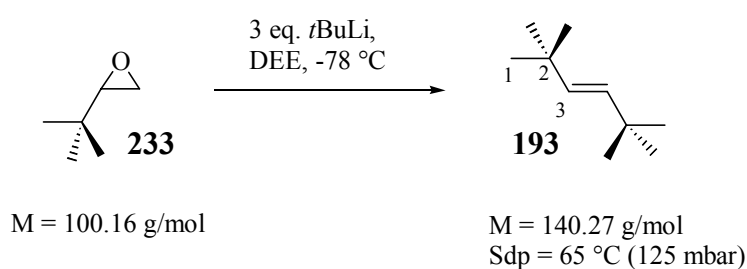
19.1.3 AAV 2 zur Darstellung der (E)-Olefine<sup>302</sup>

Zu einer Lösung eines Oxirans in DEE bzw. THF wurden bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise 3 eq. eines lithiumorganischen Reagenzes in Pentan zugesetzt. Der Ansatz wurde über Nacht unter langsamen Auftauen auf RT gerührt. Nach Zugabe von 50 mL ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung und Neutralisieren mittels 2 N  $\text{HCl}$  wurde die organische Phase dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Die wässrige Phase wurde viermal mit DEE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt.

#### 19.1.4 Darstellung der (E)-Olefine

##### 19.1.4.1 Darstellung von (E)-2,2,5,5-Tetramethylhex-(1)-en 193



Gemäß AAV 2 wurde zu einer Lösung von 4.89 mL 2-*tert*-Butyloxiran **233** (40.0 mmol, 1.00 eq.) in 150 mL DEE bei -78 °C tropfenweise 70.6 mL einer 1.7 M *t*BuLi-Lösung in Pentan (120.0 mmol, 3.00 eq.) zugesetzt.

Durch Destillation (125 mbar, 65 °C) wurden 3.70 g einer farblosen, klaren Flüssigkeit erhalten (26.4 mmol, 66 %).

Sdp.: 65 °C (125 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>326,330</sup>

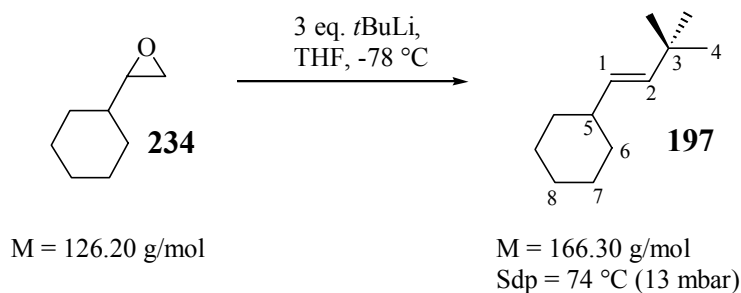
$\delta = 0.97$  (s, 18H,  $\text{H}_1$ ), 5.31 (s, 2H,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 29.9$  (6C,  $\text{C}_1$ ), 32.3 (2C,  $\text{C}_2$ ), 135.7 (2C,  $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 140.0 (4)  $\text{M}^{\bullet+}$ , 125.0 (27) ( $\text{C}_9\text{H}_{17}$ ) $^{\bullet+}$ , 83.0 (44) ( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) $^{\bullet+}$ , 70.0 (100) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{\bullet+}$ , 69.0 (50) ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) $^{\bullet 2+}$ , 57.0 ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{\bullet+}$ , 55.0 (16) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{\bullet+}$

19.1.4.2 Darstellung von (E)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan **197**

Gemäß AAV 2 wurden zu einer Lösung von 3.39 mL Cyclohexyloxiran **234** (25.0 mmol, 1.0 eq.) in 150 mL DEE bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  tropfenweise 44.1 mL einer 1.7 M *t*BuLi-Lösung in Pentan (75.0 mmol, 3.0 eq.) zugesetzt. Durch Destillation (13 mbar,  $74 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden 3.70 g einer farblosen, klaren Flüssigkeit (22.2 mmol, 89 %) erhalten.

Sdp.:  $74 \text{ }^\circ\text{C (13 mbar)}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>331</sup>

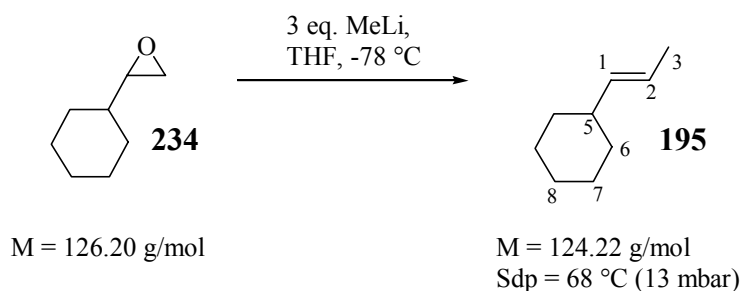
$\delta = 0.97$  (s, 9H,  $\text{H}_4$ ), 1.01-1.33 (m, 5H,  $\text{H}_{6/7/8}$ ), 1.60-1.73 (m, 5H,  $\text{H}_{6/7/8}$ ), 1.80-1.94 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 5.23 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 15.6 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J} = 6.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_1$ ), 5.39 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 15.8 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 0.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):<sup>331</sup>

$\delta = 26.2$  (2C,  $\text{C}_7$ ), 26.3 ( $\text{C}_8$ ), 29.9 (3C,  $\text{C}_4$ ), 32.5 ( $\text{C}_3$ ), 33.5 ( $\text{C}_6$ ), 40.7 ( $\text{C}_5$ ), 130.8 ( $\text{C}_1$ ), 138.9 ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 166.0 (16)  $\text{M}^{\bullet+}$ , 151.0 (5) ( $\text{C}_{11}\text{H}_{19}$ ) $^{\bullet+}$ , 110.0 (53) ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) $^{\bullet+}$ , 109.0 (18) ( $\text{C}_8\text{H}_{13}$ ) $^{\bullet+}$ , 83.0 (34) ( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) $^{\bullet+}$ , 81.0 (47) ( $\text{C}_6\text{H}_9$ ) $^{\bullet+}$ , 70.0 (100) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{\bullet+}$ , 57.0 (86) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{\bullet+}$

19.1.4.3 Darstellung von (E)-(Prop-3-enyl)-cyclohexan **195**

Gemäß AAV 2 wurden zu einer Lösung von 2.00 g Cyclohexyloxiran **234** (16.0 mmol) in 100 mL DEE bei  $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$  tropfenweise 30.0 mL einer 1.6 M Lösung von MeLi in Pentan (48.0 mmol, 3.0 eq.) zugesetzt. Durch Destillation (13 mbar,  $68 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) wurden 1.94 g einer farblosen, klaren Flüssigkeit erhalten (15.6 mmol, 79 %).

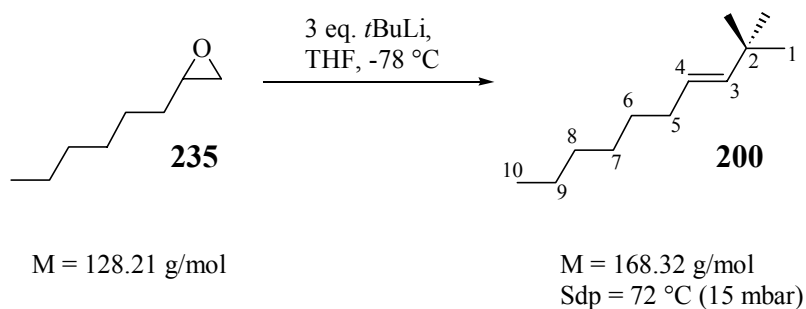
Sdp.:  $68 \text{ } ^\circ\text{C (13 mbar)}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>332</sup>

$\delta = 1.28\text{-}1.33$  (m, 10H,  $\text{H}_{5/6/7}$ ), 1.67 (dd, 3H,  $^3\text{J} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_1$ ), 1.94-1.98 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 5.30 (ddq, 1H,  $^3\text{J} = 11.0 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_1$ ), 5.39 (ddq, 1H,  $^3\text{J} = 11.0 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J} = 5.0 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 22.4$  ( $\text{C}_7$ ), 26.1 ( $\text{C}_5$ ), 33.2 ( $\text{C}_6$ ), 34.2 ( $\text{C}_1$ ), 41.8 ( $\text{C}_4$ ), 122.0 ( $\text{C}_2$ ), 137.7 ( $\text{C}_3$ )

19.1.4.4 Darstellung von (E)-2,2-Dimethyldec-3-en **200**

Gemäß AAV 2 wurden zu einer Lösung von 3.86 mL Hexyloxiran **235** (25.0 mmol, 1.0 eq.) in 150 mL THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise 44.1 mL einer 1.7 M *t*BuLi-Lösung in Hexan (75.0 mmol, 3.0 eq.) zugesetzt. Durch Destillation (15 mbar,  $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wurden 3.54 g einer farblosen, klaren Flüssigkeit erhalten (21.0 mmol, 84 %).

Sdp.:  $72\text{ }^{\circ}\text{C}$  (15 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>333</sup>

$\delta = 0.88$  (t, 3H,  $^3\text{J} = 6.3$  Hz,  $\text{H}_{10}$ ),  $0.98$  (s, 9H,  $\text{H}_1$ ),  $1.27\text{-}1.37$  (m, 8H,  $\text{H}_{6/7/8/9}$ ),  $1.96$  (q, 2H,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{H}_5$ ),  $5.29$  (dt, 1H,  $^3\text{J} = 6.4$  Hz,  $^3\text{J} = 15.6$  Hz,  $\text{H}_4$ ),  $5.43$  (dt, 1H,  $^3\text{J} = 15.6$  Hz,  $^3\text{J} = 1.0$  Hz,  $\text{H}_3$ )

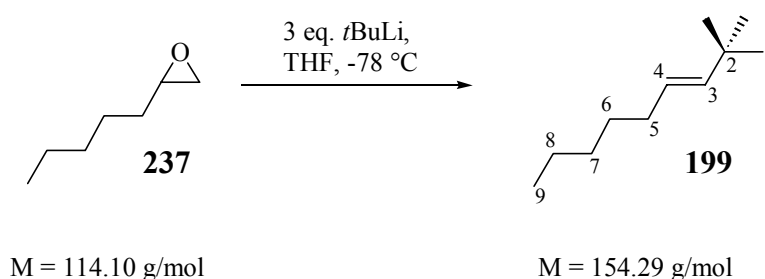
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):<sup>333</sup>

$\delta = 14.1$  ( $\text{C}_{10}$ ),  $22.7$  ( $\text{C}_9$ ),  $28.8$  ( $\text{C}_7$ ),  $29.7$  ( $\text{C}_6$ ),  $29.8$  (3C,  $\text{C}_1$ ),  $30.2$  ( $\text{C}_2$ ),  $31.8$  ( $\text{C}_8$ ),  $32.7$  ( $\text{C}_5$ ),  $124.8$  ( $\text{C}_4$ ),  $141.4$  ( $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):<sup>334</sup>

$m/z$  (%) =  $168.0$  (9)  $\text{M}^{+\bullet}$ ,  $97.0$  (20) ( $\text{C}_7\text{H}_{13}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $84.0$  (47) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $83.0$  (100) ( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $70.0$  (27) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $69.0$  (76) ( $\text{C}_5\text{H}_9$ ) $^{+\bullet}$ ,  $57.0$  (58) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{+\bullet}$ ,  $55.0$  (27) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{+\bullet}$

#### 19.1.4.5 Darstellung von (E)-2,2-Dimethylnon-3-en **199**



Gemäß AAV 2 wurden zu einer Lösung von 200 mg Hexyloxiran **237** (1.74 mmol) in 40 mL THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  tropfenweise 3.00 mL einer 1.7 M *t*BuLi-Lösung in Hexan (5.1 mmol, 3.0 eq.) zugesetzt. Man erhielt 207 mg einer farblosen, klaren Flüssigkeit (1.34 mmol, 100 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):

$\delta = 0.77$  (t, 3H,  $^3\text{J} = 7.2$  Hz,  $\text{H}_9$ ),  $0.86$  (s, 9H,  $\text{H}_1$ ),  $1.16$ - $1.22$  (m, 6H,  $\text{H}_{6/7/8}$ ),  $1.82$ - $1.89$  (m, 2H,  $\text{H}_5$ ),  $5.22$  (dt, 1H,  $^3\text{J} = 6.0$  Hz,  $^3\text{J} = 16.0$  Hz,  $\text{H}_4$ ),  $5.37$  (dt, 1H,  $^3\text{J} = 16.0$  Hz,  $^3\text{J} = 1.0$  Hz,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 14.1$  ( $\text{C}_9$ ),  $22.5$  ( $\text{C}_8$ ),  $29.5$  ( $3\text{C}$ ,  $\text{C}_1$ ),  $29.8$  ( $\text{C}_7$ ),  $31.4$  ( $\text{C}_6$ ),  $32.6$  ( $\text{C}_5$ ),  $35.2$  ( $\text{C}_2$ ),  $124.8$  ( $\text{C}_4$ ),  $141.4$  ( $\text{C}_3$ )

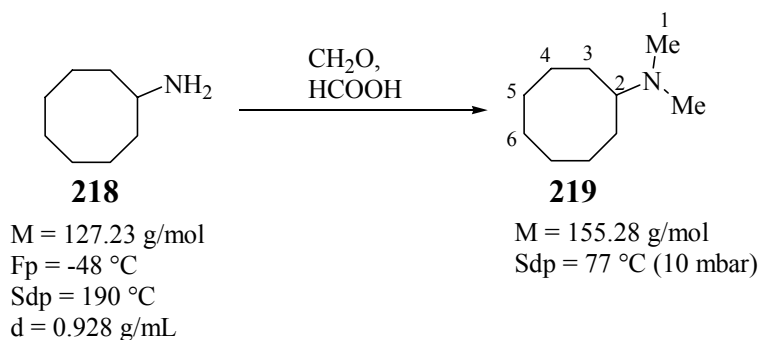
CHN:

ber.: C 85.63 %, H 14.37 %

gef.: C 85.32 %, H 14.06 %

### 19.1.5 Darstellung von (E)-Cycloocten 192

#### 19.1.5.1 Darstellung von Cyclooctyldimethylamin 219<sup>292</sup>



In einem DHK mit Rückflusskühler wurden 51.2 g 90 %ige Ameisensäure unter Eiskühlung langsam mit 25.2 g Cyclooctylamin **218** (198 mmol) versetzt. Nach der Zugabe von 45 ml einer 37 %igen Formalinlösung wurde der Ansatz so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Gasentwicklung einsetzte. Nach Beendigung der Freisetzung von  $\text{CO}_2$  wurde der Ansatz 8 h bei 100 °C unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 100 mL 4 M HCl zugegeben und der Ansatz bei reduziertem Druck bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen. Das Amin wurde durch Zugabe von 100 mL 18 N NaOH freigesetzt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten orga-

nischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung von DCM wurden 22.1 g **219** durch Destillation (10 mbar, 77 °C) gewonnen (142 mmol, 72 %).

Sdp.: 77 °C (10 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):

$\delta = 1.37\text{-}1.69$  (m, 14H,  $\text{H}_{3/4/5/6}$ ), 2.16 (s, 6H,  $\text{H}_1$ ), 2.35-2.49 (m, 1H,  $\text{H}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 25.5$  (2C,  $\text{C}_4$ ), 26.4 ( $\text{C}_6$ ), 26.7 (2C,  $\text{C}_5$ ), 28.9 (2C,  $\text{C}_3$ ), 40.8 (2C,  $\text{C}_1$ ), 63.6 ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

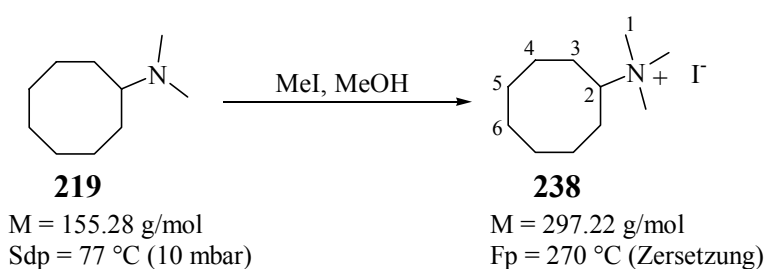
$m/z$  (%) = 156.0, 155.0 (2, 15)  $\text{M}^{\bullet+}$ , 140.0 (1) ( $\text{M-CH}_3$ ) $^{\bullet+}$ , 84.0 (100) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) $^{\bullet+}$ , 71.0 (71) ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) $^{\bullet+}$

CHN:

ber.: C 77.36 %, H 13.62 %, N 9.02 %

gef.: C 77.76 %, H 13.57 %, N 9.45 %

### 19.1.5.2 Darstellung von Cyclooctyltrimethylammoniumiodid **238** <sup>293</sup>



In einem DHK mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 21.6 g N,N-Dimethylcyclooctylamin **219** (140 mmol) in 150 mL frisch destilliertem Methanol bei 0 °C vorgelegt. Unter Eiskühlung wurden 23.7 g frisch destilliertes Methyljodid (167 mmol) innerhalb von 30 min zugetropft. Der Ansatz wurde 1 h bei 0 °C gerührt, nach Entfernen des Eisbades weitere 12 h bei RT. Das Lösungsmittel wurde anschließend bei reduziertem Druck unter

leichter Erwärmung abdestilliert. Durch Zugabe von 300 mL DEE wurde ein hellgelbes Produkt ausgefällt, das durch Filtration abgetrennt werden konnte. Das Produkt wurde mit DEE (3×100 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen des Produktes im Hochvakuum wurden 40.8 g **238** gewonnen (137 mmol, 98 %).

Fp.: 270 °C (Zersetzung)

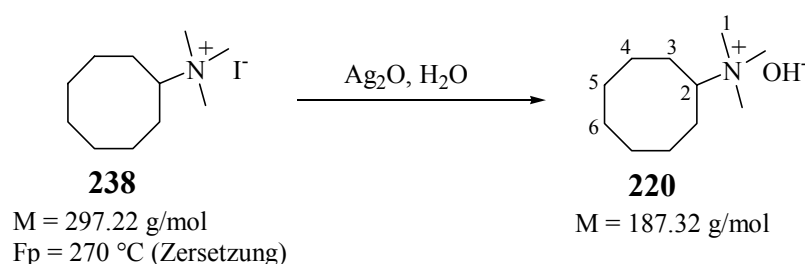
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):

$\delta = 1.37\text{-}2.11$  (m, 14H,  $\text{H}_{3/4/5/6}$ ), 2.98 (m, 9H,  $\text{H}_1$ ), 3.54-3.71 (m, 1H,  $\text{H}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

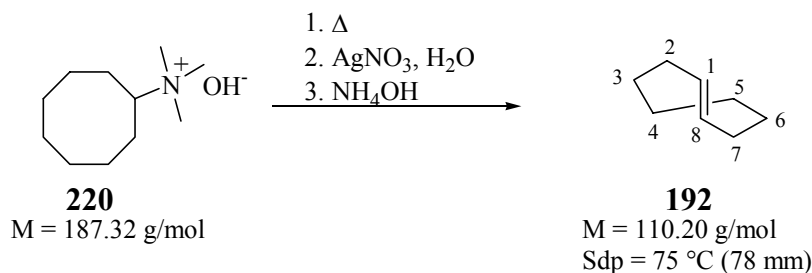
$\delta = 25.1$  (2C,  $\text{C}_3$ ), 25.7 ( $\text{C}_6$ ), 25.8 (2C,  $\text{C}_4$ ), 26.7 (2C,  $\text{C}_5$ ), 50.0 (3C,  $\text{C}_1$ ), 73.8 ( $\text{C}_2$ )

### 19.1.5.3 Darstellung von Cyclooctyltrimethylammoniumhydroxid **220**<sup>293</sup>



Unter Lichtausschluss wurden 13.2 g Cyclooctyltrimethylammoniumiodid **238** (45.0 mmol) in 85 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Nach Zugabe von 10.0 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  (43.0 mmol) wurde der Ansatz über Nacht bei RT gerührt. Die Suspension wurde über einen Büchnertrichter filtriert und mit Wasser gründlich gewaschen. Das farblose Filtrat wurde bei einer maximalen Badtemperatur von 40 °C bei reduziertem Druck eingengt. Das erhaltene hochviskose, gelbliche Öl wurde ohne weitere Charakterisierung eingesetzt.



19.1.5.4 Darstellung von (E)-Cycloocten **192**<sup>293</sup>

Zur thermischen Eliminierung wurde eine Apparatur, bestehend aus einem mittels eines Ölba-des auf 130 °C temperierten DHK mit Tropftrichter und einer, zu zwei in Reihe geschalteten gekühlten Stickstoffkolben (0 °C, bzw. -78 °C) führenden, beheizten Etherbrücke, verwendet. Unter heftigem Aufschäumen wurde das in 19.1.5.3 erhaltene Cyclooctyltrimethylammoniumhydroxid **220** zugetropft. Nach dem Auftauen der Inhalte beider Kühlfallen wurde das organische Produkt in Pentan aufgenommen und mit 30 mL 2 N HCl und 5 %iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extrahiert. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet.

Zur Abtrennung des (E)-Olefins **192** vom (Z)-Olefin **18** wurde die neutrale wässrige Lösung mit 50 mL einer 17 %igen wässrigen Lösung von AgNO<sub>3</sub> behandelt. Nachdem sich unter gründlichem Schütteln die bräunlichen Schlieren wieder aufgelöst hatten, wurde die wässrige Phase mit *n*-Pentan (4×60 mL) extrahiert. Zur Freisetzung von **192** wurde die silberhaltige Lösung bei 0 °C langsam auf eine konz. wässrige NH<sub>3</sub>-Lösung getropft. Die wässrige Phase wurde mit *n*-Pentan (4×60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die abschließende fraktionierte Destillation (78 mm, 75 °C) über eine kurze Vigreuxkolonne ergab 1.30 g **192** (11.8 mmol, 26 %).

Sdp.: 75 °C (78 mm)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):<sup>335</sup>

δ = 0.78-0.88 (m, 2H, H<sub>2/3/4</sub>), 1.21-1.55 (m, 4H, H<sub>2/3/4</sub>), 1.73-2.14 (m, 4H H<sub>2/3/4</sub>), 2.25-2.41 (m, 2H, H<sub>2a</sub>), 5.47-5.53 (m, 2H, H<sub>1</sub>)

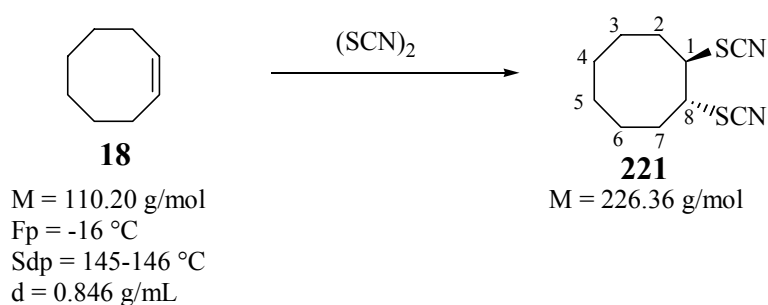
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):<sup>336</sup>

δ = 29.1 (C<sub>2/3/4</sub>), 35.6 (C<sub>2/3/4</sub>), 35.7 (C<sub>2/3/4</sub>), 133.9 (C<sub>1</sub>)

CHN:

ber.: C 87.19 %, H 12.81 %

gef.: C 87.21 %, H 12.78 %

**19.1.5.5 Darstellung von (E)-Cyclooctyl-1,2-dirhodanid **221**<sup>296</sup>**

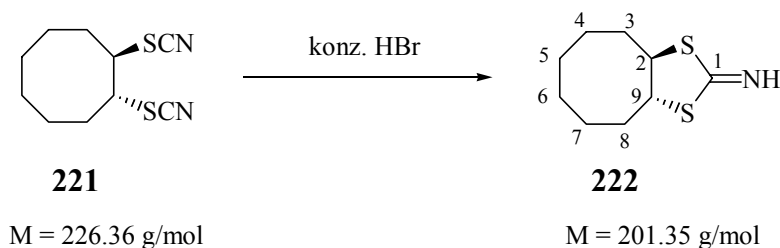
In einem ausgeheizten 500 mL DHK mit Rührfisch, Rückflusskühler, Tropftrichter und Septum wurden 25.0 g  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  (76.0 mmol) in Eisessig vorgelegt. Nach 10 min Rühren bei RT wurde langsam  $\text{Br}_2$  zugesetzt. Innerhalb von 15 min war der Ansatz entfärbt. Nach 1 h Rühren bei RT wurden unter Lichtausschluss 2.25 g Cycloocten **18** (20.4 mmol) zugesetzt. Nach Rühren über Nacht wurde der Ansatz filtriert, mit 750 mL  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit DEE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden bei reduziertem Druck eingengt. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (DCM, Silicagel). Es wurden 3.25 g **221** isoliert (70 %).

 $R_f = 0.6$  (DCM, Silicagel) $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz): $\delta = 1.36\text{-}2.48$  (m, 12H,  $\text{H}_{2/3/4/5/6/7}$ ), 3.48-3.56 (m, 2H,  $\text{H}_{1/8}$ ) $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): $\delta = 25.3$  ( $\text{C}_{4/5}$ ), 25.7 ( $\text{C}_{3/6}$ ), 32.9 ( $\text{C}_{2/7}$ ), 54.4 ( $\text{C}_{1/8}$ ), 110.1 (SCN)

CHN:

ber.: C 53.06 %, H 6.23 %, N 12.38 %

gef.: C 53.45 %, H 6.01 %, N 12.05 %

19.1.5.6 Darstellung des (E)-Cyclooctyl-1,2-dithioiminoesters **222**<sup>294</sup>

3.50 g der Dirhodanverbindung **221** (15.5 mmol) wurden in einem 100 mL Kolben mit Rührfisch und Rückflusskühler vorgelegt. Nach Zugabe von 50 mL 48 %iger HBr wurde der Ansatz 2 h unter Rückfluss gekocht, wobei eine intensiv braune Verfärbung festzustellen war. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz auf eisgekühlte wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gegossen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (6×15 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde der Ansatz eingengt und im Hochvakuum für 30 min getrocknet. Es wurden 2.10 g eines farblosen Produktes erhalten (10.4 mmol, 67 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):

δ = 1.30-2.25 (m, 12H, H<sub>3/4/5/6/7/8</sub>), 3.97-4.12 (m, 2H, H<sub>2/9</sub>), 7.76 (s, sehr breit, NH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):

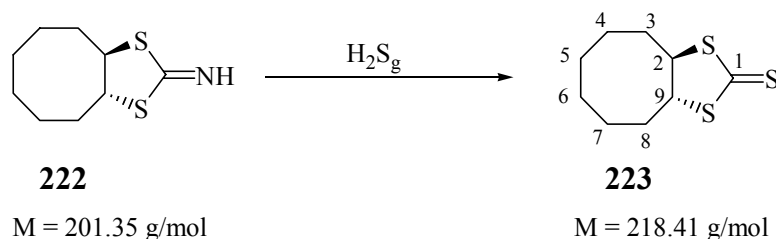
δ = 24.6 (C<sub>5/6</sub>), 26.0 (C<sub>4/7</sub>), 28.0 (C<sub>3/8</sub>), 58.8 (C<sub>2/9</sub>), 176.4 (C<sub>1</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 202.0, 201.0 (3, 28) M<sup>•+</sup>, 174.0 (32) (M-(C=NH))<sup>•+</sup>, 142.0 (16) (M-(SCNH))<sup>•+</sup>, 109.1 (100) (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)<sup>•+</sup>

HRMS (EI, 70 eV):

gem. 201.0640 m/z, Δ = 0.6

19.1.5.7 Darstellung des (E)-Cyclooctyl-1,2-trithiocarbonat<sup>294</sup>

In einem 250 mL DHK mit Gaseinleitungsrohr, Gashahn und Rückflusskühler wurden 2.10 g Dithioiminoester **222** (10.4 mmol) in 70 mL EtOH vorgelegt. Für 4 h wurde gasförmiges  $\text{H}_2\text{S}$  in den Ansatz eingeleitet. Der Ansatz wurde bei RT 48 h gerührt. Der Ansatz wurde anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und wiederholt mit DEE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde der Ansatz eingeeengt. Es wurden 1.82 g Rohprodukt erhalten. Die Feinreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ). Es wurden 1.53 g **223** erhalten (7.01 mmol, 67 %).

$R_f = 0.75$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):

$\delta = 1.56\text{-}2.24$  (m, 12H,  $\text{H}_{3/4/5/6/7/8}$ ),  $4.42\text{-}4.57$  (m, 2H,  $\text{H}_{2/9}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

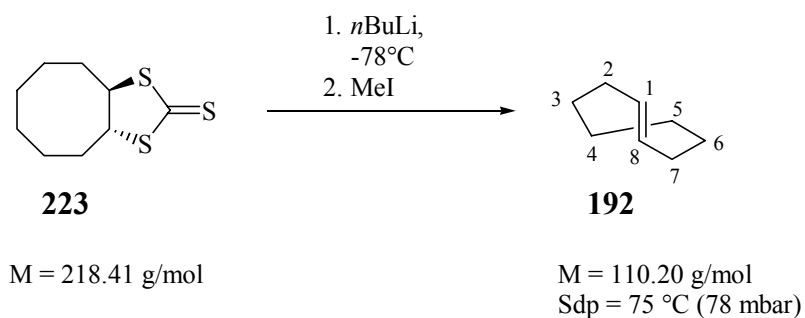
$\delta = 24.6$  ( $\text{C}_{5/6}$ ),  $26.1$  ( $\text{C}_{4/7}$ ),  $28.1$  ( $\text{C}_{3/8}$ ),  $63.6$  ( $\text{C}_{2/9}$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 220.0, 219.0, 218.0 (12, 11, 100)  $\text{M}^{\bullet+}$ , 109.0 (45) ( $\text{C}_8\text{H}_{13}$ ) $^{\bullet+}$ ,

HRMS (EI, 70 eV):

gem. 218.0253  $m/z$ ,  $\Delta = 0.5$

19.1.5.8 Darstellung von (E)-Cycloocten **192**<sup>295</sup>

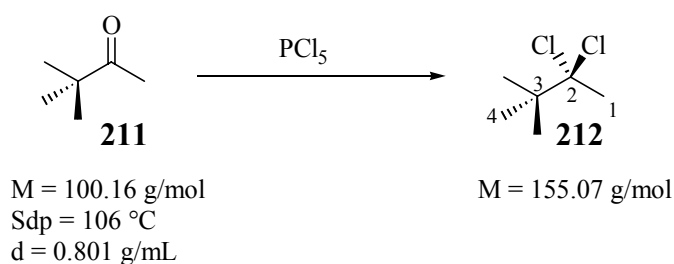
In einem 25 mL Stickstoffkolben wurden 100 mg Trithiocarbonat **223** (450  $\mu$ mol) in 5 mL THF vorgelegt. Bei  $-78$  °C wurden 0.5 mL *n*BuLi (2.0 M, 1.00 mmol) langsam zugesetzt, wobei sofortige Entfärbung beobachtet wurde. Nach 2 h Rühren wurden bei  $-78$  °C 142 mg MeI (1.00 mmol) zugesetzt. Der Ansatz wurde für weitere 3 h bei  $-78$  °C gerührt. Danach wurde der Ansatz auf eine eisgekühlte NaCl-Lösung gegossen und mit DEE (3 $\times$ 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. **192** wurde durch Säulenfiltration (Pentan, Silicagel) erhalten.

Die spektroskopische Daten entsprechen 19.1.5.4.

## 19.2 Darstellung der (Z)-Olefine

### 19.2.1 Darstellung von (Z)-2,2,5,5-Tetramethylhex-(3)-en 194

#### 19.2.1.1 Darstellung von 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan 212<sup>289b</sup>



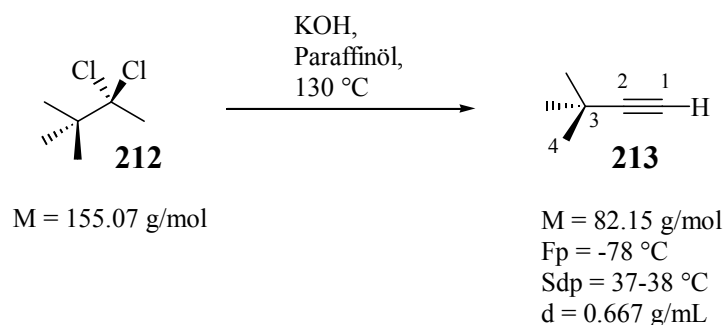
In einem 500 mL DHK mit KPG-Rührer und Tropftrichter wurden 250 g  $\text{PCl}_5$  (1.20 mol) bei 0 °C vorgelegt. 150 mL Pinakolon **211** (120 g, 1.20 mol) wurden über 3 h langsam zutropft. Während des Zutropfens wurde eine zunehmende Verflüssigung des Ansatzes unter Gasentwicklung beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h gerührt, anschließend bei RT 12 h stehen gelassen. Der Ansatz wurde vorsichtig und unter Rühren auf Eis gegossen. Nach dem Abkühlen fiel aus dem Gemisch ein farbloser Feststoff aus, der durch Filtration abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde mit *n*-Pentan (4×40 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhielt man insgesamt 95.0 g eines farblosen Feststoffes (0.61 mol, 51 %). Das Produkt war mit einer deutlichen Menge an 2-Chlor-3,3-dimethylbuten verunreinigt. Ohne weitere Trennung wurde die Mischung in der nächsten Stufe eingesetzt.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):<sup>337</sup>

$\delta = 1.23$  (s, 9H,  $\text{H}_4$ ),  $2.06$  (s, 3H,  $\text{H}_1$ )

<sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 26.5$  ( $\text{C}_4$ ),  $33.5$  ( $\text{C}_1$ ),  $42.4$  ( $\text{C}_3$ ),  $89.7$  ( $\text{C}_2$ )

19.2.1.2 Darstellung von Dimethylbut-(1)-in **213**<sup>289c</sup>

In einem 500 mL DHK mit KPG-Rührer und Destillationsaufsatz wurden 95.0 g 3,3-Dimethyl-2,2-dichlorbutan **212** (613 mmol) in 250 mL Paraffinöl, 40 mL EtOH und 300 g KOH (5.30 mol, 8.80 eq.) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren erhitzt. Nach 45 min wurde die Entwicklung einer leicht flüchtigen Komponente beobachtet, die aus dem Ansatz destillativ bei einer Temperatur von 35 °C-50 °C entfernt wurde. Bei der anschließenden Destillation (990 mbar, 36-40 °C) wurden 29.6 g **213** gewonnen (0.37 mol, 61 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):<sup>338,342b</sup>

$\delta = 1.23\text{ (s, 9H, H}_4\text{)}, 2.06\text{ (s, 1H, H}_1\text{)}$

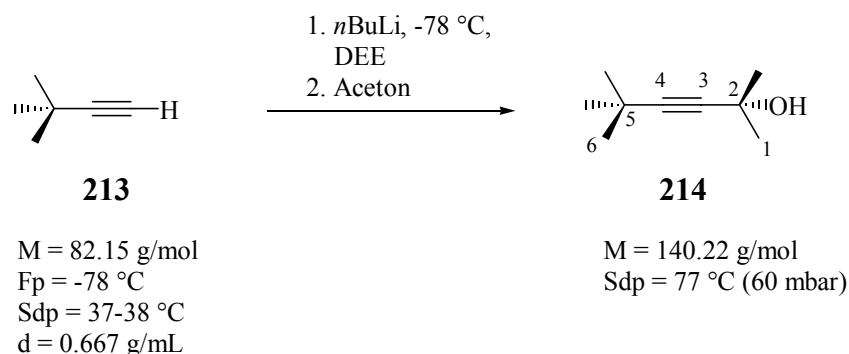
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):<sup>339</sup>

$\delta = 27.2\text{ (C}_3\text{)}, 30.8\text{ (C}_4\text{)}, 66.4\text{ (C}_1\text{)}, 93.0\text{ (C}_2\text{)}$

CHN:

ber.: C 87.73 %, H 12.27 %

gef.: C 87.74 %, H 12.12 %

19.2.1.3 Darstellung von 2,5,5-Trimethylhex-(3)-in-(2)-ol **214**<sup>288,289c</sup>

Zu einer Lösung von 29.6 g Dimethylbutin **213** (370 mmol) in 40 mL DEE wurden in einem ausgeheizten 1 L-Stickstoffkolben 254 mL einer 1.6 M-Lösung von *n*BuLi in Hexan (410 mmol, 1.10 eq.) bei -78 °C zugetropft. Über 4 h wurden bei -78 °C 29.9 mL Aceton (23.6 g, 420 mmol, 1.10 eq.) langsam zugetropft. Nach Entfernung des Kühlbades wurde der Ansatz für 12 h bei RT gerührt.

Unter Eiskühlung wurden 250 mL 2 M HCl (500 mmol, 1.40 eq.) zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde mit Pentan (3×200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt. 40.5 g **214** wurden durch fraktionierte Destillation (60-61 mbar, 77-85 °C) erhalten (290 mmol, 78 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):<sup>340,341</sup>

δ = 1.17 (s, 9H, H<sub>6</sub>), 1.45 (s, 6H, H<sub>1</sub>), 1.91 (s, breit, 1H, OH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):<sup>340</sup>

δ = 27.1 (C<sub>5</sub>), 31.0 (C<sub>6</sub>), 31.8 (C<sub>1</sub>), 65.2 (C<sub>2</sub>), 83.4 (C<sub>3</sub>), 90.7 (C<sub>4</sub>)

MS (EI, 70 eV):

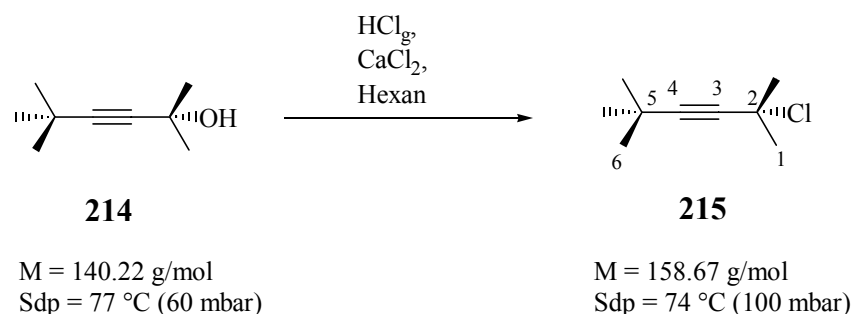
m/z (%) = 125.0 (23.8) (M-CH<sub>3</sub>)<sup>•+</sup>, 55.0 (2.6) (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sup>•+</sup>, 43.0 (34.8) (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sup>•+</sup>

CHN:

ber.: C 77.09 %, H 11.50 %

gef.: C 77.25 %, H 11.12 %



19.2.1.4 Darstellung von 2-Chlor-2,5,5-trimethylhex-(3)-in **215**<sup>288, 289c</sup>

In einem 250 mL DHK mit Gaseinleitungsrohr und Auslasshahn wurden 40.5 g 2,5,5-Tri-methylhex-(3)-in-(2)-ol **214** (290 mmol) in 50 mL Hexan und ca. 20 g gepulvertes  $\text{CaCl}_2$  bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  mit trockenem Chlorwasserstoffgas umgesetzt. Nach 3 h wurde die Reaktion abgebrochen. Die organische Phase wurde vom  $\text{CaCl}_2$  mittels Dekantieren getrennt. Der  $\text{CaCl}_2$ -Rückstand wurde in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit Pentan ( $4 \times 50 \text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt. Destillation (100 mbar,  $74\text{-}79 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ergab 34.9 g **215** (0.22 mol, 76 %).

Sdp. =  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  (100 mbar)

Fp. =  $17 \text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz).<sup>340,342</sup>

$\delta = 1.20$  (s, 9H,  $\text{H}_6$ ),  $1.81$  (s, 6H,  $\text{H}_1$ )

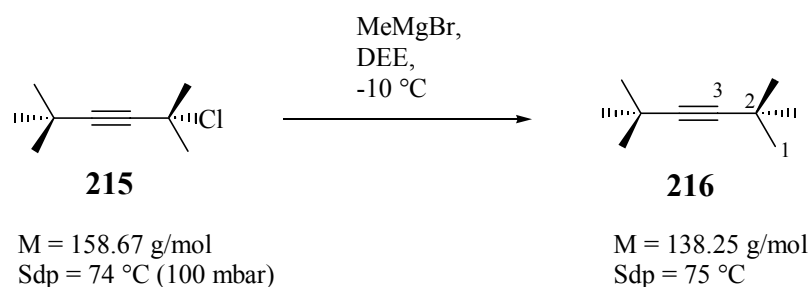
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 27.3$  ( $\text{C}_6$ ),  $29.4$  ( $\text{C}_5$ ),  $34.5$  ( $\text{C}_1$ ),  $65.3$  ( $\text{C}_2$ ),  $82.0$  ( $\text{C}_3$ ),  $91.6$  ( $\text{C}_4$ )

CHN:

ber.:            C 68.13 %,    H 9.53 %

gef.:            C 68.56 %,    H 9.14 %

19.2.1.5 Darstellung von 2,2,5,5-Tetramethylhex-(3)-in **216**<sup>288, 289c</sup>

In einem ausgeheizten 100 mL Stickstoffkolben wurden 8.30 mL einer 3 M-Lösung von Methylmagnesiumbromid in DEE (25.0 mmol, 1.30 eq.) bei -10 °C vorgelegt. Bei -10 °C wurde innerhalb von 3 h ein Lösung von 3.20 g 2-Chlor-2,5,5-trimethylhex-(3)-in **215** (20.0 mmol) in 15 mL DEE langsam zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 h bei -10 °C weitergerührt, danach wurde auf RT erwärmt. Es fiel ein farbloser Feststoff aus. Der Ansatz wurde 1 h unter Rückfluss gekocht. Unter Eiskühlung wurden 40 mL 2 M HCl zugetropft. Die wässrige Phase wurde mit Pentan (3×15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (1×30 mL) gewaschen und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei reduziertem Druck entfernt. 1.30 g **216** wurden durch Destillation (980 mbar, 74-78 °C) erhalten (9.40 mmol, 47 %).

Sdp. = 75 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):

δ = 1.15 (s, 18H, H<sub>1</sub>)<sup>340</sup>

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):

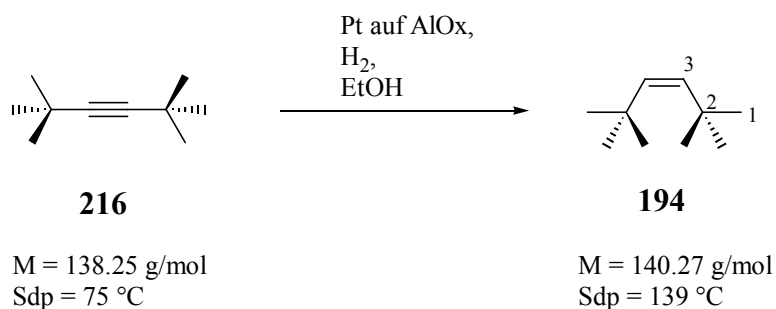
δ = 27.1 (C<sub>2</sub>), 31.5 (C<sub>1</sub>), 87.1 (C<sub>3</sub>)

MS (EI, 70 eV):<sup>340</sup>

m/z (%) = 138.0 (18) (M)<sup>•+</sup>, 124.0, 123.0 (8, 100) (M-CH<sub>3</sub>)<sup>•+</sup>, 107 (10) (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)<sup>•+</sup>, 95.0 (20) (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)<sup>•+</sup>, 81.0 (87) (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>)<sup>•+</sup>, 67.0 (24) (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sup>•+</sup>, 57.0 (25) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>•+</sup>, 55.0 (16) (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sup>•+</sup>

HRMS (EI, 70 eV):

138.1403 m/z, Δ = 0.5

19.2.1.6 Darstellung von (Z)-2,2,5,5-Tetramethylhex-(3)-en **194**<sup>289c</sup>

In einem DHK wurden 1.30 g 2,2,5,5-Tetramethylhex-(3)-in **216** (9.40 mmol) und 0.3 g 5 % Pt auf AlOx in 95 % Ethanol vorgelegt. Für 1 h wurde bei RT H<sub>2</sub> eingeleitet. Der Katalysator wurde durch Filtration abgetrennt, das Filtrat mit H<sub>2</sub>O versetzt und mit *n*-Pentan (3×25 mL) extrahiert. Durch fraktionierte Destillation (980 mbar, 139 °C) wurden 300 mg **194** isoliert (2.14 mmol, 23 %).

Sdp. = 139 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):<sup>330,343</sup>

δ = 1.17 (s, 18H, H<sub>1</sub>), 5.15 (s, 2H, H<sub>3</sub>)

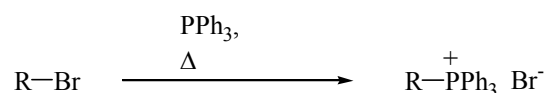
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):<sup>344</sup>

δ = 30.0 (C<sub>1</sub>), 32.3 (C<sub>2</sub>), 135.8 (C<sub>3</sub>)

## 19.2.2 Darstellung der (Z)-Olefine nach Wittig

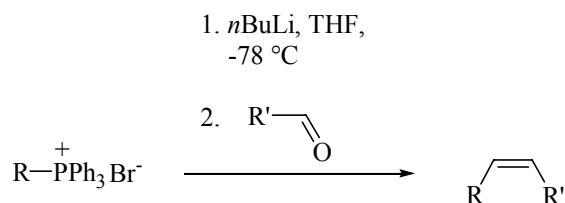
### 19.2.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### 19.2.2.1.1 AAV 3 zur Darstellung der Alkyltriphenylphosphoniumbromide<sup>279</sup>

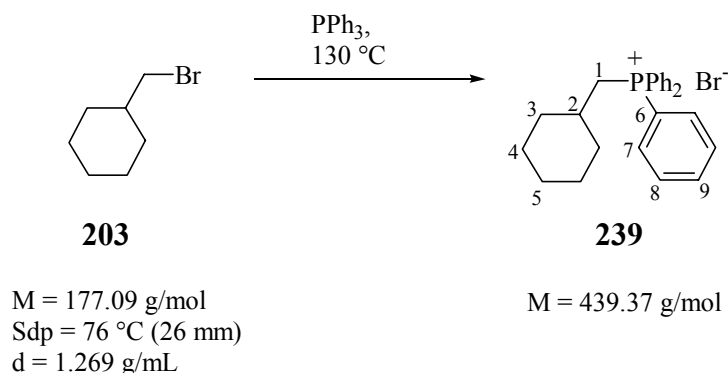


In einem 500 mL RK wurden 100 mmol eines Alkylbromides und 26.2 g Triphenylphosphin (100 mmol) in 150 mL Toluol oder ohne Lösungsmittel für 24 h erhitzt. Man erhielt einen farblosen Niederschlag, der abfiltriert und im HV getrocknet wurde.

#### 19.2.2.1.2 AAV 4 zur Darstellung der (Z)-Olefine durch die Wittig-Reaktion<sup>286</sup>



Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden ein Alkyltriphenylphosphoniumbromid in THF vorgelegt und tropfenweise mit 1.00 bis 1.20 eq. einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan versetzt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  wurde langsam ein Überschuss an Aldehyd zugesetzt. Danach wurde der Ansatz über Nacht gerührt, wobei langsam RT erreicht wurde und die tiefrote Farbe verschwand. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert und die organische Phase mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 200 mL Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Kieselgel filtriert. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in der Regel chromatographisch (Kieselgel, Pentan) gereinigt. Die Feinreinigung erfolgte durch eine fraktionierte Destillation.

19.2.2.2 Darstellung von (Z)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan **198**19.2.2.2.1 Darstellung von Cyclohexylmethyltriphenylphosphoniumbromid **239**

Gemäß AAV 3 wurde eine Lösung von 19.5 mL Brommethylcyclohexan **203** (140 mmol, 1.20 eq.) und 31.5 g Triphenylphosphin (120 mmol, 1.00 eq.) 24 h bei 130 °C unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur für 1 h auf 200 °C erhöht. Nach Aufarbeitung erhielt man 50.8 g eines farblosen Feststoffes (115 mmol, 96 %).

<sup>1</sup>H-NMR (d<sub>6</sub>-DMSO, 200 MHz):

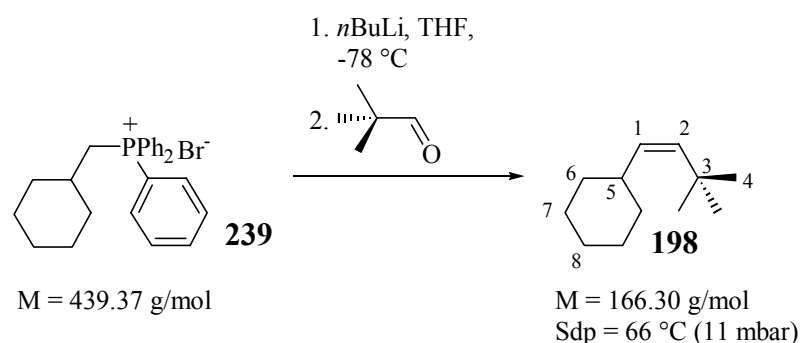
δ = 1.04-1.22 (m, 5H, H<sub>3/4/5</sub>), 1.41-1.63 (m, 6H, H<sub>2/3/4/5</sub>), 3.52 (dd, 2H, <sup>2</sup>J = 14.0 Hz, <sup>3</sup>J = 6.90 Hz, H<sub>1</sub>), 7.71-7.91 (m, 15H, H<sub>6/7/8/9</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):

δ = 25.3 (d, 1C, <sup>4</sup>J<sub>4-P</sub> = 5.3 Hz, C<sub>4</sub>), 32.5 (d, 1C, <sup>3</sup>J<sub>3-P</sub> = 4.1 Hz, C<sub>3</sub>), 34.0 (d, 1C, <sup>2</sup>J<sub>2-P</sub> = 8.6 Hz, C<sub>2</sub>), 119.4 (d, 3C, <sup>1</sup>J<sub>6-P</sub> = 85.0 Hz, C<sub>6</sub>), 130.4 (d, 6C, <sup>3</sup>J<sub>8-P</sub> = 12.4 Hz, C<sub>8</sub>), 133.7 (d, 6C, <sup>2</sup>J<sub>7-P</sub> = 12.4 Hz, C<sub>7</sub>), 135.0 (d, 3C, <sup>4</sup>J<sub>9-P</sub> = 2.9 Hz, C<sub>9</sub>)

<sup>31</sup>P (d<sub>6</sub>-DMSO, 81 MHz):

δ = 27.8 (t, 1P, <sup>2</sup>J<sub>P-1</sub> = 42.6 Hz)

19.2.2.2.2 Darstellung von (Z)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan **198**

Entsprechend AAV 4 wurden 22.0 g Cyclohexylmethyltriphenylphosphoniumbromid **239** (50.0 mmol, 1.00 eq.) in 150 mL THF bei  $-78\text{ °C}$  mit 37.5 mL einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan (60.0 mmol, 1.20 eq.) versetzt. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78\text{ °C}$  wurden langsam 10.8 mL Pivalinaldehyd **207** (100 mmol, 2.00 eq) zugesetzt. Bei der fraktionierten Destillation (11 mbar,  $66\text{ °C}$ ) wurden 3.01 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten (18.1 mmol, 36 %).

Sdp.:  $66\text{ °C}$  (11 mbar)

R<sub>f</sub>: 0.84 (Kieselgel, Pentan)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):<sup>345</sup>

$\delta$  = 0.98-1.30 (m, 5H, H<sub>6/7/8</sub>), 1.10 (s, 9H, H<sub>4</sub>), 1.62-1.74 (m, 5H, H<sub>6/7/8</sub>), 2.47 (tq, 1H, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, <sup>3</sup>J = 10.8 Hz, H<sub>5</sub>), 4.98 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 10.5 Hz, <sup>3</sup>J = 11.9 Hz, H<sub>1</sub>), 5.22 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 11.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, H<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):<sup>345</sup>

$\delta$  = 26.0 (2C, C<sub>7</sub>), 26.1 (C<sub>8</sub>), 31.5 (3C, C<sub>4</sub>), 33.1 (C<sub>3</sub>), 33.6 (2C, C<sub>6</sub>), 37.4 (C<sub>5</sub>), 135.4 (C<sub>1</sub>), 137.6 (C<sub>2</sub>)

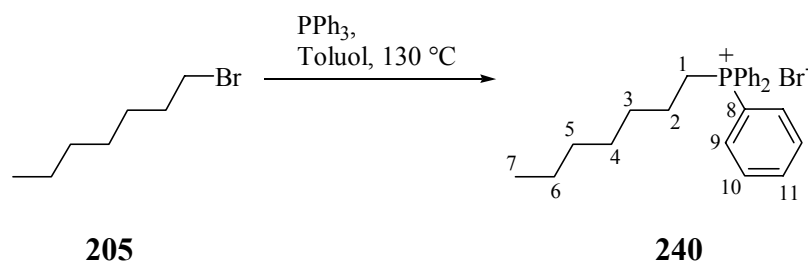
MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 166.0 (6) M<sup>•+</sup>, 151.0 (5) (C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>)<sup>•+</sup>, 110.0 (45) (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)<sup>•+</sup>, 109.0 (12) (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)<sup>•+</sup>, 83.0 (100) (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sup>•+</sup>, 70.0 (67) (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sup>•+</sup>, 69.0 (80) (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sup>•+</sup>, 57.0 (25) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>•+</sup>, 55.0 (42) (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)<sup>•+</sup>

CHN:

ber.: C 86.67 %, H 13.33 %

gef.: C 86.33 %, H 12.98 %

**19.2.2.3 Darstellung von (Z)-2,2-Dimethyldec-3-en 202****19.2.2.3.1 Darstellung von Heptyltriphenylphosphoniumbromid 240**

M = 179.11 g/mol  
 Fp = -58 °C  
 Sdp = 180 °C  
 d = 1.140 g/mL

M = 441.39 g/mol

Gemäß AAV 3 wurden in einem 500 mL RK 15.7 mL 1-Bromheptan **205** (100 mmol) und 26.2 g Triphenylphosphin (100 mmol, 1.00 eq.) in 150 mL Toluol für 24 h bei 130 °C erhitzt. Man erhielt ein farbloses, hochviskoses Öl, welches durch Einfließen in DEE kristallisiert wurde. Nach der Lagerung bei 0 °C für 12 h wurde der Niederschlag abfiltriert und im HV getrocknet. Man erhielt 24.6 g eines farblosen, feinkristallinen Feststoffes (55.8 mmol, 56 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO, 200 MHz):<sup>346</sup>

$\delta = 0.82$  (t, 3H,  $^3J = 6.8$  Hz, H<sub>7</sub>), 1.09-1.57 (m, 10H, H<sub>2/3/4/5/6</sub>), 3.56 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 7.74-7.90 (m, 15H, H<sub>8/9/10/11</sub>)

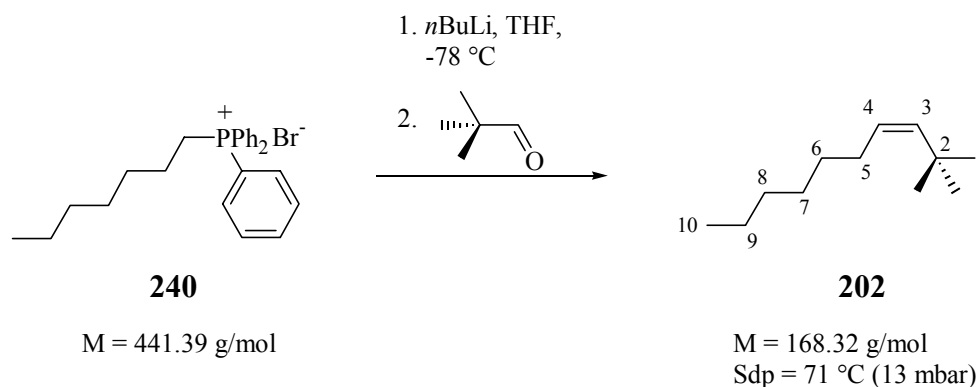
$^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):

$\delta = 14.1$  (C<sub>7</sub>), 20.8 (C<sub>2</sub>), 22.1 (C<sub>1</sub>), 28.0 (C<sub>6</sub>), 29.8 (C<sub>4</sub>), 30.1 (C<sub>3</sub>), 31.1 (C<sub>5</sub>), 118.8 (d, 3C,  $^1J_{8-P} = 85.4$  Hz, C<sub>8</sub>), 130.4 (d, 6C,  $^3J_{10-P} = 12.4$  Hz, C<sub>10</sub>), 133.7 (d, 6C,  $^2J_{9-P} = 9.9$  Hz, C<sub>9</sub>), 135.0 (d, 3C,  $^4J_{11-P} = 2.9$  Hz, C<sub>11</sub>)

$^{31}\text{P}$  ( $d_6$ -DMSO, 81 MHz):

$\delta = 29.4$  (t, 1P,  $^2J = 55.3$  Hz)

### 19.2.2.3.2 Darstellung von (Z)-2,2-Dimethyldec-(3)-en **202**



Entsprechend AAV 4 wurden zu einer Lösung von 11.0 g Heptyltriphenylphosphoniumbromid **240** (25.0 mmol) in 100 mL THF bei -78 °C langsam 18.8 mL *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 30.0 mmol, 1.20 eq.) zugegeben. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt. Bei -78 °C wurden sehr langsam 4.07 mL Pivalinaldehyd **207** (37.5 mmol, 1.50 eq.) zugesetzt. Bei der fraktionierten Destillation (13 mbar, 71 °C) wurden 3.35 g einer klaren farblosen Flüssigkeit erhalten (19.9 mmol, 80.0 %).

Sdp.: 71°C (13 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):

$\delta = 0.88$  (t, 3H,  $^3J = 7.0$  Hz,  $\text{H}_{10}$ ), 1.10 (s, 9H,  $\text{H}_1$ ), 1.29-1.36 (m, 8H,  $\text{H}_{6/7/8/9}$ ), 2.16 (dq, 2H,  $^3J = 7.1$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 5.15 (dt, 1H,  $^3J = 7.3$  Hz,  $^3J = 11.9$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 5.30 (dt, 1H,  $^3J = 11.9$  Hz,  $^3J = 1.6$  Hz,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 14.1$  ( $\text{C}_{10}$ ), 22.7 ( $\text{C}_9$ ), 28.4 ( $\text{C}_5$ ), 29.1 ( $\text{C}_7$ ), 30.3 ( $\text{C}_6$ ), 31.2 (3C,  $\text{C}_1$ ), 31.8 ( $\text{C}_8$ ), 33.1 ( $\text{C}_1$ ), 129.1 ( $\text{C}_4$ ), 139.6 ( $\text{C}_3$ )



MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 168.0 (12)  $M^{•+}$ , 97.0 (19)  $(C_7H_{13})^{•+}$ , 84.0 (35)  $(C_6H_{12})^{•+}$ , 83.0 (100)  $(C_6H_{11})^{•+}$ , 70.0 (33)  $(C_5H_{10})^{•+}$ , 69.0 (68)  $(C_5H_9)^{•+}$ , 57.0 (22)  $(C_4H_9)^{•+}$ , 55.0 (32)  $(C_4H_7)^{•+}$

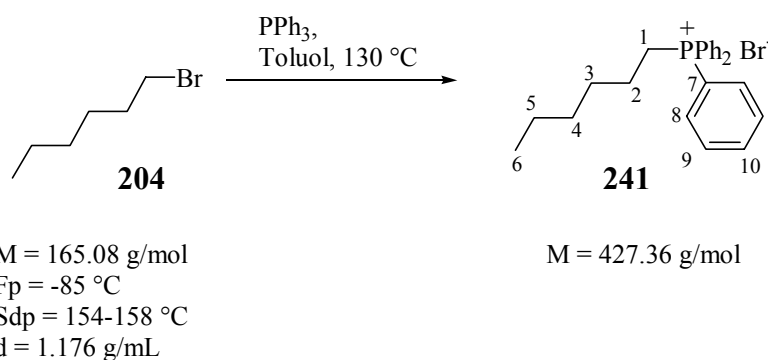
CHN:

ber.: C 85.63 %, H 14.37 %

gef.: C 85.64 %, H 14.01 %

### 19.2.2.4 Darstellung von (Z)-2,2-Dimethylnon-3-en **201**

#### 19.2.2.4.1 Darstellung von Hexyltriphenylphosphoniumbromid **241**



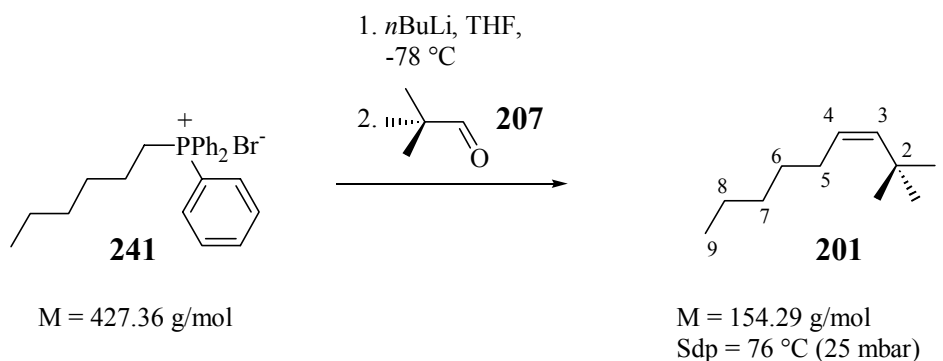
Gemäß AAV 3 wurden in einem 500 mL RK 19.4 mL 1-Bromheptan **204** (100 mmol) und 26.2 g Triphenylphosphin (100 mmol, 1.00 eq.) in 150 mL Toluol für 24 h bei 130 °C erhitzt. Man erhielt einen farblosen Niederschlag, der abfiltriert und im HV getrocknet wurde. Es wurden 38.5 g **241** erhalten (90.3 mmol, 90 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -DMSO, 200 MHz):

$\delta$  = 0.68 (t, 3H,  $^3J$  = 6.7 Hz,  $H_6$ ), 1.02-1.40 (m, 8H,  $H_{2/3/4/5}$ ), 2.28 (m, 2H,  $H_1$ ), 7.62-8.04 (m, 15H,  $H_{7/8/9/10}$ )<sup>347</sup>

$^{31}\text{P}$  ( $d_6$ -DMSO, 81 MHz):

$\delta$  = 25.3 (t, 1P,  $^2J$  = 42.1 Hz)

19.2.2.4.2 Darstellung von (Z)-2,2-Dimethylnon-(3)-en **201**

Entsprechend AAV 4 wurden zu einer Lösung von 8.52 g Heptyltriphenylphosphoniumbromid **241** (20.0 mmol) in 100 mL THF bei -78 °C langsam 12.5 mL *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 20.0 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt. Bei -78 °C wurden langsam 2.17 mL Pivalinaldehyd **207** (20.0 mmol, 1.00 eq.) zugesetzt. Bei der fraktionierten Destillation (25 mbar, 65-70 °C) wurden 2.08 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten (13.5 mmol, 67.5 %).

Sdp.: 75-70°C (25 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):

$\delta = 0.77$  (t, 3H,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_9$ ),  $0.98$  (s, 9H,  $\text{H}_1$ ),  $1.19$ - $1.23$  (m, 6H,  $\text{H}_{6/7/8}$ ),  $1.98$ - $2.06$  (m, 2H,  $\text{H}_5$ ),  $5.22$  (dt, 1H,  $^3J = 12.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_4$ ),  $5.30$  (dt, 1H,  $^3J = 12.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 1.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 14.1$  ( $\text{C}_9$ ),  $22.6$  ( $\text{C}_8$ ),  $28.4$  ( $\text{C}_1$ ),  $30.0$ ,  $31.1$ ,  $31.6$ ,  $32.6$ ,  $35.0$  ( $\text{C}_2$ ),  $129.1$  ( $\text{C}_4$ ),  $139.5$  ( $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $154.0$  (12)  $\text{M}^{+\bullet}$ ,  $83.0$  (19) ( $\text{C}_7\text{H}_{13}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $60.0$  (35) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $59.0$  (100) ( $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $56.0$  (33) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $55.0$  (68) ( $\text{C}_5\text{H}_9$ ) $^{+\bullet}$ ,  $43.0$  (22) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{+\bullet}$ ,  $41.0$  (32) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{+\bullet}$

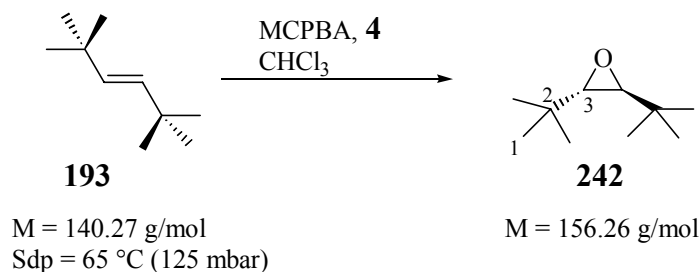
CHN:

ber.: C 85.63 %, H 14.37 %

gef.: C 85.64 %, H 14.01 %

## 19.3 Darstellung der Referenzepoxide für GC-Detektion

### 19.3.1 Darstellung von rac-(2*r*,3*r*)-2,3-Di-*tert*-butyloxiran **242**



Gemäß AAV 1 wurden 750 mg (E)-2,2,5,5-Tetramethylhex-3-en **193** (5.25 mmol, 1.00 eq.) mit 1.48 g **4** (8.56 mmol, 1.60 eq.) zu 780 mg farblosem, flüssigen **242** umgesetzt (4.99 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):

$\delta = 0.88$  (s, 18H,  $\text{H}_1$ ), 2.55 (s, 2H,  $\text{H}_3$ )

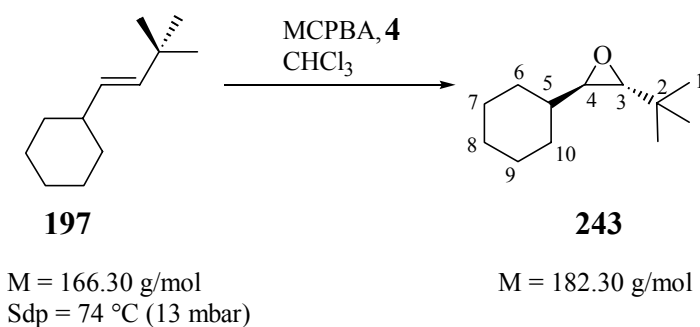
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 25.9$  (6C,  $\text{C}_1$ ), 30.4 (2C,  $\text{C}_2$ ), 63.2 (2C,  $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 141.0 (5) ( $\text{M-CH}_3$ ) $^{+\bullet}$ , 87.0 (33) ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ ) $^{+\bullet}$ , 70.0 (100) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{+\bullet}$ , 57.0 (63) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{+\bullet}$ , 55.0 (49) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{+\bullet}$

### 19.3.2 Darstellung von rac-(2*r*,3*r*)-2-*tert*-Butyl-3-cyclohexyloxiran **243**



Gemäß AAV 1 wurden 2.49 g (E)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan **197** (15.0 mmol, 1.00 eq.) mit 4.14 g **4** (24.0 mmol, 1.60 eq.) zu 2.44 g farblosem, flüssigen **243** umgesetzt (13.4 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):

$\delta = 0.86$  (s, 9H,  $\text{H}_1$ ), 1.02-1.23 (m, 5H,  $\text{H}_{6/7/8/9/10}$ ), 1.58-1.71 (m, 5H,  $\text{H}_{6/7/8/9/10}$ ), 1.82-1.87 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 2.47 (d, 1H,  $^3\text{J} = 2.4$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 2.51 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 2.5$  Hz,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{H}_4$ )

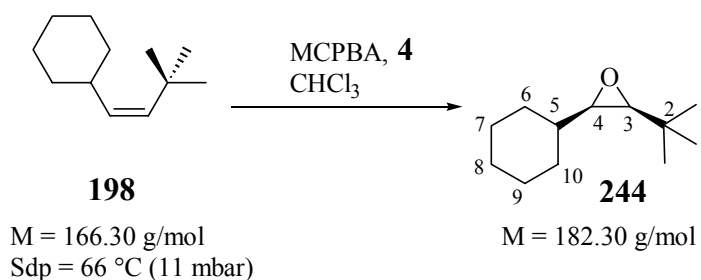
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):

$\delta = 25.5$  ( $\text{C}_{7/9}$ ), 25.7 ( $\text{C}_{7/9}$ ), 25.8 (3C,  $\text{C}_1$ ), 26.3 ( $\text{C}_8$ ), 29.1 ( $\text{C}_{6/10}$ ), 29.9 ( $\text{C}_{6/10}$ ), 30.5 ( $\text{C}_2$ ), 40.3 ( $\text{C}_5$ ), 55.5 ( $\text{C}_4$ ), 66.9 ( $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 182.0 (2)  $\text{M}^{\bullet+}$ , 167.0 (2) ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ) $^{\bullet+}$ , 112.0 (22) ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ ) $^{\bullet+}$ , 96.0 (46) ( $\text{C}_7\text{H}_{12}$ ) $^{\bullet+}$ , 81.0 (69) ( $\text{C}_6\text{H}_9$ ) $^{\bullet+}$ , 70.0 (100) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{\bullet+}$ , 57.0 (17) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{\bullet+}$ , 55.0 (38) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{\bullet+}$

### 19.3.3 Darstellung von rac-(2r,3s)-2-tert-Butyl-3-cyclohexyloxiran **244**



Gemäß AAV 1 wurden 830 mg (Z)-(3,3-Dimethylbut-1-enyl)-cyclohexan **198** (5.00 mmol, 1.00 eq.) mit 1.38 g **4** (8.00 mmol, 1.60 eq.) zu 910 mg farblosem, flüssigen **244** umgesetzt (4.99 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta = 0.99$  (s, 9H,  $\text{H}_1$ ), 1.04-1.28 (m, 5H,  $\text{H}_{6/7/8/9/10}$ ), 1.45-1.73 (m, 5H,  $\text{H}_{6/7/8/9/10}$ ), 1.95-1.97 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 2.54 (dd, 1H,  $^3\text{J} = 4.4$  Hz,  $^3\text{J} = 9.5$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 2.62 (d, 1H,  $^3\text{J} = 4.4$  Hz,  $\text{H}_3$ )

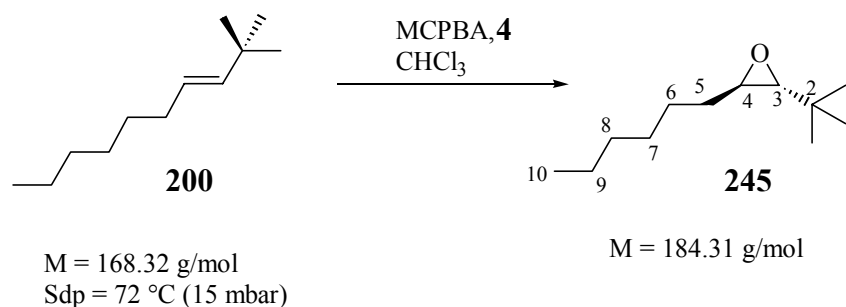
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):

$\delta = 25.4$  ( $\text{C}_{7/9}$ ),  $25.5$  ( $\text{C}_{7/9}$ ),  $26.2$  (3C,  $\text{C}_1$ ),  $27.7$  ( $\text{C}_8$ ),  $29.6$  ( $\text{C}_{6/10}$ ),  $31.5$  ( $\text{C}_{6/10}$ ),  $31.7$  ( $\text{C}_2$ ),  $36.3$  ( $\text{C}_5$ ),  $64.2$  ( $\text{C}_4$ ),  $66.0$  ( $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $182.0$  (2)  $\text{M}^{\bullet+}$ ,  $167.0$  (2) ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ) $^{\bullet+}$ ,  $112.0$  (22) ( $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ ) $^{\bullet+}$ ,  $96.0$  (46) ( $\text{C}_7\text{H}_{12}$ ) $^{\bullet+}$ ,  $81.0$  (69) ( $\text{C}_6\text{H}_9$ ) $^{\bullet+}$ ,  $70.0$  (100) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{\bullet+}$ ,  $57.0$  (17) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{\bullet+}$ ,  $55.0$  (38) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{\bullet+}$

### 19.3.4 Darstellung von rac-(2*r*,3*r*)-2-*tert*-Butyl-3-hexyloxiran **245**



Gemäß AAV 1 wurden 1.26 g (E)-2,2-Dimethyldec-3-en **200** (7.50 mmol, 1.00 eq.) mit 2.07 g **4** (12.0 mmol, 1.60 eq.) zu 1.25 g farblosem, flüssigen **245** umgesetzt (6.78 mmol, 90 %).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta = 0.85$  (t, 3H,  $^3\text{J} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{10}$ ),  $0.88$  (s, 9H,  $\text{H}_1$ ),  $1.26$ - $1.54$  (m, 10H,  $\text{H}_{5/6/7/8/9}$ ),  $2.43$  (d, 1H,  $^3\text{J} = 2.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3$ ),  $2.74$  (dd, 1H,  $^3\text{J} = 2.3 \text{ Hz}$ ,  $^3\text{J} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_4$ )

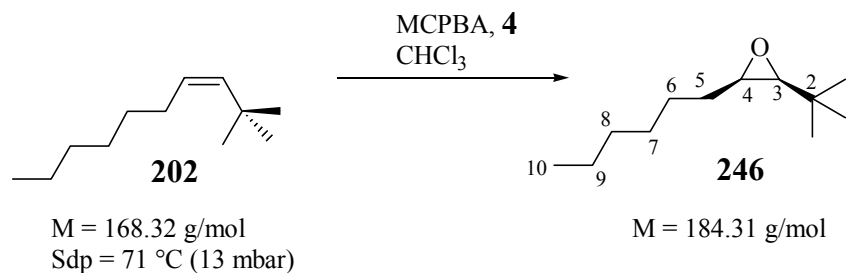
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):

$\delta = 14.0$  ( $\text{C}_{10}$ ),  $22.5$  ( $\text{C}_9$ ),  $25.8$  (3C,  $\text{C}_1$ ),  $26.1$  ( $\text{C}_6$ ),  $29.1$  ( $\text{C}_7$ ),  $30.6$  ( $\text{C}_2$ ),  $31.7$  ( $\text{C}_5$ ),  $32.4$  ( $\text{C}_8$ ),  $55.5$  ( $\text{C}_4$ ),  $66.9$  ( $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $127.0$  (12.2) ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$ ) $^{\bullet+}$ ,  $87.0$  (43.7) ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ ) $^{\bullet+}$ ,  $71.0$  (18.6) ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) $^{\bullet+}$ ,  $70.0$  (100.0) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{\bullet+}$ ,  $57.0$  (46) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{\bullet+}$ ,  $55.0$  (42) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{\bullet+}$

## 19.3.5 Darstellung von rac-(2r,3s)-2-tert-Butyl-3-hexyloxiran 246



Gemäß AAV 1 wurden 1.68 g (Z)-2,2-Dimethyldec-3-en **202** (10.0 mmol, 1.00 eq.) mit 2.76 g **4** (16.0 mmol, 1.60 eq.) zu 1.83 g farblosem, flüssigen **246** umgesetzt (9.93 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta = 0.87$  (t, 3H,  $^3J = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{10}$ ),  $0.99$  (s, 9H,  $\text{H}_1$ ),  $1.28\text{-}1.48$  (m, 8H,  $\text{H}_{6/7/8/9}$ ),  $1.67$  (q, 2H,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_5$ ),  $2.62$  (d, 1H,  $^3J = 4.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_3$ ),  $2.82$  (dd, 1H,  $^3J = 4.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_4$ )

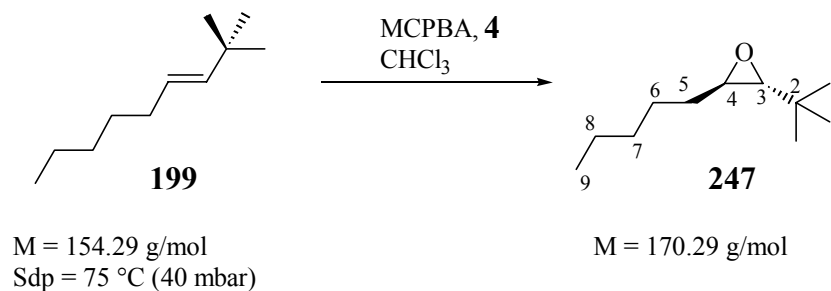
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):

$\delta = 14.0$  ( $\text{C}_{10}$ ),  $22.7$  ( $\text{C}_9$ ),  $27.7$  ( $\text{C}_6$ ),  $27.8$  (3C,  $\text{C}_1$ ),  $28.4$  ( $\text{C}_7$ ),  $29.2$  ( $\text{C}_5$ ),  $31.6$  ( $\text{C}_2$ ),  $31.7$  ( $\text{C}_8$ ),  $59.3$  ( $\text{C}_4$ ),  $65.4$  ( $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $127.0$  (2) ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $87.0$  (11) ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $71.0$  (9) ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $70.0$  (100) ( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ) $^{+\bullet}$ ,  $57.0$  (29) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $^{+\bullet}$ ,  $55.0$  (18) ( $\text{C}_4\text{H}_7$ ) $^{+\bullet}$

## 19.3.6 Darstellung von rac-(2r,3r)-2-tert-Butyl-3-pentyloxiran 247



Gemäß AAV 1 wurden 200 mg (Z)-2,2-Dimethylnon-3-en **199** (1.30 mmol, 1.00 eq.) mit 310 mg **4** (1.80 mmol, 1.40 eq.) zu 208 mg farblosem, flüssigen **247** umgesetzt (1.29 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta = 0.87$  (t, 3H,  $^3J = 6.3$  Hz,  $\text{H}_9$ ), 0.88 (s, 9H,  $\text{H}_1$ ), 1.28-1.39 (m, 8H,  $\text{H}_{5/6/7/8}$ ), 2.42 (d, 1H,  $^3J = 2.5$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 2.74 (dt, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $^3J = 2.5$  Hz,  $\text{H}_4$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):

$\delta = 13.9$  ( $\text{C}_9$ ), 22.5 ( $\text{C}_8$ ), 25.8 (3C,  $\text{C}_1$ ), 30.6 ( $\text{C}_{6/7}$ ), 31.6 ( $\text{C}_{6/7}$ ), 32.2 ( $\text{C}_5$ ), 35.1 ( $\text{C}_2$ ), 55.5 ( $\text{C}_4$ ), 67.0 ( $\text{C}_3$ )

### 19.3.7 Darstellung von rac-(2r,3s)-2-tert-Butyl-3-pentyloxiran **248**



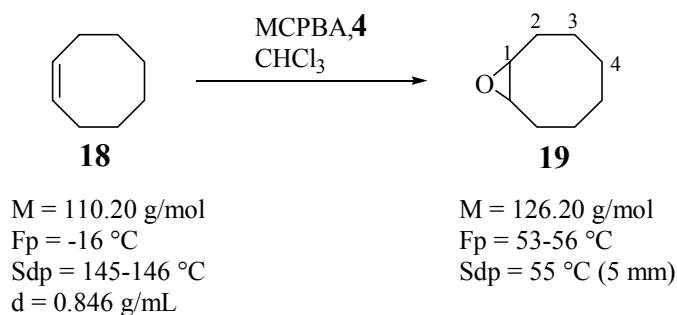
Gemäß AAV 1 wurden 200 mg (Z)-2,2-Dimethylnon-3-en **201** (1.30 mmol, 1.00 eq.) mit 310 mg **4** (1.80 mmol, 1.40 eq.) zu 200 mg farblosem, flüssigen **248** umgesetzt (1.25 mmol, 96 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta = 0.87$  (t, 3H,  $^3J = 6.3$  Hz,  $\text{H}_9$ ), 0.96 (s, 9H,  $\text{H}_1$ ), 1.26-1.66 (m, 8H,  $\text{H}_{5/6/7/8}$ ), 2.60 (d, 1H,  $^3J = 4.4$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 2.80 (dt, 1H,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^3J = 4.4$  Hz,  $\text{H}_4$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):

$\delta = 13.8$  ( $\text{C}_9$ ), 22.3 ( $\text{C}_8$ ), 27.2 ( $\text{C}_{6/7}$ ), 27.6 ( $\text{C}_{6/7}$ ), 28.0 (3C,  $\text{C}_1$ ), 31.3 ( $\text{C}_5$ ), 35.1 ( $\text{C}_2$ ), 59.2 ( $\text{C}_4$ ), 65.2 ( $\text{C}_3$ )

19.3.8 Darstellung von (Z)-Cyclooctenoxid **19**

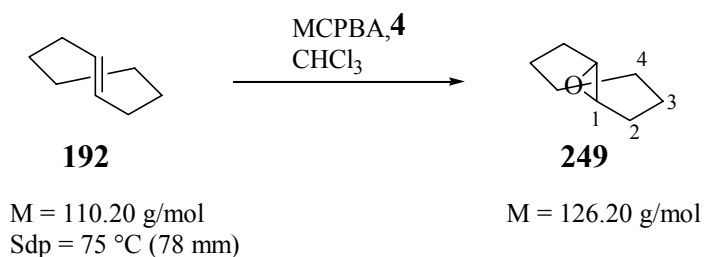
Gemäß AAV 1 wurden 1.00 g (Z)-Cycloocten **18** (9.07 mmol, 1.00 eq.) mit 2.50 g **4** (14.5 mmol, 1.60 eq.) zu 1.13 g farblosem, flüssigen **19** umgesetzt (8.95 mmol, 99 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):<sup>348,349</sup>

$\delta$  = 1.07-1.42 (m, 10H,  $\text{H}_{2\text{a}/3/4}$ ), 1.88 (m, 2H,  $\text{H}_{2\text{b}}$ ), 2.64 (m, 2H,  $\text{H}_1$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):<sup>350</sup>

$\delta$  = 24.0, 24.7, 24.9 ( $\text{C}_{2/3/4}$ ), 54.0 ( $\text{C}_1$ )

19.3.9 Darstellung von (E)-Cyclooctenoxid **249**

Gemäß AAV 1 wurden 540 mg (E)-Cycloocten (4.91 mmol, 1.00 eq.) mit 1.00 g MCPBA (5.80 mmol, 1.20 eq.) zu 590 g farblosem, flüssigen Produkt umgesetzt (4.66 mmol, 95 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta$  = 0.91-1.12 (m, 4H,  $\text{H}_{2/3/4}$ ), 1.34-1.55 (m, 2H,  $\text{H}_{2/3/4}$ ), 1.82-2.06 (m, 4H,  $\text{H}_{2/3/4}$ ), 2.17-2.26 (m, 2H,  $\text{H}_{2\text{a}}$ ), 2.62-2.65 (m, 2H,  $\text{H}_1$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):

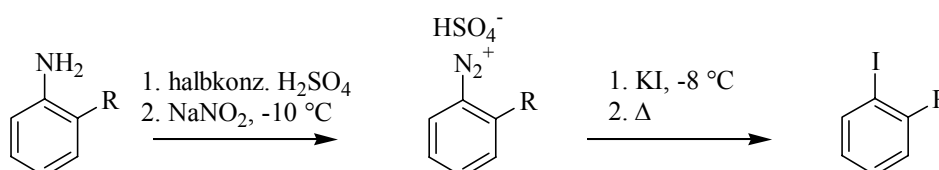
$\delta$  = 28.4, 28.4, 32.5 ( $\text{C}_{2/3/4}$ ), 59.5 ( $\text{C}_1$ )



## 20 Arylaldehydsynthese

### 20.1 Darstellung von *ortho*-alkylsubstituierten Benzaldehyden

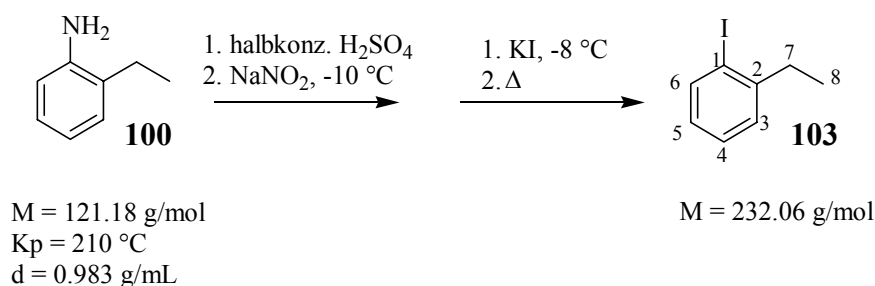
#### 20.1.1 AAV 5 zur Synthese von 1-Iod-2-alkylarylverbindungen<sup>170,171</sup>



60 mmol der *ortho*-Alkylanilinverbindung wurden in 30 mL H<sub>2</sub>O gegeben. Unter kräftigem Rühren wurden langsam 50 mL halbkonzentrierte Schwefelsäure zugegeben, wobei das Ammoniumsalz als feinverteilter farbloser Niederschlag ausfiel. Bei  $-10\text{ °C}$  wurde die Suspension mit einer wässrigen Nitritlösung versetzt, wobei die Temperatur  $-8\text{ °C}$  nicht überstieg. Nach kurzem Rühren wurde bei max.  $-8\text{ °C}$  eine frisch hergestellte, wässrige KI-Lösung zugetropft. Anschließend wurde die Reaktion langsam auf RT gebracht und für 2 h unter Rückfluss gekocht.

Die wässrige Phase wurde mit DEE (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N wässriger NaOH (2×100 mL), mit 2 N HCl (2×100 mL) und schließlich mit gesättigter NaCl-Lösung (2×100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde durch Destillation gereinigt.

#### 20.1.1.1 Darstellung von 1-Iod-2-ethylbenzen 103



Gemäß AAV 5 wurden 7.26 g 2-Ethylanilin **100** (60.0 mmol) bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 10 mL einer wässrigen 8 M Lösung  $\text{NaNO}_2$  (80.0 mmol) versetzt. Nach Umsetzen der entstandenen Diazoniumverbindung mit 15 mL einer wässrigen 5.33 M Lösung KI (80.0 mmol) bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden nach abschließender Destillation (18 mbar,  $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 8.03 g **103** erhalten (34.6 mmol, 58 %).

Sdp. =  $97\text{ }^{\circ}\text{C}$  (18 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 1.29$  (t,  $^3\text{J} = 7.6\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}_8$ ),  $2.77$  (q,  $^3\text{J} = 7.6\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_7$ ),  $6.85$  (td,  $^3\text{J} = 8.0\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.2\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_4$ ),  $7.19\text{--}7.35$  (m, 2H,  $\text{H}_{3/5}$ ),  $7.85$  (d,  $^3\text{J} = 8.0\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_6$ )

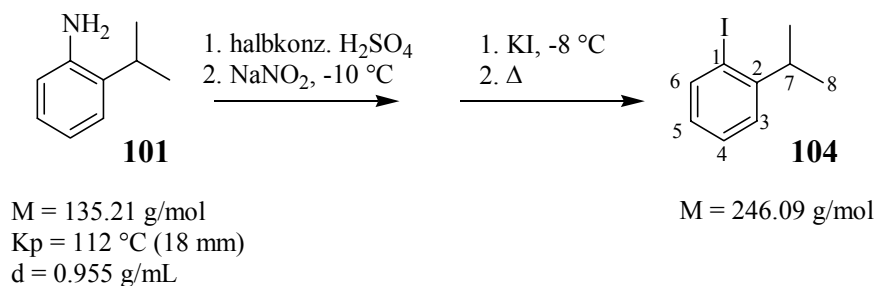
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 14.6$  ( $\text{C}_8$ ),  $34.2$  ( $\text{C}_7$ ),  $100.4$  ( $\text{C}_1$ ),  $127.5$  ( $\text{C}_4$ ),  $128.4$  ( $\text{C}_{3/5}$ ),  $128.5$  ( $\text{C}_{3/5}$ ),  $139.4$  ( $\text{C}_6$ ),  $146.5$  ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $233.0$ ,  $232.0$  (7, 100)  $\text{M}^+$ ,  $218.0$ ,  $217.0$  (1, 56) ( $\text{M-CH}_3$ ) $^+$ ,  $105.0$  (53) ( $\text{M-I}$ ) $^+$

### 20.1.1.2 Darstellung von 1-Iod-2-*iso*-propylbenzen **104**



Gemäß AAV 5 wurden 10.8 g 2-*iso*-Propylanilin **101** (80.0 mmol) in 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 45 mL halbkonz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 6.90 g  $\text{NaNO}_2$  (100 mmol) in 12 mL  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach Umsetzen der entstandenen Diazoniumverbindung mit einer vorgekühlten Lösung von 16.6 g KI (100.0 mmol) in 18 mL  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden nach abschließender Destillation (18 mbar,  $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 10.4 g **104** erhalten (42.2 mmol, 53 %).

Sdp. = 104 °C (18 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>351</sup>

$\delta$  = 1.21 (d,  $^3\text{J}$  = 6.7 Hz, 6H,  $\text{H}_8$ ), 3.17 (sept,  $^3\text{J}$  = 6.8 Hz, 1H,  $\text{H}_7$ ), 6.70-6.79 (m, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.09-7.23 (m, 2H,  $\text{H}_{3/5}$ ), 7.80 (dd,  $^3\text{J}$  = 8.0 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.3 Hz,  $\text{H}_6$ )

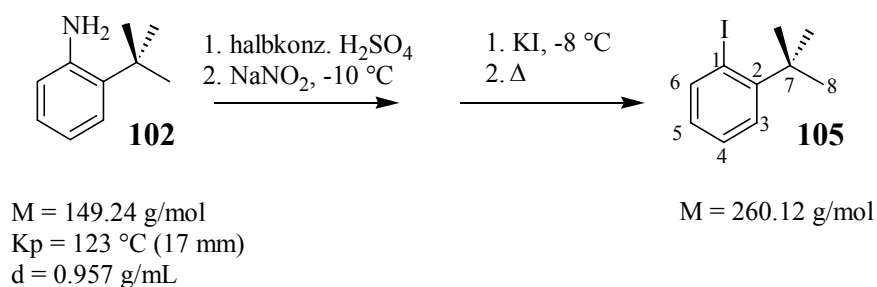
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  = 23.1 ( $\text{C}_8$ ), 38.0 ( $\text{C}_7$ ), 102.4 ( $\text{C}_1$ ), 125.2 ( $\text{C}_4$ ), 127.6 ( $\text{C}_{3/5}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{3/5}$ ), 139.5 ( $\text{C}_6$ ), 150.3 ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 247.0, 246.0 (6, 100)  $\text{M}^{+}$ , 232.0, 231.0 (5, 72)  $(\text{M}-\text{CH}_3)^{+}$ , 104.0 (49)  $(\text{M}-\text{CH}_3-\text{I})^{+}$

### 20.1.1.3 Darstellung von 1-Iod-2-*tert*-butylbenzen **105**<sup>352</sup>



Gemäß AAV 5 wurden 5.50 g 2-*tert*-Butylanilin **102** (36.9 mmol) mit 45 mL halbkonz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt. Die Lösung wurde innerhalb von 15 min mit einer gekühlten Lösung von 5.00 g  $\text{NaNO}_2$  (72.5 mmol) in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und 10 min nachgerührt. Bei  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine Lösung von 15.0 g KI (90.4 mmol) in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt und der Ansatz über Nacht gerührt. Nach Aufarbeitung wurden durch Destillation (10 mbar,  $108 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 2.50 g reines **105** erhalten (9.61 mmol, 26 %).

Sdp. = 108 °C (10 mbar)

$^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 1.53$  (s, 9H,  $\text{H}_8$ ), 6.82 (dt,  $^3\text{J} = 6.1$  Hz,  $^4\text{J} = 0.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4/5}$ ), 7.24 (dt,  $^3\text{J} = 6.8$  Hz,  $^4\text{J} = 0.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_{4/5}$ ), 7.44 (dd,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $^4\text{J} = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7.99 (dd,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz,  $^4\text{J} = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_6$ )

$^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 30.3$  ( $\text{C}_8$ ), 37.1 ( $\text{C}_7$ ), 95.6 ( $\text{C}_1$ ), 128.0 ( $\text{C}_{3/4/5}$ ), 128.3 ( $\text{C}_{3/4/5}$ ), 144.0 ( $\text{C}_6$ ), 150.6 ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

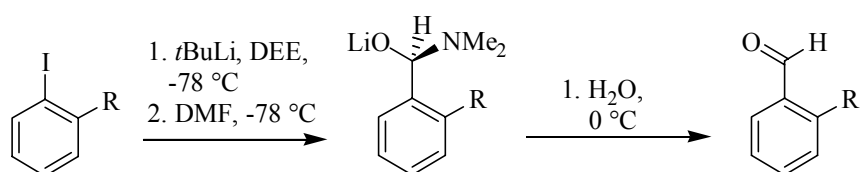
$m/z$  (%) = 261.0, 260.0 (8, 81)  $\text{M}^+$ , 245.0 (67) ( $\text{M}-\text{CH}_3^+$ ), 217.0 (100), 118.1 (20) ( $\text{M}-$   
( $\text{CH}_3+\text{I}$ ) $^+$ ), 117.1 (18), 116.1 (7), 115.1 (16), 91.0 (33) ( $\text{M}-(\text{tBu}+\text{I})^+$ )

CHN:

ber.: C: 46.17 % H: 5.00 %

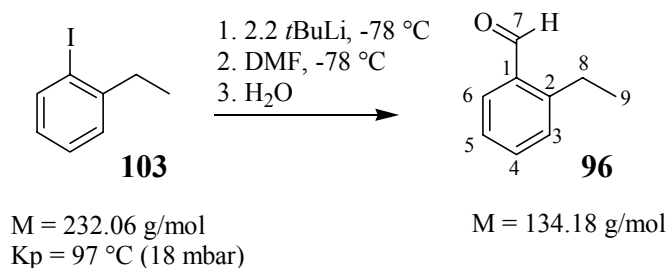
gef.: C: 46.18 % H: 4.78 %

### 20.1.2 AAV 6 zur Synthese von 2-Alkylbenzaldehyden



In einem ausgeheizten Stickstoffkolben wurden zu einer Lösung von *ortho*-Alkyliodbenzen in absolutem DEE unter Schutzgas bei  $-78^\circ\text{C}$  2.20 eq. einer 1.7 M Lösung von  $t\text{BuLi}$  in Hexan zugetropft. Nach 1 h Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde 1 eq. DMF zugesetzt.<sup>353</sup> Der Ansatz wurde weitere 30 min gerührt. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung durch Zugabe einer gesättigten Ammoniumchloridlösung hydrolysiert.

Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit DEE (2×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei reduziertem Druck wurde das Produkt entweder über Destillation oder über Säulenfiltration gereinigt.

20.1.2.1 Darstellung von 2-Ethylbenzaldehyd **96**

Gemäß AAV 6 wurden 10.6 g *ortho*-Ethyliodbenzen **103** (45.7 mmol) mit 60 mL einer 1.7 M Lösung *t*BuLi in Hexan (102 mmol) bei  $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$  umgesetzt. Die Aryllithiumverbindung wurde mit 3.33 g DMF (45.7 mmol) bei  $-78 \text{ } ^\circ$  umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden 3.45 g **96** durch Destillation (18 mbar,  $87 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) gewonnen (25.8 mmol, 56 %).

Sdp. =  $87 \text{ } ^\circ\text{C}$  (18 mbar)

$^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>354</sup>

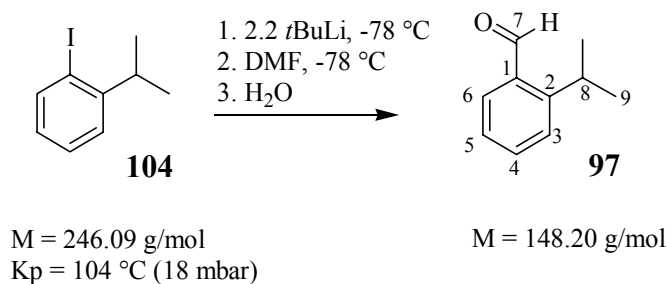
$\delta = 1.25$  (t,  $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{H}_9$ ),  $3.05$  (q,  $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_8$ ),  $7.27\text{-}7.38$  (m, 2H,  $\text{H}_{3/5}$ ),  $7.51$  (dt,  $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_4$ ),  $7.85$  (dd,  $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_6$ ),  $10.27$  (s, 1H,  $\text{H}_7$ )

$^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>354b</sup>

$\delta = 16.3$  ( $\text{C}_9$ ),  $25.7$  ( $\text{C}_8$ ),  $126.3$  ( $\text{C}_3$ ),  $130.2$  ( $\text{C}_5$ ),  $131.7$  ( $\text{C}_4$ ),  $133.5$  ( $\text{C}_6$ ),  $133.9$  ( $\text{C}_1$ ),  $148.1$  ( $\text{C}_2$ ),  $193.2$  ( $\text{C}_7$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $135.0$ ,  $134.0$  (9, 100)  $\text{M}^+$ ,  $133.0$  (62)  $(\text{M}-\text{H})^+$ ,  $119.0$  (2)  $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ ,  $117.0$ ,  $116.0$ ,  $115.0$  (6, 4, 8),  $105.0$  (79)  $(\text{M}-\text{CHO})^+$ ,  $91.0$  (49)  $(\text{Ph}-\text{CH}_2)^+$

20.1.2.2 Darstellung von 2-*iso*-Propylbenzaldehyd **97**

Gemäß AAV 6 wurden 9.88 g *ortho*-(*iso*-Propyl)-iodbenzen **104** (40.1 mmol) in 120 mL absolutem THF mit 52.2 mL einer 1.7 M Lösung *t*BuLi in Hexan (88.7 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt. Die Aryllithiumverbindung wurde mit 2.94 g DMF (40.1 mmol) bei  $-78\text{ }^\circ$  umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden 1.60 g **97** durch Destillation (18 mbar,  $96\text{ }^\circ\text{C}$ ) gewonnen (12.1 mmol, 32 %).

Sdp. =  $96\text{ }^\circ\text{C}$  (18 mbar)

$^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>353,355</sup>

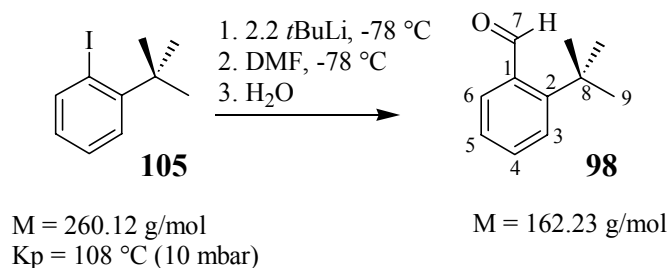
$\delta = 1.29$  (d,  $^3J = 6.7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{H}_9$ ),  $3.17$  (sept,  $^3J = 6.8\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_8$ ),  $7.29\text{--}7.54$  (m, 3H,  $\text{H}_{3/4/5}$ ),  $7.82$  (dd,  $^3J = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.5\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_6$ ),  $10.35$  (s, 1H,  $\text{H}_7$ )

$^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>356</sup>

$\delta = 23.9$  ( $\text{C}_9$ ),  $35.3$  ( $\text{C}_8$ ),  $126.1$  ( $\text{C}_2$ ),  $131.5$  ( $\text{C}_{4/6}$ ),  $133.0$  ( $\text{C}_1$ ),  $134.0$  ( $\text{C}_5$ ),  $151.4$  ( $\text{C}_2$ ),  $192.4$  ( $\text{C}_7$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $149.0$ ,  $148.0$  (32, 100)  $\text{M}^+$ ,  $147.0$  (27) ( $\text{M-H}$ ) $^+$ ,  $134.0$ ,  $133.0$  (2, 52) ( $\text{M-CH}_3$ ) $^+$ ,  $131.0$ ,  $130.0$ ,  $129.0$ ,  $128.0$  (43, 20, 34, 6),  $119.0$  (99) ( $\text{M-(CHO)}$ ) $^+$ ,  $91.0$  (59) ( $\text{Ph-CH}_2$ ) $^+$

20.1.2.3 Darstellung von 2-*tert*-Butylbenzaldehyd **98**

Gemäß AAV 6 wurden 1.87 g *ortho*-(*tert*-Butyl)-iodbenzen **105** (7.20 mmol) in 50 mL absolutem THF mit 10.2 mL einer 1.7 M Lösung *t*BuLi in Hexan (17.3 mmol, 2.40 eq.) bei  $-78 \text{ } ^\circ\text{C}$  umgesetzt. Nach Zugabe von 0.63 g DMF (8.63 mmol, 1.30 eq.) bei  $-78 \text{ } ^\circ$  wurde die Reaktion nach 30 min durch Zugabe von einer wässrigen gesättigten Ammoniumchlorid-lösung abgebrochen. Nach Aufarbeitung wurden 0.43 g **98** durch Destillation (18 mbar,  $112 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) gewonnen (2.76 mmol, 38 %).

Sdp. =  $112 \text{ } ^\circ\text{C}$  (18 mbar)

$^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 1.52$  (s, 9H,  $\text{H}_9$ ),  $6.81$  (m, 1H,  $\text{H}_4$ ),  $7.26$  (m, 1H,  $\text{H}_5$ ),  $7.42$  (dd,  $^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_3$ ),  $7.98$  (dd,  $^3\text{J} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}_6$ ),  $10.84$  (s, 1H,  $\text{H}_7$ )

$^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

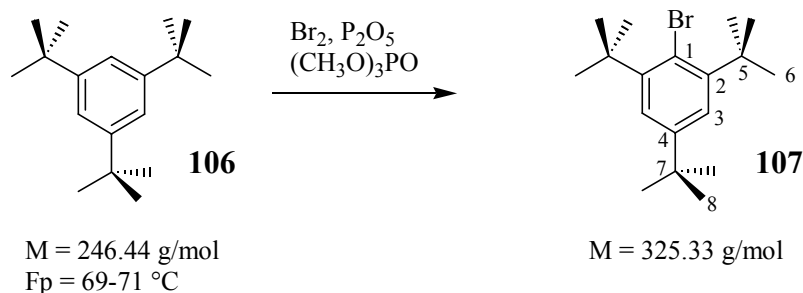
$\delta = 33.0$  ( $\text{C}_9$ ),  $35.8$  ( $\text{C}_8$ ),  $126.4$  ( $\text{C}_3$ ),  $130.3$  ( $\text{C}_{4/5}$ ),  $133.4$  ( $\text{C}_6$ ),  $192.9$  ( $\text{C}_7$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $163.0$ ,  $162.0$  (12, 100)  $\text{M}^+$ ,  $161.0$  (33) ( $\text{M-H}$ ) $^+$ ,  $148.0$ ,  $147.0$  (4, 51) ( $\text{M-CH}_3$ ) $^+$ ,  $145.0$ ,  $144.0$ ,  $143.0$ ,  $142.0$  (43, 20, 34, 6),  $133.0$  (87) ( $\text{M-(CHO)}$ ) $^+$ ,  $91.0$  (59) ( $\text{Ph-CH}_2$ ) $^+$

## 20.2 Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzaldehyd 99

### 20.2.1 Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzen 107<sup>174</sup>



In einem ausgeheizten DHK mit Hahn, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Argon 15.6 g 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzen **106** (60.0 mmol) und 67.3 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  (470 mmol) in 164 g Trimethylphosphat vorgelegt. Unter Lichtausschluss wurde dem Reaktionsansatz innerhalb von 30 min eine Lösung von 11.2 g  $\text{Br}_2$  (70.0 mmol) in 81.3 g Trimethylphosphat zugesetzt. Die Reaktion wurde unter Rühren 41 h auf 60 °C erwärmt.

Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese vorsichtig in 50 mL Eiswasser eingetragen. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und bei 4 °C mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Das Rohprodukt (20.9 g) wurde aus 150 mL eines  $\text{CHCl}_3$ /Ethanol-Gemisches (1/10) umkristallisiert. Es wurden 11.0 g farblose Kristalle erhalten (33.8 mmol, 58 %).

Fp.: 168 °C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>174</sup>

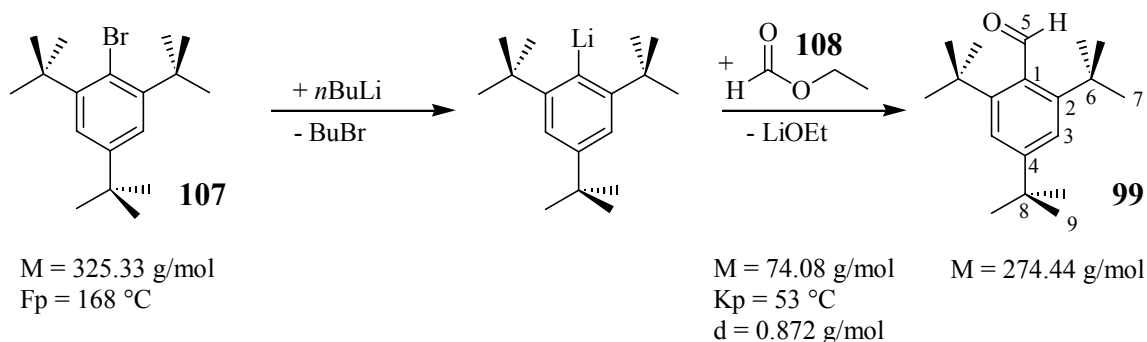
$\delta = 1.24$  (s, 9H,  $\text{H}_8$ ), 1.51 (s, 18H,  $\text{H}_6$ ), 7.36 (s, 2H,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 31.4$  ( $\text{C}_6$ ), 31.8 ( $\text{C}_8$ ), 35.4 ( $\text{C}_7$ ), 38.8 ( $\text{C}_5$ ), 124.1 ( $\text{C}_3$ ), 148.8 ( $\text{C}_4$ ), 149.0 ( $\text{C}_2$ )

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben<sup>174</sup> überein.



20.2.2 Darstellung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzaldehyd **99**<sup>175</sup>

In einem DHK mit Stopfen, Hahn, Tropftrichter und Rührfisch wurden unter Argon 11.0 g 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzen **107** (33.8 mmol) in 160 mL absolutem THF vorgelegt. Nach Abkühlen des Ansatzes auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde im Verlauf von 10 min 26.0 mL einer 1.6 M Lösung von  $n\text{BuLi}$  in  $n$ -Hexan (41.6 mmol, 1.23 eq.) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 30 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurden 6.90 mL Ameisensäureethylester **108** (85.4 mmol) innerhalb von 30 min zugegeben und der Ansatz noch 1 h bei tiefer Temperatur weitergerührt. Der Ansatz wurde langsam auf RT erwärmt und die Reaktion mit 100 mL einer gesättigten wässrigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung abgebrochen. Die wässrige Phase wurde mit DEE (4×40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, im Vakuum eingedampft und getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Säulenchromatographie (Kieselgel, DEE/Hexan (30/1),  $R_f = 0.67$ ). Es wurden 2.87 g **99** erhalten (10.5 mmol, 31 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 1.43$  (s, 9H,  $\text{H}_9$ ),  $1.47$  (s, 18H,  $\text{H}_7$ ),  $7.48$  (s, 2H,  $\text{H}_3$ ),  $11.22$  (s,  $\text{H}_5$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

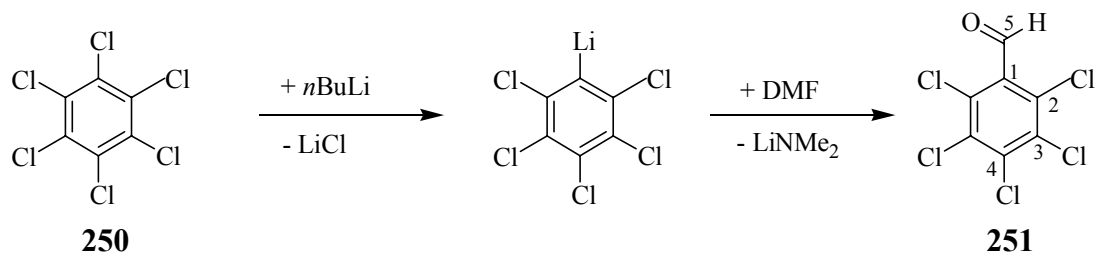
$\delta = 31.7$  ( $\text{C}_4$ ),  $33.0$  ( $\text{C}_7$ ),  $35.5$  ( $\text{C}_8$ ),  $37.1$  ( $\text{C}_6$ ),  $122.0$  ( $\text{C}_3$ ),  $137.6$  ( $\text{C}_1$ ),  $147.8$  ( $\text{C}_2$ ),  $151.3$  ( $\text{C}_4$ ),  $203.6$  ( $\text{C}_5$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) =  $274.0$  (23)  $\text{M}^+$ ,  $57.0$  (100) ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sup>+</sup>

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben<sup>175</sup> überein.

### 20.3 Darstellung von Pentachlorbenzaldehyd **251**<sup>357</sup>



M = 284.78 g/mol  
Sdp = 325 °C  
Fp = 228 °C

M = 278.35 g/mol

In einem 250 mL-Stickstoffkolben wurden 8.55 g Hexachlorbenzen **250** (30.0 mmol) in 100 mL absolutem THF suspendiert. Bei  $-30\text{ °C}$  wurden 19.0 mL einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan (30.4 mmol) langsam hinzugegeben, wobei sich der Ansatz von orange über rot nach schwarz verfärbte. Nach 30 min Rühren bei  $-30\text{ °C}$  wurde der Ansatz auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt und mit 4.50 mL DMF (4.25 g, 58.1 mmol) versetzt. Nach 15 min wurde der Ansatz auf  $-40\text{ °C}$  gebracht und bei dieser Temperatur 40 min gerührt. Bei  $-40\text{ °C}$  wurde die Reaktion durch 1.5 M HCl abgebrochen. Nach dem Auftauen wurde die Reaktionsmischung mit 10 mL AcOEt und dreimal mit je 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Die Lösungsmittel wurden bei reduziertem Druck entfernt. Das gelbliche Rohprodukt wurde nach Trocknen in HV in *n*-Hexan aufgekocht und heiß filtriert. Nach Einengen aller Fraktion wurden 2.30 g an weißem **251** erhalten (8.26 mmol, 28 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>358</sup>

$\delta = 10.71$  (s, 1H, H<sub>5</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>358</sup>

$\delta = 133.1$  (C<sub>3</sub>), 133.5 (C<sub>2</sub>), 134.2 (C<sub>4</sub>), 137.4 (C<sub>1</sub>), 187.5 (C<sub>5</sub>)

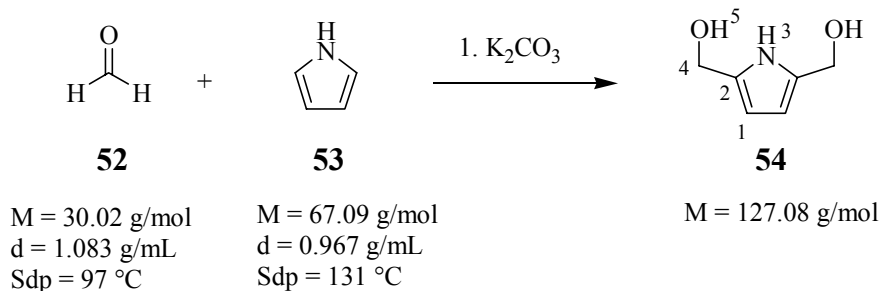
MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 287.0, 286.0, 285.0, 284.0, 283.0, 282.0, 281.0, 280.0, 279.0, 278.0, 277.0, 276.0 (5, 66, 6, 70, 9, 56, 42, 62, 83, 74, 100)  $\text{M}^+$ , 254.0, 253.0, 252.0, 251.0, 250.0, 249.0, 248.0, 247.0 (13, 12, 37, 34, 55, 49, 33, 29) (M-CHO)<sup>+</sup>, 214.0 (59) (M-(CHO+Cl))<sup>+</sup>, 177.0 (46) (M-(CHO+2Cl))<sup>+</sup>, 142.0 (66) (M-(CHO+3Cl))<sup>+</sup>



## 21.2 Darstellung von Porphin 49 durch (3+1) Kondensation<sup>135</sup>

### 21.2.1 Darstellung von 2,5-Bis-(hydroxymethyl)-pyrrol 54<sup>136</sup>



In einem Stickstoffkolben mit Rührfisch wurden 900 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach Zugabe von 9.09 g einer 37 %igen wässrigen Formalinlösung (112 mmol) und 3.89 mL **53** (56.0 mmol) unter Schutzgas wurde die Reaktionsmischung für 7 d bei 4 °C gerührt. Von der farblosen Lösung wurde im Hochvakuum bei RT das Lösungsmittel abdestilliert und der farblose, ölige Rückstand in Aceton aufgenommen. Der Ansatz wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum bei RT abdestilliert und der leicht gelbe, ölige Rückstand aus Aceton/ $\text{CHCl}_3$  (1/1) auskristallisiert. Es konnten 4.29 g **54** isoliert werden (33.8 mmol, 30.1 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ):

$\delta = 4.31$  (d, 4H,  $\text{H}_4$ ), 4.77 (t, 2H,  $^3\text{J} = 5.4$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 5.76 (d, 2H,  $^3\text{J} = 2.4$  Hz,  $\text{H}_1$ ), 10.50 (s, breit, 1H,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

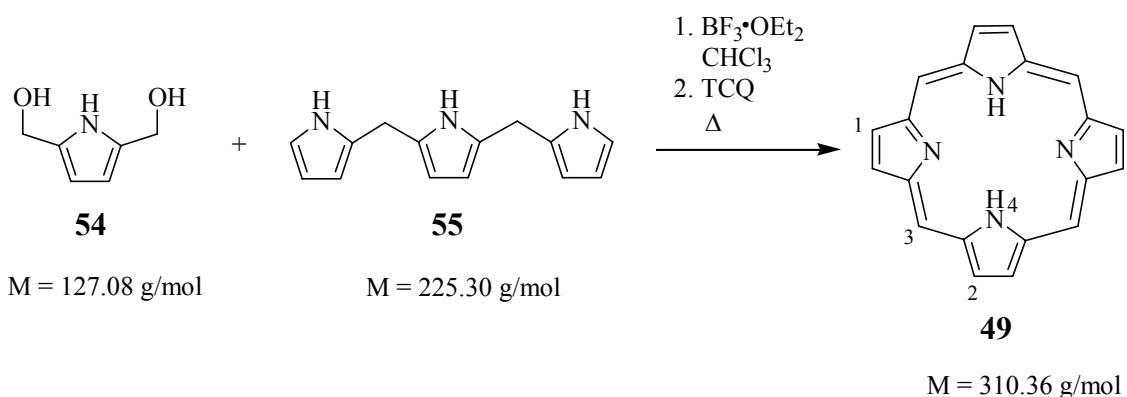
$\delta = 56.7$  ( $\text{C}_4$ ), 105.8 ( $\text{C}_1$ ), 132.3 ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 127.0 (29)  $\text{M}^+$ , 110.0 (90)  $(\text{M-OH})^+$ , 96.0 (11)  $(\text{M-CH}_2\text{OH})^+$ , 80.0 (100)  $(\text{M-(O, CH}_2\text{OH)})^+$

Die angegebenen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.<sup>135</sup>



21.2.3 Darstellung von Porphin **49**<sup>135</sup>

In einem 250 mL Stickstoffkolben wurden in 150 mL destilliertem und entgastem  $\text{CHCl}_3$  225 mg Tripyrran **55** (1.00 mmol) und 127 mg 2,5-Bis-(hydroxymethyl)-pyrrol **54** (1.00 mmol) vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.05 mL  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (395  $\mu\text{mol}$ ) wurde der Ansatz 90 min bei RT gerührt. 700 mg TCQ (2.85 mmol) wurden dem Ansatz hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min refluxiert. Nach Chromatographie analog der Vorschrift aus 21.1 wurden 81 mg **49** erhalten (261  $\mu\text{mol}$ , 26.1 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -3.80$  (s, 2H,  $\text{H}_4$ ), 9.63 (s, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ ), 10.44 (s, 4H,  $\text{H}_3$ )

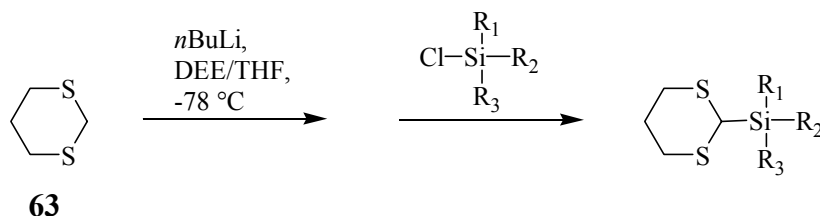
UV/Vis:

$\lambda/\text{nm}$  (log  $\epsilon$ ) : 396 (5.4), 489 (4.2), 519 (3.4), 563 (3.6), 569 (3.6)

Die gefundenen analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben für die NMR-<sup>359</sup> und die UV/Vis-Spektroskopie<sup>135</sup> überein.

## 22 Darstellung von silylierten Porphinen

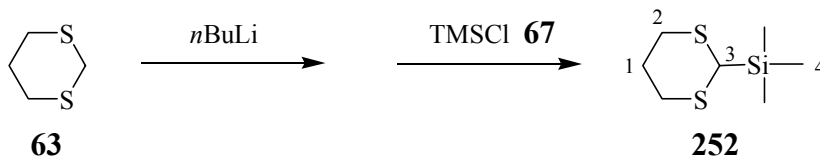
### 22.1 AAV 7: Darstellung von Trialkylsiliziumthioacetalen<sup>148</sup>



M = 120.24 g/mol  
 Fp = 51-54 °C  
 Sdp = 207 °C

In einem Stickstoffkolben mit Rührfisch wurde 1,3-Dithian **63** in THF/DEE bei  $-78\text{ °C}$  vorgelegt. Langsam wurden 1.20 eq. *n*BuLi zugesetzt. Nach ca. 3 h Rühren wurde dem Ansatz eine Lösung des Chlortrialkylsilans in THF/DEE bei  $-78\text{ °C}$  zugesetzt. Nach Rühren für ca. 3 h bei  $-78\text{ °C}$  wurde der Ansatz auf RT erwärmt und über Nacht weitergerührt. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit DEE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden jeweils zweimal mit  $\text{H}_2\text{O}$ , mit einer 10 %igen wässrigen KOH bzw. NaOH-Lösung und wiederum  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurden die Lösungsmittel bei reduziertem Druck abdestilliert. Die Reinigung erfolgte in der Regel durch Destillation.

#### 22.1.1 Darstellung von 1,3-Dithian-2-yl-(trimethyl)-silan **252**



M = 120.24 g/mol  
 Fp = 51-54 °C  
 Sdp = 207 °C

M = 108.64 g/mol  
 d = 0.857 g/mL  
 Sdp = 57 °C

M = 192.42 g/mol

Gemäß AAV 7 wurden 3.50 g 1,3-Dithian **63** (29.1 mmol) in 60 mL THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 21.8 mL *n*BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 34.9 mmol, 1.20 eq.) versetzt. Nach 3 h wurden 3.49 g Chlortrimethylsilan **67** (4.10 mL, 32.1 mmol) zugegeben.

Nach Aufreinigung wurden durch Destillation (0.22 mbar,  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 4.52 g eines schwach gelblichen Öls mit intensivem Geruch erhalten (23.5 mmol, 81 %).

Sdp =  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$  (0.22 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>148c,f,360</sup>

$\delta = 0.09$  (s, 9H,  $\text{H}_4$ ), 1.87-1.97 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ), 2.53-2.74 (m, 4H,  $\text{H}_2$ ), 3.53 (s, 1H,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>148f</sup>

$\delta = -0.5$  ( $\text{C}_4$ ), 28.7 ( $\text{C}_1$ ), 33.6 ( $\text{C}_2$ ), 36.8 ( $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

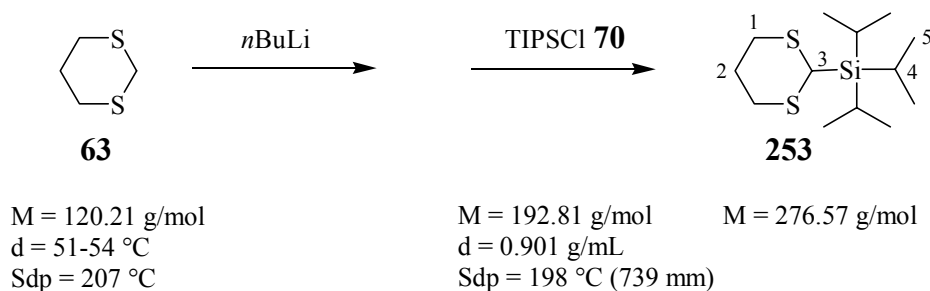
$m/z$  (%) = 192.0 (21)  $\text{M}^{++}$ , 177.0 (41)  $(\text{M-Me})^{++}$ , 119.0 (100)  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2)^{++}$ , 73.0 (42)  $(\text{SiMe}_3)^{++}$

CHN:

ber.: C 43.69 %, H 8.38 %

gef.: C 43.61 %, H 8.39 %

### 22.1.2 Darstellung von 1,3-Dithian-2-yl-(tri-*iso*-propyl)-silan **253**





Gemäß AAV 7 wurden 9.02 g 1,3-Dithian **63** (75.0 mmol) in 60 mL THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 50.0 mL *n*BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 80 mmol, 1.05 eq.) versetzt. Nach 2.5 h wurden 14.9 g Chlortri-*iso*-propylsilan **70** (16.5 mL, 75 mmol) zugegeben.

Der erhaltene Feststoff wurde zur weiteren Reinigung im HV umkondensiert. Es wurden 19.7 g eines weißgelben, kristallinen Feststoffes erhalten (71.0 mmol, 95 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>148f</sup>

$\delta = 1.03\text{-}1.92$  (m, 21H,  $\text{H}_{4/5}$ ),  $1.98\text{-}2.15$  (m, 2H,  $\text{H}_1$ ),  $2.68$  (dt, 2H,  $^2\text{J} = 14.2\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J} = 4.9\text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{2e+a}$ ),  $2.81\text{-}2.95$  (m, 2H,  $\text{H}_1$ ),  $3.92$  (s, 1H,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 11.1$  ( $\text{C}_4$ ),  $18.9$  ( $\text{C}_5$ ),  $26.6$  ( $\text{C}_3$ ),  $32.2$  ( $\text{C}_1$ ),  $32.6$  ( $\text{C}_2$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 276.2 (24)  $\text{M}^{++}$ , 233.1 (41)  $(\text{M-}i\text{Prop})^{++}$ , 177.1 (24), 157.2 (25.7)  $((i\text{Pr})_3\text{Si})^{++}$ , 115.1 (58)  $((i\text{Pr})_2\text{SiH})^{++}$ , 87.0 (100)  $((i\text{Pr})\text{SiCH}_2)^{++}$

Hochauflösung:

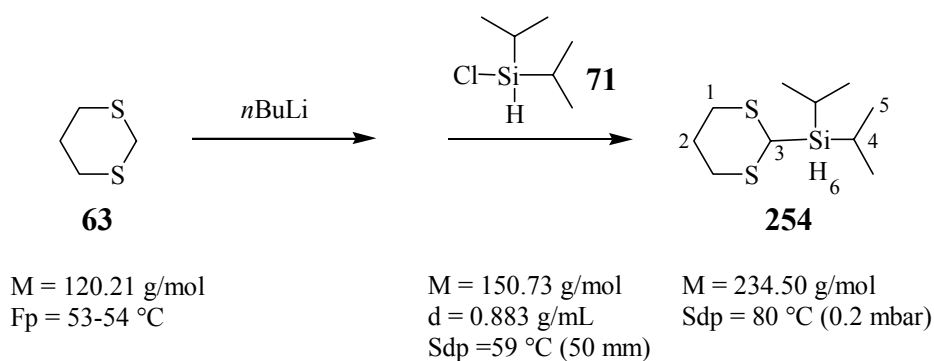
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{SiS}_2$ :  $\Delta = 0.5$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}^{13}\text{CSiS}_2$ :  $\Delta = 0.8$

CHN:

ber.: C 56.46 %, H 10.20 %

gef.: C 56.42 %, H 10.37 %

### 22.1.3 Darstellung von 1,3 Dithian-2-yl-(di-*iso*-propyl)-silan **254**



Gemäß AAV 7 wurden 3.50 g 1,3-Dithian **63** (29.1 mmol) in 50 mL absolutem THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 22.8 mL einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi (34.9 mmol, 1.20 eq.) in *n*-Hexan versetzt. Nach 1.5 h Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Lösung von 4.80 g Chlordi-*iso*-propylsilan **71** (32.0 mmol, 1.10 eq.) in 50 mL THF schnell zugegeben. Nach Destillation (0.2 mbar,  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wurden 5.19 g **254** erhalten (22.1 mmol, 76 %).

Sdp =  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (0.2 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 0.94\text{--}1.03$  (m, 14H,  $\text{H}_{4/5}$ ),  $1.87\text{--}1.97$  (m, 2H,  $\text{H}_2$ ),  $2.45\text{--}2.75$  (m, 4H,  $\text{H}_1$ ),  $3.34$  (m, 1H,  $\text{H}_6$ ),  $3.73$  (d, 1H,  $^3\text{J} = 2.0\text{ Hz}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 10.6$  ( $\text{C}_4$ ),  $19.3$  ( $\text{C}_{5a}$ ),  $19.5$  ( $\text{C}_{5b}$ ),  $26.6$  ( $\text{C}_2$ ),  $30.0$  ( $\text{C}_3$ ),  $32.0$  ( $\text{C}_1$ )

MS (EI, 70 eV):

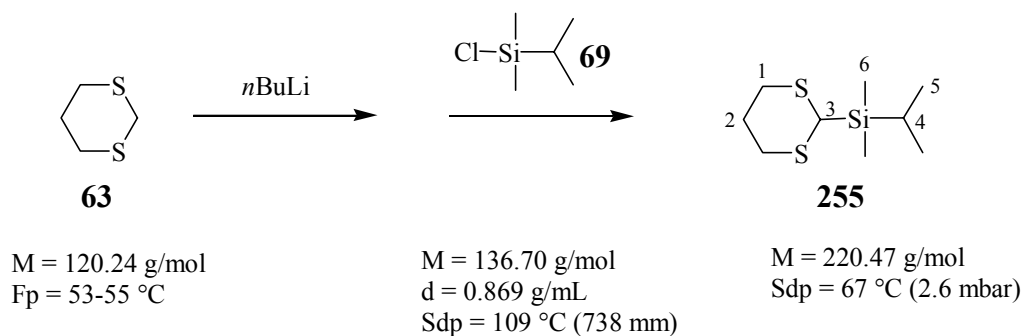
$m/z$  (%) =  $234.0$  (9)  $\text{M}^{++}$ ,  $191.0$  (18)  $(\text{M-}i\text{Prop})^{++}$ ,  $149.0$  (7)  $(\text{M-C}_6\text{H}_{12})^{++}$ ,  $119.0$  (18)  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2)^{++}$

CHN:

ber.: C 51.20 %, H 9.46 %

gef.: C 51.39 %, H 9.14 %

#### 22.1.4 Darstellung von 1,3-Dithian-2-yl-(*iso*-propyldimethyl)-silan **255**



Gemäß AAV 7 wurden 6.11 g 1,3-Dithian **63** (50.9 mmol) in 100 mL absolutem THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 33.4 mL einer 1.6 M *n*BuLi (53.4 mmol, 1.05 eq.) in *n*-Hexan versetzt. Nach 2.5 h

Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Lösung von 4.43 g Chlordimethyl-*iso*-propylsilan **69** (50.9 mmol, 1.00 eq.) in 50 mL THF schnell zugegeben. Durch Destillation (2.6 mbar,  $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wurden 5.61 g **255** erhalten (26.4 mmol, 52 %).

Sdp =  $67\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2.6 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 0.07$  (s, 6H,  $\text{H}_6$ ), 0.97-0.99 (m, 7H,  $\text{H}_{4/5}$ ), 1.87-2.20 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ), 2.63-2.86 (m, 4H,  $\text{H}_1$ ), 3.75 (s, 1H,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -7.0$  ( $\text{C}_6$ ), 11.8 ( $\text{C}_4$ ), 17.5 ( $\text{C}_5$ ), 26.3 ( $\text{C}_2$ ), 31.2 ( $\text{C}_1$ ), 32.8 ( $\text{C}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

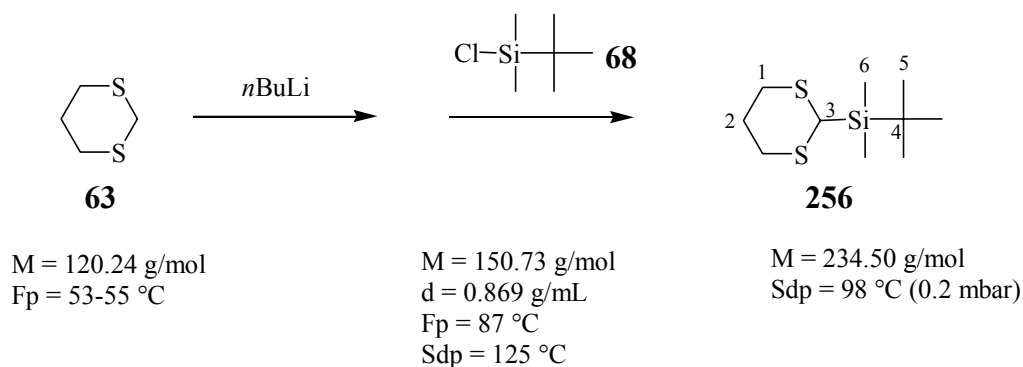
$m/z$  (%) = 220.0 (11)  $\text{M}^{++}$ , 177.0 (13) ( $\text{M-}i\text{Prop}$ ) $^{++}$ , 149.0 (14), 119.0 (7) ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2$ ) $^{++}$ , 101.0 (10) ( $\text{Me}_2i\text{PrSi}$ ) $^{++}$ , 87.0 (100) ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}$ ) $^{++}$

CHN:

ber.: C 49.03 %, H 9.14 %

gef.: C 49.42 %, H 9.15 %

### 22.1.5 Darstellung von 1,3-Dithian-2-yl-(*tert*-butyldimethyl)-silan **256**<sup>361</sup>



Gemäß AAV 7 wurden 3.50 g 1,3-Dithian **63** (29.1 mmol) in 60 mL absolutem THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 21.8 mL einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi (34.8 mmol, 1.20 eq.) in *n*-Hexan ver-

setzt. Nach 1.5 h Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden eine auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  vorgekühlten Lösung von 4.82 g *tert*-Butyldimethylsilylchlorid **68** (32.0 mmol, 1.10 eq.) in 20 mL THF schnell zugegeben. Durch Destillation (0.2 mbar, 97–102  $^{\circ}\text{C}$ ) wurden 3.30 g **256** erhalten (14.2 mmol, 49 %).

Sdp = 97-102  $^{\circ}\text{C}$  (0.2 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>362</sup>

$\delta$  = 0.00 (s, 6H, H<sub>6</sub>), 0.86 (s, 9H, H<sub>5</sub>), 1.90-1.98 (m, 2H, H<sub>2</sub>), 2.53-2.86 (m, 4H, H<sub>1</sub>), 3.69 (s, 1H, H<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>362a</sup>

$\delta$  = -7.3 (C<sub>6</sub>), 17.4 (C<sub>4</sub>), 26.0 (C<sub>2</sub>), 26.8 (C<sub>5</sub>), 31.3 (C<sub>1</sub>), 32.3 (C<sub>3</sub>)

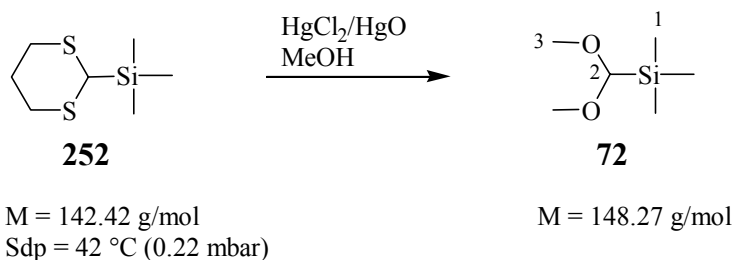
MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 234.1 (17)  $\text{M}^+$ , 177.0 (59)  $(\text{M}-t\text{Bu})^+$ , 149.0 (30), 119.0 (11)  $(\text{M}-(1,3\text{-Dithian}))^+$ , 87.1 (100), 73.1 (80)

## 22.2 AAV 8: Darstellung von Trialkylsiliziumacetalen<sup>149</sup>

In einem ausgeheizten DHK mit Rührfisch und Rückflusskühler wurde 1,3-Dithian-2-yl-(trialkyl)-silan in absolutem Methanol vorgelegt. Zu der kochenden Lösung wurden im Argongegenstrom 2.00 eq.  $\text{HgCl}_2$  und fünf Minuten später 1.00 eq.  $\text{HgO}$  hinzugegeben. Der Ansatz wurde ca. 3 h unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen über Nacht gerührt.

Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit DCM gewaschen. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$ , gesättigter NaCl-Lösung und wiederum  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wurde das Produkt durch Destillation erhalten.

22.2.1 Darstellung von Dimethoxymethyl-(trimethyl)-silan **72**

Gemäß AAV 8 wurden in 100 mL absolutem Methanol 4.10 g 1,3-Dithian-2-yl-(trimethyl)-silan **252** (28.8 mmol) vorgelegt. Nach der Zugabe von 11.7 g  $\text{HgCl}_2$  (42.9 mmol, 2.00 eq.) und 4.66 g  $\text{HgO}$  (21.5 mmol, 1.00 eq.) wurde die Reaktionsmischung 3.5 h unter Rückfluss gekocht.

Nach Einengen der Lösung bei vermindertem Druck wurden 3.36 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit durch Destillation (980 mbar, 108 °C) erhalten (22.7 mmol, 79 %).

Sdp = 108 °C

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 0.01$  (s, 9H,  $\text{H}_1$ ), 3.33 (s, 6H,  $\text{H}_3$ ), 4.11 (s, 1H,  $\text{H}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -3.2$  ( $\text{C}_1$ ), 57.6 ( $\text{C}_3$ ), 107.8 ( $\text{C}_2$ )

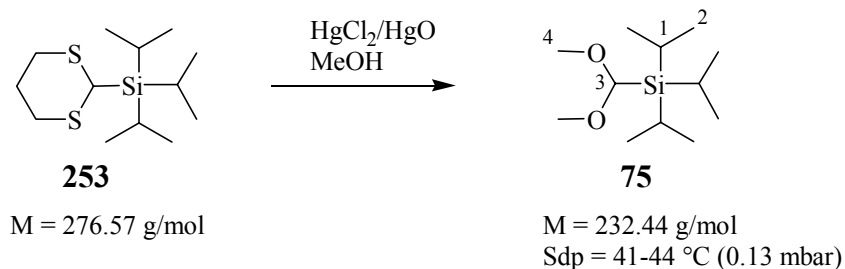
MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 148.0 (1)  $\text{M}^{++}$ , 134.0, 133.0 (1, 16)  $(\text{M}-\text{CH}_3)^{++}$ , 105.0 (23), 76.0, 75.0 (3, 75)  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)^{++}$ , 74.0, 73.0 (7, 100)  $(\text{Me}_3\text{Si})^{++}$

CHN:

ber.: C 48.60 %, H 10.88 %

gef.: C 48.50 %, H 11.01 %

22.2.2 Darstellung von Dimethoxymethyl-(tri-*iso*-propyl)-silan **75**

Gemäß AAV 8 wurden in 400 mL absolutem Methanol portionsweise 11.7 g des Thioacetals **253** (42.0 mmol) gelöst. Nach Zugabe von 23.6 g  $\text{HgCl}_2$  (87 mmol, 2.07 eq.) und 9.92 g  $\text{HgO}$  (46 mmol, 1.10 eq.) wurde die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluss gekocht.

Nach Einengen der Lösung bei vermindertem Druck wurden 7.01 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit durch Destillation ( $1.3 \cdot 10^{-4}$  bar, 41-44 °C) erhalten (30.2 mmol, 71 %).

Sdp = 41-44 °C (0.13 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>149a</sup>

$\delta = 0.96\text{-}1.32$  (m, 21H,  $\text{H}_{1/2}$ ), 3.51 (s, 6H,  $\text{H}_4$ ), 4.35 (s, 1H,  $\text{H}_3$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 10.5$  ( $\text{C}_1$ ), 18.7 ( $\text{C}_2$ ), 59.9 ( $\text{C}_4$ ), 109.2 ( $\text{C}_3$ )

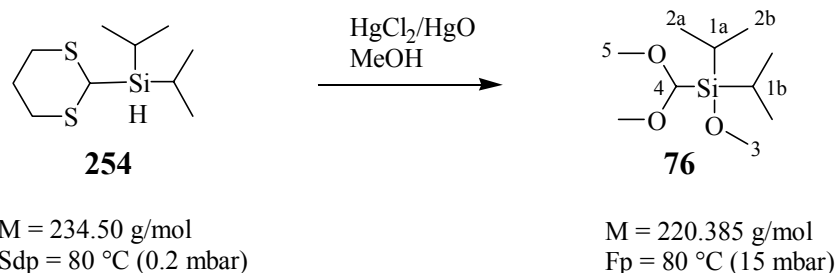
MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 236.4 (26)  $\text{M}^{++}$

CHN:

ber.: C 62.01 %, H 12.14 %

gef.: C 61.62 %, H 12.28 %

22.2.3 Darstellung von Dimethoxymethyl-(methoxy-di-*iso*-propyl)-silan **76**

Gemäß AAV 8 wurden in 150 mL absolutem Methanol 4.50 g 1,3-Dithian-2-yl-(di-*iso*-propyl)-silan **254** (19.2 mmol) vorgelegt. Zu der kochenden klaren Lösung wurden im Argon-gegenstrom 10.8 g  $\text{HgCl}_2$  (39.8 mmol, 2.00 eq.) gegeben. Der Ansatz wurde 2 min refluxiert. Anschließend wurden 3.40 g rotes  $\text{HgO}$  (15.7 mmol, 1.00 eq.) zugegeben. Sofort nach der Zugabe schäumte die Reaktion heftig auf, wobei die rote Farbe sofort verschwand. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss gekocht.

Nach Einengen der Lösung bei verminderten Druck wurden 2.08 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit durch Destillation (15 mbar, 80 °C) erhalten (9.44 mmol, 49 %). Als zweite Fraktion der Destillation (0.4 mbar, 95 °C) wurden 1.20 g 1,3-Dithian-2-yl-(di-*iso*-propyl-methoxy)-silan erhalten (24 %), die in einer nachgeschalteten Reaktion unter Nachdosieren von  $\text{HgCl}_2$  und rotem  $\text{HgO}$  in das in der ersten Fraktion erhaltene Produkt **76** transformiert werden können.

Sdp = 80 °C (15 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 0.97\text{--}1.10$  (m, 14H,  $\text{H}_{1/2}$ ), 3.45 (s, 6H,  $\text{H}_5$ ), 3.51 (s, 3H,  $\text{H}_3$ ), 4.31 (s, 1H,  $\text{H}_4$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 11.6, 11.7$  ( $\text{C}_{1a/1b}$ ), 17.2, 17.4 ( $\text{C}_{2a/2b}$ ), 51.9 ( $\text{C}_3$ ), 58.4 ( $\text{C}_5$ ), 106.5 ( $\text{C}_4$ )

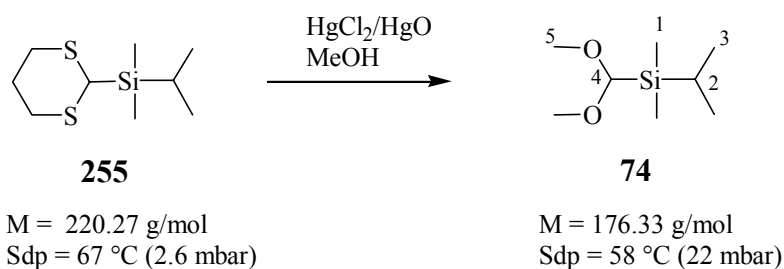
MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 206.0 (2), 205.0 (25) ( $\text{M-CH}_3$ ) $^{*+}$ , 146.0 (9), 145.0 (96) ( $\text{M-CH(OMe)}_2$ ) $^{*+}$ , 133.0 (43), 121.0 (27), 119.0 (10), 117 (42), 105.0 (51), 103.0 (12), 91.0 (33), 89.0 (55), 75.0 (100) ( $\text{CH(OMe)}_2$ ) $^{*+}$

CHN:

ber.: C 54.50 %, H 10.98 %

gef.: C 54.95 %, H 10.12 %

**22.2.4 Darstellung von Dimethoxydimethyl-(*iso*-propyl)-silan 74**

Gemäß AAV 8 wurden 5.54 g 2-(*iso*-Propyldimethyl)-silyl-1,3-dithian **255** (25.2 mmol) in 250 mL absolutem Methanol vorgelegt. In der Siedehitze wurden 14.2 g HgCl<sub>2</sub> (52.1 mmol, 2.07 eq.) und 5.70 g HgO (27.7 mmol, 1.10 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden durch Destillation (22 mbar, 58 °C) 2.74 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten (15.9 mmol, 62 %).

Kp = 58 °C (22 mbar)

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ = -0.03 (s, 6H, H<sub>1</sub>), 0.91 (m, 7H, H<sub>2/3</sub>), 3.37 (s, 6H, H<sub>5</sub>), 4.22 (s, 1H, H<sub>4</sub>)<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ = -7.2 (C<sub>1</sub>), 12.1 (C<sub>2</sub>), 17.5, (C<sub>3</sub>), 57.6 (C<sub>5</sub>), 106.9 (C<sub>4</sub>)

MS (EI, 70 eV):

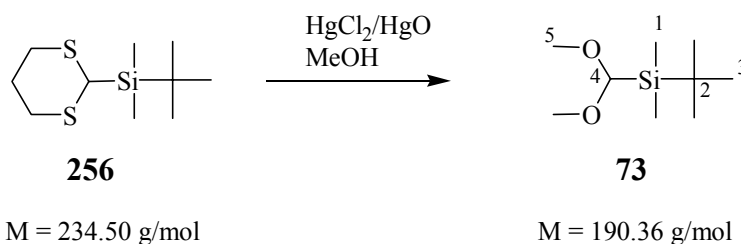
m/z (%) = 162.0, 161.0 (3, 38) (M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 101.0 (42) (M-CH(OMe)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 89.0 (48), 76.0, 75.0 (4, 94), 74.0, 73.0 (6, 100) (CH(OMe)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>



CHN:

ber.: C 54.50 %, H 10.98 %

gef.: C 54.95 %, H 10.12 %

**22.2.5 Darstellung von Dimethoxy-(*tert*-butyldimethyl)-silan 73**

Gemäß AAV 8 wurden 3.30 g 2-(*tert*-Butyldimethyl)-silyl-1,3-dithian **256** (14.2 mmol) in 100 mL absolutem Methanol mit 7.71 g  $\text{HgCl}_2$  (28.2 mmol, 2.00 eq.) und 3.08 g  $\text{HgO}$  (14.2 mmol, 1.00 eq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden durch Destillation (13 mbar, 58–60 °C) 1.40 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten (7.40 mmol, 52 %).

Sdp = 58-60 °C (13 mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>149b</sup>

$\delta = -0.06$  (s, 6H,  $\text{H}_1$ ), 0.82 (s, 9H,  $\text{H}_3$ ), 3.33 (s, 6H,  $\text{H}_5$ ), 4.20 (s, 1H,  $\text{H}_4$ )

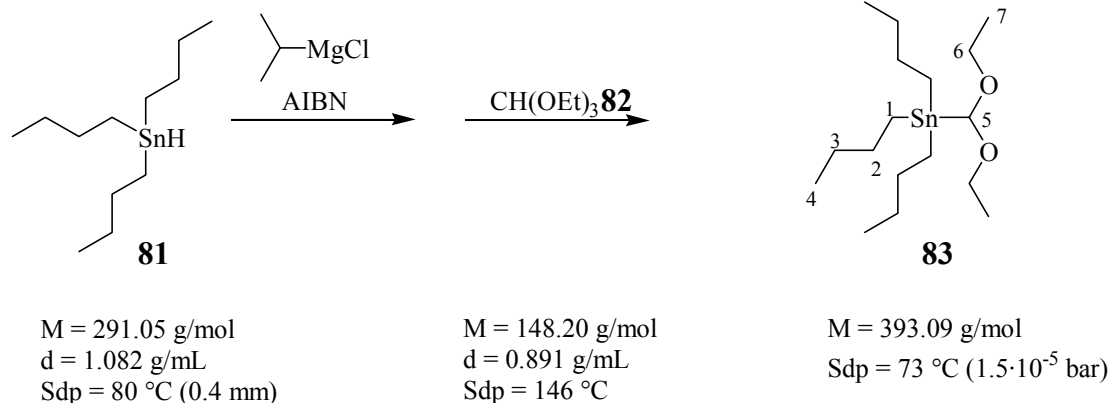
$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -7.8$  ( $\text{C}_1$ ), 16.3 ( $\text{C}_2$ ), 26.5 ( $\text{C}_3$ ), 57.5 ( $\text{C}_5$ ), 106.4 ( $\text{C}_4$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 175.0 (66) ( $\text{M-CH}_3$ )<sup>+</sup>, 73.0 (100) ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ )<sup>+</sup>

### 22.3 Darstellung von Dimethoxymethyl-(tri-*n*-butyl)-stannan **83**<sup>157</sup>



In einem 1 L DHK mit Tropftrichter wurden 10.7 g Magnesiumspäne (440 mmol) vorgelegt und mit einer Lösung von 1.72 g 2-Chlorpropan (2.00 mL, 22.0 mmol) in 50 mL DEE versetzt. Sofort nach Anspringen des Grignards wurden im Verlauf von 4 h weitere 32.8 g 2-Chlorpropan (38.0 mL, 417 mmol) in 80 mL DEE zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abtrennung der nicht umgesetzten Magnesiumspäne wurde der Gesamtbasengehalt zu 4.66 mol/L bestimmt.

In einem 250 mL DHK mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 100 mg AIBN (609 µmol) vorgelegt. 1.90 g einer 4.66 M Lösung an Isopropylgrignard (4.00 mL, 18.5 mmol, 1.10 eq.), gelöst in 20 mL DEE, wurden vorsichtig zugetropft. Nach Kühlen des Ansatzes auf 0 °C wurden über einen Zeitraum von 45 min 4.89 g **81** (4.50 mL, 16.8 mmol) zugetropft. Man ließ den Ansatz 30 min rühren, anschließend auf RT kommen. Dann wurde die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt und dabei innerhalb von 45 min 17.8 g Triethylorthoformiat **82** (20.0 mL, 120 mmol, 7.10 eq.) zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht refluxiert, wobei ein Feststoff ausfiel.

Nach Verdünnen mit 30 mL Pentan wurde der Feststoff abgetrennt und das LM im Vakuum entfernt. Überschüssiges **82** wurde im Membranpumpenvakuum bei 40 °C entfernt. Durch Destillation (1.5 · 10<sup>-5</sup> bar, 73 °C) wurden 2.16 g **83** erhalten (5.49 mmol, 33 %).

Sdp = 73 °C (1.5·10<sup>-5</sup> mbar)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>157</sup>

$\delta = 0.89$  (q, 9H,  $^3\text{J} = 7.0$  Hz,  $\text{H}_4$ ),  $0.91$  (t, 6H,  $^3\text{J} = 7.0$  Hz,  $\text{H}_1$ ),  $1.18$  (t, 6H,  $^3\text{J} = 7.0$  Hz,  $\text{H}_7$ ),  $1.30$  (sex, 6H,  $^3\text{J} = 7.0$  Hz,  $\text{H}_3$ ),  $1.42$ - $1.60$  (m, 6H,  $\text{H}_2$ ),  $3.51$  (dq, 4H,  $^3\text{J} = 7.0$  Hz,  $^4\text{J} = 1.0$  Hz,  $\text{H}_6$ ),  $5.18$  (t, 1H,  $^3\text{J} = 31.3$  Hz,  $\text{H}_5$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 9.6$  ( $\text{C}_1$ ),  $13.7$  ( $\text{C}_4$ ),  $15.4$  ( $\text{C}_7$ ),  $27.3$  ( $\text{C}_3$ ),  $29.0$  ( $\text{C}_2$ ),  $64.5$  ( $\text{C}_6$ ),  $108.2$  ( $\text{C}_5$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 363.0, 362.0, 361.0 (0.2, 0.1, 0.4) ( $\text{M-C}_2\text{H}_5$ )<sup>+</sup>, 293.0, 292.0, 291.0, 290.0, 289.0, 288.0, 287.0 (2, 2, 8, 2, 5, 2, 4) ( $\text{SnBu}_3$ )<sup>+</sup>, 235.0, 234.0, 233.0, 232.0, 231.0 (6, 2, 5, 2, 3) ( $\text{HSnBu}_2$ )<sup>+</sup>, 179.0, 178.0, 177.0, 176.0, 175.0 (7, 2, 11, 2, 4) ( $\text{H}_2\text{SnBu}$ )<sup>+</sup>, 104.0, 103.0 (7, 100) ( $\text{HC(OEt)}_2$ )<sup>+</sup>

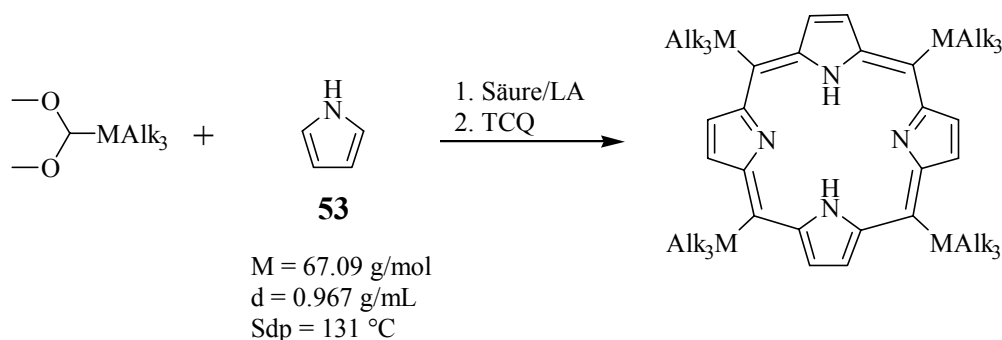
CHN:

ber.: C 51.94 %, H 9.74 %

gef.: C 51.97 %, H 9.51 %

## 22.4 Versuche zur Darstellung von Silizium- und Zinn-substituierten Porphyrinen

### 22.4.1 Versuche zur Zyklisierung von Silyl- und Stannylacetalen



In einem 250 mL Stickstoffkolben wurden 170 mg Pyrrol **53** (180  $\mu$ L, 2.50 mmol) und 2.50 mmol der jeweiligen Verbindung  $\text{Alk}_3\text{SiCH}(\text{OMe})_2/\text{Bu}_3\text{SnCH}(\text{OEt})_2$  in 200 mL frisch destilliertem, über  $\text{CaH}_2$  getrocknetem DCM vorgelegt. Der Ansatz wurde durch Einleiten von Argon für 1 h von Sauerstoff befreit; zur Vermeidung von photochemischen Nebenreaktionen wurde der Ansatz gegen Licht geschützt. Durch die Zugabe verschiedener Lewissäuren wurde die Reaktion gestartet. Menge und Art der Lewissäure sind dem jeweiligen Experiment zu entnehmen (Tab. 4). Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei RT gerührt.

Zum Reaktionsgemisch wurden 460 mg TCQ (18.7 mmol) gegeben, wodurch bei allen Reaktionen eine sofortige, intensive Schwarzfärbung resultierte. Der Ansatz wurde für 1 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurden 2.0 g neutrales  $\text{AlOx}$  zugesetzt. Nach Entfernen der LM bei reduziertem Druck wurden die Produkte chromatographisch gereinigt ( $\text{AlOx}$ ,  $\varnothing$  30 mm,  $l = 150$  mm,  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$  (99/1)). Im Falle der Reaktionen mit *p*-TsOH wurde eine zweite Säule gleicher Dimension nachgeschaltet, um das Produkt weiter zu reinigen.<sup>363</sup> Die Ergebnisse der jeweiligen Experimente sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Spektroskopische Daten zu *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propylsilyl)-porphin **77**:

$R_f = 0.85-0.90$  ( $\text{CHCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

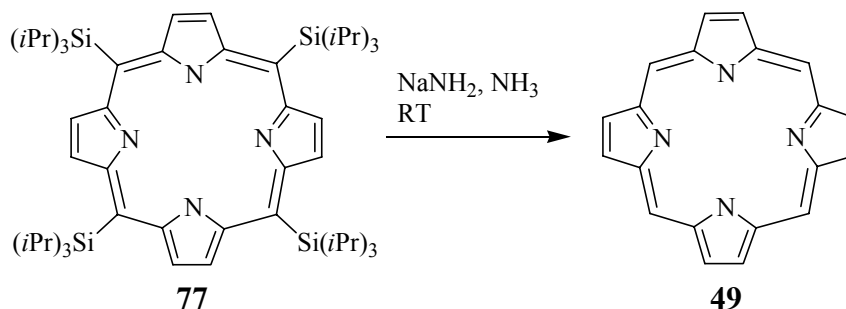
$\delta = -1.12$  (s, breit, 2H,  $\text{H}_1$ ), 0.93-2.49 (m, 84H,  $\text{H}_{2/3}$ ), 9.01-9.75 (m, 8H,  $\text{H}_4$ )

MS (MALDI-TOF, 20 eV):

$m/z$  (%) = 937.0, 936.0, 935.0 ( $\text{MH}$ )<sup>++</sup>

UV-Vis

$\lambda = 429$  nm, 519 nm, 599 nm

**22.4.2 Entschützung von *meso*-Tetra-*iso*-propylsilylporphin zum Porphin 49**

In einem ausheizten und mit Argon gefluteten Druckgefäß aus Glas wurden 40 mL  $NH_3$  bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  einkondensiert. Nach Zugabe von 40 mg *meso*-Tetra-(tri-*iso*-propylsilyl)-porphin **77** und 500 mg  $NaNH_2$  wurde das Druckgefäß verschlossen und vorsichtig unter Rühren auf RT erwärmt. Nach Rühren über 3 d wurde die Reaktionsapparatur vorsichtig entspannt. Die Aufarbeitung gemäß 21.1 ergab 8.5 mg Porphin **49** ( $27.4\text{ }\mu\text{mol}$ , 65 %). Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Referenzprobe (vgl. Kapitel 21.1) überein.

## 23 Darstellung von Porphyrinen

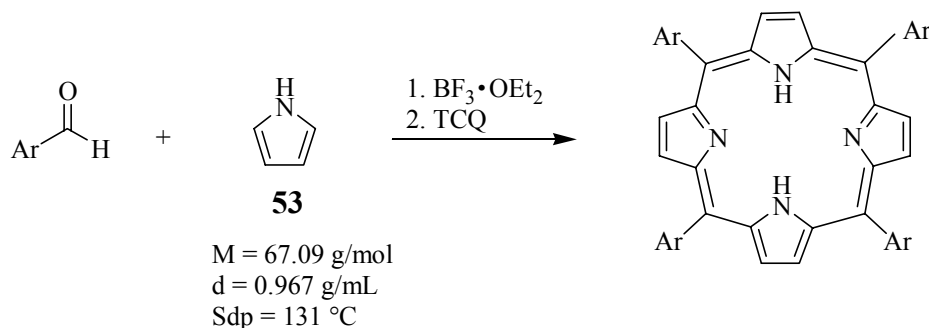
### 23.1 Vergleichende Versuche zum Einfluss der *ortho*-Substitution am Arylaldehyd

In einem 500 mL Stickstoffkolben wurden unter Argon 350 mL frisch destilliertes und entgastes DCM vorgelegt. Der Kolben wurde mit Aluminiumfolie umhüllt und im Argongegenstrom mit den in angegebenen Mengen Pyrrol und Arylaldehyd befüllt. Zum Start der Reaktion wurden jeweils 5  $\mu\text{L}$   $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (5.60 mg, 39.5  $\mu\text{mol}$ ) zugesetzt. Nach 15 h wurden 230 mg TCQ (0.75 eq.) zugesetzt und der Ansatz 1 h unter Rückfluss gekocht. Zur Analyse wurde direkte UV/Vis-Spektroskopie eingesetzt. Zur gravimetrischen Bestimmung wurden 150 mL entnommen und säulenchromatographisch aufgereinigt.

Tab. 27: Übersicht über die vergleichenden Experimente zum Einfluss der *ortho*-Substitution bei der Tetraarylporphyrinsynthese nach Lindsey-Drenth<sup>166,167,168</sup>

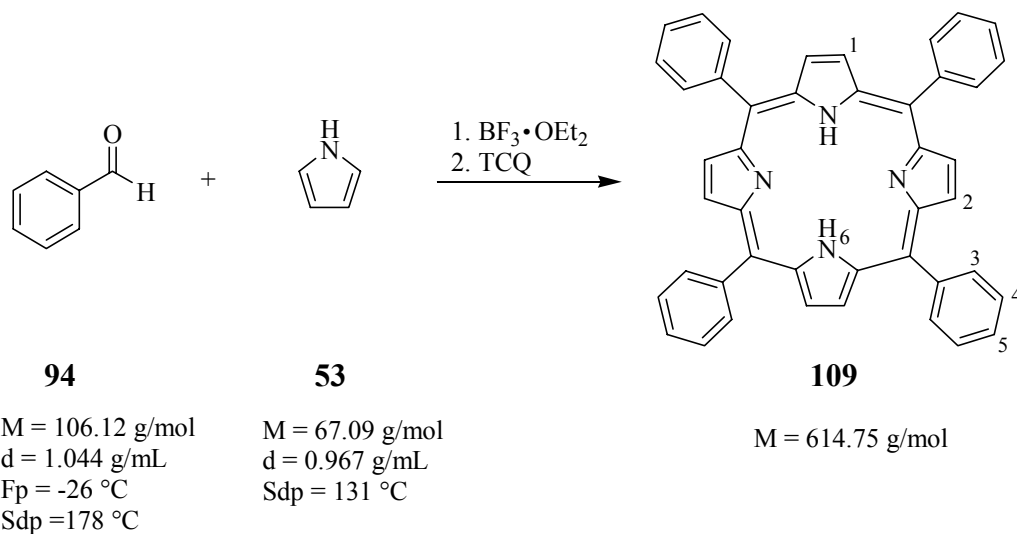
Eingesetzter Aldehyd	Stoffmenge des Aldehyds in mmol	Stoffmenge Pyrrol in mmol	Gravimetrie in mg	UV/Vis
Benzaldehyd <b>94</b>	1.24	1.28	43	56 %
2-Methylbenzaldehyd <b>95</b>	1.38	1.51	44	49 %
2-Ethylbenzaldehyd <b>96</b>	1.36	1.45	22	21 %
2- <i>iso</i> -Propylbenzaldehyd <b>97</b>	1.28	1.37	17	15 %
2- <i>tert</i> -Butylbenzaldehyd <b>98</b>	1.24	1.25	0	0 %

## 23.2 AAV 9: Darstellung von Porphyrinen über die modifizierte *Lindsey-Methode*<sup>166,167,168</sup>



In einem 2 L DHK mit Rührfisch wurden je ein Äquivalent Pyrrol **53** und Arylaldehyd in ca. 1.8 L frisch über CaCl<sub>2</sub> destilliertem DCM vorgelegt. Unter Rühren wurde bei RT mindestens für 30 min Argon durch die Lösung geleitet, um den Ansatz von Sauerstoff zu befreien. Der Kolben wurde mit Aluminiumfolie umhüllt, um photochemische Nebenreaktionen zu unterbinden. Durch langsame Zugabe von BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> wurde die Reaktion gestartet. Zuerst wurde eine gelbe Färbung festgestellt, die sich in den darauffolgenden 60 min über orange, rot zu tiefrot veränderte. Der Ansatz wurde über 16 h bei RT gerührt.

Zum Reaktionsgemisch wurden 0.75 Äquivalente TCQ gegeben, wodurch eine sofortige Schwarzfärbung resultierte. Der Ansatz wurde für 1 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT wurden vorsichtig 10.0 g neutrales Aluminiumoxid zugesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck wurde das erhaltene schwarze, dunkelviolettschimmernde Produkt mit wenig Chloroform aufgeschlämmt und chromatographisch getrennt (die detaillierte Beschreibung der jeweils geeigneten Aufarbeitung bei dem jeweiligen Einzelexperiment). Nach Einengen im Vakuum und Trocknen im HV resultierte ein tiefviolettes, metallisch schimmerndes Produkt. Gegebenenfalls wurde das Produkt zur weiteren Reinigung in einer Mischung aus DCM/*n*-Hexan (1/1) umkristallisiert.

23.2.1 Darstellung von TPPH<sub>2</sub> **109**

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 4.10 mL Benzaldehyd **94** (40.0 mmol) mit 2.68 g **53** (2.80 mL, 40.0 mmol) in Anwesenheit von 150 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (1.18 mmol) nach Oxidation mit 7.38 g TCQ (30.0 mmol) 2.28 g **109** (3.71 mmol, 37 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlO<sub>x</sub>) = 0.61

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.59 (s, br, 2H, H<sub>6</sub>), 7.64 (m, 12H, H<sub>4/5</sub>), 8.10 (m, 8H, H<sub>3</sub>), 8.61 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

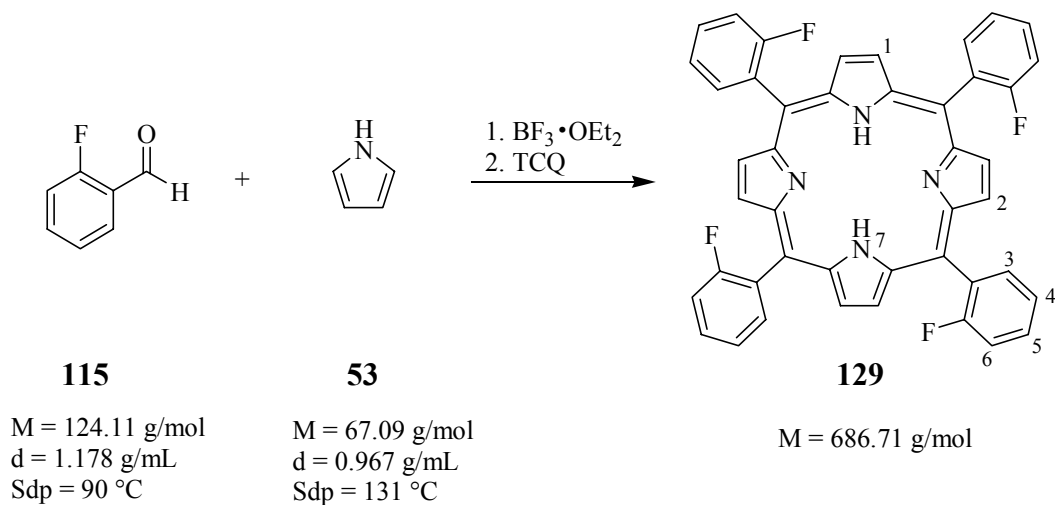
m/z (%) = 615.0, 614.0 (45, 100) M<sup>+</sup>, 306.5, 306.0 (5, 13) M<sup>+</sup>

CHN:

ber.:            C 85.97 %,    H 4.92 %,    N 9.11 %

gef.:            C 85.48 %,    H 5.14 %,    N 9.56 %



23.2.2 Darstellung von 2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **129**

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 4.21 mL 2-Fluorbenzaldehyd **115** (40.0 mmol) mit 2.68 g **53** (2.80 mL, 40.0 mmol) in Anwesenheit von 150 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (1.18 mmol) nach Oxidation mit 7.38 g TCQ (30.0 mmol) 2.12 g **129** (3.09 mmol, 31 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlOx) = 0.67

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = -2.83 (s, br, 2H, H<sub>7</sub>), 7.47 (q, 8H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, H<sub>4/6</sub>), 7.72 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 8.05 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 8.83 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

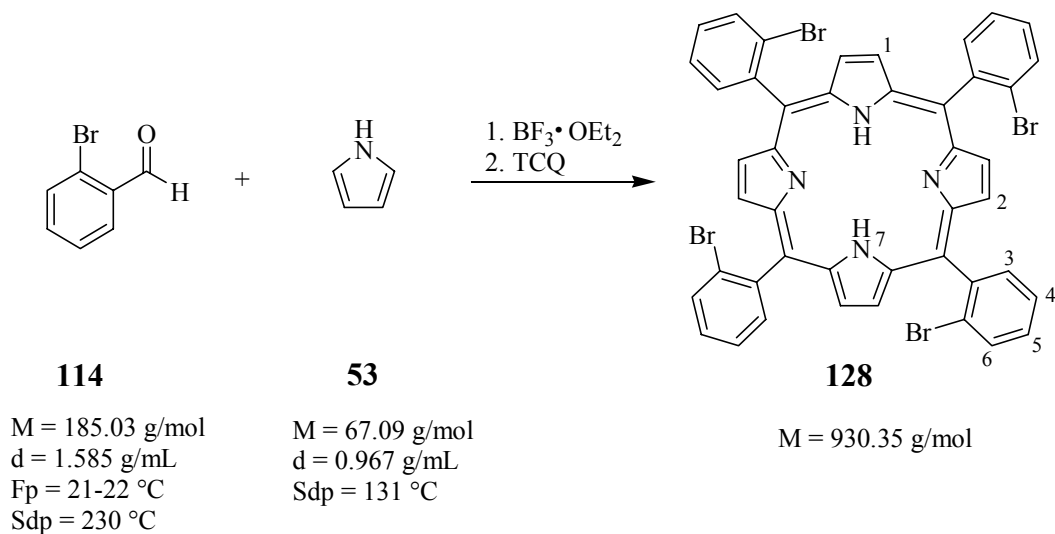
MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 687.0, 686.0 (68, 100) M<sup>+</sup>, 343.5, 343.0 (10, 27) M<sup>2+</sup>

CHN:

ber.:              C 76.26 %,      H 4.65 %,      N 8.08 %

gef.:              C 75.83 %,      H 3.98 %,      N 7.83 %

23.2.3 Darstellung von 2-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **128**

Gemäß AAV 9 reagierten 4.63 g 2-Bromobenzaldehyd **114** (25.0 mmol) mit 1.68 g **53** (1.70 mL, 25.0 mmol) unter der Katalyse von 150  $\mu\text{L}$   $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1.18 mmol) nach Oxidation mit 4.90 g TCQ (20.0 mmol) zu 2.82 g **128** (3.03 mmol, 49 %).

$R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ , neutrals  $\text{AlOx}$ ) = 0.70

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  = -2.94 (s, br, 2H,  $\text{H}_7$ ), 7.63 - 7.69 (m, 8H,  $\text{H}_{4/5}$ ), 7.98-8.08 (m, 4H,  $\text{H}_6$ ), 8.09 - 8.29 (m, 4H,  $\text{H}_3$ ), 8.69 (s, br, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

MS (MALDI-TOF, 20 keV):

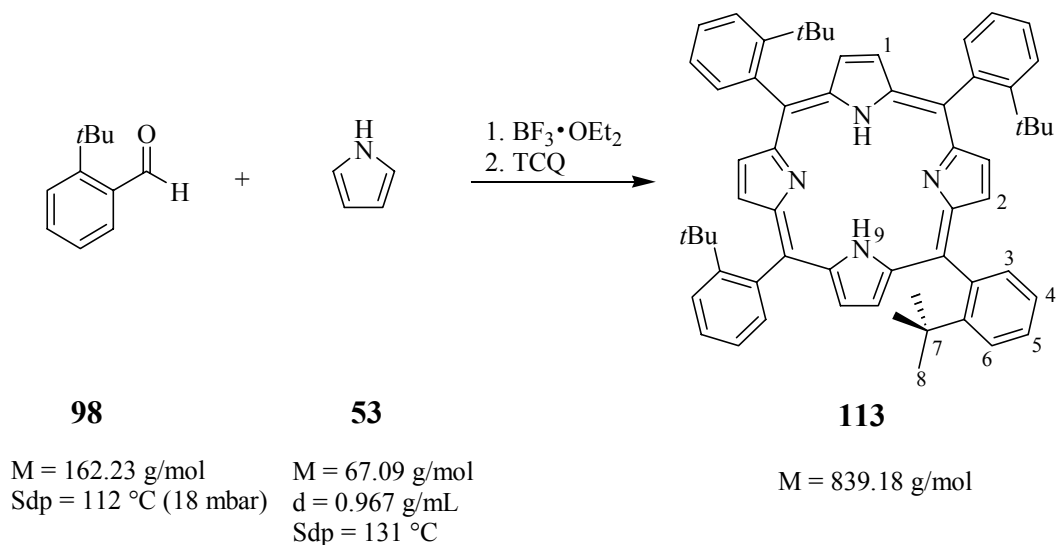
$m/z$  = 935.4, 934.4, 933.4, 932.4, 931.4, 930.4, 929.4, 928.4, 927.4, 926.4, 925.4  $\text{M}^{++}$

Korrektes Isotopenmuster für eine Verbindung mit vier Bromsubstituenten

CHN:

ber.: C 56.81 %, H 2.82 %, N 6.02 %

gef.: C 56.60 %, H 2.89 %, N 5.76 %

23.2.4 Darstellung von 2-*t*Bu<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> 113

Gemäß AAV 9 reagierten 400 mg 2-*tert*-Butylbenzaldehyd **98** (2.47 mmol) mit 170 mg **53** (180  $\mu$ L, 2.47 mmol) unter der Katalyse von 50.0  $\mu$ L BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (395  $\mu$ mol) nach Oxidation mit 460 mg TCQ (1.87 mmol) zu 12 mg **113** (14.3  $\mu$ mol, 2 %).

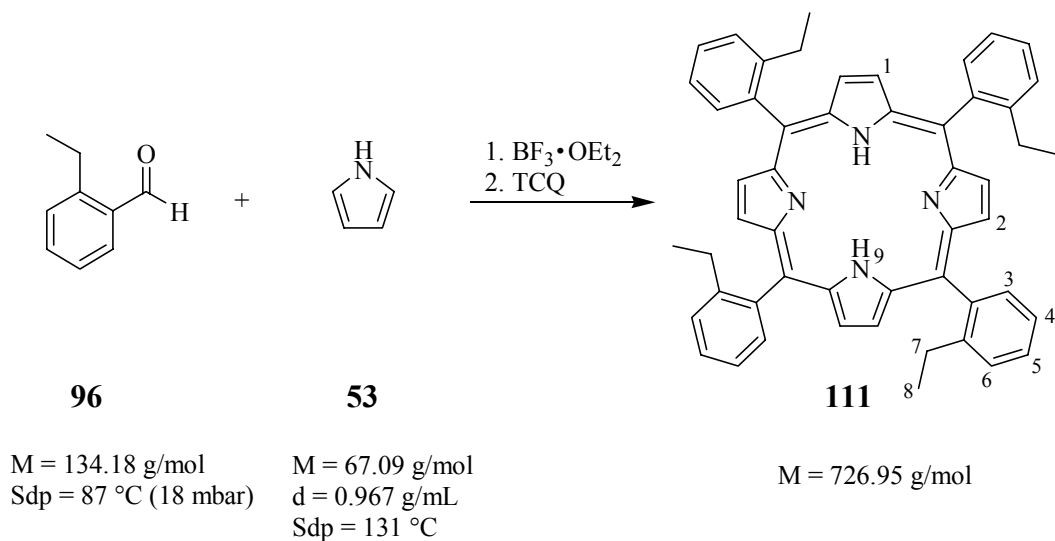
R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrals AlOx) = 0.88

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  = -2.38-(2.36) (m, sehr breit, 2H, H<sub>9</sub>), 0.73-0.95 (m, 36H, H<sub>8</sub>), 7.31-7.41 (m, 4H, H<sub>6</sub>), 7.64-7.74 (m, 4H, H<sub>5</sub>), 7.81-7.99 (m, 8H, H<sub>3/4</sub>), 8.47-8.59 (m, 8H, H)

MS (FD, CH<sub>3</sub>CN):

m/z (%) = 839.0, 838.0 (75, 100) M<sup>+</sup>

23.2.5 Darstellung von 2-Et<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **111**

Gemäß AAV 9 reagierten 1.34 g 2-Ethylbenzaldehyd **96** (10.0 mmol) mit 670 mg **53** (690  $\mu\text{L}$ , 10.0 mmol) unter der Katalyse von 70.0  $\mu\text{L}$   $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (597  $\mu\text{mol}$ ) nach Oxidation mit 1.84 g TCQ (7.50 mmol) zu 230 mg **111** (316  $\mu\text{mol}$ , 13 %).

$R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ , neutrals  $\text{AlOx}$ ) = 0.84

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

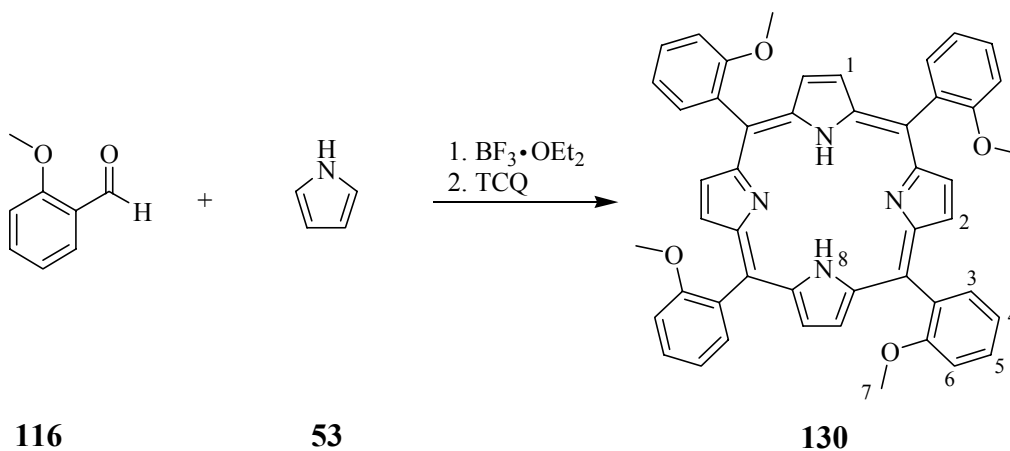
$\delta$  = -2.56 (s, br, 2H, H<sub>9</sub>), 0.90-0.76 (m, 12H, H<sub>8</sub>), 2.30-2.53 (m, 8H, H<sub>7</sub>), 7.51-7.81 (m, 12H, H<sub>4/5/6</sub>), 7.95-8.21 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 8.72 (s, br, 8H, Por-H)

MS (EI, 70 keV):

$m/z$  (%) = 728.0, 727.0, 726.0 (30, 36, 100)  $\text{M}^{2+}$ , 711.0 (11)  $(\text{M}-\text{CH}_3)^{2+}$ , 363.0 (1)  $\text{M}^{2+}$

CHN:

ber.:	C 85.91 %,	H 6.38 %,	N 7.71 %
gef.:	C 86.30 %,	H 6.09 %,	N 6.76 %

23.2.6 Darstellung von 2-(MeO)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **130**

M = 136.15 g/mol  
 d = 1.127 g/mL  
 Fp = 37-39 °C  
 Sdp = 238 °C

M = 67.09 g/mol  
 d = 0.967 g/mL  
 Sdp = 131 °C

M = 734.86 g/mol

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 5.45 g *ortho*-Methoxybenzaldehyd **116** (40.0 mmol) mit 2.68 g **53** (2.80 mL, 40.0 mmol) in Anwesenheit von 220 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (1.88 mmol) nach Oxidation mit 7.38 g TCQ (30.0 mmol) 4.49 g **130** (6.11 mmol, 61 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlO<sub>x</sub>) = 0.80

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = -2.75 (s, br, 2H, H<sub>8</sub>), 3.39-3.53 (m, 12H, H<sub>7</sub>), 7.22 (m, 8H, H<sub>4/6</sub>), 7.66 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H<sub>5</sub>), 7.92 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 8.65 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

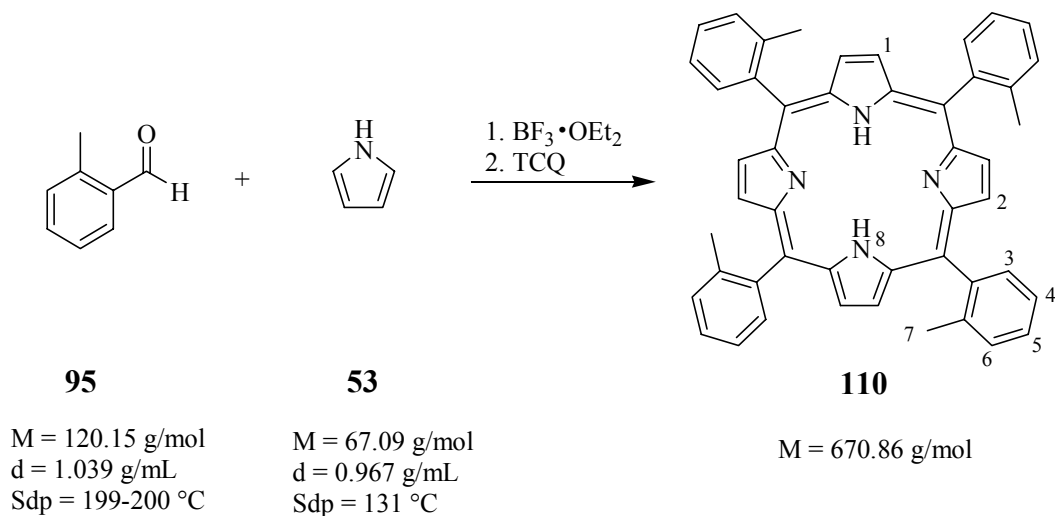
MS (EI, 70 keV):

m/z (%) = 735.0, 734.0 (56, 100) M<sup>+</sup>, 367.0 (52) M<sup>2+</sup>

CHN:

ber.: C 78.45 %, H 5.21 %, N 7.62 %

gef.: C 78.03 %, H 5.62 %, N 7.47 %

23.2.7 Darstellung von 2-Me<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **110**

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 4.63 mL *ortho*-Tolylbenzaldehyd **95** (4.81 g, 40.0 mmol) mit 2.68 g **53** (2.80 mL, 40.0 mmol) in Anwesenheit von 220 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (1.88 mmol) nach Oxidation mit 7.38 g TCQ (30.0 mmol) 2.66 g **110** (3.97 mmol, 40 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlO<sub>x</sub>) = 0.87

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = -2.85 (s, br, 2H, H<sub>8</sub>), 1.97-2.08 (m, 12H, H<sub>7</sub>), 7.51-7.68 (m, 12H, H<sub>4/5/6</sub>), 7.97 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 8.66 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

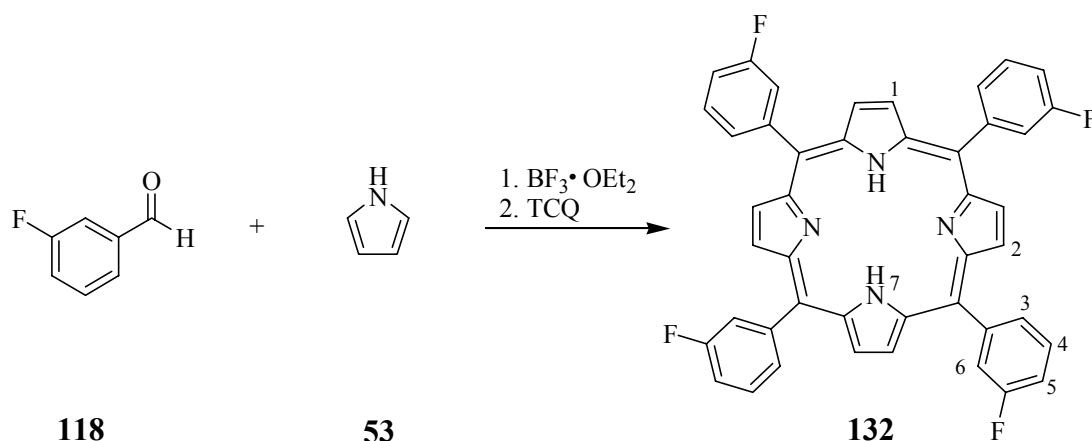
MS (EI, 70 keV):

m/z (%) = 671.0, 670.0 (50, 100) M<sup>+</sup>

CHN:

ber.:	C 85.94 %,	H 5.71 %,	N 8.35 %
gef.:	C 85.56 %,	H 6.02 %,	N 8.41 %



23.2.9 Darstellung von 3-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **132**

M = 124.11 g/mol

Sdp = 66-68 °C (20 mm)

d = 1.17 g/mL

M = 67.09 g/mol

d = 0.967 g/mL

Sdp = 131 °C

M = 686.71 g/mol

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 4.96 g 3-Fluorbenzaldehyd **118** (4.24 mL, 40.0 mmol) mit 2.68 g **53** (2.80 mL, 40.0 mmol) in Anwesenheit von 100 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (789 µmol) nach Oxidation mit 7.38 g TCQ (30.0 mmol) 2.80 g **132** (4.08 mmol, 41 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlO<sub>x</sub>) = 0.71<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = -2.76 (s, br, 2H, H<sub>7</sub>), 7.52 (dt, 4H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, H<sub>5</sub>), 7.68-7.76 (m, 4H, H<sub>4</sub>), 7.90-8.04 (m, 8H, H<sub>3/6</sub>), 8.87 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 688.0, 687.0, 686.0 (19, 55, 100) M<sup>+</sup>, 344.0, 343.0 (3, 25) M<sup>2+</sup>

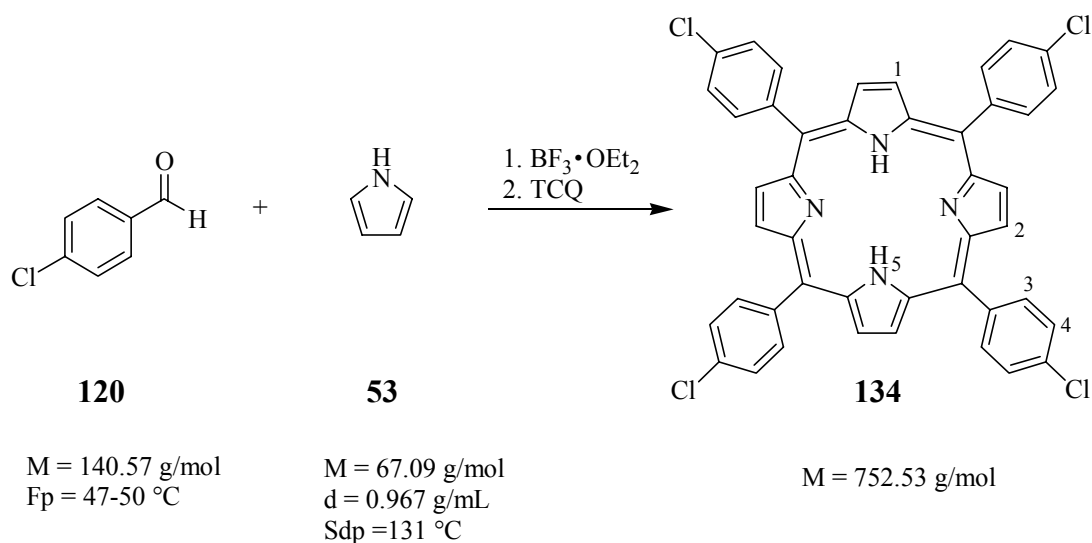
CHN:

ber.: C 76.96 %, H 3.82 %, N 8.16 %

gef.: C 75.12 %, H 4.06 %, N 7.67 %





23.2.11 Darstellung von 4-Cl<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **134**

Gemäß AAV 9 ergab die Umsetzung von 5.62 g 4-Chlorbenzaldehyd **120** (40.0 mmol) mit 2.68 g **53** (2.80 mL, 40.0 mmol) in Anwesenheit von 100 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (789 µmol) nach Oxidation mit 7.38 g TCQ (30.0 mmol) 4.20 g **134** (55.8 mmol, 56 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlO<sub>x</sub>) = 0.76

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.89 (s, br, 2H, H<sub>5</sub>), 7.74-8.13 (m, 16H, H<sub>3/4</sub>), 8.83 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (MALDI-TOF, 20 keV):

m/z = 755.9, 754.9, 753.9, 752.9, 751.9, 750.9, 749.9, 748.9, 747.9

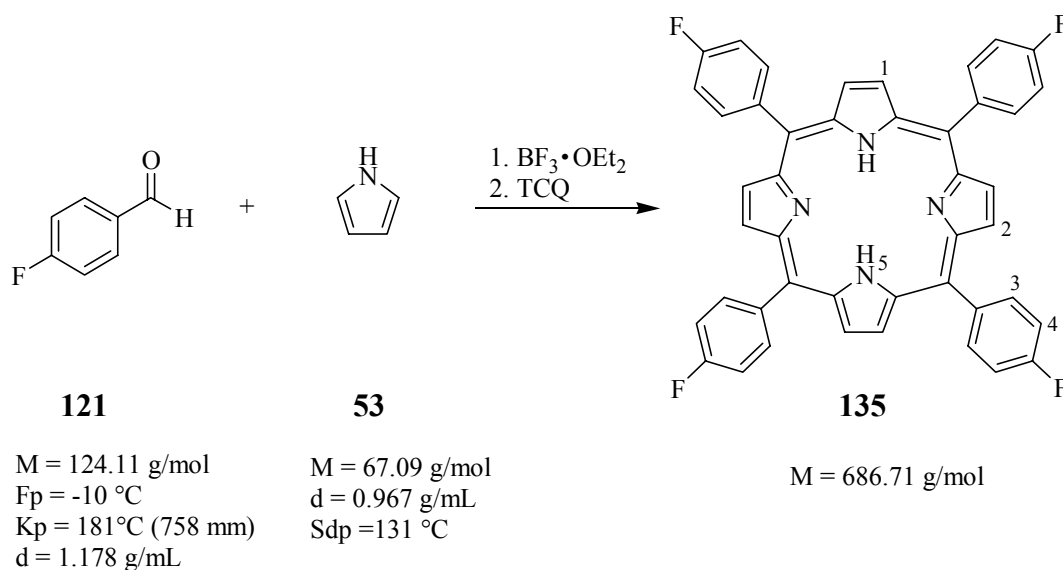
Korrektes Isotopenmuster für eine Verbindung mit vier Chlorsubstituenten

CHN:

ber.: C 70.23 %, H 3.48 %, N 7.45 %

gef.: C 69.87 %, H 2.39 %, N 6.37 %



23.2.13 Darstellung von 4-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **135**

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 4.96 g 4-Fluorbenzaldehyd **121** (40.0 mmol) mit 2.80 ml **53** (40.0 mmol) unter Einwirkung von 100 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (789 µmol) nach Oxidation mit 7.39 g (30.0 mmol) TCQ **135**, das sich durch eine sehr schlechte Löslichkeit in allen üblichen organischen Lösungsmitteln kennzeichnete, so dass eine chromatographische Reinigung nur für sehr kleine Mengen (< 100 mg) durchgeführt werden konnte. Der Ansatz wurde in 200 mL DCM aufgenommen, einige Stunden bei 4 °C gelagert und filtriert. Das Filtrat wurde mit 25 g AlOx in CHCl<sub>3</sub> aufgeschlämmt und bei RT stehen gelassen. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert an den Gefäßrändern **135** aus. Nach Trocknung wurden 1.90 g **135** erhalten (2.77 mmol, 27 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlOx) = 0.73 (schlecht löslich)

keine Charakterisierung über NMR-Spektroskopie möglich aufgrund mangelnder Löslichkeit

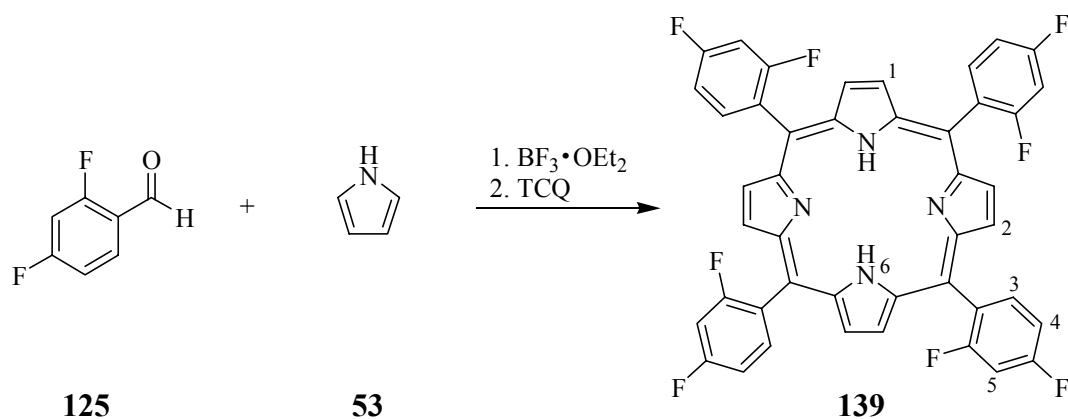
MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 687.0, 686.0 (40, 100) M<sup>+</sup>, 344.0, 343.0 (1, 7) M<sup>2+</sup>

CHN:

ber.:            C 76.26 %,    H 4.65 %,    N 8.08 %

gef.:            C 76.63 %,    H 3.79 %,    N 6.98 %

23.2.14 Darstellung von 2,4-F<sub>8</sub>TPPH<sub>2</sub> **139**

M = 142.11 g/mol  
 d = 1.299 g/mL  
 Sdp = 66 °C (17 mm)  
 Fp = 2-3 °C

M = 67.09 g/mol  
 d = 0.967 g/mL  
 Sdp = 131 °C

M = 758.67 g/mol

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 2.19 mL 2,4-Difluorbenzaldehyd **125** (2.84 g, 20.0 mmol) mit 1.35 g **53** (1.40 mL, 20.1 mmol) in Anwesenheit von 110 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (868 µmol) nach Oxidation mit 3.69 g TCQ (15.0 mmol) 1.63 g **139** (2.15 mmol, 43 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, AlOx) = 0.74

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.85 (s, br, 2H, H<sub>6</sub>), 7.23 (m, 16H, H<sub>4/5</sub>), 8.02 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 8.85 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

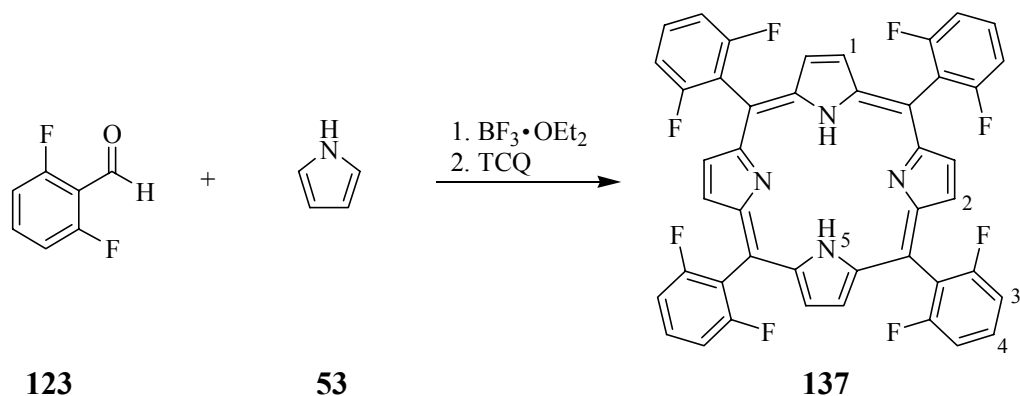
MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 759.0, 758.0 (52, 100) M<sup>+</sup>, 379.0 (9) M<sup>2+</sup>

CHN:

ber.:	C 69.66 %,	H 2.92 %,	N 7.39 %
gef.:	C 68.93 %,	H 3.05 %,	N 6.84 %



23.2.16 Darstellung von 2,6-F<sub>8</sub>TPPH<sub>2</sub> **137**

M = 142.11 g/mol  
 d = 1.317 g/mL  
 Sdp = 82 °C (15 mm)  
 Fp = 15-17 °C

M = 67.09 g/mol  
 d = 0.967 g/mL  
 Sdp = 131 °C

M = 758.67 g/mol

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 2.16 mL 2,6-Difluorbenzaldehyd **123** (2.84 g, 20.0 mmol) mit 1.35 g **53** (1.40 mL, 20.1 mmol) in Anwesenheit von 110 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (868 µmol) nach Oxidation mit 3.69 g TCQ (15.0 mmol) 1.67 g **137** (2.20 mmol, 43.3 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlO<sub>x</sub>) = 0.60

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.85 (s, br, 2H, H<sub>5</sub>), 7.31 (m, 8H, H<sub>3</sub>), 7.72 (m, 4H, H<sub>4</sub>), 8.81 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 759.0, 758.0 (59, 100) M<sup>+</sup>, 379.5, 379.0 (2, 12) M<sup>2+</sup>

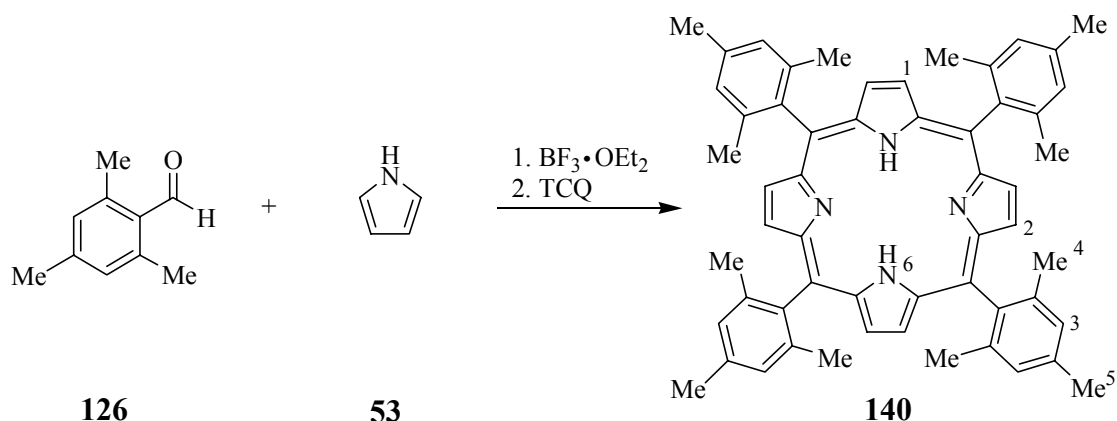
CHN:

ber.: C 69.66 %, H 2.92 %, N 7.39 %

gef.: C 68.42 %, H 3.33 %, N 7.21 %





23.2.18 Darstellung von 2,4,6-Me<sub>12</sub>TPPH<sub>2</sub> **140**

M = 148.21 g/mol

d = 1.005 g/mol

Fp = 14 °C

Sdp = 237 °C

M = 67.09 g/mol

d = 0.967 g/mL

Sdp = 131 °C

M = 783.08 g/mol

Gemäß AAV 9 ergab die Reaktion von 5.93 g Mesitylaldehyd **126** (40.0 mmol) mit 2.68 g **53** (2.80 mL, 40.0 mmol) unter der Katalyse von 130 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (1.03 mmol) nach Oxidation mit 4.38 g TCQ (17.9 mmol) 1.82 g **140** (2.32 mmol, 23 %). Zur Reinigung war aufgrund der schlechten Löslichkeit in CHCl<sub>3</sub> Umkristallisation der Verbindung in Dichlorethan/*n*-Hexan (1/1) notwendig.

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlOx) = 0.86<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.54 (s, br, 2H, H<sub>6</sub>), 1.83 (s, 24H, H<sub>4</sub>), 2.60 (s, 12H, H<sub>5</sub>), 7.31 (s, 4H, H<sub>3</sub>), 8.60 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

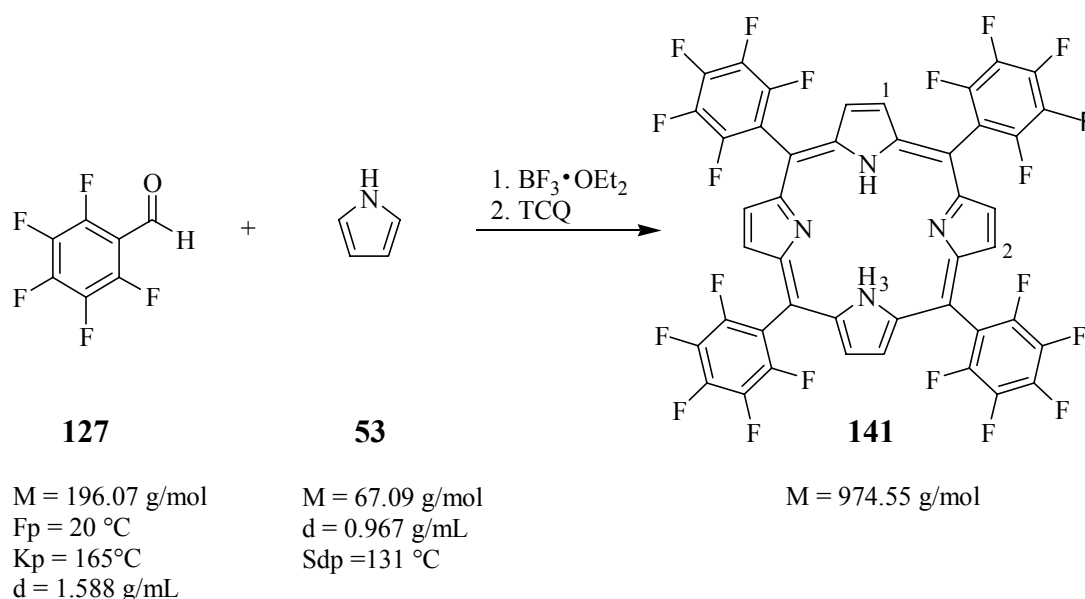
MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 783.0, 782.0 (52, 100) M<sup>++</sup>

CHN:

ber.: C 85.89 %, H 6.95 %, N 7.15 %

gef.: C 85.76 %, H 7.12 %, N 7.12 %

23.2.19 Darstellung von F<sub>20</sub>TPPH<sub>2</sub> 141

Gemäß AAV 9 wurden 3.80 mL 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd **127** (30.8 mmol) mit 2.15 mL **53** (30.8 mmol) unter der Katalyse von 110 µL BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> (868 µmol) umgesetzt. Nach Oxidation mit 5.69 g TCQ (23.0 mmol) wurde der Ansatz chromatographisch (CHCl<sub>3</sub>/Hexan, 7/3) aufgetrennt. Zur weiteren Reinigung war eine Rekrystallisation in *n*-Hexan/1,2-Dichlorethan (1/1) bei 4 °C erforderlich. Die Ausbeute betrug 2.35 g (2.41 mmol, 24 %).

R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>, neutrales AlOx) = 0.83

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.98 (s, br, 2H, H<sub>3</sub>), 8.91 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 975.0, 974.0 (47, 100) M<sup>+</sup>, 488.0, 487.0 (1, 15) M<sup>2+</sup>

CHN:

ber.:            C 54.20 %,    H 1.03 %,    N 5.74 %

gef.:            C 53.54 %,    H 1.25 %,    N 5.63 %

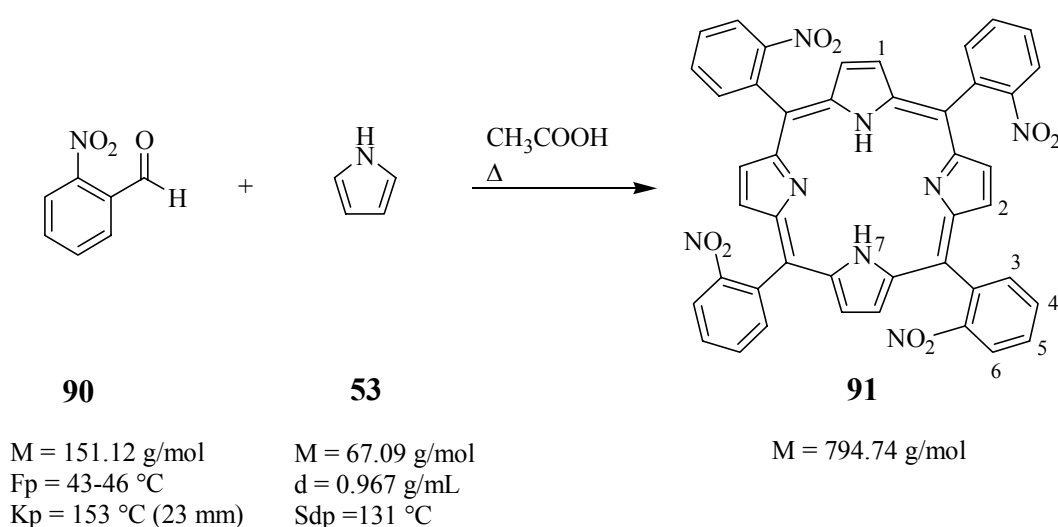
UV/Vis:

λ/nm (log ε) : 410 (Soret, 4.9), 506 (4.1), 583 (3.2), 635 (2.9)

## 23.3 Darstellung von substituierten Porphyrinen durch alternative Synthesemethoden

### 23.3.1 Synthese von 2-(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **92**

#### 23.3.1.1 Darstellung von 2-(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub> **91**<sup>169</sup>

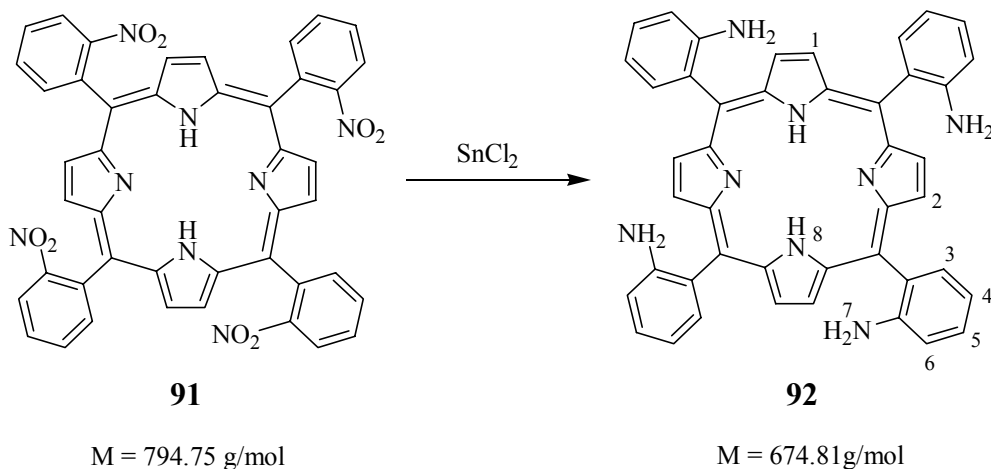


In einem 500 mL DHK wurden 200 mL Essigsäure (p.a.) und 8.90 g 2-Nitrobenzaldehyd **90** (50.0 mmol) vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze wurden sehr langsam 3.35 g **53** (50.0 mmol) zugesetzt, wobei sich der Ansatz sofort schwarz verfärbte. Nach Beendigung der Zugabe von **53** wurde die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluss gekocht. Während des Abkühlens wurden 150 mL CHCl<sub>3</sub> zugesetzt, anschließend der Ansatz 30 min mittels eines Eisbades gekühlt und filtriert. Der violette Feststoff wurde mit ausreichend CHCl<sub>3</sub> gewaschen (ca. 250 mL), bis die Waschflüssigkeit nahezu farblos war. Der Rückstand wurde 2 d im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.62 g an **91** erhalten (2.04 mmol, 16 %).

MS (MALDI-TOF, 20 keV):

m/z (%) = 798.0, 797.0, 796.0, 795.0 (14, 20, 55, 100) M<sup>+</sup>

Eine akzeptable Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.<sup>169</sup>

23.3.1.2 Darstellung von 2-(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub> **92**<sup>169</sup>

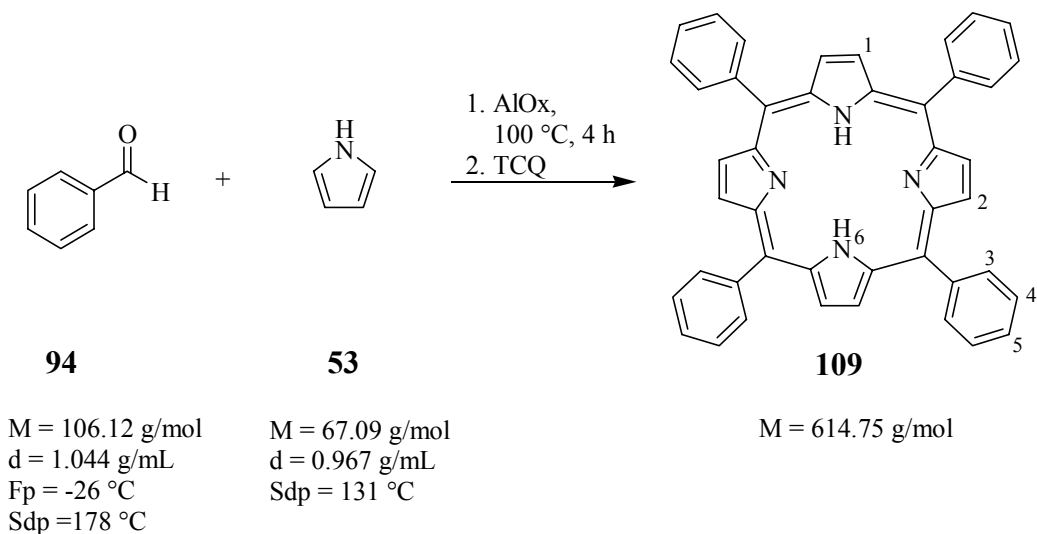
In einem 1 L-DHK wurden in 70 ml konz. HCl 0.60 g **91** (755  $\mu$ mol) vorgelegt. Nach Zugabe von 5.00 g SnCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (22.2 mmol) wurde der Ansatz 1 h auf 70 °C erwärmt. Die tiefgrüne Reaktionsmischung wurde nach dem Abkühlen mit konz. NH<sub>3</sub> neutralisiert. Nach Zugabe von 100 mL CHCl<sub>3</sub> wurde der Ansatz über Nacht gerührt. Die wässrige Phase wurde solange mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, bis die wässrige Phase farblos erschien. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals extrahiert, um Reste von Schwebstoffen abzutrennen. Nach dem Waschen mit 2 N NH<sub>3</sub>-Lösung und mit H<sub>2</sub>O wurde die dunkelbraune organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach der Zugabe von 250 mL EtOH/Octan (3/2) wurde CHCl<sub>3</sub> bei reduziertem Druck abdestilliert. Nach Kristallisation bei -30 °C wurden durch Filtration 170 mg **92** erhalten (252  $\mu$ mol, 33 %).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = -2.74 (s, br, 2H, H<sub>8</sub>), 3.37 (s, br, 8H, H<sub>7</sub>), 7.06 (m, 2H, H<sub>4/6</sub>), 7.52 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, H<sub>5</sub>), 7.78 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 8.84 (s, br, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 678.0, 677.0, 676.0, 675.0, 674.0 (6, 13, 34, 59, 100) M<sup>+</sup>

23.3.2 Festphasensynthese von Porphyrinen<sup>178</sup>

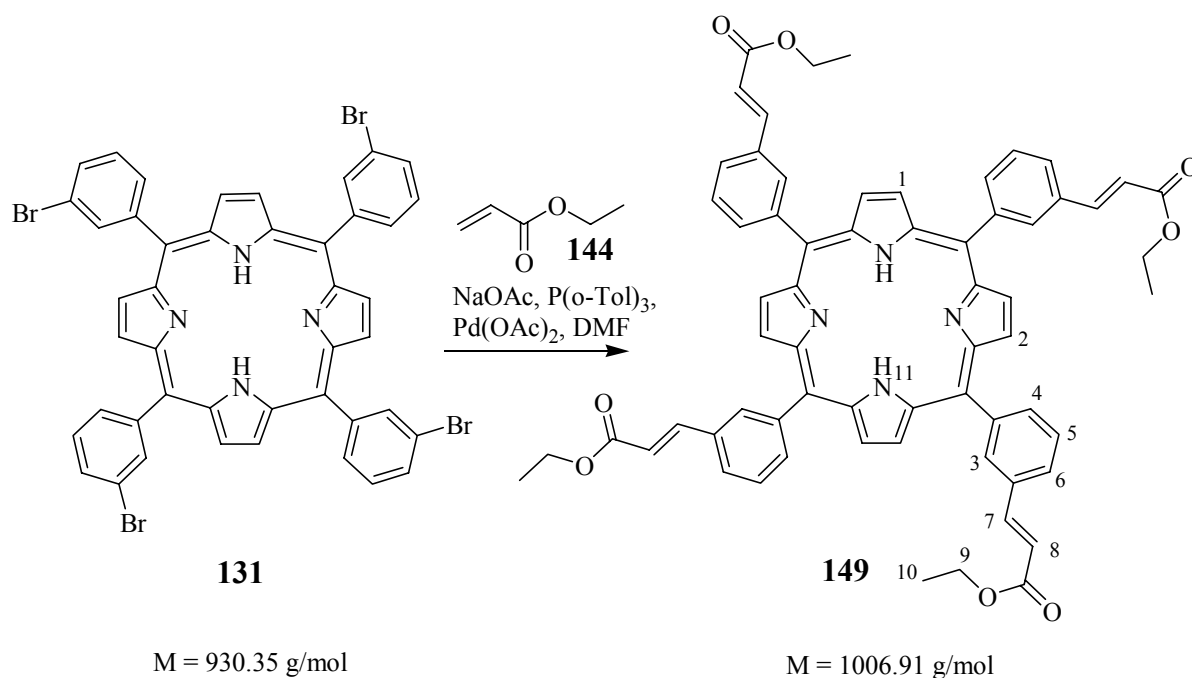
In einem 50 mL Rundkolben wurden eine Lösung von 1.06 g Benzaldehyd **94** (10.0 mmol) mit 0.67 g Pyrrol **53** (10.0 mmol) in 2 mL DCM mit 1.00 g AlOx gemischt. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wurde der Kolben auf 100 °C erhitzt, wobei sich innerhalb von 10 min der Ansatz tiefschwarz färbte. Nach 4 h wurde das Aluminiumoxid über einen Filtertiegel gründlich mit DCM gewaschen. Das Filtrat wurde mit 10 mmol TCQ versetzt und 30 min unter Rückfluss gekocht. Nach chromatographischer Reinigung analog Kapitel 23.2.1 wurden 77 mg **109** erhalten (125 µmol, 5 %). Die spektroskopischen Daten entsprachen den Angaben von 23.2.1.

## 24 Funktionalisierung an Porphyrinen

### 24.1 AAV 10 zur Heck-Reaktionen an tetrahalogenierten Porphyrinen<sup>193</sup>

In einem ausheizten 100 mL Stickstoffkolben mit Rückflusskühler wurden das halogenierte Porphyrin, das jeweilige Olefin, die berechnete Menge an NaOAc, der jeweilige Phosphinligand und Pd(OAc)<sub>2</sub> in trockenem und entgastem DMF vorgelegt. Alternativ kann auch eine Standardlösung von Pd(OAc)<sub>2</sub> und Phosphin in DMF verwendet werden. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d auf 120 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz auf reichlich Wasser gegossen und dreimal mit 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Zugabe von 5.0 g neutralem Aluminiumoxid wurde das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Der violette Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (genaue Durchführung je nach Einzelexperiment). Das erhaltene violette Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Die Analytik erfolgte in der Regel durch MALDI-TOF-MS und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Akzeptable CHN-Analysen wurden nur in einigen Versuchen oder Reinigung kleinerer Mengen über HPLC erhalten.

#### 24.1.1 Reaktion von 3-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> 131 mit Acrolein 144



Gemäß AAV 10 wurden 200 mg 3-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **131** (215 μmol), 90 mg NaOAc (1.10 mmol), 0.4 mL Acrylsäureethylester **144** (370 mg, 3.70 mmol), 30 mg P(o-Tol)<sub>3</sub> (100 μmol) und 9.00 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (40.0 μmol) in 40 mL DMF bei 120 °C für 3 d umgesetzt. Nach säulen-chromatographischer Aufarbeitung (AlO<sub>x</sub>, CHCl<sub>3</sub> mit 1 % Et<sub>3</sub>N) wurden 135 mg eines violetten Feststoffes erhalten (134 μmol, 63 %).

R<sub>f</sub> = 0.82 (CHCl<sub>3</sub>)

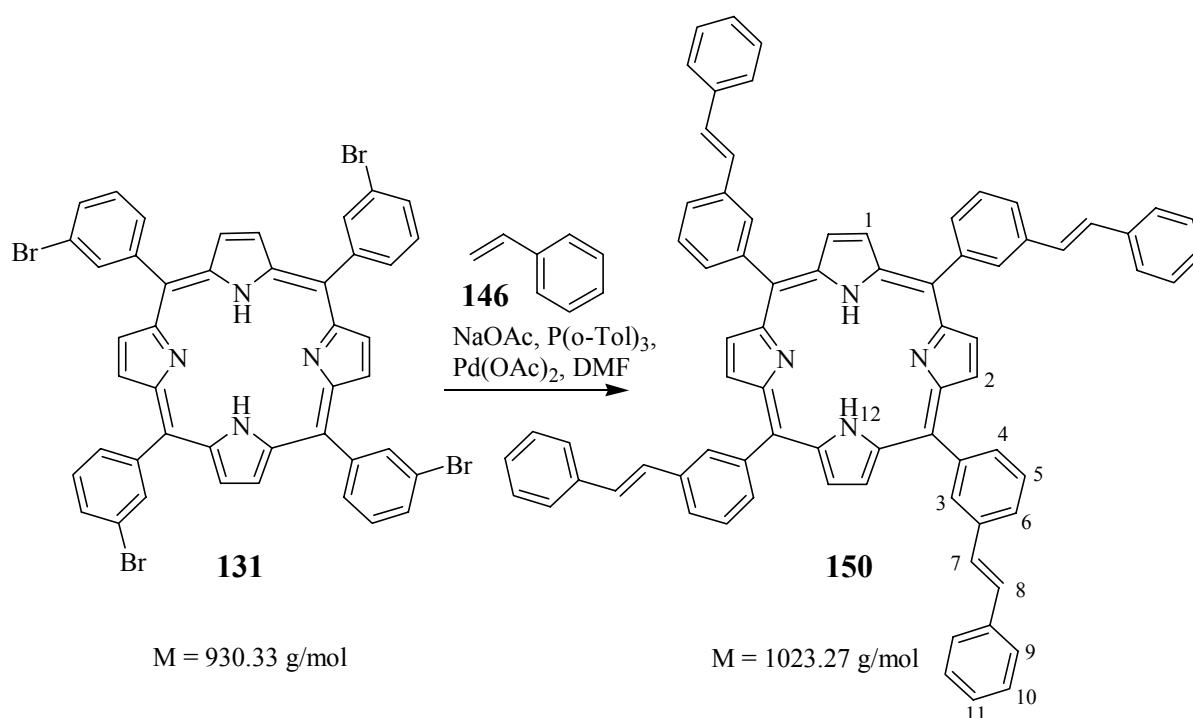
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.79 (s, br, 2H, H<sub>11</sub>), 1.43 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, H<sub>10</sub>), 4.27 (q, 8H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, H<sub>9</sub>), 6.65 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, H<sub>8</sub>), 7.78 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, H<sub>5</sub>), 7.97 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, H<sub>6</sub>), 7.97 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, H<sub>7</sub>), 8.25 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, H<sub>4</sub>), 8.39 (s, 4H, H<sub>3</sub>), 8.84 (s, br, 8H, H<sub>1,2</sub>)

MS (MALDI, 20 keV):

m/z = 1010.0, 1009.0, 1008.0 (2-F<sub>4</sub>-4-AE<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 912.0, 911.0, 910.0, 909.0 (2-F<sub>4</sub>-4-AE<sub>3</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>

### 24.1.2 Reaktion von 3-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **131** mit Styrol **146**



Gemäß AAV 10 wurden 200 mg 3-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **131** (215 μmol), 90.0 mg NaOAc (1.10 mmol), 400 μL Styrol **146** (364 mg, 3.49 mmol), 30.0 mg P(o-Tol)<sub>3</sub> (100 μmol) und 9.00 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (40.0 μmol) in 40 mL DMF bei 120 °C für 3 d umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (AlOx, CHCl<sub>3</sub> mit 1 % Et<sub>3</sub>N) wurden 157 mg eines violetten Feststoffes erhalten (153 μmol, 72 %).

R<sub>f</sub> = 0.83 (CHCl<sub>3</sub>)

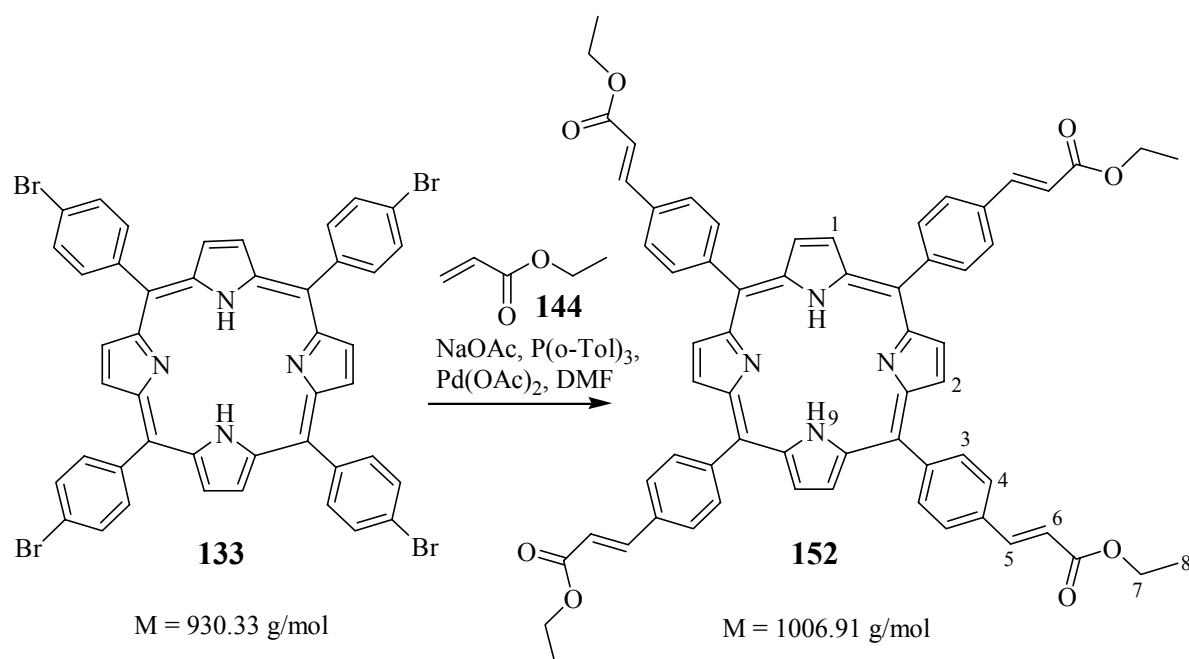
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.86 (s, br, 2H, H<sub>12</sub>), 7.23-7.40 (m, 20H, H<sub>7/8/10/11</sub>), 7.54 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, H<sub>9</sub>), 7.75 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H<sub>5</sub>), 7.93 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H<sub>4</sub>), 8.16 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, H<sub>6</sub>), 8.40 (s, 4H, H<sub>3</sub>), 8.89 (s, br, 8H, H<sub>1,2</sub>)

MS (MALDI, 20 keV):

m/z = 1026.0, 1025.0, 1024.0, 1023.0 (2-F<sub>4</sub>-3S<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 925.0, 924.0, 923.0, 922.0, 921.0 (2-F<sub>4</sub>-3-S<sub>3</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 823.0, 822.0, 821.0, 820.0, 819.0 (2-F<sub>4</sub>-3-S<sub>2</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>

### 24.1.3 Reaktion von 4-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **133** mit Acrolein **144**





Gemäß AAV 10 wurden 400 mg 4-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **133** (430 μmol), 120 mg NaOAc (1.47 mmol), 500 μL Acrylsäureethylester **144** (463 mg, 4.63 mmol), 30.0 mg P(o-Tol)<sub>3</sub> (100 μmol) und 9.00 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (40.0 μmol) in 50 mL DMF bei 120 °C für 3 d umgesetzt. Nach säulen-chromatographischer Aufarbeitung (AlOx, CHCl<sub>3</sub>) wurden 415 mg eines violetten Feststoffes erhalten (412 μmol, 96 %).

R<sub>f</sub> = 0.81 (CHCl<sub>3</sub>)

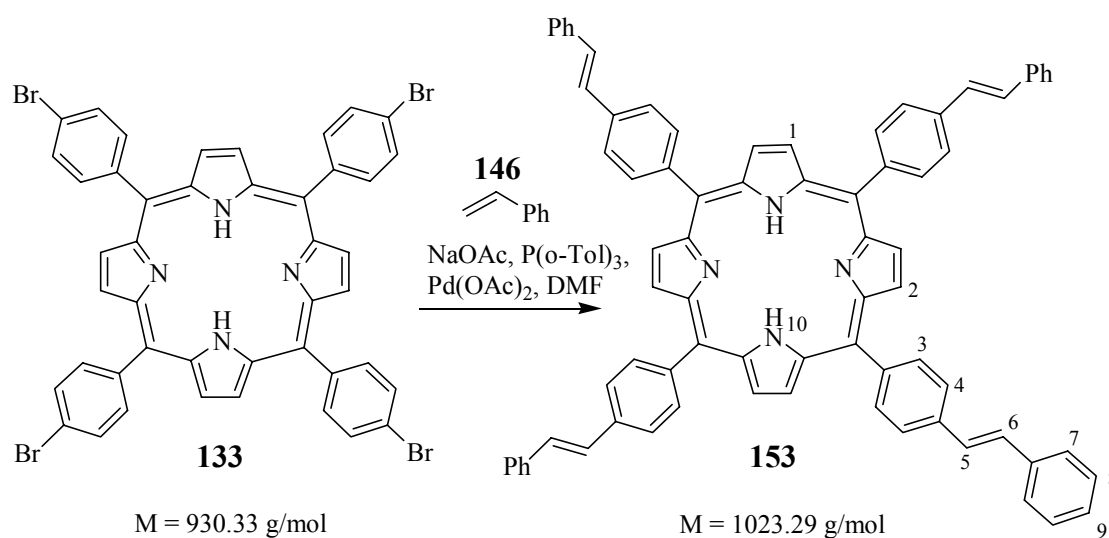
<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.79 (s, br, 2H, H<sub>9</sub>), 1.43 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, H<sub>8</sub>), 4.37 (q, 8H, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, H<sub>7</sub>), 6.75 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, H<sub>6</sub>), 7.93 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, H<sub>3</sub>), 8.03 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, H<sub>5</sub>), 8.25 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, H<sub>4</sub>), 8.87 (s, br, 8H, H<sub>1,2</sub>)

MS (MALDI, 20 keV):

m/z = 1010.0, 1009.0, 1008.0, 1007.0 (2-F<sub>4</sub>-4-AE<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 912.0, 911.0, 910.0, 909.0 (2-F<sub>4</sub>-4-AE<sub>3</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 815.0, 814.0, 813.0, 812.0, 811.0 (2-F<sub>4</sub>-4-AE<sub>2</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 716.0, 715.0, 714.0, 713.0 (2-F<sub>4</sub>-4-AE<sub>1</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>

#### 24.1.4 Reaktion von 4-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **133** mit Styrol **146**



Gemäß AAV 10 wurden 400 mg 4-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **133** (430 μmol), 120 mg NaOAc (1.47 mmol), 500 μL Styrol **146** (455 mg, 4.36 mmol), 30.0 mg P(o-Tol)<sub>3</sub> (100 μmol) und 9.00 mg

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (40.0  $\mu\text{mol}$ ) in 50 mL DMF bei 120 °C für 3 d umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ( $\text{AlOx}$ ,  $\text{CHCl}_3$  mit 1 %  $\text{Et}_3\text{N}$ ) wurden 299 mg eines violetten Feststoffes erhalten (292  $\mu\text{mol}$ , 68 %).

$R_f = 0.78$  ( $\text{CHCl}_3$ )

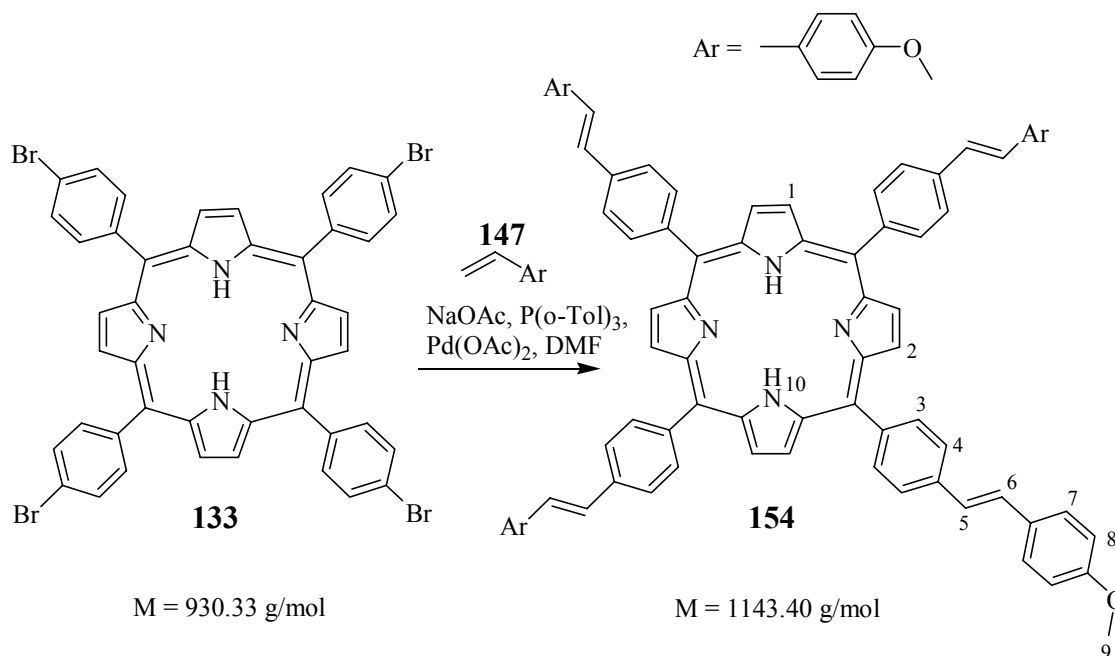
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -2.85$  (s, br, 2H,  $\text{H}_{10}$ ), 7.28 – 7.93 (m, 36H,  $\text{H}_{3/5/6/7/8/9}$ ), 8.21 (d, 8H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 8.85 (m, br, 8H,  $\text{H}_{1,2}$ )

MS (MALDI, 20 keV):

$m/z = 1027.0, 1026.0, 1025.0, 1024.0$  ( $4\text{-Ph}_4\text{-TPPH}_2$ ) $\text{H}^+$ , 924.0, 923.0, 922.0, 921.0 ( $4\text{-Ph}_3\text{-TPPH}_2$ ) $\text{H}^+$ , 822.0, 821.0, 820.0, 819.0 ( $4\text{-Ph}_2\text{-TPPH}_2$ ) $\text{H}^+$

#### 24.1.5 Reaktion von 4- $\text{Br}_4$ TPPH $_2$ 133 mit 4-Methoxystyrol 147



Gemäß AAV 10 wurden 400 mg **133** (430  $\mu\text{mol}$ ), 120 mg NaOAc (1.47 mmol), 500  $\mu\text{L}$  *para*-Methoxystyrol **147** (505 mg, 3.76 mmol), 30.0 mg  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$  (100  $\mu\text{mol}$ ) und 9.00 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (40.0  $\mu\text{mol}$ ) in 50 mL DMF bei 120 °C für 3 d umgesetzt. Nach säulenchromato-

graphischer Aufarbeitung ( $\text{AlOx}$ ,  $\text{CHCl}_3$  mit 1 %  $\text{Et}_3\text{N}$ ) wurden 415 mg eines violetten Feststoffes erhalten (363  $\mu\text{mol}$ , 96 %).

$R_f = 0.76$  ( $\text{CHCl}_3$ )

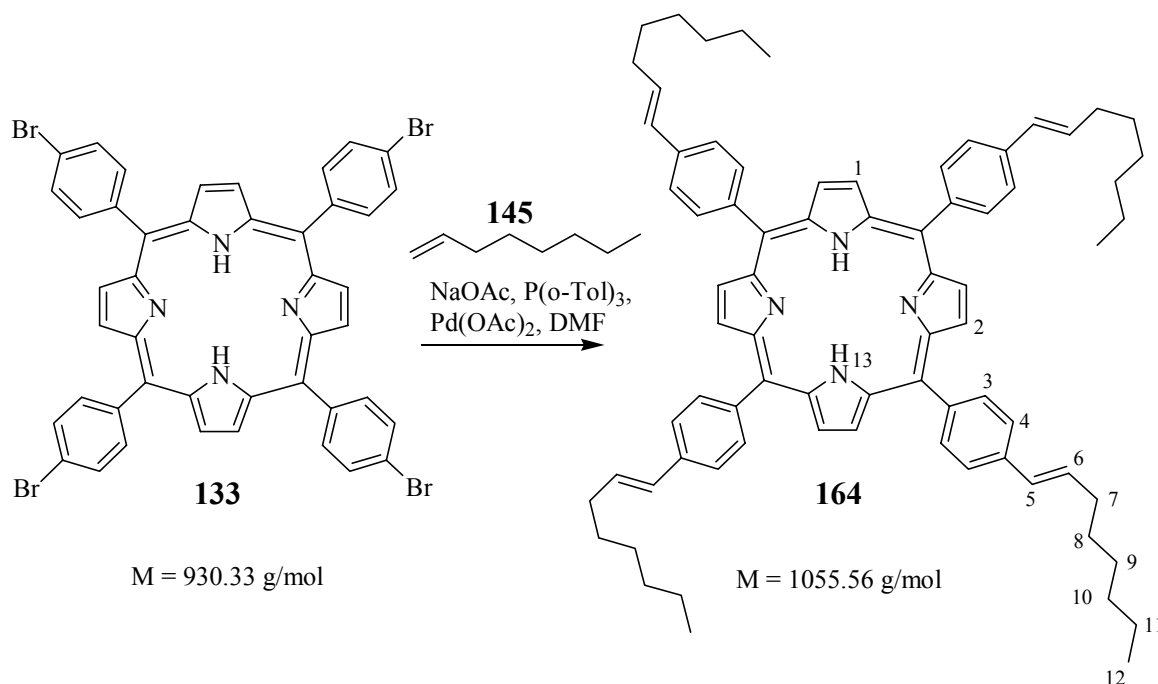
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -2.83$  (s, br, 2H,  $\text{H}_{10}$ ), 3.89 (s, 12H,  $\text{H}_9$ ), 6.88-7.05 (m, 8H,  $\text{H}_{5/6}$ ), 7.35 - 7.61 (m, 16H,  $\text{H}_{7/8}$ ), 7.90 (d, 8H,  $^3J = 6.5$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 8.21 (d, 8H,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 8.93 (s, br, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

MS (MALDI, 20 keV):

$m/z = 1145.0, 1144.0$  ( $\text{M}$ ) $\text{H}^+$

#### 24.1.6 Reaktion von 4- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$ **133** mit Oct-(1)-en **145**



Gemäß AAV 10 wurden 400 mg 4- $\text{Br}_4\text{TPPH}_2$  **133** (430  $\mu\text{mol}$ ), 120 mg NaOAc (1.47 mmol), 500  $\mu\text{L}$  Oct-(1)-en **145** (358 mg, 3.19 mmol), 30 mg  $\text{P}(\text{o-Tol})_3$  (100  $\mu\text{mol}$ ) und 9.00 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (40.0  $\mu\text{mol}$ ) in 50 mL DMF bei 120  $^\circ\text{C}$  für 3 d umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ( $\text{AlOx}$ ,  $\text{CHCl}_3$  mit 1 %  $\text{Et}_3\text{N}$ ) wurden 387 mg eines violetten Feststoffes erhalten (367  $\mu\text{mol}$ , 85 %).

$R_f = 0.92$  ( $\text{CHCl}_3$ )

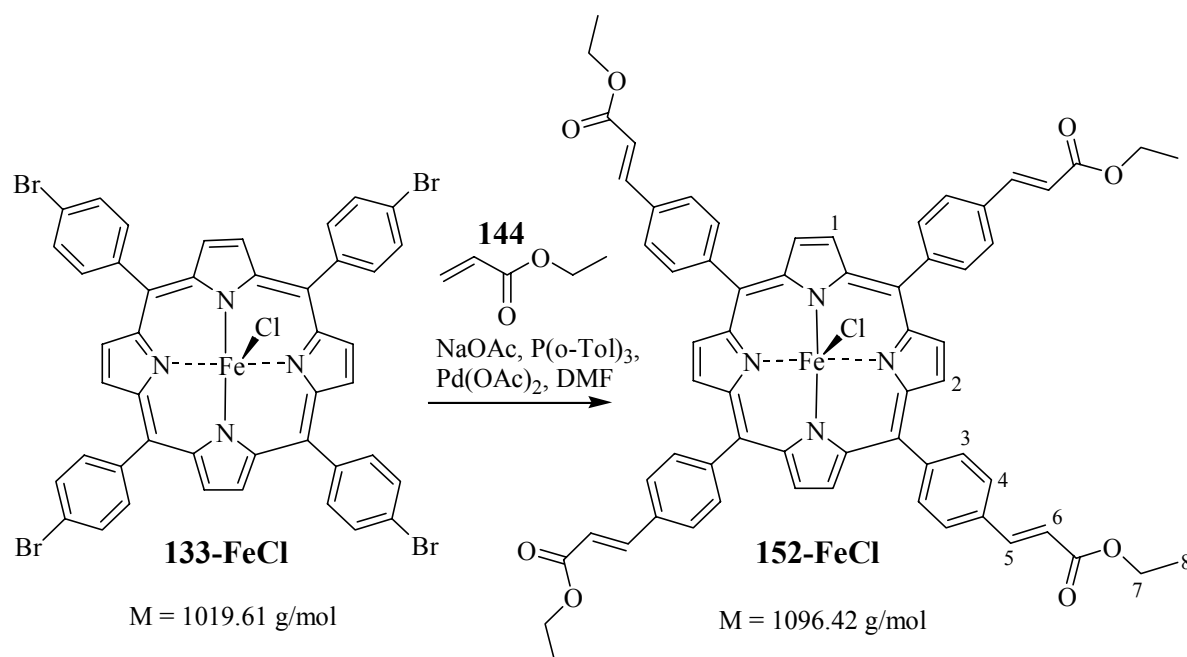
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -2.75$  (s, br, 2H,  $\text{H}_{13}$ ), 0.95 (t, 12H,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{H}_{12}$ ), 1.25 – 1.59 (m, 32H,  $\text{H}_{8/9/10/11}$ ), 2.38 (q, 8H,  $^3J = 6.4$  Hz,  $\text{H}_7$ ), 3.68 (d, 1H,  $^3J = 5.4$  Hz,  $\text{H}_{\text{iso}}$ ), 6.56 (dt, 4H,  $^3J = 6.3$  Hz,  $^3J = 16.0$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 6.62 (d, 4H,  $^3J = 16.0$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 7.73 (d, 8H,  $^3J = 8.0$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 8.14 (d, 8H,  $^3J = 7.8$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 8.87 (s, br, 8H,  $\text{H}_{1,2}$ )

MS (MALDI, 20 keV):

$m/z = 1059.0, 1058.0, 1057.0, 1056.0, 1055.0$  (3-Oct<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 963.0, 962.0, 961.0, 960.0, 959.0 (3-Oct<sub>3</sub>Me-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 949.0, 948.0, 947.0, 946.0, 945.0 (3-Oct<sub>3</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 839.0, 838.0, 837.0, 836.0, 835.0 (3-Oct<sub>2</sub>-PPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 728.0, 727.0, 726.0, 725.0 (3-Oct<sub>1</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>

#### 24.1.7 Reaktion von 4-Br<sub>4</sub>TPPFeCl 133-FeCl unter Pd-Katalyse



Gemäß AAV 10 wurden 200 mg 4-Br<sub>4</sub>TPPFeCl **133-FeCl** (196  $\mu\text{mol}$ ), 90.0 mg NaOAc (1.10 mmol), 500  $\mu\text{L}$  Acrylsäureethylester **144** (463 mg, 4.63 mmol), 30.0 mg P(o-Tol)<sub>3</sub> (100  $\mu\text{mol}$ ) und 9.00 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (40.0  $\mu\text{mol}$ ) in 50 mL DMF bei 120 °C für 3 d umgesetzt. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O, wiederholter Extraktion der wässrigen Phase mit DCM, Behandlung

der vereinigten organischen Phasen mit 2 N HCl, wiederholtem Waschen mit H<sub>2</sub>O und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden 210 mg eines dunkelvioletten Rohproduktes erhalten (192 μmol, 98 %), welches ohne weitere Reinigung durch MALDI-TOF-MS untersucht wurde.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Es wurde ein sehr komplexes, aufgrund des paramagnetischen Eisen(III)zentrums nicht analytisch lösbares Spektrum erhalten, zuweisbare Signale:

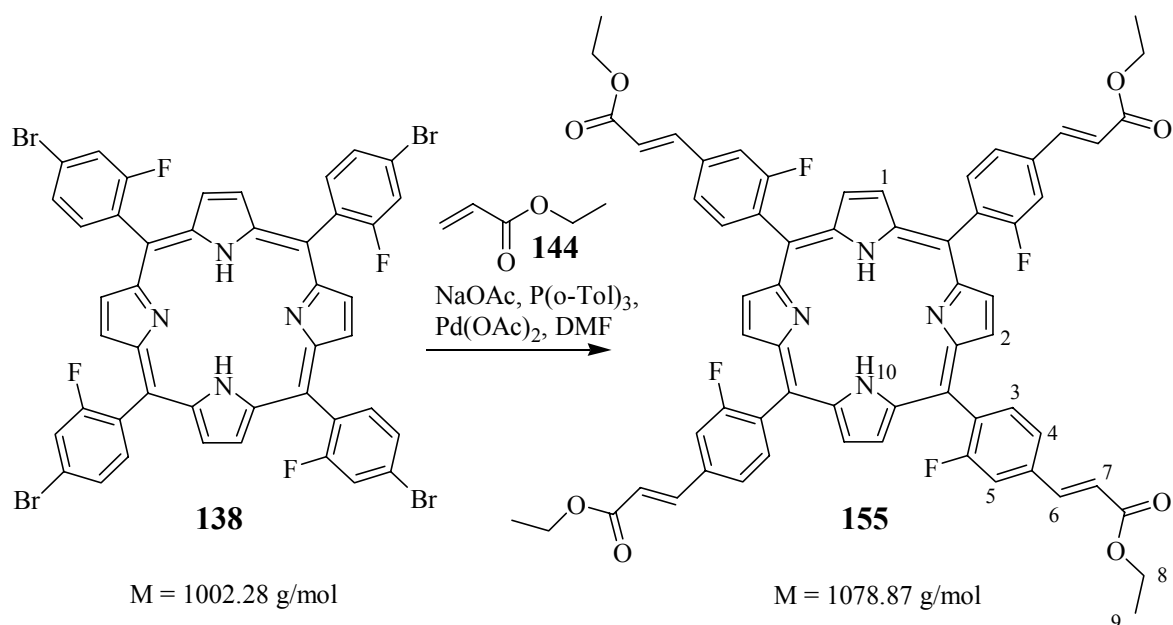
δ = 12.49 (s, sehr breit, 4H, H<sub>4</sub>), 13.62 (s, sehr breit, 4H, H<sub>4</sub>), 80.32 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1,2</sub>)

MS (MALDI, 20 keV):

m/z = 1066.0, 1065.0, 1064.0, 1063.0, 1062.0, 1061.0 (4-AE<sub>4</sub>-TPPFe)<sup>+</sup>

Die massenspektroskopische Analyse belegt, dass nur das tetragekuppelte Produkt erhalten wurde.

#### 24.1.8 Reaktion von 4-Br-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138** mit Acrylsäureethylester **144**



Gemäß AAV 10 wurden bei der Umsetzung von 100 mg 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138** (99.8 μmol), 100 μL Acrylsäureethylester **144** (900 μmol), 45.0 mg NaOAc (500 μmol), 30.0 mg P(o-Tol)<sub>3</sub> (100 μmol) und 9.00 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (40.0 μmol) in 30 mL DMF vorgelegt. Nach Extraktion

und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt durch Chromatographie (AlOx, CHCl<sub>3</sub>) gereinigt. Nach Trocknen im Hochvakuum wurden 80 mg **155** erhalten (74.2 μmol, 74 %).

R<sub>f</sub> = 0.76 (CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

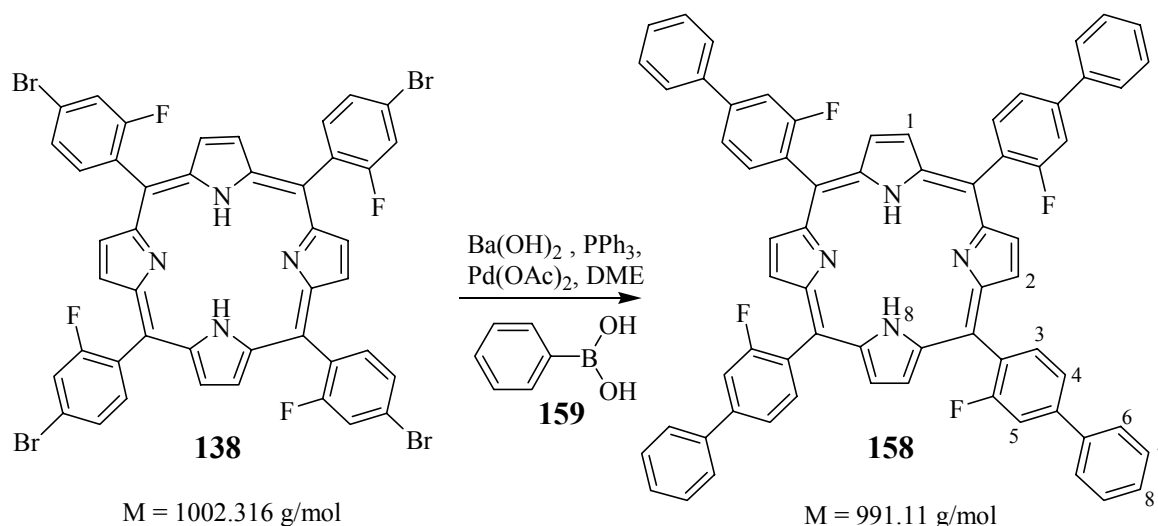
δ = -2.83 (s, br, 2H, H<sub>10</sub>), 1.38 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, H<sub>9</sub>), 4.34 (q, 8H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, H<sub>8</sub>), 6.70 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, H<sub>7</sub>), 7.63 - 7.70 (m, 8H, H<sub>3/5</sub>), 7.92 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 16.1 Hz, H<sub>6</sub>), 8.04 - 8.16 (m, 4H, H<sub>4</sub>), 8.82 (s, br, 8H, H<sub>1,2</sub>)

MS (MALDI, 20 keV):

m/z = 1052.0, 1053.0, 1054.0 (2-F<sub>4</sub>-4-AE<sub>3</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 1079.0, 1080.0, 1081.0, 1082.0, 1083.0 (2-F<sub>4</sub>-4-AE<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>

## 24.2 Suzuki-Reaktionen an tetrahalogenierten Porphyrinen<sup>194</sup>

### 24.2.1 Reaktion von 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138** mit Phenylboronsäure **159**



In einem 100 mL Stickstoffkolben wurden 107 mg 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> **138** (107 μmol), 60.9 mg Phenylboronsäure **159** (500 μmol), 620 mg Ba(OH)<sub>2</sub> (3.56 mmol), 10.0 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (44.5 μmol) und 71.4 mg PPh<sub>3</sub> (272 μmol) in einer frisch durch Ausfrieren ent-

gaster Mischung aus 20 mL DME und 3.3 mL H<sub>2</sub>O vorgelegt. Der Ansatz wurde 4 d unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O wurde die Reaktionsmischung mit CHCl<sub>3</sub> (3×20 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen der Lösungsmittel bei vermindertem Druck wurde das Produkt durch Säulenchromatographie (AlOx, CHCl<sub>3</sub> mit 1 % Et<sub>3</sub>N) gereinigt. Es wurden 102 mg **158** erhalten (103 μmol, 96 %).

R<sub>f</sub> = 0.80 (CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -2.69 (s, br, 2H, H<sub>14</sub>), 7.61 (m, 12H, H<sub>7/8</sub>), 7.80 (m, 8H, H<sub>4/5</sub>), 7.92 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, H<sub>6</sub>), 8.21 (m, 4H, H<sub>3</sub>), 8.98 (s, br, 8H, H<sub>1,2</sub>)

MS (MALDI, 20 keV):

m/z = 995.0, 994.0, 993.0, 992.0 (M)H<sup>+</sup>

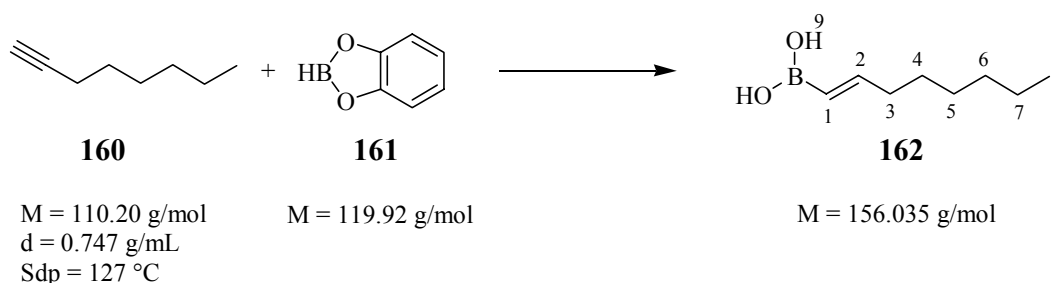
CHN:

ber.: C 82.41 %, H 4.40 %, N 6.80 %

gef.: C 81.98 %, H 4.87 %, N 6.51 %

## 24.2.2 Darstellung von tetraalkenylsubstituierten Tetraarylporphyrinen

### 24.2.2.1 Darstellung der (E)-Oct-(1)-enboronsäure **162**<sup>198</sup>



In einem ausgeheizten 100 ml Stickstoffkolben wurden 2.20 g 1-Octin **160** (20.0 mmol) in 10 mL THF vorgelegt. Bei 0 °C wurden 21.0 mL einer 1.0 M Lösung von Catecholboran **161**

(21.0 mmol) in THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 0.5 h bei RT gerührt. Nach 3 h Kochen unter Rückfluss wurde H<sub>2</sub>O zu der Reaktion hinzugefügt, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man 1.40 g eines seifenartigen Feststoffes (8.97 mmol, 45 %).

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 0.88 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, H<sub>8</sub>), 1.15-1.42 (m, 8H, H<sub>4/5/6/7</sub>), 2.15 (m, 2H, H<sub>3</sub>), 5.52 (m, 1H, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, H<sub>1</sub>), 6.95 (dt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 17.6 Hz, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, H<sub>2</sub>)

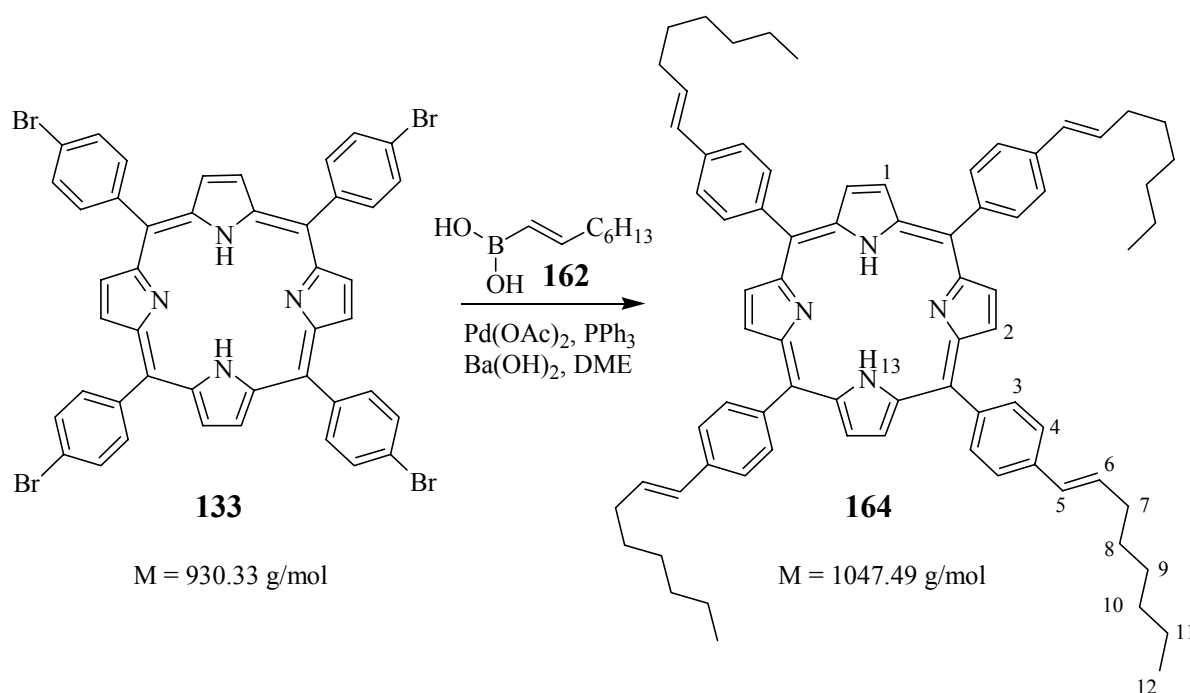
<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 14.1 (C<sub>8</sub>), 22.6 (C<sub>7</sub>), 28.2 (C<sub>4</sub>), 28.9 (C<sub>5</sub>), 31.6 (C<sub>6</sub>), 35.7 (C<sub>3</sub>), 157.8 (C<sub>2</sub>), Signal für C<sub>1</sub> nicht detektierbar

CHN:

Eine akzeptable Elementaranalyse war nicht erhältlich.

#### 24.2.2.2 Kupplung von (E)-Oct-(1)-enboronsäure 162 mit 4-Br<sub>4</sub>TPPH<sub>2</sub> 133





In einem 100 mL Stickstoffkolben wurden 550  $\mu\text{g}$  (E)-Oct-(1)-enboronsäure **162** (3.50 mmol), 300 mg **133** (322  $\mu\text{mol}$ ), 600 mg  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (3.50 mmol), 25.0 mg  $\text{PPh}_3$  (95.3  $\mu\text{mol}$ ) und 9.00 mg  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (40.0  $\mu\text{mol}$ ) in 40 ml entgastem DME vorgelegt und 3 d unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz auf  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen. Das tiefviolette organische Produkt wurde mit DCM ( $2 \times 50$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N NaOH und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde der Ansatz mittels Säulenchromatographie ( $\text{AlOx}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) gereinigt. Es wurden 120 mg eines violetten Produktes erhalten (115  $\mu\text{mol}$ , 36 %).

$R_f = 0.92$  ( $\text{CHCl}_3$ )

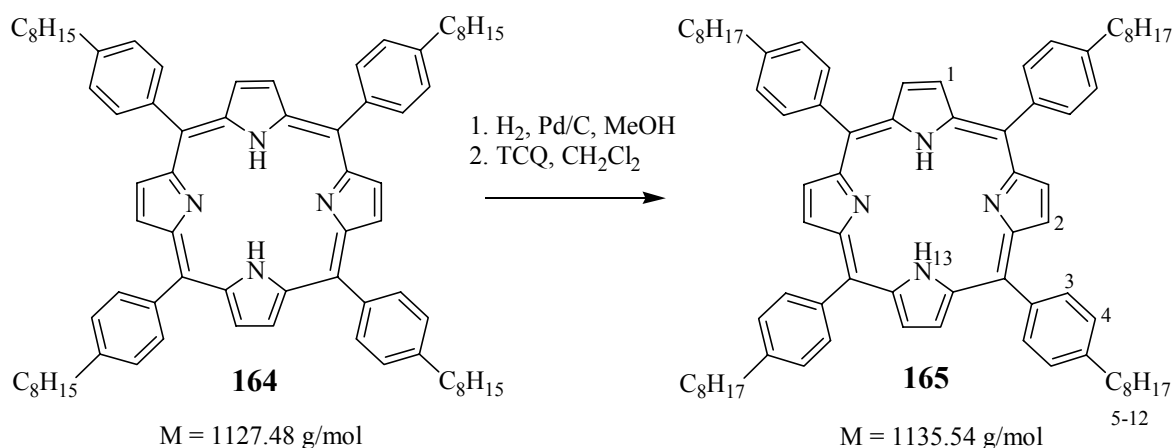
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -2.75$  (s, br, 2H,  $\text{H}_{13}$ ), 0.95 (t, 12H,  $^3\text{J} = 6.6$  Hz,  $\text{H}_{12}$ ), 1.25 – 1.59 (m, 32H,  $\text{H}_{8/9/10/11}$ ), 2.38 (q, 8H,  $^3\text{J} = 6.4$  Hz,  $\text{H}_7$ ), 3.68 (d, 1H,  $^3\text{J} = 5.4$  Hz,  $\text{H}_{\text{iso}}$ ), 6.56 (dt, 4H,  $^3\text{J} = 6.3$  Hz,  $^3\text{J} = 16.0$  Hz,  $\text{H}_6$ ), 6.62 (d, 4H,  $^3\text{J} = 16.0$  Hz,  $\text{H}_5$ ), 7.73 (d, 8H,  $^3\text{J} = 8.0$  Hz,  $\text{H}_3$ ), 8.14 (d, 8H,  $^3\text{J} = 7.8$  Hz,  $\text{H}_4$ ), 8.87 (s, br, 8H,  $\text{H}_{1,2}$ )

MS (MALDI, 20 keV):

$m/z = 1059.0, 1058.0, 1057.0, 1056.0, 1055.0$  (3-Oct<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 963.0, 962.0, 961.0, 960.0, 959.0 (3-Oct<sub>3</sub>Me-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 949.0, 948.0, 947.0, 946.0, 945.0 (3-Oct<sub>3</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 839.0, 838.0, 837.0, 836.0, 835.0 (3-Oct<sub>2</sub>-PPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 728.0, 727.0, 726.0, 725.0 (3-Oct<sub>1</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>

### 24.2.3 Hydrierung der Reaktionsprodukte aus 24.1.6 oder 24.2.2.2



300 mg **164** aus 24.1.6 bzw. 24.2.2.2 wurde in einer Mischung aus MeOH/THF (1/3) gelöst. Nach Zugabe von 200 mg Palladium auf Kohle wurde 3 h bei RT H<sub>2</sub> eingeleitet und der Ansatz über Nacht unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert. Nach Entfernung der Lösungsmittel wurde das erhaltene grünliche Produkt in DCM aufgenommen, mit 500 mg TCQ versetzt und 1 h unter Rückfluss gekocht. Die Farbe änderte sich sofort nach rot. Das Lösungsmittel wurde bei verminderten Druck entfernt und **165** durch Säulenchromatographie (AlOx, CHCl<sub>3</sub>) gereinigt (298 mg, 262 μmol, 97 %).

R<sub>f</sub> = 0.76 (AlOx, CHCl<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

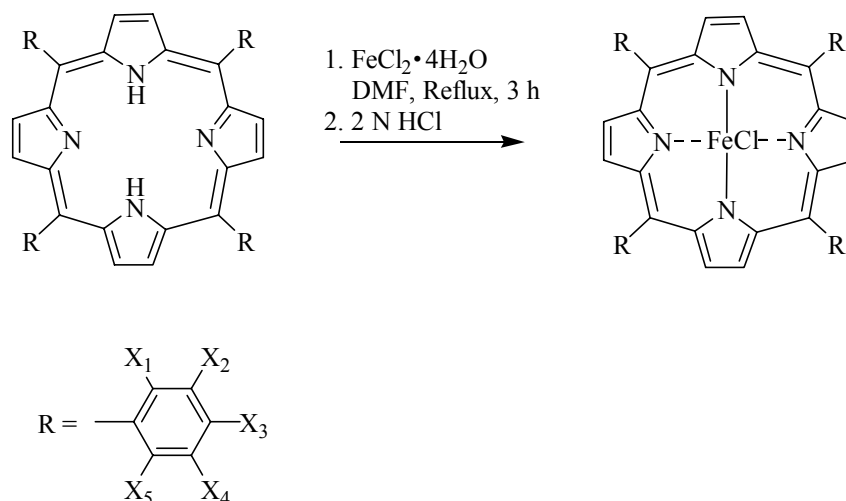
δ = -2.80 (s, br, 2H, H<sub>13</sub>), 0.91 (t, 12H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, H<sub>12</sub>), 1.30-1.55 (m, 8H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, H<sub>7-11</sub>), 1.85 (m, 8H, H<sub>6</sub>), 2.94 (t, 8H, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, H<sub>5</sub>), 7.54 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, H<sub>4</sub>), 8.11 (d, 8H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, H<sub>3</sub>), 8.85 (s, br, 8H, H<sub>1,2</sub>)

MS (MALDI, 20 keV):

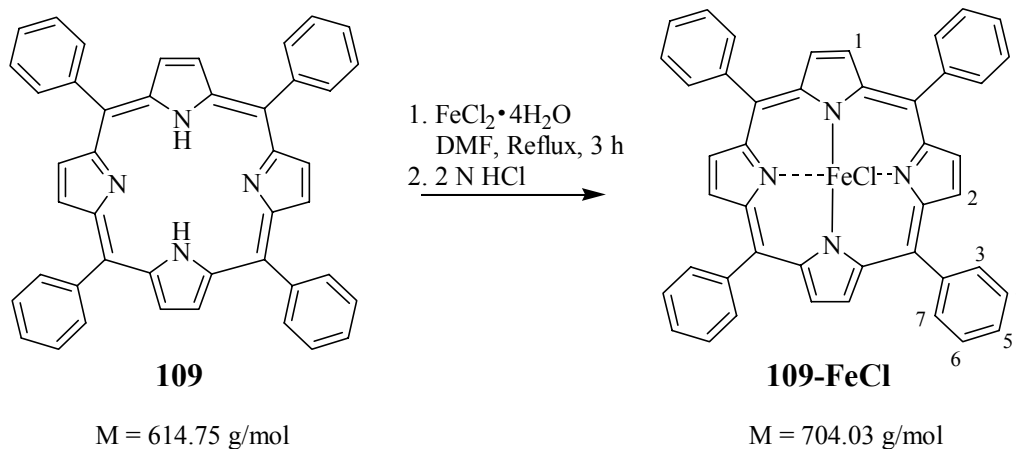
m/z = 1067.0, 1066.0, 1065.0, 1064.0 (4-Oct<sub>4</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>, 954.0, 953.0, 952.0 (4-Oct<sub>3</sub>-TPPH<sub>2</sub>)H<sup>+</sup>

## 25 Metallierung von Porphyrinen

### 25.1 AAV 11 zur Darstellung von Metalloporphyrinen nach *Adler-Longo*<sup>208</sup>



In einem DHK mit Rührfisch, Innenthermometer und Rückflusskühler wurde die entsprechende Menge an Porphyrin in frisch destilliertem DMF vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt. Sobald der Porphyrinligand sich vollständig gelöst hatte, wurde in der Siedehitze  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. Der Ansatz wurde 3 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der Ansatz auf 0 °C gekühlt und die berechnete Menge an 2 N HCl zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt. Bei reduziertem Druck wurde das Lösungsmittel so weit wie möglich entfernt. Der Rückstand, ein dunkelvioletter Feststoff vermengt mit einer großen Menge Eisen(III)oxid, wurde in 100 mL  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Die Lösung wurde einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wurde solange mit 2 N HCl extrahiert, bis keine Eisenionen in der wässrigen Phase nachweisbar waren ( $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Test). Zur Neutralisation wurde die tiefbraune Lösung mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der dunkelvioletten Rückstand wurde mindestens 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus 1,2-Dichlorethan/*n*-Hexan (1/1) umkristallisiert.

25.1.1 Darstellung von TPPFeCl **109-FeCl**

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **109** (820  $\mu\text{mol}$ ) und 2.53 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (12.7 mmol) in 400 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 40 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 540 mg **109-FeCl** erhalten (767  $\mu\text{mol}$ , 94 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF):

$\delta$  = 5.32 (s, breit, 4H, H<sub>3/7</sub>), 6.53 (s, breit, 4H, H<sub>5</sub>), 8.30 (s, breit, 4H, H<sub>3/7</sub>), 12.40 (s, breit, 4H, H<sub>4/6</sub>), 13.58 (s, breit, 4H, H<sub>4/6</sub>), 80.42 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

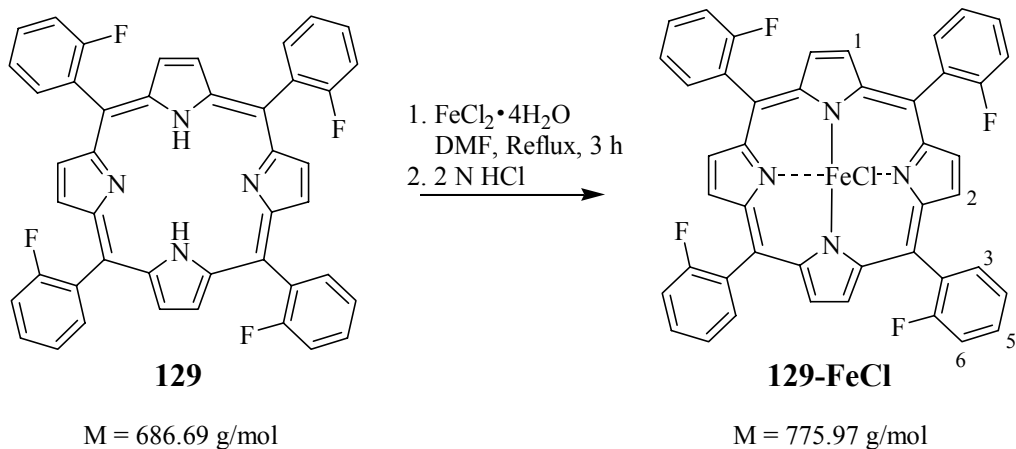
MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 706.0, 705.0, 704.0, 703.0 (2, 5, 6, 13) M<sup>+</sup>, 669.0, 668.0 (53, 100) (M-Cl)<sup>+</sup>, 334.0 (11) (M-Cl)<sup>2+</sup>

CHN:

ber.: C 75.06 %, H 4.01 %, N 7.96 %

gef.: C 74.32 %, H 4.87 %, N 7.34 %

25.1.2 Darstellung von 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl 129-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **129** (700  $\mu\text{mol}$ ) und 2.25 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (11.2 mmol) in 400 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 38 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 510 mg **129-FeCl** erhalten (657  $\mu\text{mol}$ , 90 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

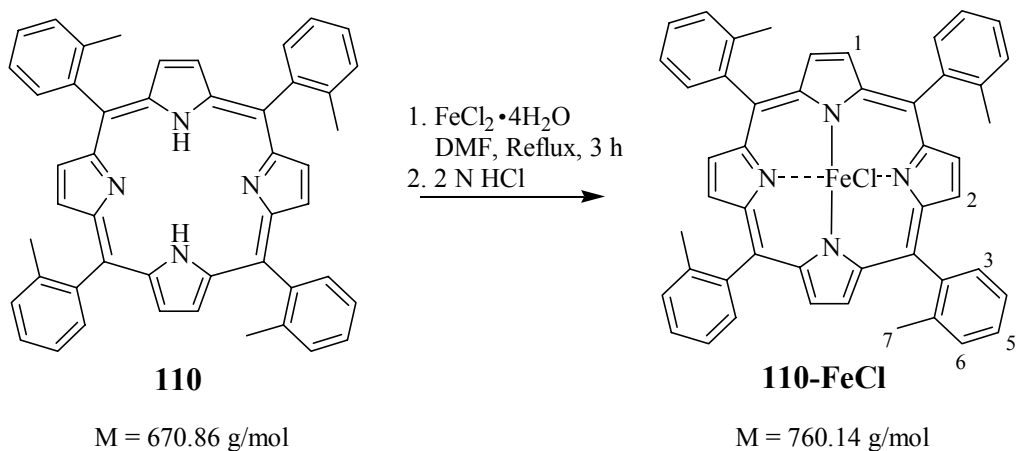
$\delta = 5.55$  (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 7.42 (s, breit, 4H, H<sub>5</sub>), 8.34 (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 12.04 (s, breit, 1H, H<sub>4/6</sub>), 12.58 (s, breit, 3H, H<sub>4/6</sub>), 13.25 (s, breit, 3H, H<sub>4/6</sub>), 13.86 (s, breit, 1H, H<sub>4/6</sub>), 81.67 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 778.0, 777.0, 776.0, 775.0 (1, 7, 5, 18)  $\text{M}^{++}$ , 741.0, 740.0 (46, 100)  $(\text{M-Cl})^{+}$ , 370.0 (11)  $(\text{M-Cl})^{2+}$

CHN:

ber.:	C 68.09 %,	H 3.09 %,	N 7.22 %
gef.:	C 68.63 %,	H 3.24 %,	N 6.78 %

25.1.3 Darstellung von 2-Me<sub>4</sub>TPPFeCl 110-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **110** (745 µmol) und 2.25 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (11.2 mmol) in 40.0 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 25 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 515 mg **110-FeCl** erhalten (678 µmol, 91 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 5.78 (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 7.74 (m, breit, 4H, H<sub>5</sub>), 9.81 (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 12.28 (s, breit, 2H, H<sub>4/6</sub>), 13.47 (s, breit, 4H, H<sub>4/6</sub>), 14.70-15.30 (m, breit, 2H, H<sub>4/6</sub>), 77.04 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

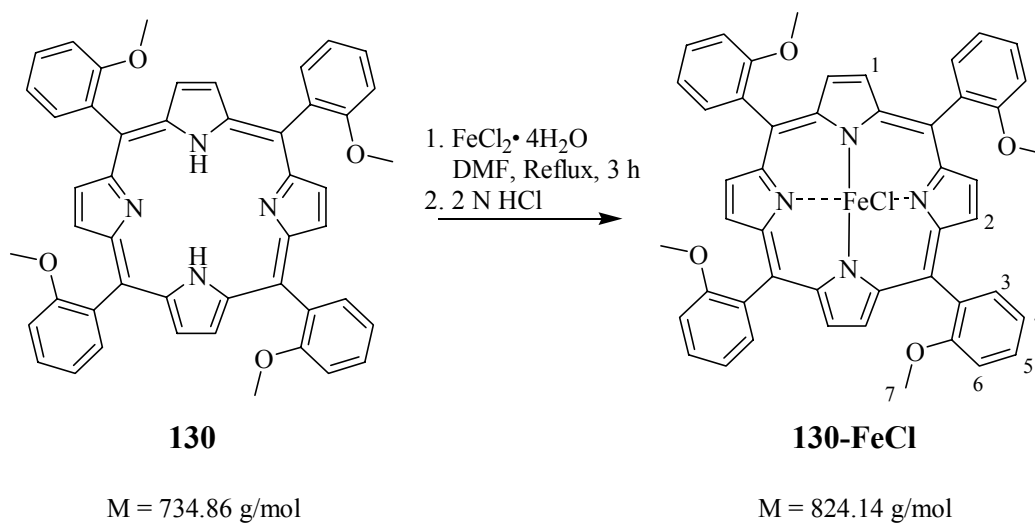
MS (EI, 70 eV)

m/z (%) = 764.0, 763.0, 762.0, 761.0 (1, 3, 5, 10) M<sup>++</sup>, 728.0, 727.0, 726.0 (2, 34, 100) (M-Cl)<sup>++</sup>

CHN:

ber.: C 75.84 %, H 4.77 %, N 7.37 %

gef.: C 75.12 %, H 5.34 %, N 6.86 %

25.1.4 Darstellung von 2-(MeO)<sub>4</sub>TPPFeCl 130-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **130** (680  $\mu$ mol) und 2.25 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (11.2 mmol) in 50 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 23 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 482 mg **130-FeCl** erhalten (585  $\mu$ mol, 86 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 3.65 (s, breit, 12H, H<sub>7</sub>), 5.09 (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 7.53 (s, breit, 4H, H<sub>5</sub>), 8.88 (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 11.73 (s, breit, 1H, H<sub>4/6</sub>), 12.76 (s, breit, 3H, H<sub>4/6</sub>), 13.01 (s, breit, 3H, H<sub>4/6</sub>), 14.04 (s, breit, 1H, H<sub>4/6</sub>), 78.79 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

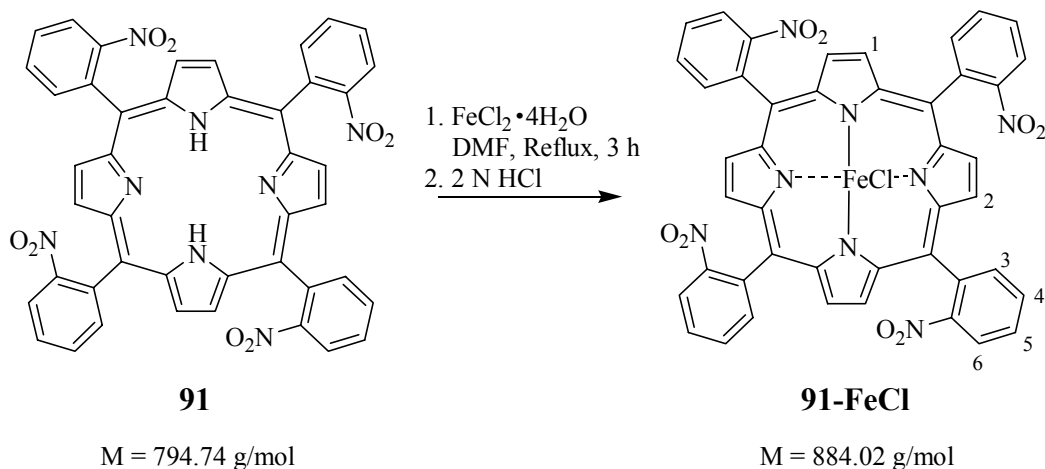
MS (FD):

m/z (%) = 826.0, 825.0, 824.0, 823.0 (10, 32, 30, 100) M<sup>+</sup>, 788.0 (31) (M-Cl)<sup>+</sup>

CHN:

ber.: C 69.95 %, H 4.40 %, N 6.80 %

gef.: C 68.97 %, H 4.87 %, N 6.61 %

25.1.5 Darstellung von 2-(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>TPPFeCl **91-FeCl**

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **91** (629 µmol) und 1.51 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (7.52 mmol) in 150 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 30 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 430 mg **91-FeCl** erhalten (486 µmol, 77 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 6.32 (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 7.85 (s, breit, 4H, H<sub>5</sub>), 10.15 (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 12.09 (s, breit, 1H, H<sub>4/6</sub>), 12.88 (s, breit, 3H, H<sub>4/6</sub>), 13.40 (s, breit, 3H, H<sub>4/6</sub>), 14.15 (s, breit, 1H, H<sub>4/6</sub>), 82.05 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

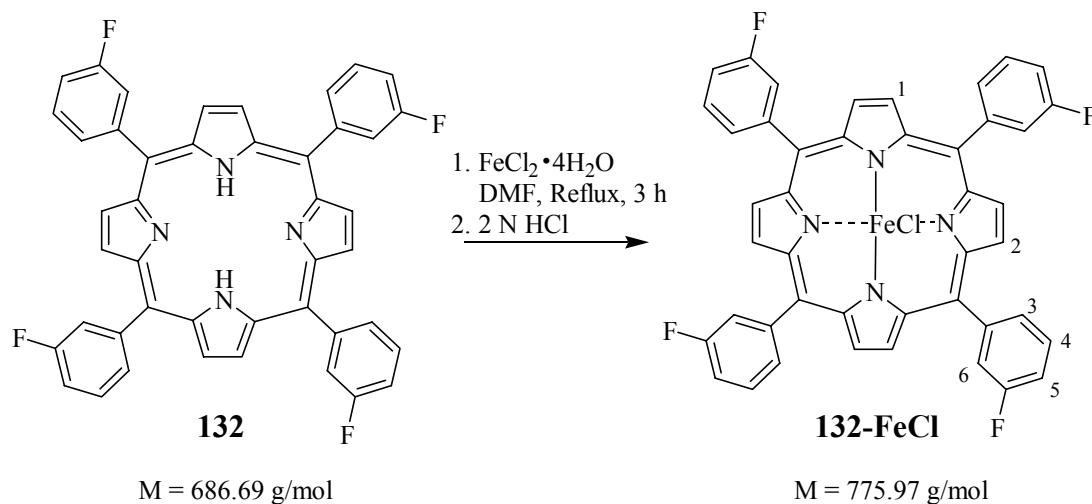
MS (MALDI-TOF, 20 eV):

m/z (%) = 887.0, 886.0, 885.0, 884.0 (7, 10, 12, 20) M<sup>++</sup>, 852.0, 851.0, 850.0, 849.0 (39, 46, 100, 83) (M-Cl)<sup>++</sup>

CHN:

ber.:	C 59.78 %	H 2.74 %	N 12.68 %
gef.:	C 59.76 %	H 3.69 %	N 13.78 %



25.1.6 Darstellung von 3-F<sub>4</sub>TPPFeCl 132-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **132** (700  $\mu\text{mol}$ ) und 1.50 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (7.50 mmol) in 400 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 35 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 450 mg **132-FeCl** erhalten (580  $\mu\text{mol}$ , 80 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

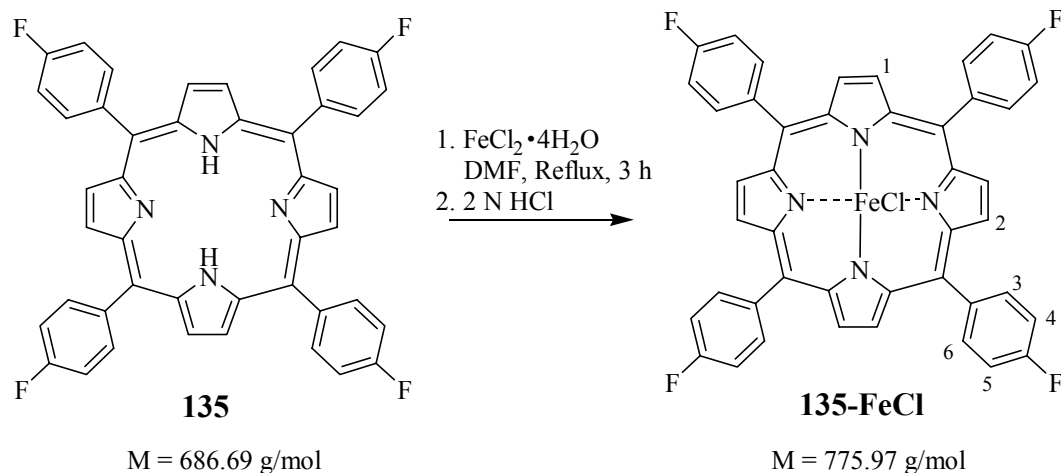
$\delta = 5.53$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{3/6}$ ),  $6.55$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_5$ ),  $8.47$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{3/6}$ ),  $11.44$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_4$ ),  $12.60$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_4$ ),  $81.53$  (s, sehr breit, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 778.0, 777.0, 776.0, 775.0 (2, 3, 3, 10)  $\text{M}^+$ , 742.0, 741.0, 740.0 (4, 19, 100)  $(\text{M}-\text{Cl})^+$ , 371.0, 370.0 (2, 14)  $(\text{M}-\text{Cl})^{2+}$

CHN:

ber.:	C 68.10 %,	H 3.12 %,	N 7.22 %
gef.:	C 66.75 %,	H 3.22 %,	N 6.93 %

25.1.7 Darstellung von 4-F<sub>4</sub>TPPFeCl 135-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **135** (700  $\mu\text{mol}$ ) und 1.50 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (7.50 mmol) in 400 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 35 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 450 mg **135-FeCl** erhalten (580  $\mu\text{mol}$ , 80 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

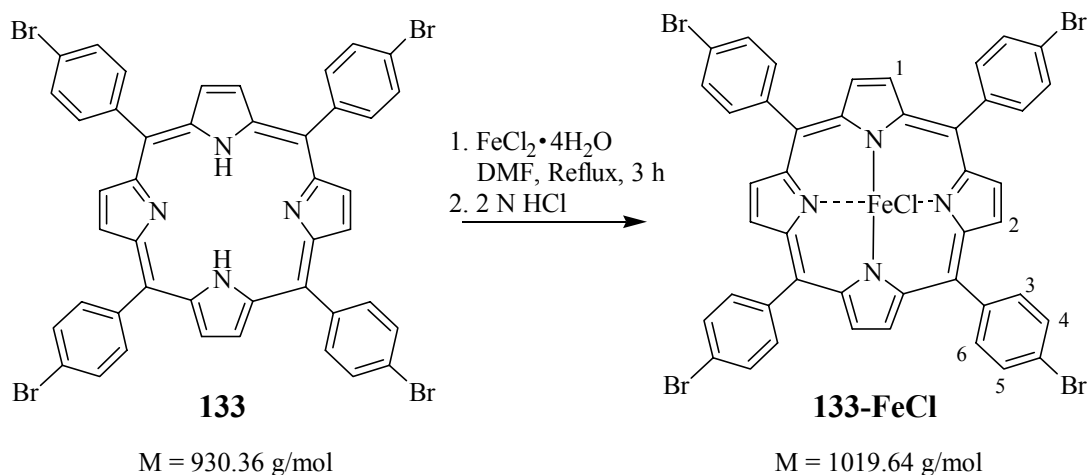
$\delta = 5.31$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{3/6}$ ),  $8.29$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{3/6}$ ),  $11.80$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{4/5}$ ),  $12.88$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{4/5}$ ),  $80.54$  (s, sehr breit, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 778.0, 777.0, 776.0, 775.0 (6, 12, 27, 33)  $\text{M}^{+}$ , 741.0, 740.0 (71, 100)  $(\text{M}-\text{Cl})^{+}$ , 371.0, 370.0 (2, 23)  $(\text{M}-\text{Cl})^{2+}$

CHN:

Eine akzeptable Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

25.1.8 Darstellung von 4-Br<sub>4</sub>TPPFeCl 133-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **133** (537  $\mu\text{mol}$ ) und 1.50 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (7.50 mmol) in 200 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 33 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 430 mg **133-FeCl** erhalten (422  $\mu\text{mol}$ , 78 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 5.30$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{3/6}$ ),  $8.02$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{3/6}$ ),  $12.05$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{4/5}$ ),  $13.09$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{4/5}$ ),  $76.04$  (s, sehr breit, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

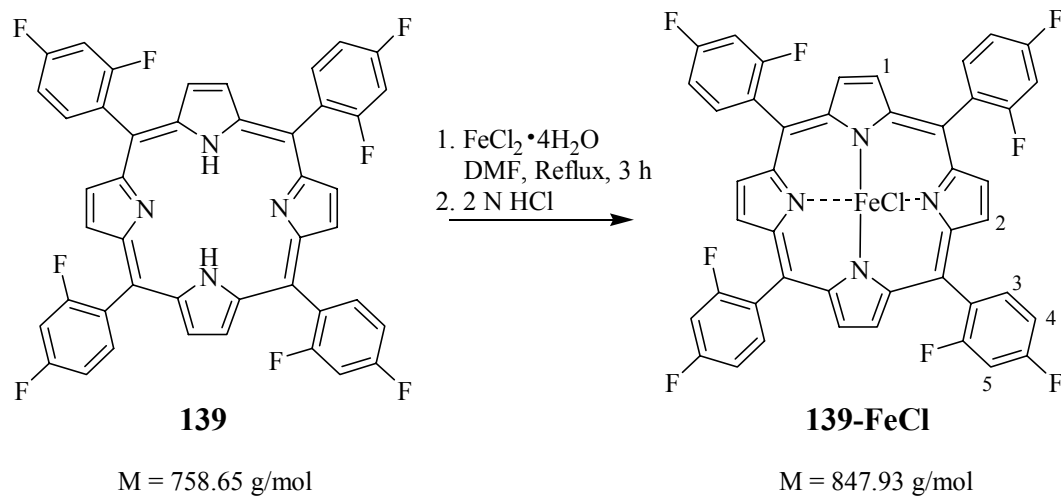
MS (MALDI-TOF, 20 keV):

$m/z$  (%) = 1027.0, 1026.0, 1025.0, 1024.0, 1023.0, 1022.0, 1021.0, 1020.0, 1019.0, 1018.0, 1017.0, 1016.0  $\text{M}^+$ , 992.0, 991.0, 990.0, 989.0, 988.0, 987.0, 986.0, 985.0, 984.0, 983.0, 982.0, 981.0,  $(\text{M}-\text{Cl})^+$

Das Massenspektrum weist auf der Basis des Isotopenmusters auf eine Verbindung mit vier Brom- und einem Chlorsubstituenten hin.

CHN:

Eine akzeptable Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

25.1.9 Darstellung von 2,4-F<sub>8</sub>TPPFeCl **139-FeCl**

Gemäß AAV 11 wurden 530 mg **139** (700  $\mu\text{mol}$ ) und 2.80 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (14.1 mmol) in 350 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 36 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 490 mg **139-FeCl** erhalten (578  $\mu\text{mol}$ , 83 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 5.39$  (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 8.41 (s, breit, 2H, H<sub>3</sub>), 11.27 (s, breit, 1H, H<sub>4/5</sub>), 12.35, 12.46 (m, breit, 6H, H<sub>4/5</sub>), 13.67 (s, breit, 1H, H<sub>4/5</sub>), 79.79 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

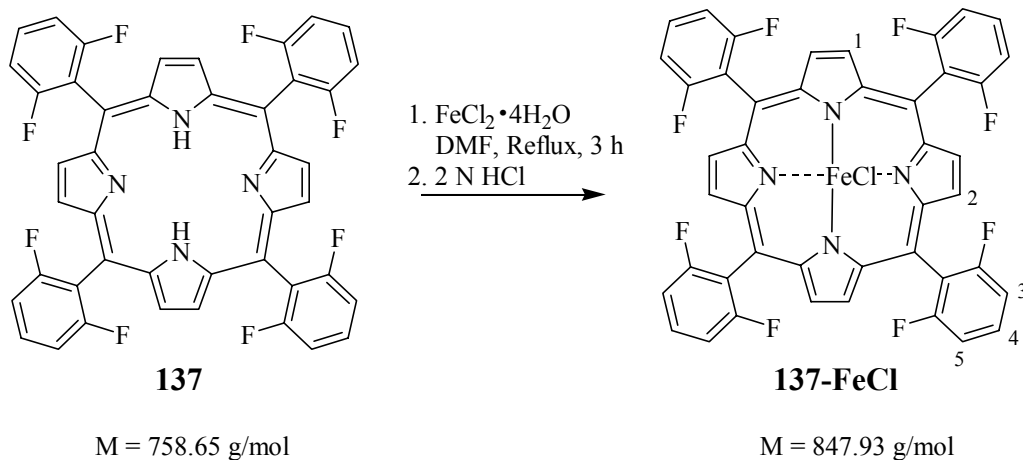
MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 850.0, 849.0, 848.0, 847.0 (1, 2, 1, 5)  $\text{M}^{+}$ , 813.0, 812.0 (58, 100)  $(\text{M-Cl})^{+}$ , 407.0, 406.0 (5, 23)  $(\text{M-Cl})^{2+}$

CHN:

ber.: C 62.34 %, H 2.38 %, N 6.61 %

gef.: C 62.02 %, H 1.79 %, N 6.05 %

25.1.10 Darstellung von 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl 137-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **137** (660  $\mu\text{mol}$ ) und 1.50 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (7.50 mmol) in 400 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 30 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 400 mg **137-FeCl** erhalten (472  $\mu\text{mol}$ , 72 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.18$  (s, breit, 4H, H<sub>4</sub>), 12.37 (s, breit, 4H, H<sub>3/5</sub>), 13.70 (s, breit, 4H, H<sub>3/5</sub>), 80.33 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

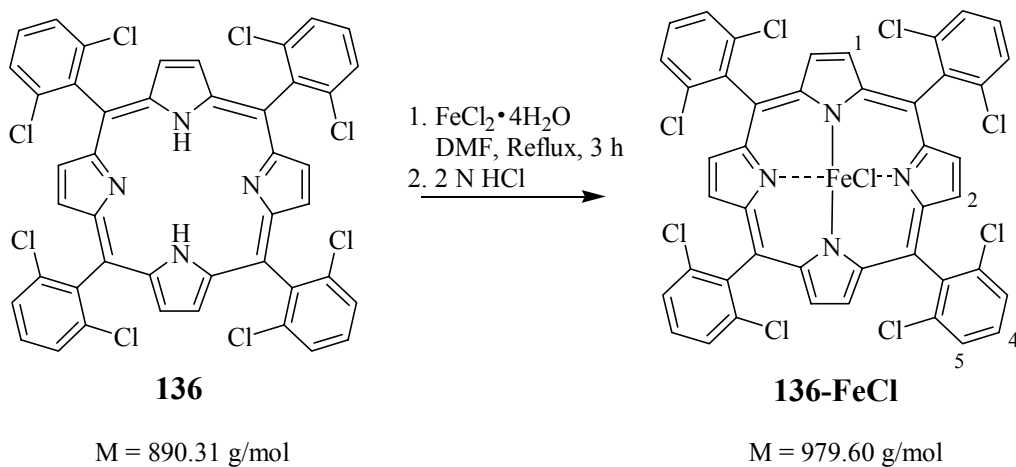
MS (EI, 70 eV,):

$m/z$  (%) = 850.0, 849.0, 848.0, 847.0 (2, 4, 4, 12)  $\text{M}^{++}$ , 813.0, 812.0 (44, 100)  $(\text{M-Cl})^{+}$ , 407.0, 406.0 (8, 14)  $(\text{M-Cl})^{2+}$

CHN:

ber.: C 62.34 %, H 2.38 %, N 6.61 %

gef.: C 61.42 %, H 1.84 %, N 6.34 %

25.1.11 Darstellung von 2,6-Cl<sub>8</sub>TPPFeCl 136-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **136** (562  $\mu\text{mol}$ ) und 2.10 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (10.5 mmol) in 175 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 26 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 402 mg **136-FeCl** erhalten (410  $\mu\text{mol}$ , 73 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

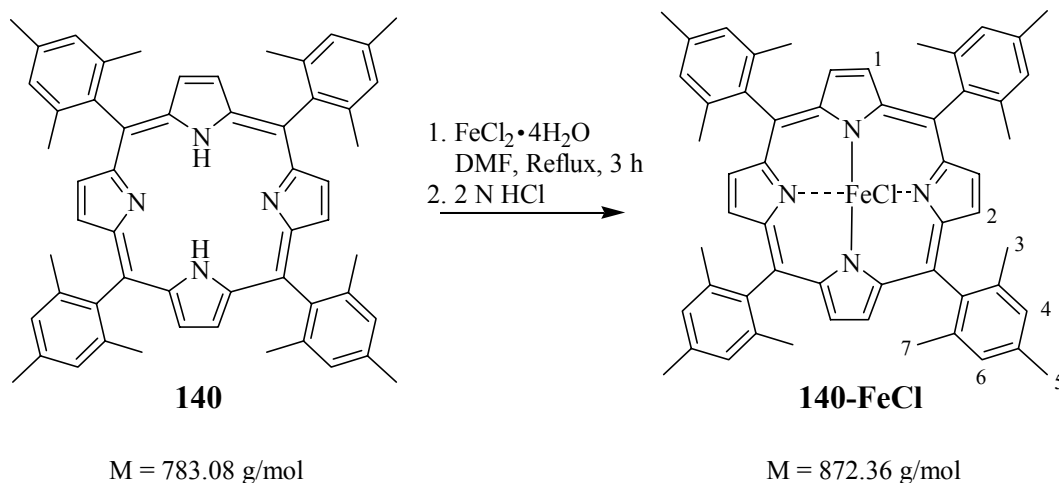
$\delta = 8.18$  (s, breit, 4H, H<sub>4</sub>), 12.71 (s, breit, 4H, H<sub>3/5</sub>), 14.01 (s, breit, 4H, H<sub>3/5</sub>), 80.41 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 984.0, 983.0, 982.0, 981.0, 980.0, 979.0, 978.0, 977.0 (unter 1)  $\text{M}^{++}$ , 951.0, 949.0, 948.0, 947.0, 946.0, 945.0, 944.0, 942.0, 940.0 (2, 3, 7, 9, 19, 18, 27, 28, 10)  $(\text{M}-\text{Cl})^{++}$

CHN:

ber.:	C 53.95 %,	H 2.06 %,	N 5.72 %
gef.:	C 55.12 %,	H 2.34 %,	N 5.34 %

25.1.12 Darstellung von 2,4,6-Me<sub>12</sub>TPPFeCl **140-FeCl**

Gemäß AAV 11 wurden 700 mg **140** (894  $\mu\text{mol}$ ) und 2.00 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (10.0 mmol) in 150 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 25 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 476 mg **140-FeCl** erhalten (546  $\mu\text{mol}$ , 61 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 3.66, 4.09, 6.49$  (m, breit, 36H,  $\text{H}_{3/5/7}$ ),  $14.22$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{4/6}$ ),  $15.83$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{4/6}$ ),  $80.59$  (s, sehr breit, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

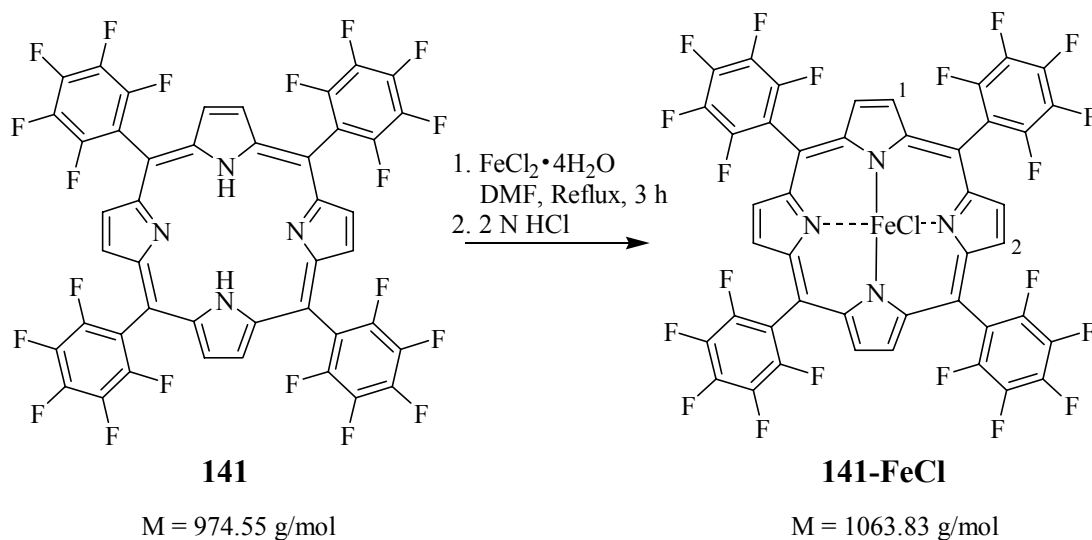
MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 876.0, 875.0, 874.0, 873.0, 872.0, 871.0, 869.0 (2, 7, 16, 10, 48, 53, 7)  $\text{M}^{++}$ , 841.0, 840.0, 839.0, 838.0, 837.0, 836.0, 835.0, 934.0 (2, 4, 9, 36, 93, 100, 10, 11)  $(\text{M}-\text{Cl})^{++}$

CHN:

ber.: C 77.10 %, H 6.01 %, N 6.42 %

gef.: C 78.12 %, H 7.03 %, N 5.98 %

25.1.13 Darstellung F<sub>20</sub>TPPFeCl 141-FeCl

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **141** (510 μmol) und 1.98 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (1.98 mmol) in 400 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 40 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 400 mg **141-FeCl** erhalten (376 μmol, 73 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 80.53 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 1066.0, 1065.0, 1064.0, 1063.0 (1, 3, 2, 5) M<sup>+</sup>, 1029.0, 1028.0 (47, 100) (M-Cl)<sup>+</sup>, 515.0, 514.0 (2, 21) (M-Cl)<sup>2+</sup>

CHN:

ber.: C 49.68 %, H 0.76 %, N 5.27 %

gef.: C 50.15 %, H 1.34 %, N 5.06 %

UV/Vis (λ/nm (log ε)):

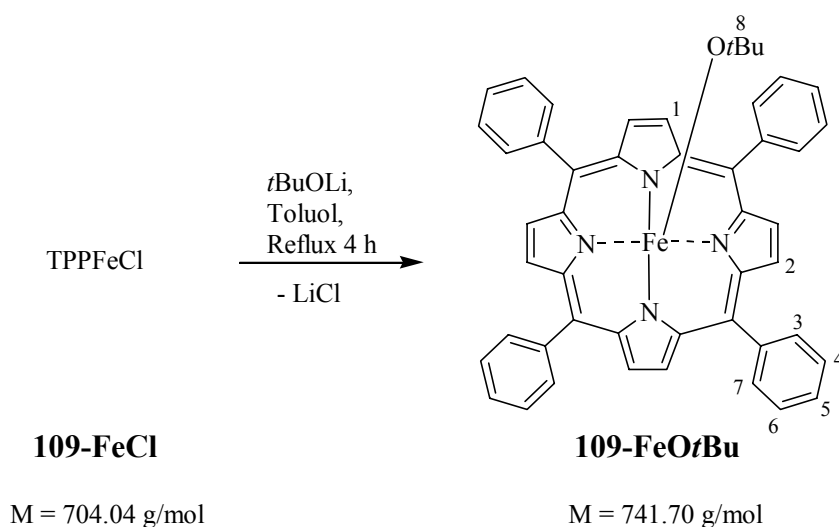
350 (4.6), 410 (4.9), 504 (3.8)



## 25.2 Darstellung weiterer Eisen(III)komplexe der Tetraarylporphyrine

### 25.2.1 Darstellung der *tert*-Butoxykomplexe der Eisen(III)porphyrine

#### 25.2.1.1 Darstellung von TPP-FeO*t*Bu **109-FeO*t*Bu**



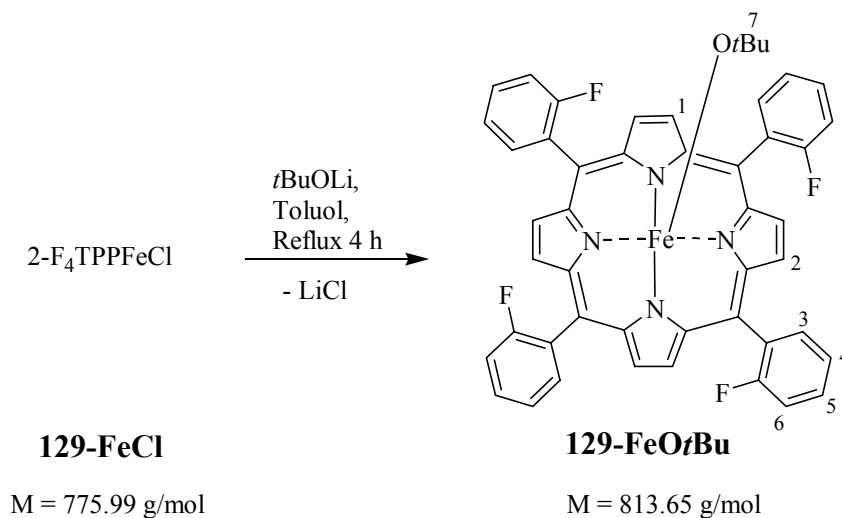
In einem DHK mit Hahn und Rückflusskühler wurden 4 mL *t*BuOH (3.10 g, 41.8 mmol) in 20 mL Toluol vorgelegt. Bei 0 °C wurden 1.10 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan (1.76 mmol) zugesetzt. Nach 30 min wurden unter Schutzgas 703 mg **109-FeCl** (1.00 mmol) zugesetzt und der Ansatz 4 h unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der tiefviolette Rückstand in *t*BuOH aufgeschlämmt und unter Argon abfiltriert. Der Rückstand wurde gründlich mit absolutem *t*BuOH gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 320 mg **109-FeO*t*Bu** erhalten (431 μmol, 43 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 4.89 (s, breit, 4H, H<sub>3/7</sub>), 6.83 (s, breit, 4H, H<sub>5</sub>), 6.86 (s, breit, 4H, H<sub>3/7</sub>), 10.03 (s, breit, 4H, H<sub>4/6</sub>), 10.74 (s, breit, 4H, H<sub>4/6</sub>), 80.46 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 742.0, 741.0 (1, 4) M<sup>+</sup>, 669.0, 668.0 (43, 100) (M-O*t*Bu)<sup>+</sup>, 334.0 (2) (M-O*t*Bu)<sup>2+</sup>

25.2.1.2 Darstellung von 2-F<sub>4</sub>TPPF<sub>4</sub>FeOtBu 129-FeOtBu

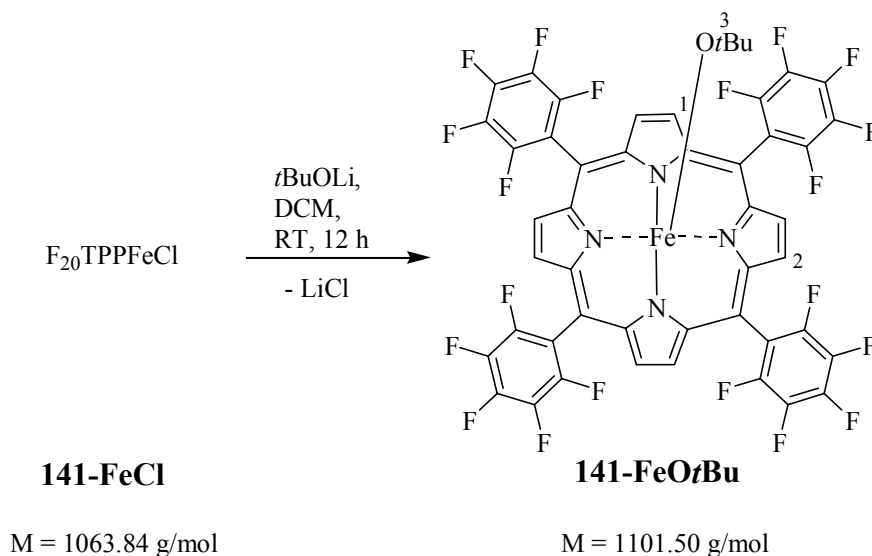
In einem DHK mit Hahn und Rückflusskühler wurden 4 mL *t*BuOH (3.10 g, 41.8 mmol) in 20 mL Toluol vorgelegt. Bei 0 °C wurden 1.20 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan (1.92 mmol) zugesetzt. Nach 30 min wurden unter Schutzgas 300 mg **129-FeCl** (387 μmol) zugesetzt und der Ansatz 3 h unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der tiefviolette Rückstand in *t*BuOH aufgeschlämmt und unter Argon abfiltriert. Der Rückstand wurde gründlich mit absolutem *t*BuOH gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurden 180 mg **129-FeOtBu** erhalten (221 μmol, 57 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 2.36 (s, breit, 9H, H<sub>7</sub>), 7.15-7.45 (m, breit, 8H, H<sub>3/5</sub>), 9.50-11.30 (m, breit, 8H, H<sub>4/6</sub>), 76.39 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

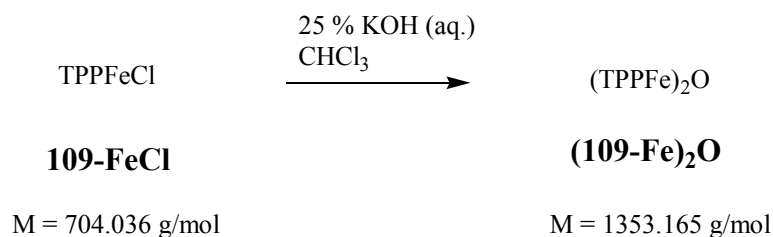
m/z (%) = 742.0, 741.0, 740.0 (6, 46, 100) (M-O*t*Bu)<sup>+</sup>

25.2.1.3 Darstellung von  $F_{20}TPPFeOtBu$  **141-FeOtBu**

Unter Argon wurden 21.3 mg **141-FeCl** (20.0  $\mu\text{mol}$ ) und 2.00 mg *t*BuOLi (25.0  $\mu\text{mol}$ ) in 2 ml DCM vorgelegt und über Nacht bei RT gerührt. Nach Filtration wurden durch langsames Hinzudiffundieren von *n*-Hexan bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Zeitraum von 5 d große dunkelviolette Kristalle erhalten. Nach zweimaligem Waschen mit DEE/*n*-Hexan wurden 21.0 mg **141-FeOtBu** erhalten (19.1  $\mu\text{mol}$ , 95 %).

MS (FD):

$m/z$  (%) = 1102.0, 1101.0 (5, 100)  $M^{+}$ , 1028.0 (13)  $(M-OtBu)^{+}$

25.2.2 Darstellung der  $\mu$ -Oxo-Eisen(III)komplexe der Tetraarylporphyrine<sup>208b,210,211</sup>25.2.2.1 Darstellung von  $(TPPFe)_2O$  (**109-Fe**)<sub>2</sub>O

Zu einer 25 %igen wässrigen Lösung von KOH wurden langsam 60 mL einer Lösung von 500 mg **109-FeCl** (710  $\mu\text{mol}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  zugesetzt. Der Ansatz wurde 1.5 h bei RT gerührt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Das erhaltene Produkt wurde mittels Säulenchromatographie ( $\text{AlOx}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) gereinigt. In der ersten Fraktion wurde **(109-Fe) $_2\text{O}$**  isoliert. Nach Feinreinigung durch Rekrystallisation aus DCM wurden 472 mg **(109-Fe) $_2\text{O}$**  erhalten (349  $\mu\text{mol}$ , 89 %).

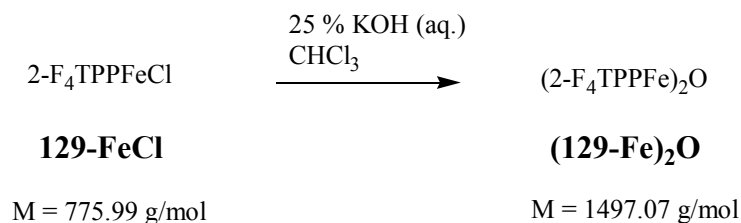
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.52\text{-}7.79$  (m, 20H,  $\text{H}_{\text{phenyl}}$ ), 13.49 (s, sehr breit, 8H,  $\text{H}_{\text{porph}}$ )

MS (MALDI-TOF, 20 keV,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):

vgl. Tab. 13 in Kapitel 11.1

### 25.2.2.2 Darstellung von **(2-F $_4$ TPPFe) $_2\text{O}$** (**(129-Fe) $_2\text{O}$** )



500 mg **129-FeCl** (644  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 40 mL  $\text{CHCl}_3$  mit 50 mL einer 50 %igen wässrigen KOH 3 h unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit  $\text{CHCl}_3$ . Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N NaOH und  $\text{H}_2\text{O}$  extrahiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das tiefviolette Produkt im Hochvakuum getrocknet. **(129-Fe) $_2\text{O}$**  wurde durch Säulenchromatographie mit  $\text{CHCl}_3$  über basischem  $\text{AlOx}$  gereinigt.

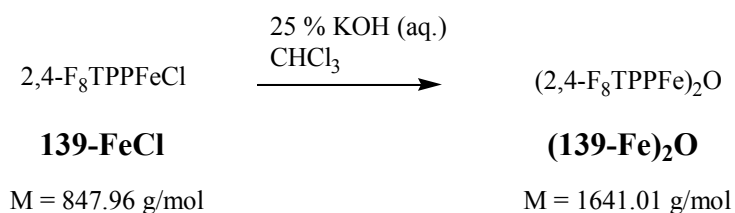
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.02\text{-}7.71$  (m, breit, 12H), 13.58 (s, breit, 8H,  $\text{H}_{\text{porph}}$ )

MS (MALDI-TOF, 20 keV, CH<sub>3</sub>CN):

m/z (%) = 1501.0, 1500.0, 1499.0, 1498.0 (22, 52, 100, 88) M<sup>++</sup>

### 25.2.2.3 Darstellung von (2,4-F<sub>8</sub>TPPFe)<sub>2</sub>O (139-Fe)<sub>2</sub>O



500 mg **139-FeCl** (590 μmol) wurden in 50 mL CHCl<sub>3</sub> mit 40 mL einer 50 %igen wässrigen KOH 3 h unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde 4 h bei RT nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das tiefviolette **(139-Fe)<sub>2</sub>O** im Hochvakuum getrocknet.

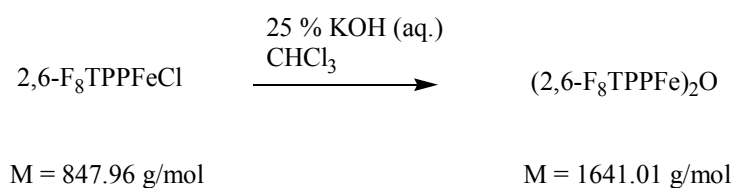
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = 7.03-9.12 (m, breit, 12H), 15.12 (s, breit, 8H, H<sub>porph</sub>)

MS (MALDI-TOF, 20 keV, CH<sub>3</sub>CN):

m/z (%) = 1644.0, 1643.0, 1642.0, 1641.0, 1640.0 (3, 23, 57, 100, 67)

### 25.2.2.4 Darstellung von (2,6-F<sub>8</sub>TPPFe)<sub>2</sub>O



500 mg 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl (590 μmol) wurden in 50 mL CHCl<sub>3</sub> mit 40 mL einer 50 %igen wässrigen KOH 3 h unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde über Nacht bei RT

nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit  $\text{CHCl}_3$ . Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das tiefviolette Produkt im Hochvakuum getrocknet.

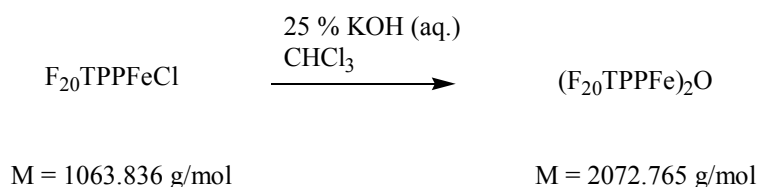
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.03\text{-}9.12$  (m, breit, 12H), 13.54 (s, breit, 8H,  $\text{H}_{\text{porph}}$ )

MS (MALDI-TOF, 20 keV,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):

$m/z$  (%) = 1644.0, 1643.0, 1642.0, 1641.0, 1640.0 (12, 45, 76, 100, 78)

### 25.2.2.5 Darstellung von $(\text{F}_{20}\text{TPPFe})_2\text{O}$



In einem 100 mL-Kolben wurden 215 mg  $\text{F}_{20}\text{TPPFeCl}$  (202  $\mu\text{mol}$ ) in 25 mL  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Dieser Lösung wurden 25 ml einer 25 %igen wässrigen KOH bei RT zugetropft und 4 h gerührt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde aus Dichlor-ethan/*n*-Hexan (1/1) umkristallisiert. Es wurden 13.0 mg  $(\text{F}_{20}\text{TPPFe})_2\text{O}$  isoliert (6.27  $\mu\text{mol}$ , 13 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

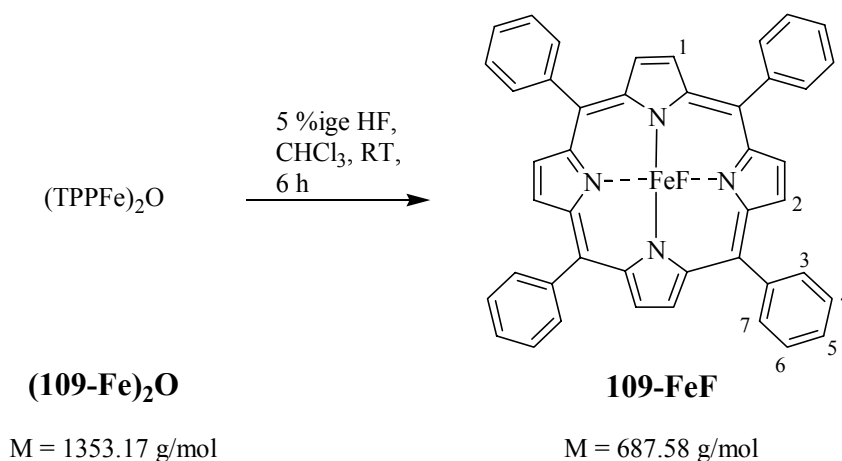
$\delta = 7.52\text{-}7.79$  (m, 20H,  $\text{H}_{\text{phenyl}}$ ), 13.49 (s, sehr breit, 8H,  $\text{H}_{\text{porph}}$ )

MS (MALDI-TOF, 20 keV,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):

vgl. Tab. 13 in Kapitel 11.1

### 25.2.3 Darstellung der Fluorkomplexe der Eisen(III)porphyrine

#### 25.2.3.1 Darstellung von TPPFeF 109-FeF aus $(109\text{-Fe})_2\text{O}^{213}$



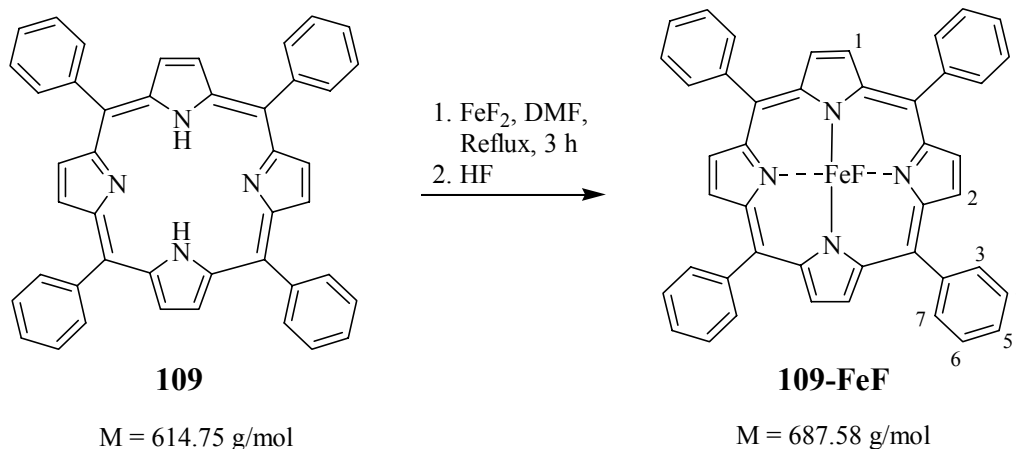
In einem Teflonkolben wurden 140 mg **(109-Fe)<sub>2</sub>O** (103  $\mu\text{mol}$ ) in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 70 mL  $\text{CHCl}_3$  vorgelegt und mit 15 mL 40 %igem HF versetzt. Der Ansatz wurde 6 h bei RT gerührt. Nach zweimaliger Extraktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  wurde das Lösungsmittel nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei reduziertem Druck entfernt. Es wurden 110 mg eines violetten Produktes erhalten (160  $\mu\text{mol}$ , 77 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $d_8\text{-THF}$ ):

$\delta = 5.32$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{3/7}$ ),  $6.53$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_5$ ),  $8.30$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{3/7}$ ),  $12.40$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{4/6}$ ),  $13.58$  (s, breit, 4H,  $\text{H}_{4/6}$ ),  $80.42$  (s, sehr breit, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 688.0, 687.0 (4, 6)  $\text{M}^{++}$ , 671.0, 670.0, 669.0, 668.0 (2, 13, 57, 100)  $(\text{M-F})^{++}$ , 334.5, 334.0 (2, 5)  $\text{M}^{*2+}$

25.2.3.2 Herstellung von TPPFeF **109-FeF** aus TPPH<sub>2</sub> **109**

Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **109** (813  $\mu\text{mol}$ ) und 2.00 g FeF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (12.0 mmol) in 40 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 20 mL konz. HF und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Aufarbeitung 310 mg **109-FeF** erhalten (451  $\mu\text{mol}$ , 55 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF):

$\delta$  = 5.32 (s, breit, 4H, H<sub>3/7</sub>), 6.53 (s, breit, 4H, H<sub>5</sub>), 8.30 (s, breit, 4H, H<sub>3/7</sub>), 12.40 (s, breit, 4H, H<sub>4/6</sub>), 13.58 (s, breit, 4H, H<sub>4/6</sub>), 80.42 (s, sehr breit, 8H, H<sub>1/2</sub>)

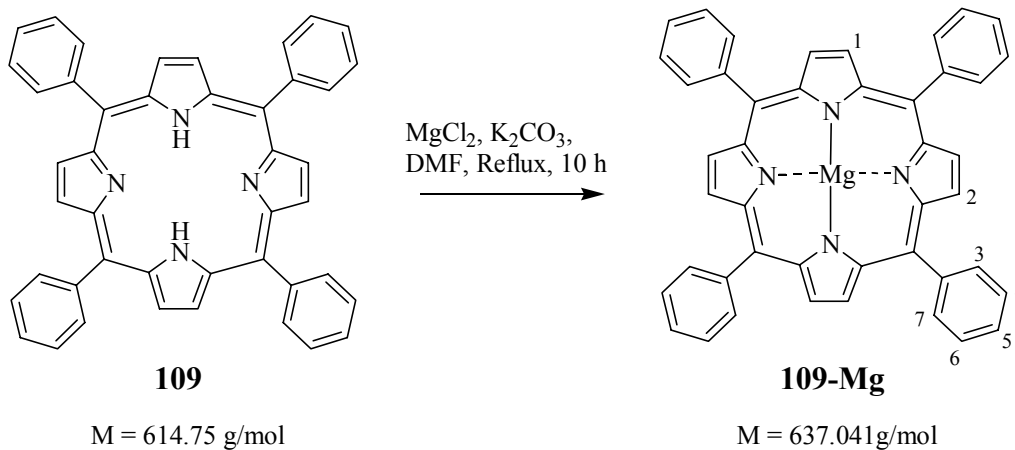
MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 688.0, 687.0 (4, 6) M<sup>+</sup>, 671.0, 670.0, 669.0, 668.0 (2, 13, 57, 100) (M-F)<sup>+</sup>, 334.5, 334.0 (2, 5) M<sup>2+</sup>



## 25.3 Darstellung weiterer Metallokomplexe der Tetraarylporphyrine

### 25.3.1 Darstellung von TPPMg **109-Mg**



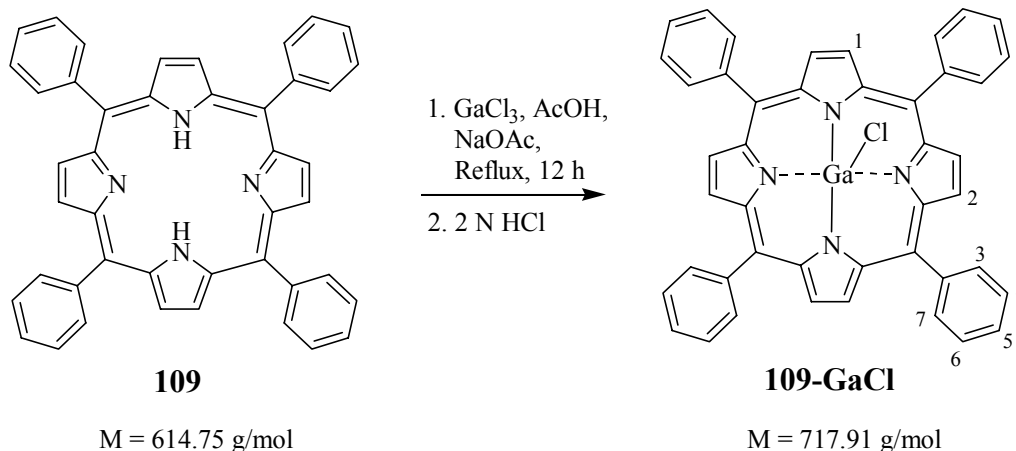
In einem RK wurden in 40 mL DMF 200 mg **109** (325  $\mu\text{mol}$ ), 2.00 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 2.00 g  $\text{MgCl}_2$  10 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein violetter Feststoff erhalten, der durch Säulenchromatographie (basisches  $\text{AlOx}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) gereinigt wurde. Es wurden 166 mg **109-Mg** erhalten (261  $\mu\text{mol}$ , 80 %).

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CHCl}_3$ ):

$\delta = 8.70\text{-}7.25$  (m, sehr breit, 28H,  $\text{H}_{1/2/3/4/5/6/7}$ )

MS (EI, 70 eV):<sup>259</sup>

$m/z$  (%) = 638.0, 637.0, 636.0 (36, 56, 100)  $\text{M}^+$ , 318.0 (2)  $\text{M}^{2+}$

25.3.2 Darstellung von TPPGaCl 109-GaCl<sup>205</sup>

In einem ausgeheizten 100 mL DHK mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 720 mg **109** (1.17 mmol) und 828 mg GaCl<sub>3</sub> (3.44 mmol) in 40 mL AcOH mit einer Lösung von 1.25 g NaOAc (15.3 mmol) in 8 mL AcOH versetzt. Nach 12 h Refluxieren schlug die Farbe von tiefgrün nach hellrot um. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurde der ausgefallene rote Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Nach Behandlung mit 2 N HCl und Extraktion des Produktes mit DCM (3×100 mL), Waschen der vereinigten organischen Phasen mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum 760 mg tiefrote Kristalle erhalten (1.06 mmol, 90 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-Toluen, 300 K):<sup>205,207</sup>

δ = 7.64-7.71 (m, breit, 12H, H<sub>4/5/6</sub>), 8.21 (s, sehr breit, Koaleszenzpunkt bei 297 K, 8H, H<sub>3/7</sub>), 9.20 (s, 8H, H<sub>1/2</sub>)

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 721.0, 720.0, 719.0, 718.0, 717.0, 716.0 (4, 14, 36, 56, 34, 72) M<sup>+</sup>, 684.0, 683.0, 682.0, 681.0 (19, 30, 32, 54) (M-Cl)<sup>+</sup>, 341.0, 340.5, 340.0 (8, 3, 6) (M-Cl)<sup>2+</sup>

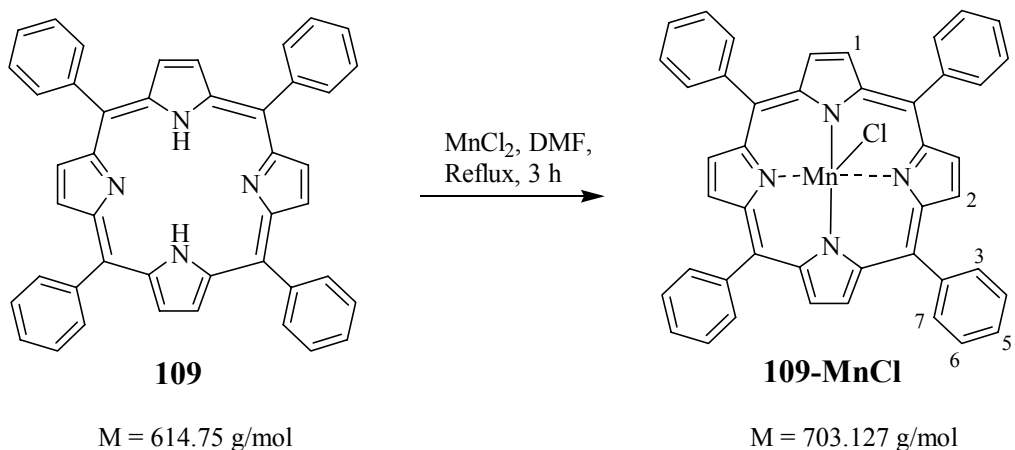
Das Isotopenmuster ist korrekt für eine Verbindung mit einem Chlor- und einem Galliumatom.

Die temperaturabhängige NMR-Messreihe kann Abb. 65 entnommen werden.

### 25.3.3 Darstellung von *meso*-Tetraarylporphyrinmangan(III)chloriden<sup>364</sup>

Die Darstellung der Mangan(III)komplexe der *meso*-Tetraarylporphyrine erfolgte analog dem *Adler-Longo-Verfahren* (AAV 11), das bereits für die Darstellung der Eisen(III)chlorokomplexe zur Anwendung kam. Die Feinreinigung erfolgte durch Umkristallisation, die exakten Bedingungen sind bei den jeweiligen Experimenten angegeben.

#### 25.3.3.1 Darstellung von TPPMnCl 109-MnCl



Gemäß AAV 11 wurden 1.30 g **109** (2.11 mmol) und 6.00 g  $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (30.0 mmol) in 80 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 40 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Umkristallisation in Dichlorethan/*n*-Hexan (2/5) 1.10 g **109-MnCl** erhalten (1.56 mmol, 78 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = -22.27$  (s, breit, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ ), 7.95-8.65 (m, 20H,  $\text{H}_{3/4/5}$ )

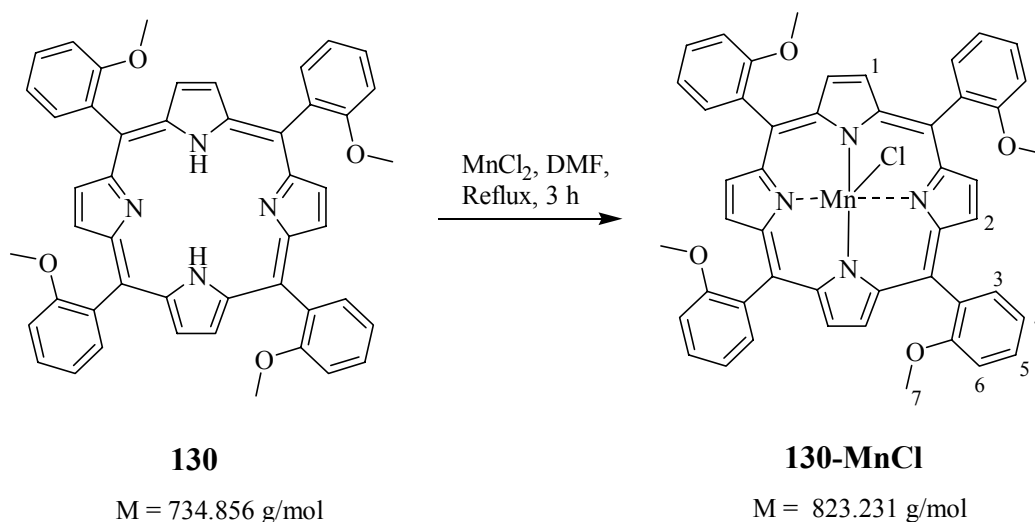
MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 705.0, 704.0, 703.0, 702.0 (1, 3, 3, 6)  $\text{M}^{*+}$ , 668.0, 667.0 (96, 100)  $(\text{M-Cl})^{*+}$ , 333.5 (1)  $(\text{M-Cl})^{*2+}$

CHN:

ber.: C 75.16 %, H 4.01 %, N 7.97 %

gef.: C 75.45 %, H 4.67 %, N 8.31 %

25.3.3.2 Darstellung von 2-(MeO)<sub>4</sub>TPPMnCl **130-MnCl**

Gemäß AAV 11 wurden 1.40 g **130** (1.91 mmol) und 6.00 g MnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (30.0 mmol) in 800 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 40 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Umkristallisation in Dichlorethan/*n*-Hexan (1/3) 1.40 g **130-MnCl** erhalten (1.70 mmol, 85 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -22.66 (s, breit, 8H, H<sub>1/2</sub>), 3.21-4.43 (m, sehr breit, 12H, H<sub>7</sub>), 7.28-8.15 (m, sehr breit, 16H, H<sub>3/4/5/6</sub>)

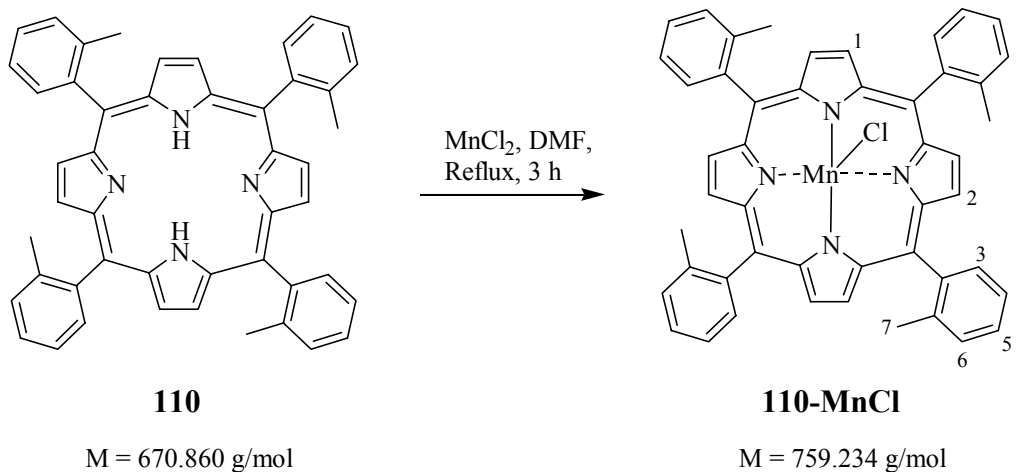
MS (FD, CHCl<sub>3</sub>):

m/z (%) = 825.0, 824.0, 823.0, 822.0 (26, 39, 50, 100) M<sup>+</sup>, 789.0, 788.0, 787.0 (1, 7, 17) (M-Cl)<sup>+</sup>, 411.0 (1) (M-Cl)<sup>2+</sup>

CHN:

ber.: C 70.03 %, H 4.41 %, N 6.81 %

gef.: C 71.04 %, H 5.02 %, N 6.56 %

25.3.3.3 Darstellung von 2-Me<sub>4</sub>TPPMnCl 110-MnCl

Gemäß AAV 11 wurden 1.34 g **110** (2.00 mmol) und 6.00 g MnCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (30.0 mmol) in 800 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 40 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden nach Umkristallisation in Dichlorethan/*n*-Hexan (1/3) 1.30 g **110-MnCl** erhalten (1.71 mmol, 85 %).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ = -21.29 (s, breit, 8H, H<sub>1/2</sub>), 2.29 (s, sehr breit, 12H, H<sub>7</sub>), 7.28-8.49 (m, sehr breit, 16H, H<sub>3/4/5/6</sub>)

MS (FD, CHCl<sub>3</sub>):

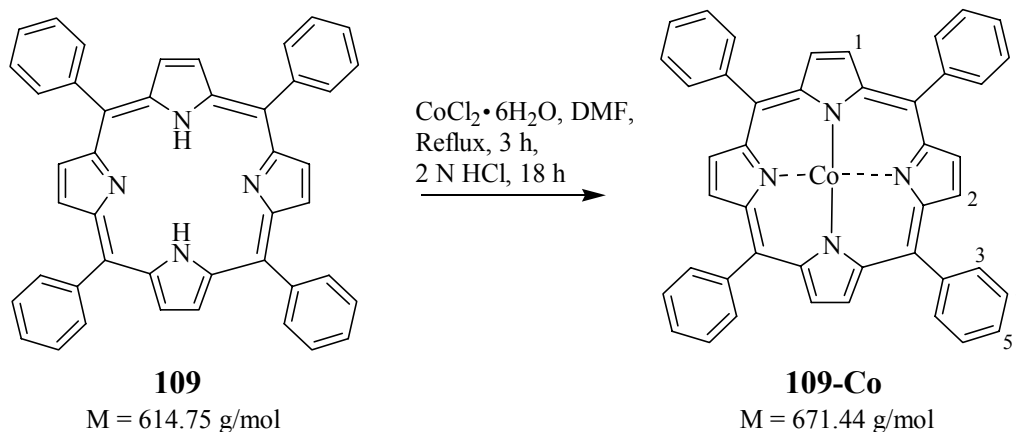
m/z (%) = 760.0, 759.0, 758.0 (55, 49, 100) M<sup>+</sup>

CHN:

ber.: C 75.94 %, H 4.78 %, N 7.38 %

gef.: C 76.34 %, H 5.23 %, N 7.25 %

## 25.3.4 Darstellung von TPPCo 109-Co



Gemäß AAV 11 wurden 500 mg **109** (813  $\mu\text{mol}$ ) und 2.50 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10.5 mmol) in 150 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 30 mL 2 N HCl und Rühren über Nacht bei RT wurden durch Rekristallisation in *n*-Hexan/1,2-Dichlorethan 404 mg **109-Co** erhalten (602  $\mu\text{mol}$ , 74 %).

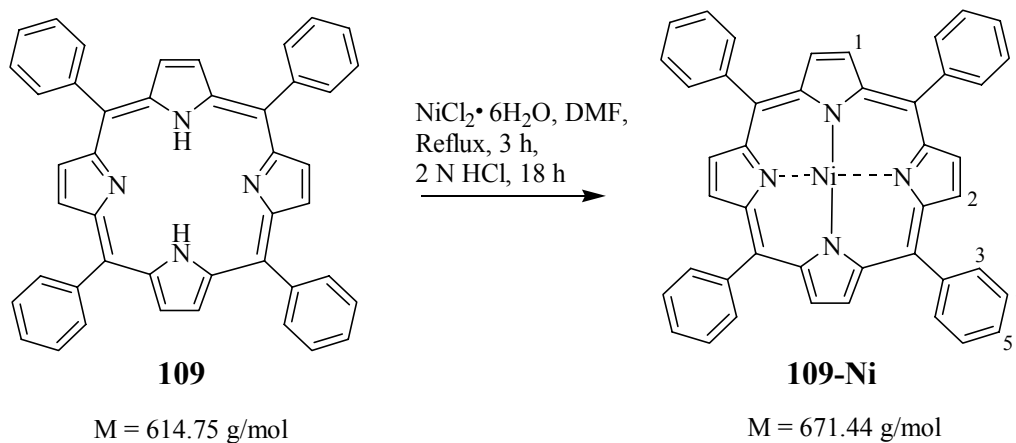
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.19\text{-}10.07$  (m, sehr breit, 20H,  $\text{H}_{1/2/3/5}$ ), 13.06 (s, sehr breit, 4H  $\text{H}_3$ ), 15.38 (s, sehr breit, 4H,  $\text{H}_3$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 673.0, 672.0, 671.0 (9, 50, 100)  $\text{M}^+$ , 335.5 (1)  $(\text{M})^{2+}$

## 25.3.5 Darstellung von TPPNi 109-Ni



Gemäß AAV 11 wurden 400 mg **109** (650  $\mu\text{mol}$ ) und 2.00 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (8.41 mmol) in 80 mL DMF umgesetzt. Nach Zutropfen von 25 mL 2 N HCl und Rühren über 18 h bei RT, nach Waschen mit NaCl-Lösung, mit 2 N HCl und gesättigter NaCl-Lösung wurden nach Entfernung des Lösungsmittels 358 mg **109-Ni** erhalten (533  $\mu\text{mol}$ , 82 %). Eine Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung in  $\text{CHCl}_3$  nicht durchführbar.

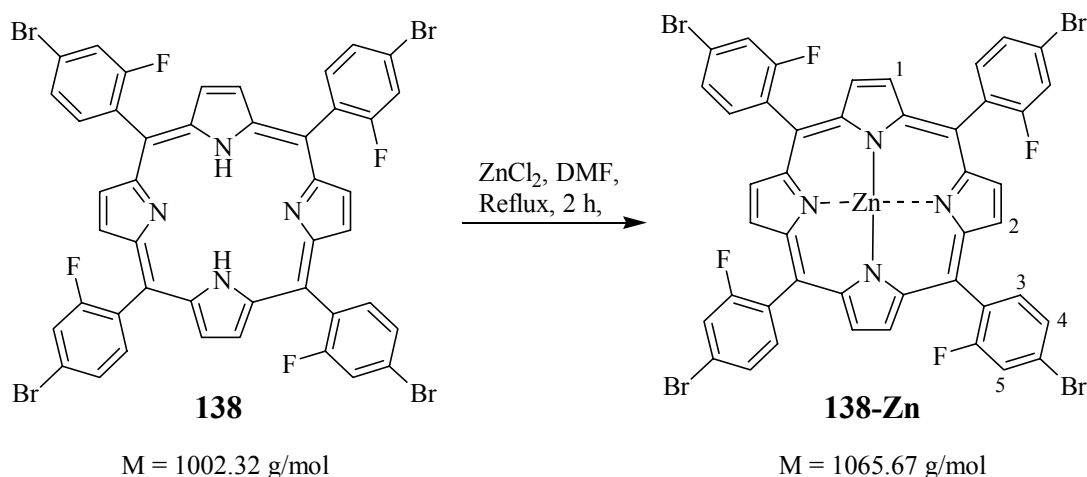
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.61\text{-}7.71$  (m, 12H,  $\text{H}_{4/5}$ ), 7.93-8.01 (m, 8H,  $\text{H}_3$ ), 8.56-8.73 (m, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

MS (EI, 70 eV):

$m/z$  (%) = 674.0, 673.0, 672.0, 671.0, 670.0 (6, 16, 57, 48, 100)  $\text{M}^+$ , 615.0, 614.0 (4, 10)  $(\text{M-Ni})^{++}$

### 25.3.6 Darstellung von 4-Br<sub>4</sub>-2-F<sub>4</sub>TPPZn **138-Zn**



Gemäß AAV 11 wurden 310 mg **138** (309  $\mu\text{mol}$ ) und 800 mg  $\text{ZnCl}_2$  (5.87 mmol) in 40 mL DMF in Gegenwart von 1.8 mL Pyridin umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt bei 100 °C für 8 h im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 320 mg **138-Zn** erhalten (300  $\mu\text{mol}$ , 97 %).

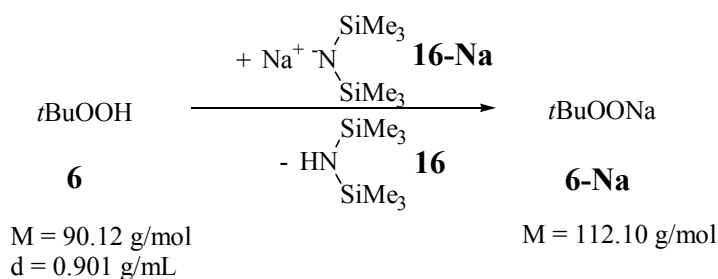
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 7.50\text{-}7.80$  (m, breit, 8H,  $\text{H}_{4/5}$ ), 7.81-8.15 (m, breit, 4H  $\text{H}_3$ ), 8.63-8.81 (s, breit, 8H,  $\text{H}_{1/2}$ )

## 26 Darstellung von *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine

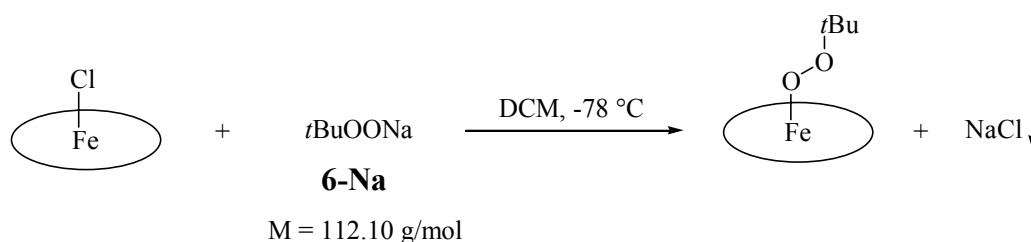
### 26.1 AAV 12 zur Synthese der *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine

#### 26.1.1 Deprotonierung von *tert*-Butylhydroperoxid **6**



In einem ausgeheizten Stickstoffkolben wurden 18.0 mg *t*BuOOH **6** (200  $\mu\text{mol}$ ) in 2 mL absolutem THF vorgelegt. Bei 0 °C wurden langsam 330  $\mu\text{L}$  einer 0.6 M NaHMDS-Lösung in Toluol (200  $\mu\text{mol}$ ) zugetropft, wobei sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Der Ansatz wurde 1 h bei RT und 30 min bei RT gerührt. Im Ölpumpenvakuum wurden THF, Toluol und **16** aus dem Ansatz entfernt. Der zurückgebliebene farblose Feststoff wurde mindestens 5 h bei RT im Ölpumpenvakuum getrocknet. Um das schwerlösliche Oxenoid in DCM zu suspendieren, wurde Ultraschall eingesetzt. Die Deprotonierung kann mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft werden.

#### 26.1.2 Darstellung der *tert*-Butylperoxokomplexe der Eisen(III)porphyrine





Eine Lösung von 120  $\mu\text{mol}$  Eisen(III)porphyrinchlorokomplex in 7 mL DCM wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt. Die Suspension von **6-Na** in DCM wurde vorsichtig im Verlauf von ca. 20 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend 1 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , dann 30 min bei RT gerührt. Nach Filtration unter Argon wurden das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Ansatz wurde mindestens 5 h im Ölpumpenvakuum bei RT getrocknet.

## 26.2 Resultate der Einzelerperimente

Tab. 28: Übersicht über die massenspektroskopischen Ergebnisse der Reaktion von (Porph)FeCl mit *t*BuOONa

Eingesetzter Eisen(III)- porphyrinchlor- komplex	Massenspektroskopische Analyse m/z (%)
TPPFeCl <b>109-FeCl</b>	706.0, 705.0, 704.0, 703.0 (2, 5, 6, 13) (TPPFeCl) <sup>•+</sup> , 669.0, 668.0 (53, 100) (TPPFe) <sup>•+</sup> , 334.0 (11) (TPPFe) <sup>•2+</sup>
2-Me <sub>4</sub> TPPFeCl <b>110-FeCl</b>	837.0, 836.0 (3, 7) keine Zuordnung, 725.0, 724.0 (60, 100) (2-MeTPPFe) <sup>•+</sup> , 362.0 (15) (TPPFe) <sup>•2+</sup>
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeCl <b>140-FeCl</b>	m/z (%): 873.0, 872.0 (2, 1) (2,4,6-Me <sub>3</sub> TPPFeCl) <sup>•+</sup> , 839.0, 838.0 (31, 100) (2,4,6-Me <sub>3</sub> TPPFe) <sup>•+</sup> , 420.0, 419.0 (7, 43) (2,4,6-MeTPPFe) <sup>•2+</sup>
2-F <sub>4</sub> TPPFeCl <b>129-FeCl</b>	904.0, 903.0 (1, 2) keine Zuordnung, 831.0, 830.0, 829.0 (1, 2, 2) (2-F <sub>4</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu) <sup>•+</sup> , 814.0, 813.0 (3, 7), 741.0, 740.0 (58, 100) (2-F <sub>4</sub> TPPFe) <sup>•+</sup> , 371.0, 370.0 (2, 21) (2-F <sub>4</sub> TPPFe) <sup>•2+</sup> , 59.0 (46) (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sup>•+</sup>

3-F <sub>4</sub> TPPFeCl	1037.0, 1036.0 (1, 1)
<b>132-FeCl</b>	978.0, 977.0 (1, 1) 904.0, 903.0 (1, 2), 831.0, 830.0, 829.0 (1, 1, 1) (2-F <sub>4</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu) <sup>•+</sup> , 741.0, 740.0 (62, 100) (2-F <sub>4</sub> TPPFe) <sup>•+</sup> , 371.0, 370.0 (3, 25) (2-F <sub>4</sub> TPPFe) <sup>•2+</sup>
4-F <sub>4</sub> TPPFeCl	742.0, 741.0 (53, 100) (4-F <sub>4</sub> TPPFe) <sup>•+</sup> ,
<b>135-FeCl</b>	371.0, 370.0 (3, 9) (4-F <sub>4</sub> TPPFe) <sup>•2+</sup>
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	977.0, 976.0 (1, 2) keine Zuordnung,
<b>139-FeCl</b>	902.0, 901.0 (4, 6) (2,4-F <sub>8</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu) <sup>•+</sup> , 886.0, 885.0 (6, 8), 814.0, 813.0 (27, 100) (2,4-F <sub>8</sub> TPPFe) <sup>•+</sup> , 407.0, 406.0 (20, 35) (2,4-F <sub>8</sub> TPPFe) <sup>•2+</sup>
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	902.0, 901.0 (2, 3) (2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu) <sup>•+</sup> ,
<b>137-FeCl</b>	886.0, 885.0 (1, 1), 815.0, 814.0, 813.0 (14, 67, 100) (2,6-F <sub>8</sub> TPPFe) <sup>•+</sup> , 407.0, 406.0 (21, 32) (2,6-F <sub>8</sub> TPPFe) <sup>•2+</sup> , 59.0 (50) (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sup>•+</sup>
F <sub>20</sub> TPPFeCl	1118.0, 1117.0 (1, 1) (F <sub>20</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu) <sup>•+</sup> ,
<b>141-FeCl</b>	1103.0, 1102.0 (1, 3) (F <sub>20</sub> TPPFeOO <i>t</i> Bu-Me) <sup>•+</sup> , 1029.0, 1028.0 (44, 100) (F <sub>20</sub> TPPFe) <sup>•+</sup> , 514.0 (25) (F <sub>20</sub> TPPFe) <sup>•2+</sup>

## 27 AAV 13: Oxenoid-Reaktion von *tert*-Butylperoxokomplexen mit Kohlenstoffnukleophilen

### 27.1 Darstellung von **129-FeOO*t*Bu**

In einem 25 mL Stickstoffkolben wurden 8.10 mg *t*BuOOH **6** (90.0  $\mu\text{mol}$ ) in 3 ml absolutem THF vorgelegt und bei 0 °C mit 150  $\mu\text{L}$  einer 0.6 M Lösung von NaHMDS **16-Na** (90.0  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol versetzt. Nach 1 h Rühren bei 0 °C und 15 min bei RT wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wurde mindestens 4 h im Ölpumpenvakuum bei RT getrocknet. Das erhaltene Material wurde in THF bzw. DEE suspendiert und zu einer Lösung von 91.0 mg **129-FeCl** (107  $\mu\text{mol}$ ) in 10 mL DEE bzw. THF langsam zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei -78 °C, 15 min bei RT gerührt und direkt weiterverwendet.

### 27.2 Darstellung des *para-tert*-Butylphenyllithiums **12**

In einem Stickstoffkolben wurden 347 mg *para-tert*-Butylbrombenzen **257** (1.63 mmol) in 20 mL absolutem DEE vorgelegt. Aus dieser Lösung wurden 580  $\mu\text{L}$  unter Argon entnommen (Gehalt **257** 47.3  $\mu\text{mol}$ ) und bei -78 °C mit 60.7  $\mu\text{L}$  einer 1.7 M Lösung von *t*BuLi in Hexan (103  $\mu\text{mol}$ , 2.18 eq.) versetzt. **12** wurde 1 h bei -78 °C gerührt.

### 27.3 Durchführung der Oxenoid-Reaktion

Bei -78 °C wurde die Lösung von **129-FeOO*t*Bu** in DEE bzw. THF langsam zu der Lösung von **12** gegeben. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt, wobei langsam RT erreicht wurde. Der Abbruch der Reaktion geschah durch Zugabe von 0.1 mL entgastem Wasser. Der Ansatz wurde durch Säulenfiltration (Kieselgel, DEE/*n*-Pentan (5/1)) von den paramagnetischen Verunreinigungen befreit. Das erhaltene Eluat wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck (Minimumdruck 500 mbar) mittels GC untersucht. Reaktionen mit alternativen Oxidationsmitteln wurden gemäß einer Modifikation der AAV 13 durchgeführt. Die Ergebnisse der GC und GC/MS-Detektion können Tab. 12 entnommen werden.

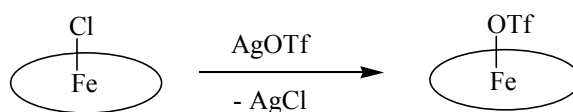
## 28 Oxidationsreaktionen

### 28.1 AAV 14: Reaktionen von Metalloporphyrinen mit Oxidantien zur MALDI-TOF-MS-Detektion

In einem Stickstoffkolben wurden 100 mg Metalloporphyrin in 25 mL DCM vorgelegt. Bei RT wurden unter Schutzgas 200 mg *tert*-Butylhydroperoxid **6** (2.22 mmol) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel und der Überschuss an Oxidationsmittel im Vakuum entfernt. Bei der Verwendung von Iodosobenzen **8** und NaOCl wurde der Ansatz vor dem Entfernen des Lösungsmittels unter Schutzgas filtriert. Der schwarzviolette Rückstand wurde für 1 d bei RT im Hochvakuum getrocknet. Die Analyse erfolgte durch direkte MALDI-TOF-MS-Messungen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 11 aufgeführt.

### 28.2 Darstellung von hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationen

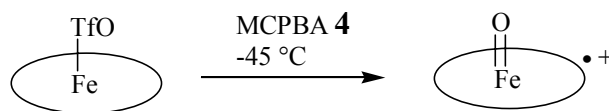
#### 28.2.1 AAV 15: Darstellung der Eisen(III)porphyrintriflatkomplexe<sup>271</sup>



Die jeweilige Menge an Eisen(III)porphyrinchlorokomplex wurde in absolutem und wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN bei RT vorgelegt. Im Argongegenstrom wurden 3 eq. AgOTf zugesetzt und der Ansatz 0.5 h gerührt, wobei die Farbe der Reaktionsmischung sich von braunrot zu tiefrot änderte. Der ausgefallene Niederschlag wurde unter Schutzgas abfiltriert. Durch Zugabe von DCM wurde eine Lösungsmittelmischung DCM/CH<sub>3</sub>CN (1/1) eingestellt. Die Lösung wurde vor jedem Experiment frisch hergestellt.

## 28.2.2 Darstellung der hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationkomplexe

### 28.2.2.1 AAV 16: Darstellung hochvalenter Eisen(IV)oxokomplexe



Zur frisch bereiteten Lösung vom Eisen(III)porphyrintriflatkomplex in DCM/CH<sub>3</sub>CN (1/1) wurden bei –45 °C 1.5 eq. MCPBA **4**, gelöst in einer Mischung von DCM/CH<sub>3</sub>CN (1/1), unter einer Inertgasatmosphäre zugesetzt. Die Entstehung eines hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationkomplexes wurde durch das Auftreten einer intensiven grünen Farbe angezeigt. Die Untersuchung der hochvalenten Eisen(IV)oxoradikalkationkomplexe wurde mittels Tieftemperatur-UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt. Hierzu wurde die grüne Lösung mittels einer Edelstahlkanüle durch Argonüberdruck in die UV/Vis-Messzelle (Außenmaße 10 mm×10 mm, Schichtdicke der Lösung 2 mm) bei –45 °C transferiert. Bei einer Blocktemperatur von –35 °C wurde das UV/Vis-Spektrum aufgenommen.

### 28.2.2.2 Ansatzgrößen der Einzelexperimente in der UV/Vis-Spektroskopie

Tab. 29: Übersicht über die UV/Vis-Messung hochvalenter Eisen(IV)oxoradikalkationen

Verbindung	Menge in mg	Menge in μmol	Menge MCPBA in μmol	Temperatur in °C	Stabilität in min
F <sub>20</sub> TPPFeCl	11	10.3	15.5	-35	> 60
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeCl	11	12.6	18.9	-35	> 60
2,6-Cl <sub>8</sub> TPPFeCl	11	11.2	16.8	-40	> 60
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeCl	11	13.0	19.5	-40	> 60
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeCl	11	13.0	19.5	-40	10
2-F <sub>4</sub> TPPFeCl	11	14.2	21.3	-50	15
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeCl	11	13.3	20.0	-50	5
2-Me <sub>4</sub> TPPFeCl	11	14.5	21.8	-40	20-30

Fortsetzung Tab 28: Übersicht über die UV/Vis-Messung hochvalenter Eisen(IV)oxoradikalkationen

Verbindung	Menge in mg	Menge in $\mu\text{mol}$	Menge MCPBA in $\mu\text{mol}$	Temperatur In $^{\circ}\text{C}$	Stabilität in min
2-(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> TPPFeCl	11	12.4	18.6	-40	> 60
3-F <sub>4</sub> TPPFeCl	11	14.2	21.3	-50	10
4-F <sub>4</sub> TPPFeCl	11	14.2	21.3	-50	-

### 28.2.3 Untersuchung weiterer Oxidationsmittel zur Darstellung von hochvalenten Eisen(IV)oxokomplexen

In einem 50 mL Stickstoffkolben wurde eine frisch bereitete Lösung von Eisen(III)porphyrinrinfatkomplex in DCM/CH<sub>3</sub>CN (1/1) bei -45  $^{\circ}\text{C}$  vorgelegt. Hierzu wurde eine Vielzahl an Oxidationsmittel zugesetzt.

#### A) Iodosobenzen **8**

Über ein Arbeitskruz wurden unter Schutzgas 1.5 eq. bis zu 5.0 eq. **8** zugegeben.

#### B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Bei -45  $^{\circ}\text{C}$  wurden 0.5 ml einer 60 %igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugesetzt. Anschließend wurden zur weiteren Aktivierung jeweils 1.0 eq. Acetylchlorid, Trifluoressigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid und Trifluoressigsäure zugegeben.

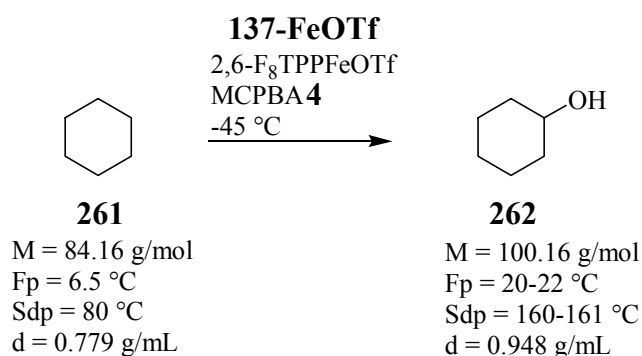
#### C) *tert*-Butylhydroperoxid **6**

Bei -45  $^{\circ}\text{C}$  wurden 1.5 eq. bis zu 5.0 eq. **6** zugesetzt. Auch beim Zusatz von 1.5eq. bis 5.0 eq. Trifluoressigsäure wurde keine Veränderung beobachtet.

#### D) Zugabe von NaOO*t*Bu **6-Na**, Aktivierung mit Säure

Bei -45  $^{\circ}\text{C}$  wurden 2 eq. **6-Na**, suspendiert in DCM, zugegeben, wobei eine tiefe Rotfärbung beobachtet wurde. Bei Zugabe von Trifluoressigsäure wurde keine Änderung des Ansatzes beobachtet.

## 28.3 Reaktionen mit Cyclohexan **261**<sup>273</sup>



In einem 50 mL Stickstoffkolben wurden bei -40 °C 42.1 mg **261** (500 µmol) und 3.06 mg frisch bereiteter Komplex **137-FeOTf** (3.31 µmol) in 10 mL DCM/CH<sub>3</sub>CN (9/1) vorgelegt. Bei -40 °C wurden 6.90 mg **4** (40.0 µmol) in 1 ml DCM zugegeben. Nach 30 min wurde die Reaktion durch Zugabe von 49.8 mg PPh<sub>3</sub> (190 µmol) bei -40 °C abgebrochen und direkt mittels GC untersucht. In Bezug zu eingesetztem **4** wurden 38 % **262** erhalten.

## 28.4 Katalytische Oxidationsreaktionen mit Eisen(III)porphyrinen

### 28.4.1 Oxidation von (Z)-Cycloocten nach Nam<sup>276</sup>

#### 28.4.1.1 Herstellung der Referenzlösungen

##### (Z)-Cycloocten-Lösung (18):

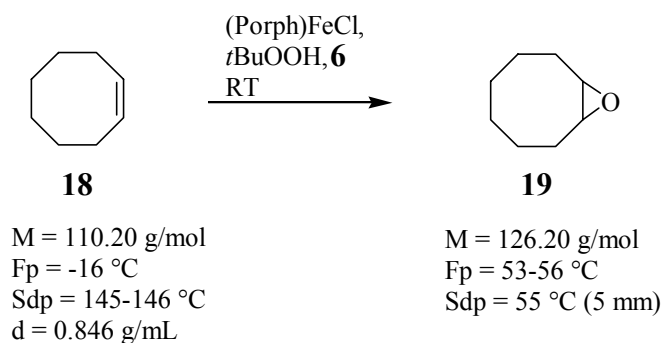
116 mg **18** (1.00 mmol) wurden in 10 mL DCM gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt.

##### tert-Butylhydroperoxid-Lösung (6):

90.0 mg **6** (1.00 mmol) wurden in 10 mL DCM gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt.

##### Katalysator-Lösung:

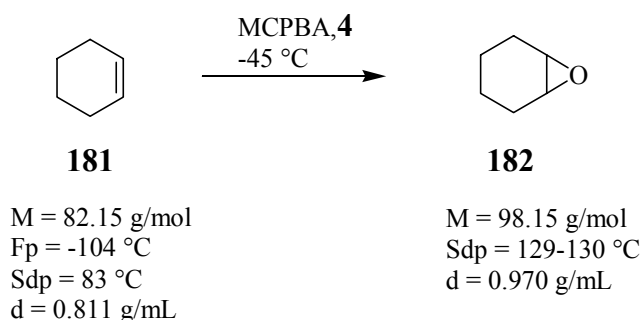
83.0 µmol Eisen(III)porphyrinchlorokomplex (F<sub>20</sub>TPPFeCl **141-FeCl**, 2,6-F<sub>8</sub>TPPFeCl **137-FeCl**, 2,4-F<sub>8</sub>TPPFeCl **139-FeCl**, 2-F<sub>4</sub>TPPFeCl **129-FeCl** und 4-F<sub>4</sub>TPPFeCl **135-FeCl**) wurden in 10 mL DCM gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt.

28.4.1.2 AAV 17: Durchführung der Oxidationsreaktionen<sup>276</sup>

In einem 10 mL Stickstoffkolben wurden 200  $\mu\text{L}$  der (Z)-Cycloocten-Lösung (**18**), 600  $\mu\text{L}$  der jeweiligen Katalysatorlösung und 200  $\mu\text{L}$  der *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung (**6**) unter Rühren unter Schutzgas gemischt. Die Analyse der Zusammensetzung erfolgte ohne weitere Aufarbeitung über GC und GC-MS.

## 28.4.2 Experimente zur Untersuchung des Einflusses des axialen Liganden

## 28.4.2.1 Referenzexperiment

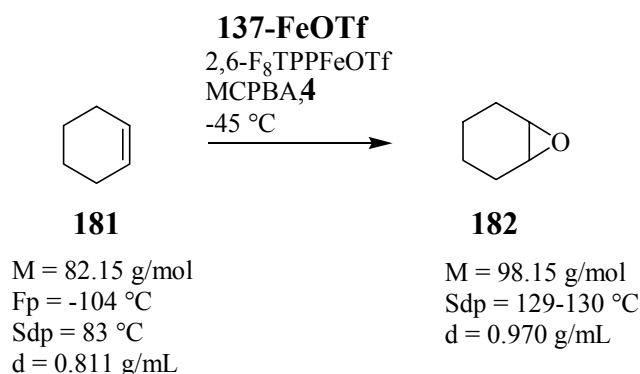


In einem 50 mL Stickstoffkolben wurde eine Lösung von 0.61 mL entgastem **181** (494 mg, 6.02 mmol) in 10 mL DCM bei  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt. Bei gleicher Temperatur wurden 9.00 mL einer Lösung von 3.00 g **4** (77 %, 23 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 13.4 mmol) in DCM/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1) zugegeben. Nach 0.5 h wurden 20 mL einer methanolischen NaOH-Lösung zugegeben. Nach dem Auftauen wurden 50 ml Pentan zugesetzt und die organische Phase mit 5 %iger wässriger NaOH-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel bei vermindertem



Druck abdestilliert. Es wurden 24.8 mg **182** (254  $\mu\text{mol}$ , 4.0 %) erhalten. Die NMR-Daten und GC-Retentionszeit stimmen mit der Referenzprobe überein. **181** wurde nur in Teilen zurückgewonnen.

#### 28.4.2.2 Oxidationen von Olefinen mit Metalloporphyrinen



In einem 50 mL Stickstoffkolben wurden eine Lösung von **137-FeOTf**, frisch bereitete aus 14.0 mg **137-FeCl** (16.5  $\mu\text{mol}$ ) und 35.0 mg AgOTf (158  $\mu\text{mol}$ ) gemäß AAV 15, in 10 mL DCM/CH<sub>3</sub>CN (1/1) und 610 mL entgastes **181** (494 mg, 6.02 mmol) bei -45  $^\circ\text{C}$  vorgelegt. Bei gleicher Temperatur wurden 9.00 mL einer Lösung von 3.00 g **4** (77 %, 23 % H<sub>2</sub>O, 13.4 mmol) in DCM/CH<sub>3</sub>CN (1/1) zugegeben. Der Ansatz verfärbte sich sofort grün. Nach 0.5 h wurden 20 mL einer methanolischen NaOH-Lösung zugegeben. Nach dem Auftauen wurden 50 ml Pentan zugesetzt und die organische Phase mit 5 %iger wässriger NaOH-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert. Es wurden 454 mg **182** erhalten (4.64 mmol, 73 %). Die NMR-Daten und GC-Retentionszeit stimmen mit einer Referenzprobe überein.

Entsprechend der vorgestellten Vorschrift wurden die Oxidationsreaktionen von (Z)-2,2-Dimethyldec-3-en **202** mit **139-MnCl** bzw. **139-MnOTf** durchgeführt. Zur Analyse der Produktmischung wurde ausschließlich GC-Detektion eingesetzt.

## 28.5 Katalytische Oxidation mit sterisch gespannten Olefinen

### 28.5.1 Herstellung der Standardlösungen

#### 28.5.1.1 Herstellung der MCPBA-Standardlösung (4)

In einem 50 mL Stickstoffkolben wurden 376 mg **4** (Gehalt 77 %, **4** rein 284.9 mg, 1.65 mmol) in 10 mL entgastem DCM gelöst. Hierzu wurden 260 mg frisch destilliertes Chlorbenzen (2.31 mmol) gegeben. Die Lösung wurde nur frisch bereitet verwendet.

#### 28.5.1.2 Herstellung der Olefin-Standardlösung

In einem 50 mL Stickstoffkolben wurden 3.10 mmol Olefin in einem Gesamtvolumen von 10 mL (Lösungsmittel DCM) gelöst. Die Lösung wurde nur frisch bereitet eingesetzt.

#### 28.5.1.3 Herstellung der Eisenporphyrintriflat-Standardlösung

In einem 50 mL Stickstoffkolben wurden 33.1  $\mu\text{mol}$  eines Eisenporphyrinchloridkomplexes in 10 mL absolutem und entgastem  $\text{CH}_3\text{CN}$  vorgelegt. Im Argongegenstrom wurden 66.3 mg AgOTf (300  $\mu\text{mol}$ ) zugesetzt und der Ansatz über Nacht unter Lichtausschluss gerührt. Unter Schutzgas wurden das überschüssige Silbersalz abfiltriert. Die Fritte wurde gründlich mit insgesamt 10 mL DCM gewaschen. Die erhaltene Lösung wurde eingesetzt wie erhalten. Die Lagerung erfolgte unter Schutzgas bei RT.

### 28.5.1.4 Herstellung der Manganporphyrinchlorid-Standardlösung

In einem 50 mL Stickstoffkolben wurden unter Argon 33.1  $\mu\text{mol}$  eines Manganporphyrinchloridkomplexes in 20 mL einer Mischung aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DCM}$  (1/1) vorgelegt. Die erhaltene Lösung wurde eingesetzt wie erhalten. Die Lagerung erfolgte unter Schutzgas bei RT.

### 28.5.2 Durchführung der Oxidationskatalysen

#### 28.5.2.1 AAV 18 zur Durchführung der Oxidationskatalysen bei sterisch gespannten Olefinen

In einem ausgeheizten 10 mL Stickstoffkolben wurden 1.00 mL der Katalysatorlösung (1.65  $\mu\text{mol}$  an Eisen(III)porphyrintriflat in  $\text{DCM}/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1)) vorgelegt. Nach Zugabe von 1.00 mL der Olefinstandardlösung wurde der Ansatz auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurden 200  $\mu\text{L}$  der Standard-MCPBA-Lösung (33.0  $\mu\text{mol}$ ) (inklusive Chlorbenzen als interner GC-Standard) zugesetzt. In der Regel wurde eine grüne Färbung der Reaktionsmischung beobachtet, die nicht lange bestehen blieb. Nach 20 min bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurden 50 mg  $\text{PPh}_3$  (191  $\mu\text{mol}$ ) in 1 mL  $\text{DCM}$  zugesetzt und der Ansatz auf RT aufgetaut. Die Analyse erfolgte ohne weitere Aufarbeitung über GC-Detektion.

#### 28.5.2.2 Oxidationskatalyse mit (E)-Cycloocten 192

Tab. 30: Übersicht der GC-Ergebnisse bei der Oxidation von (E)-Cycloocten 192

Metalloporphyrin	Chlorbenzen	Olefin 192	(E)-Epoxid 249	Quotient	Ausbeute in %
-	14.7379	138.6811	10.6441	0.722	100
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	22.8021	79.8694	10.9002	0.478	66.2
2,6-Cl <sub>8</sub> TPPFeOTf	16.6432	62.3362	8.6038	0.517	71.6
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	16.7453	74.4142	6.3984	0.382	52.9
F <sub>20</sub> TPPFeOTf	16.9922	67.6540	8.2881	0.488	67.5

Fortsetzung Tab. 30

<b>Metalloporphyrin</b>	<b>Chlor- benzen</b>	<b>Olefin 192</b>	<b>(E)-Epoxid 249</b>	<b>Quotient</b>	<b>Ausbeute in %</b>
2-Me <sub>4</sub> TPPFeOTf	18.3731	77.2258	8.1363	0.443	61.3
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeOTf	13.0721	61.9848	7.0222	0.537	74.4
2-F <sub>4</sub> TPPFeOTf	12.1577	82.5483	4.1889	0.345	47.7
TPPFeOTf	7.0803	36.3289	2.6637	0.376	52.1
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeOTf	13.5158	66.4055	5.5474	0.410	56.8
2,4-F <sub>8</sub> TPPMnCl	12.6662	66.7029	6.914	0.546	75.6
TPPMnCl	6.2271	30.6906	1.9789	0.318	44.0
2-Me <sub>4</sub> TPPMnCl	10.2028	54.1418	6.2816	0.616	85.2
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPMnCl	13.6205	38.6551	3.9083	0.287	39.7

### 28.5.2.3 Oxidationskatalyse mit (Z)-1-Cyclohexyl-3,3-dimethylbut-1-en 198

Tab. 31: Übersicht der GC-Ergebnisse bei der Oxidation von (Z)-1-Cyclohexyl-3,3-dimethylbut-1-en 198

<b>Metalloporphyrin</b>	<b>Chlor- benzen</b>	<b>Olefin 198</b>	<b>(Z)-Epoxid 244</b>	<b>Quotient</b>	<b>Ausbeute in %</b>
-	28.9562	98.0884	22.6119	0.781	100
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	12.0498	55.6522	5.0221	0.417	53.4
2,6-Cl <sub>8</sub> TPPFeOTf	14.9300	70.9644	6.2956	0.422	54.1
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	15.5098	83.7211	4.9987	0.322	41.3
F <sub>20</sub> TPPFeOTf	17.3804	93.1846	12.6511	0.728	93.3
2-Me <sub>4</sub> TPPFeOTf	16.9779	97.5314	1.6901	0.100	12.8
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeOTf	17.1602	101.5581	0.5004	0.029	3.7
2-F <sub>4</sub> TPPFeOTf	14.7466	51.2088	7.0319	0.4768	61.1
TPPFeOTf	8.9214	56.9446	0.1831	0.021	2.6
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeOTf	13.9932	92.4507	2.4795	0.177	22.7
2,4-F <sub>8</sub> TPPMnCl	11.6359	55.2289	7.9682	0.685	87.8
TPPMnCl	9.8190	71.0476	2.2383	0.228	29.2
2-Me <sub>4</sub> TPPMnCl	14.8648	83.7667	1.2393	0.083	10.7
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPMnCl	15.9663	101.8552	6.4176	0.402	51.5

## 28.5.2.4 Oxidationskatalyse mit (Z)-2,2-Dimethyldec-3-en 202

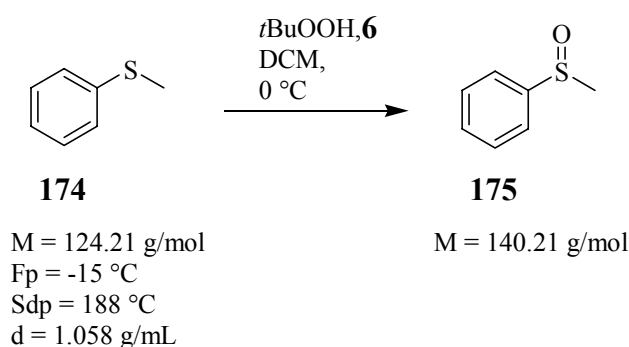
Tab. 32: Übersicht der GC-Ergebnisse bei der Oxidation von (Z)-2,2-Dimethyldec-3-en 202

<b>Metalloporphyrin</b>	<b>Chlor- benzen</b>	<b>Olefin 202</b>	<b>(Z)-Epoxid 246</b>	<b>Quotient</b>	<b>Ausbeute in %</b>
-	36.0450	102.4589	30.8545	0.856	100
2,6-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	23.4567	186.6792	14.4711	0.617	72.1
2,6-Cl <sub>8</sub> TPPFeOTf	24.8928	181.6943	16.3854	0.658	76.9
2,4-F <sub>8</sub> TPPFeOTf	24.419	189.8957	13.3681	0.547	63.9
F <sub>20</sub> TPPFeOTf	54.5854	292.1653	25.9543	0.475	55.5
2-Me <sub>4</sub> TPPFeOTf	30.7301	206.1448	1.6246	0.053	6.2
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPFeOTf	26.4605	220.3464	1.9042	0.0720	8.4
2-F <sub>4</sub> TPPFeOTf	24.1418	116.3253	11.7512	0.487	56.9
TPPFeOTf	24.065	200.6187	1.9943	0.083	9.7
2,4,6-Me <sub>12</sub> TPPFeOTf	21.6907	325.7866	3.8044	0.175	20.5
2,4-F <sub>8</sub> TPPMnCl	10.2661	125.316	8.0469	0.784	91.6
TPPMnCl	4.1228	131.406	5.4703	-	-
2-Me <sub>4</sub> TPPMnCl	18.1504	130.5524	3.6232	0.200	23.3
2-(MeO) <sub>4</sub> TPPMnCl	14.4149	91.8964	3.8696	0.268	31.4

## 28.6 Oxidationskatalysen mit Thioverbindungen

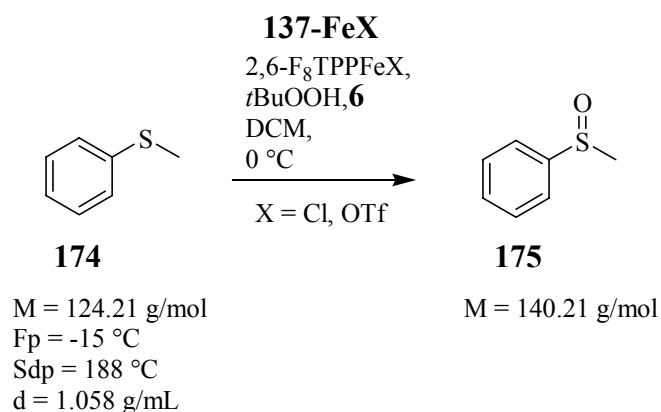
### 28.6.1 Oxidation mit *t*BuOOH **6**

#### 28.6.1.1 Oxidation von Thioanisol **174** mit *t*BuOOH **6**



In einem Stickstoffkolben wurde eine Lösung von 300 mg **174** (2.42 mmol) in 20 mL DCM bei 0 °C mit 218 mg **6** (2.42 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde 1.5 h bei 0 °C gerührt und durch Zugabe von 951 mg PPh<sub>3</sub> (3.63 mmol, 1.5 eq.) in 2 mL DCM abgebrochen. Der Ansatz wurde mit 20 mL H<sub>2</sub>O versetzt und mit DCM (3×30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht und mit den Referenzverbindungen verglichen.

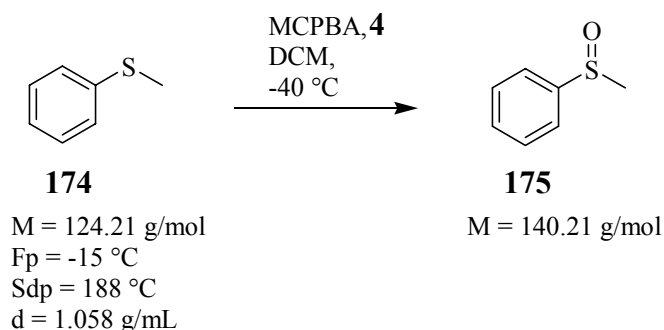
#### 28.6.1.2 Oxidation von Thioanisol **174** mit *t*BuOOH **6** unter Katalyse von **137-FeX**



In einem Stickstoffkolben wurde eine Lösung von 300 mg **174** (2.42 mmol) und 14.0 mg  $\text{FeCl}_3$  (86.3  $\mu\text{mol}$ ), 14.0 mg **137-FeCl** (16.5  $\mu\text{mol}$ ) bzw. 15.7 mg **137-FeOTf** (16.5  $\mu\text{mol}$ ) in 20 mL frisch destilliertem und entgastem DCM bei 0 °C mit 218 mg **6** (2.42 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde 1.5 h bei 0 °C gerührt und durch Zugabe von 951 mg  $\text{PPh}_3$  (3.63 mmol, 1.5 eq.) in 2 mL DCM abgebrochen. Der Ansatz wurde mit 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und mit DCM (3×30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht und mit den Referenzverbindungen verglichen. Die jeweiligen Ausbeuten wurden durch Integration des Methylsingulets bestimmt. Höher oxidierte Produkte oder Thiophenol wurden in keiner Versuchsdurchführung gefunden.

## 28.6.2 Oxidation mit MCPBA **4**

### 28.6.2.1 Oxidation von Thioanisol **174** mit MCPBA **4**



In einem Stickstoffkolben wurde eine Lösung von 300 mg **174** (2.42 mmol) in 20 mL DCM bei -40 °C vorsichtig mit einer Lösung von 1.25 g **4** (77 % Gehalt, 963 mg reine **4**, 5.58 mmol) versetzt. Der Ansatz wurde 20 min bei -40 °C gerührt und durch Zugabe einer Lösung von 1.00 g  $\text{PPh}_3$  (3.82 mmol, 1.6 eq.) in 5 mL DCM bei -40 °C abgebrochen. Der Ansatz wurde mit 20 mL 2 N NaOH versetzt und mit DCM (3×30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht und mit den Referenzverbindungen verglichen.





## Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> a) K.C. Nicolaou, E.J. Sorensen, Classics in Total Synthesis, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**; b) K.C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P.S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46-126.
- <sup>2</sup> Übersicht zur Synthese und biochemischen Wirkung: K.C. Nicolaou, F. Roschanger, D. Vourloumis, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1998**, *110*, 2120-2153 und die darin zitierte Literatur.
- <sup>3</sup> a) S.Y. Ko, A.W.M. Lee, S. Masamune, L.A. Reed, K.B. Sharpless, *Science* **1983**, *220*, 949; b) S.Y. Ko, A.W.M. Lee, S. Masamune, L.A. Reed, K.B. Sharpless, F.J. Walker, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 245-264; c) G.J. Garvey, M. Rimura, T. Oh, J.M. Williams, *J. Carbohydr. Chem.* **1984**, *3*, 125.
- <sup>4</sup> a) R.W. Armstrong, J.-M. Beau, S.H. Cheon, W.J. Christ, H. Fujioka, W.-H. Ham, L.D. Hawkins, H. Jin, S.H. Kang, Y. Kishi, M.J. Martinelli, W.W. McWhorter, M. Mizuno, M. Nakata, A.E. Stutz, F.X. Talamas, M. Taniguchi, J.A. Tino, K. Ueda, J.-I. Uenishi, J.B. White, M. Yonaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7525-7530; b) R.W. Armstrong, J.-M. Beau, S.H. Cheon, W.J. Christ, H. Fujioka, W.-H. Ham, L.D. Hawkins, H. Jin, S.H. Kang, Y. Kishi, M.J. Martinelli, W.W. McWhorter, M. Mizuno, M. Nakata, A.E. Stutz, F.X. Talamas, M. Taniguchi, J.A. Tino, K. Ueda, J.-I. Uenishi, J.B. White, M. Yonaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7530-7533; c) E.M. Suh, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11205-11206.
- <sup>5</sup> a) A.J. Bard, G.M. Whitesides, R.N. Zare, F.W. McLafferty, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 91-92.
- <sup>6</sup> A.F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. verb. und stark erweiterte Aufl., *de Gruyter*, Berlin, New York, **1985**.
- <sup>7</sup> W. Kaim, B. Schwederski, Bioanorganische Chemie, 2. Auflage, *Teubner*, Stuttgart, **1995**.
- <sup>8</sup> E.F. Elstner, Der Sauerstoff – Biochemie, Biologie, Medizin, *BI-Wiss.-Verl.*, Mannheim, Wien, Zürich, **1990**.
- <sup>9</sup> a) J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity, 4th ed., *HarperCollins College Publishers*, New York, **1993**; b) P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. korr. Nachdruck der 1. Aufl., *VCH*, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1990**.
- <sup>10</sup> Übersichten zur Oxidationsreaktion in der organischen Synthes: a) I. Ojima, Catalytic Asymmetric Synthesis, *VCH*, Weinheim, New York, Cambridge, **1993**, spez. S. 101-272; b) F.A. Carey, R.J. Sundberg, Organische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch, Hrsg. G. Erker, D. Hoppe, H.J. Schäfer, *VCH*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**, spez. S. 1369-1417; c) M. Beller, C. Bolm, Transition Metals for Organis Synthesis – Building Blocks and Fine Chemicals, *WILEY-VCH*, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**, spez. S. 155-385.
- <sup>11</sup> K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, *VCH*, Weinheim, New York, Cambridge, **1988**.
- <sup>12</sup> R.D. Little, G.W. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2744-2749.
- <sup>13</sup> E.J. Corey, G. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 399-402.
- <sup>14</sup> J.C. Collins, W.W. Hess, *Org. Synth.* **1972**, *52*, 5-10.
- <sup>15</sup> E.J. Eisenbraun, *Org. Synth.* V **1973**, 310-314.
- <sup>16</sup> T.T. Tidwell, *Org. React.* **1990**, *39*, 297-572.
- <sup>17</sup> a) R.L. Amey, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 300-301; b) R.L. Amey, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5294-5298.

- 18 C. Djerassi, *Org. React.* **1951**, *6*, 207-272.
- 19 a) R. Stewart, Oxidation Mechanisms, *W.A. Benjamin, Inc.*, New York, **1964**; b) W.A. Waters, Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds, *Methuen & Co*, London, *John Wiley & Sons*, New York, **1964**.
- 20 C.H. Hassall, *Org. React.* **1957**, *9*, 73-106.
- 21 a) C. Bolm, G. Schlingloff, K. Weickhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1944-1946; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1994**, *33*, 1848-1849; b) A. Gusso, C. Baccin, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1994**, *13*, 3442-3451; c) G. Strukul, A. Varagnolo, F. Pinna, *J. Mol. Catal.* **1997**, *117*, 413; d) M. Lopp, A. Paju, T. Kanger, T. Pehk, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7583-7586.
- 22 C.C. Hach, C.V. Banks, H. Diehl, *Org. Synth. IV* **1963**, 229-232.
- 23 C.V. Wilson, *Org. React.* **1957**, *9*, 332-387.
- 24 K. Burgess, M.J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179-1191.
- 25 H.J. Witzeman, W.L. Evans, H. Haas, E.F. Schroeder, *Org. Synth. II* **1943**, 307-308.
- 26 M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 187-213.
- 27 a) B.H. McKee, D.G. Gilheany, K.B. Sharpless, *Org. Synth.* **1991**, *70*, 47-53; b) H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 702-708; c) K.B. Sharpless, W. Amberg, Y.L. Bennani, G.A. Crispino, J. Hartung, U.S. Jeong, H.L. Kwong, K. Morikawa, Z.M. Wang, D. Yu, X.L. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2768-2771; d) H.C. Kolb, M.S. van Nieuwenhze, K.B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483-2547.
- 28 T.R. Kelly, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3393-3397.
- 29 R.N. McDonald, R.N. Steppel, J.E. Dorsey, *Org. Synth.* **1970**, *50*, 15-18.
- 30 A. Pfenninger, *Synthesis* **1986**, 89-116; b) D. Schinzer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 1294-1298; c) E. Höft, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *164*, 62-78.
- 31 a) W. Zhang, J.L. Loebach, S.R. Wilson, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803; b) E.N. Jacobsen, W. Zhang, A.R. Muci, J.R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064; c) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189-214.
- 32 a) D. Feichtinger, D.A. Plattner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1796-1798; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1997**, *36*, 1718-1720; b) C. Linde, B. Åkermark, P.-O. Norrby, M. Svensson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5083-5084; c) L. Cavallo, H. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 602-604; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2000**, *39*, 589-592.
- 33 J.P. Collman, Z. Wang, A. Straumanis, M. Quelquejeu, E. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 460-461.
- 34 C.A. Bunton, in Oxidation in Organic Chemistry, Teil A, K.B. Wiberg (Hrsg.), *Academic Press*, New York, **1965**.
- 35 a) P.S. Bailey, Ozonisation in Organic Chemistry, *Academic Press*, New York, **1978**; b) R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765-771; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1975**, *14*, 745-751.
- 36 J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176-182.
- 37 a) J.-E. Bäckvall, R.B. Hopkins, H. Grennberg, M.M. Mader, A.K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5160-5166; b) S.E. Byström, E.M. Larsson, B. Åkermark, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5674-5575; c) H. Grennberg, K. Bergstad, J.-E. Bäckvall, *J. Mol. Catal. A.* **1996**, *113*, 355; d) K. Bergstad, H. Grennberg, J.-E. Bäckvall, *Organometallics* **1998**, *17*, 45-50.
- 38 J.-E. Bäckvall, R.E. Nordberg, D. Wilhelm, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6892-6898.
- 39 a) H. Wasserman R.W. Murray, Singlet Oxygen, *Academic Press*, New York, **1979**; b) A.A. Frimer, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 359-387; c) N. Schmiedeberg, Diplomarbeit Marburg, **1996**.

- 40 C.S. Foote, S. Wexler, W. Ando, R. Higgins, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 975-981.  
41 W.O. Lindberg (Ed.), Autoxidation and Antioxidants, *Interscience of Publishers*, New  
York, London, **1961**.
- 42 a) A.W. Singer, S.M. McElvain, *Org. Synth. III* **1955**, 740-741; b) T. Nishimura, *Org.*  
43 *Synth. IV*, **1963**, 713-715.  
44 V. Kesavan, P.S. Sivanand, S. Chandrasekaran, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Angew.*  
45 *Chem.* **1999**, *111*, 3729-3730; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1999**, *38*, 3521-3523.  
46 R. Raja, G. Sankar, J.M. Thomas, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2403-2404; *Angew.*  
47 *Chem. Intern. Ed.* **2000**, *39*, 2313-2316.  
48 R. A. Johnson in W. S. Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry, *Academic*  
Press, New York, San Francisco, London, **1978**, S. 131-210.
- 49 a) H.B. Kagan, S.H. Zhao, O. Samuel, *Org. Synth.*, **1989**, *68*, 49-55; b) H.B. Kagan,  
50 S.H. Zhao, O. Samuel, *Tetrahedron*, **1987**, *43*, 5135-5144; c) H.B. Kagan, S.H. Zhao,  
51 O. Samuel, E. Duñach, C. Nemeck, P. Pitchen, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 1911-  
52 1916; d) H.B. Kagan, E. Duñach, *Nouv. J. Chem.*, **1985**, *9*, 1-3; e) H.B. Kagan, E.  
53 Duñach, M.N. Deshmukh, P. Pitchen, *J. Am. Soc. Chem.*, **1984**, *106*, 8188-8193; f)  
54 H.B. Kagan, P. Pitchen, *Tetrahedron*, **1984**, *25*, 1049-1052.  
55 G. Boche, J.C.W. Lohrenz, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 697-756.
- 56 a) E.J. Panek, L.R. Kaiser, G.M. Whitesides, *J. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3708-3713; b)  
M. Julia, V.P. Saint-Jalmes, J.-N. Verpeaux, *Synlett*, **1993**, 233-234; c) M.F. Chemla,  
M. Julia, D. Uguen, *Bull. Soc. Chim Fr.* **1994**, *131*, 639-641; d) M. Julia, V.P. Saint-  
Jalmes, K. Ple, J.-N. Verpeaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, *133*, 15-24; e) G. Boche, F.  
Bosold, J.C.W. Lohrenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1228-1230; *Angew. Chem. Intern.*  
*Ed.* **1994**, *106*, 1161-1162.
- a) C.A. Bunton, G.J. Minkoff, *J. Chem. Soc.* **1949**, 665-670; b) M.T. Reetz, E.H.  
Lauterbach, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4477-4480, c) T. Geller, S.M. Roberts, *J.*  
*Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1999**, 1397-1398.
- Neuere Arbeiten im Arbeitskreis Hoffmann et al. weisen darauf hin, dass bei bestimm-  
ten RM-Verbindungen (R=Alkyl, M=MgX) auch ET-Prozesse beteiligt sein könnten.  
M. Möller, Dissertation, Marburg, **1996**.  
M. Husemann, Dissertation, Marburg, **1996**.
- a) G. Boche, K. Möbus, K. Harms, J.C.W. Lohrenz, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 604-607;  
b) C.A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, K. Möbus, G. Boche, *Chem. Ber.* **1997**,  
*130*, 1085-1097.
- G. Boche, K. Möbus, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Soc. Chem.* **1996**, *118*, 2770-2771.
- Ti:** [54]  
**Hf:** a) A. Asselt, B.D. Santarsiero, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8291-  
8293;  
**Zr:** b) T.F. Blackburn, J.A. Labinger, J. Schwartz, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3041-  
3044; c) T.V. Lubben, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 424-435; d) S.  
Ikeami, T. Katzuki, M. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **1987**, 83-84;  
**V:** e) W.M. Cleaver, A.R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8966-8967;  
**Mo:** f) H. Mimoun, H. Chaumette, M. Mignard, L. Saussine, J. Fischer, R. Weiss,  
*Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 467-475.
- a) H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2785-2812; b) W.F. Bailey, E.R.  
Punzalan, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5404-5406; c) E. Negishi, D.R. Swanson, C.J.  
Rousset, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5406-5409; d) H.M. Walborsky, *Acc. Chem. Res.*  
**1990**, *23*, 286-293.

- 57 a) K. Gollnick, G.O. Schenck, in 1,4 Cycloaddition Reactions, J. Hen (Ed.), *Academic Press*, New York, **1967**, S. 255-344; b) E.J. Corey, W.C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3881-3882.
- 58 a) J.J. Hamann, J. Dahlmann, E. Höft, *Oxid. Comm.* **1980**, *1*, 183; b) J.J. Hamann, E. Höft, J. Dahlmann, S.K. Ivanov, *Oxid. Comm.* **1981**, *2*, 127; S.K. Ivanov, J. Kateva, *Oxid. Comm.* **1983**, *5*, 367.
- 59 a) J.M. Aubry, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5844-5849; b) J.M. Aubry, B. Cazin, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2013-2014; c) J.M. Aubry, B. Cazin, F. Duprat, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 726-728; d) V. Nardello, K. Briviba, H. Sies, J.M. Aubry, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 599-600.
- 60 a) R.E. Ball, J.O. Edwards, M.L. Haggett, P. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2331-2333; b) D.F. Evans, M.W. Upton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1151-1153; c) J.F. Goodman, P. Robson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2871-2875; d) E. Koubek, J.E. Welsch, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 445-446.
- 61 a) A. Sokolov, L.N. Chetyrbrok, V.A. Shushunov, *Zh. Obsch. Khimii* **1963**, *33*, 2027; b) V.A. Belyaev, M.S. Nemtsov, *Zh. Obsch. Khimii* **1961**, *31*, 3861.
- 62 a) E.J. Corey, M.M. Mehrotra, A.U. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2472-2473; b) J. Cerkovnik, B. Plesnicar, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12169-12170; c) B. Plesnicar, J. Cerkovnik, J. Koller, F. Kovac, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4946-4953.
- 63 a) D.L. Ball, J.O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1125-1129; b) R. Curci, J.O. Edwards in Organic Peroxides, D. Swern (Hrsg.), *Wiley-Interscience*, New York, **1970**, bes. Vol I, Seite 199.
- 64 L.D. Rowe, R.C. Beier, M.H. Elissalde, L.H. Stanken, M.D. Stipanovic, *Synth. Comm.* **1993**, *23*, 2191-2192.
- 65 a) A. Bezkorovainty (Ed.), Biochemistry of Nonheme Iron, *Plenum Press*, New York, **1980**; b) I. Kochan, Bioinorganic Chemistry, K.N. Raymond (Ed.), *Am. Chem. Soc.*, Washington DC, **1977**.
- 66 M. Llinás, *Struct. Bonding* **1973**, *17*, 135-220.
- 67 K.N. Raymond, G. Müller, B. F. Matzanke, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *123*, 49-102.
- 68 a) G.P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779-832; b) J.H. Fuhrhop, *Angew. Chem* **1974**, *86*, 363; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1974**, *13*, 321; c) D. Dolphin (Hrsg.), The Porphyrins, Vol I-VII, *Academic Press*, New York, ab **1978**; d) B. Kräutler, *Chimia*, **1987**, *41*, 277-292.
- 69 H. Bayer, Lehrbuch der organischen Chemie, 23. erw. und verb. Auflage, *Hirzel Verlag*, Stuttgart, Leipzig, **1998**.
- 70 L. Stryer, Biochemie, 4. Auflage, *Spektrum. Akad. Verl.*, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**.
- 71 D. Shemin, *BioEssays* **1989**, *10*, 30.
- 72 Neuere Arbeit zur normalen und abnormalen Hämbiosynthese: a) T.D. Lash, U.N. Mani, M.A. Drinan, C. Zhen, T. Hall, M.A. Jones, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 464-477; b) T.D. Lash, U.N. Mani, E. A. Lyons, P. Thientanavanich, M.A. Jones, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 464-477.
- 73 W.L. Jolly, Modern Inorganic Chemistry, *McGraw-Hill*, New York, **1984**.
- 74 P. Schäfer, R. Ocampo, H.J. Callot, P. Ahlbrecht, *Nature* **1993**, *364*, 133-136.
- 75 O.Q. Munro, J.C. Bradley, R.D. Hancock, H.M. Marques, F. Marsicano, P.W. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7218-7230.
- 76 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>
- 77 a) D.-H. Chin, J.D. Gaudio, G.N. La Mar, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5486-5488; b) D.-H. Chin, A.L. Balch, G.N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1446-1447; c) R.-J. Cheng, L. Latos-Grazynski, A.L. Balch, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*,

- 2412-2418; d) A.L. Balch, Y.W. Chan, G.N. La Mar, L. Gratos-Grasynski, M.W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7779-7785; e) J.E. Penner-Hahn, K.S. Eble, T.J. McMurry, M. Renner, A.L. Balch, J.T. Groves, J.H. Dawson, K.O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7819-7825.
- 78 K. Shikama, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1357-1373.
- 79 J.C. Kendrew, R.E. Dickerson, B.E. Strandberg, R.G. Hart, D.R. Davies, D.C. Phillips, V.C. Shore, *Nature*, **1960**, *185*, 422-427.
- 80 D.L. Nelson, M.M. Cox, Lehninger: Principles of Biochemistry, 3<sup>rd</sup> ed., *Worth Publishers*, New York, **2000**.
- 81 a) M.F. Perutz, G. Ermi, B. Luisi, B. Shaanan, R.C. Liddington, *Acc. Chem Res.* **1987**, *205*, 309-321; b) M.F. Perutz, *Trends Biochem. Sci.*, **1989**, *14*, 42; b) M. Perutz, Mechanisms of Cooperativity and Allosteric Regulation in Proteins, *Cambridge University Press*, Cambridge, **1990**.
- 82 a) R.E. Dickerson, I. Geis, The Structure and Action of Proteins, *Harper & Row*, New York, **1969**; b) L. Baldwin, C.J. Chothia, *J. Mol. Biol.*, **1979**, *129*, 175.
- 83 a) J.P. Collman, R.R. Gagne, C.A. Reed, T.R. Halbert, G. Lang, W.T. Robinson, *J. Am. Soc. Chem.*, **1975**, *97*, 1427-1439; b) J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, *10*, 265-272; c) J.P. Collman, L. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 455-463.
- 84 G. Palmer, J. Reedijk, *Eur. J. Biochem.* **1991**, *200*, 599-611.
- 85 a) G. Buse, *Naturwiss. Rundschau* **1986**, *39*, 518-611; b) G.T. Babcock, M. Wikström, *Nature* **1992**, *356*, 301-309.
- 86 a) C. Greenwood in: P. Harrison, Metalloproteins, Part 1 und 2, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1985**, besonders Part 1, S. 43; b) F.R. Salemne, *Ann. Rev. Biochem.* **1977**, *46*, 299-329.
- 87 G.R. Moore, G.W. Pettigrew, Cytochromes c, *Springer-Verlag*, Berlin, **1990**.
- 88 a) J.R. Miller, *Nouv. J. Chim.* **1987**, *11*, 83-89; b) R.C. Prince, G.N. George, *Trends Biochem. Sci.* **1990**, *15*, 170-172; c) H. Pelletier, J. Kraut, *Science* **1992**, *258*, 1748.
- 89 a) F.P. Guengerich, T.L. MacDonald, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 9-16; b) J.S. Valentine, J.N. Burstyn, L.D. Margerum in: A.E. Martell, D.T. Sawyer, Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals, *Plenum Press*, New York, **1988**; c) W.B. Jakoby, D.M. Ziegler, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 20715-20718; d) T.D. Porter, M.J. Coon, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 13469-13472; e) F.P. Guengerich, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 10019-10022; f) O. de Montellano, Cytochrome P450: Structure, Mechanism and Biochemistry, 2nd edition, *Plenum Press*, New York, London, **1995** g) M. Sono, M.P. Roach, E.D. Coulter, J.H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841-2887.
- 90 W.B. Jakoby, D.M. Ziegler, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 20715-20718.
- 91 H. Marquardt, S. G. Schäfer (Hrsg.), Lehrbuch der Toxikologie, *Spektrum, Akad. Verl.*, Heidelberg, Berlin, **1997**.
- 92 E. Mutschler, Arzneimittelwirkungen, Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie, 6. Aufl., *MVG*, Stuttgart, **1991**.
- 93 D. Mandon, R. Weiss, M. Franke, E. Bill, A.X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1747-1750; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1989**, *28*, 1709-1712.
- 94 a) P.R. Ortiz de Montellano, *Acc. Chem Res.* **1987**, *20*, 289-294; b) J.T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8443-8452.
- 95 a) L.M. Hjelmeland, L. Aronow, J.R. Trudell, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1977**, *76*, 541; b) J.T. Groves G.A. Clusky, R.E. White, M.J. Coon, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1978**, *81*, 154.

- 96 a) M. Newcomb, M.H. Le-Tadic, D.A. Putt, P.F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3312-3313, b) M. Newcomb, M.H. Le-Tadic-Biadatti, D.L. Chestney, E.S. Roberts, P.F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12085-12091.
- 97 P.H. Toy, M. Newcomb, P.F. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7719-7729.
- 98 a) M.J. Coon, X. Ding, S.J. Pernecky, A.D.N. Vaz, *FASEB J.* **1992**, *6*, 669-673; b) T.D. Porter, M.J. Coon, *J. Biol. Chem.* **1991**, 13469-13472.
- 99 a) T.L. Poulos, B.C. Finzel, A.J. Howard, *J. Biol. Chem.* **1985**, 16122-16130; b) T.L. Poulos, B.C. Finzel, A.J. Howard, *Biochemistry* **1986**, *25*, 5314-5322; c) T.L. Poulos, R. Raag, *FASEB J.* **1992**, *6*, 674.
- 100 I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A.M. Stock, S.A. Maves, D.E. Benson, R.M. Sweet, D. Ringe, G.A. Petsko, S.G. Sligar, *Science* **2000**, *287*, 1615-1622.
- 101 a) M. Imai, H. Shimada, Y. Watanabe, Y. Matsushima-Hibiya, R. Makino, H. Koga, T. Horiguchi, U.S. Maitra, V.P. Mohan, D.B. Sprinson, Y. Yoshida, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 7823-7827 ; b) S.A. Martinis, W.M. Atkins, P.S. Stayton, S.G. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9252-9253; c) R. Raag, S.A. Martinis, S.G. Sligar, T.L. Poulos, *Biochemistry* **1991**, *30*, 11420-11429 ; d) Y. Kimata, H. Shimada, T. Hirose, Y. Ishimura, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1995**, *208*, 96-102; e) T. Deng, I.D.G. Macdonald, M.C. Simianu, M. Sykora, J.R. Kincaid, S.G. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 269-278.
- 102 a) N.C. Gerber, S.D. Sligar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8742-8743; b) M. Vidakovic, S.G. Sligar, H. Li, T.L. Poulos, *Biochemistry* **1998**, *37*, 9211-9219.
- 103 auch distales Histidin kann die Protonendonierung auf eintretendes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> übernehmen, s. T. Matsui, S. Ozaki, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9952-9957.
- 104 T.L. Poulos, *Adv. Inorg. Biochem.* **1988**, *7*, 1.
- 105 H. Pelletier, J. Kraut, *Science* **1992**, *258*, 1748.
- 106 J.H. Dawson, *Science* **1988**, *240*, 433.
- 107 R.D. Bach, M-D. Sur, J.L. Andrés, H.B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8763-8769.
- 108 G. Loew, M. Dupuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10584-10587.
- 109 D.L. Harris, G.H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10588-10594.
- 110 D. Harris, G. Loew, L. Waskell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4308-4318.
- 111 D.L. Harris, G.H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8941-8948.
- 112 M. Hata, T. Hoshino, M. Tsuda, *Chem. Comm.* **2000**, 2037-2038.
- 113 J.P. Collman, A.S. Chien, T.A. Ebersbacher, J.I. Braumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 425-426.
- 114 R.J. Deeth, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6074-6075.
- 115 D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139-145.
- 116 a) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193-199; b) M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1176-1185; c) D. Schröder, H. Schwarz, S. Shaik, Structure and Bonding, Vol. 97, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2000**; d) M. Brönstrup, C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 699-704; e) M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 91-104.
- 117 a) M. Filatov, N. Harris, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3730-3733; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1999**, *38*, 3510-3512; b) M. Filatov, N. Harris, S. Shaik, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 399-410; c) F. Ogliaro, N. Harris, S. Cohen, M. Filatov, S.P. de Visser, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8977-8989; d) F. Ogliaro, S. Cohen, S.P. de Visser, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12892-12893; e) N. Harris, S. Cohen, M. Filatov, F. Ogliaro, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2070-2073; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2000**, *39*, 2003-2007; f) F. Ogliaro, S. Cohen, M.

- Filatov, N. Harris, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4009-4013; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2000**, *39*, 3851-3855.
- 118 D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *4*, 737-744.
- 119 K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guiliard, The Porphyrin Handbook, 10 Vol. Set, *Academic Press*, New York, **1999**.
- 120 M. Akhtar, M.R. Calder, D.L. Corina, J.N. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 129-130.
- 121 Die relevanten Literaturstellen werden dann detailliert benannt und diskutiert an den geeigneten Stellen im Diskussionsteil.
- 122 a) H. Patzelt, W.D. Woggon, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 523-530; b) E. Rose, A. Lecas, M. Quelquejeu, A. Kossanyi, B. Boitrel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1407-1431.
- 123 a) D. Monti, P. Tagliatesta, G. Mancini, T. Boschi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1154-1156; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1998**, *110*, 1131-1133.
- 124 A.P.H.J. Schenning, J.H.L. Spelberg, D.H.W. Hubert, M.C. Feiters, R.J.M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 871-880.
- 125 a) J. Rueff, A. Rodrigues, A. Laires, J. Gaspar, *Mutation Research* **1992**, *269*, 43-250; b) E. Okochi, E. Namai, K. Ito, M. Mochizuki, *Biol. Pharm. Bull.* **1995**, *18*, 49-52; c) E. Baciocchi, A. Lapi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5425-5428.
- 126 a) H. Ogoshi, T. Mizutani, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 81-89; b) T. Hayashi, T. Asai, F.M. Borgmeier, H. Hokazono, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1266-1274.
- 127 a) M. J. Nappa, C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4711-4719; b) A. Khenkin, O. Koifman, A. Semeikin, A. Shilov, A. Shteinman, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 4247-4248; c) A.B. Sorokin, A.M. Khenkin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1990**, 45-46; d) A.B. Sorokin, A.M. Khenkin, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 63-67; e) A.E. Shilov, A.A. Shteinman, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 763-771; erste chirale Varianten mit Ru: f) R. Zhang, W.-Y. Yu, T.-S. Lai, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 1791-1792; g) X.-G. Zhou, X.-Q. Yu, J.-S. Huang, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 2377-2378.
- 128 Mit Ru: T.-S. Lai, R. Zhang, K.-K. Cheung, H.-L. Kwong, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 1583-1584.
- 129 J.B. Kim, A.D. Adler, F.R. Longo in The Porphyrins, Vol 1, D. Dolphin (Hrsg.), *Academic Press*, New York, **1978**, 85-100.
- 130 F.R. Longo, E.J. Thorne, A.D. Adler, S. Dym, *J. Heterocyclic Chem.* **1975**, *12*, 1305-1309.
- 131 P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625-627.
- 132 S. Neya, H. Yodo, N. Funasaki, *J. Heterocyclic Chem.* **1993**, *30*, 549-550.
- 133 U. Eisner, R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3742-3749.
- 134 S. Krol, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2065-2067.
- 135 S. Taniguchi, H. Hasegawa, M. Nishimura, M. Takahashi, *Synlett* **1999**, 73-74.
- 136 A.R. Katritzky, K.W. Law, *Magn. Res. Chem.* **1988**, *26*, 124-148.
- 137 E. Samuels, R. Shuttleworth, T.S. Stevens, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 145-147.
- 138 R. Schlözer, J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 388-389; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1975**, *14*, 363-364.
- 139 L.R. Nudy, C. Schieber, F.R. Longo, *Heterocycles* **1987**, *26*, 1797-1803.
- 140 J.E. Drach, F.R. Longo, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3282-3284.
- 141 a) W.W. Kalisch, M.O. Senge, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1156-1159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1107-1109; b) M.O. Senge, W.W. Kalisch, I. Bischoff, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2721-2738, c) X. Feng, M.O. Senge, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 587; d) M.O. Senge, X. Feng, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3615-3621.

- 142 a) M.O. Senge, X. Feng, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4165-4168; b) X. Feng, M.O.  
Senge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 1030-1038.
- 143 J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, John Wiley & Sons, New York, **1995**.
- 144 J.-L. Parrain, I. Beaudet, J.-C. Cintrat, A. Duchene, J.-P. Quintard, *Bull. Soc. Chim.  
Fr.* **1994**, *131*, 304-312.
- 145 R.E. Ireland, D.W. Norbeck, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2198-2200.
- 146 A.M.d'A.R. Gonsalves, J.M.T.B. Varejao, M.M. Pereira, *J. Heterocyclic Chem.* **1991**,  
*28*, 635-640.
- 147 a) D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 17-36; b) D. Seebach, E.J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**,  
*40*, 231-234; c) B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 357-402.
- 148 a) D. Seebach, M. Kolb, B.T. Gröbel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2277-2290; b) R.  
Münstedt, U. Wannagut, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 944-949; c) P.C. Bulman Page,  
M.B. van Niel, D. Westwood, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1988**, 269-276; d) P.C.  
Bulman Page, S.A. Harkin, A.P. Marchington, M.B. van Niel, *Tetrahedron* **1989**, *45*,  
3819-3838; e) A. Streitwieser, L. Xie, P. Wang, S.M. Bachrach, *J. Org. Chem.* **1993**,  
*58*, 1778-1784; f) P.C. Bulman Page, R.D. Wilkes, E.S. Namwindwa, M.J. Witty,  
*Tetrahedron* **1996**, *52*, 2125-2154; g) T.-H. Chuang, J.-M. Fang, W.-T. Jiaang, Y.-M.  
Tsai, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1794-1805.
- 149 a) J.A. Soderquist, E.I. Miranda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10078-10079; b) A.  
Degl'Innocenti, D. Scafato, A. Capperucci, L. Bartoletti, C. Spezzacatena, R.  
Mozziconi, *Syn. Lett.* **1997**, *4*, 361-362.
- 150 S.E. Denmark, L. Neuville, *Org. Chem.* **2000**, *2*, 3221-3224.
- 151 a) T.W. Greene, P.G.R. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley &  
Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1991**; b) C.A. Reece, J.O.  
Rodin, R.G. Brownlee, W.G. Duncan, R.M. Silverstein, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4249-  
4256; c) D. Gravel, C. Vaziri, S. Rahal, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 1323; d)  
P.S. Jones, S.V. Ley, N.S. Simpkins, A.J. Whittle, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6519-6534;  
e) B.H. Lipshutz, R. Moretti, R. Crow, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 15-18.
- 152 J.A. Soderquist, E.I. Miranda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10078-10079.
- 153 Auch in der Literatur ist nach Wissen des Verfassers noch kein Fall bekannt, in  
welchen eine Tri-*iso*-propylsilylgruppe von einem sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatom mittels  
Fluorid abgespalten wurde.
- 154 G.R. Su, J.-B. He, H.-J. Zhu, C.U. Pittman, Jr., *Synlett* **2000**, *5*, 619-622.
- 155 R.J. Mills, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1983**, *49*, 1565-1568.
- 156 a) T.L. Ho, G.A. Olah, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *38*, 3317-3320; b) T.H. Chan, P.W.K.  
Lau, W. Mychajlowskij, *Synthesis* **1977**, 417-418.
- 157 C.S. Shiner, T. Tsunoda, B.A. Goodman, S. Ingham, S. Lee, P.E. Vondom, *J. Am.  
Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1381-1392.
- 158 P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625.
- 159 P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *61*, 2912-2915.
- 160 A.D. Adler, F.R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145-3149.
- 161 A.D. Adler, F.R. Longo, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**,  
*32*, 476.
- 162 a) G.M. Badger, R.A. Jones, R.L. Laslett, *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 1028-1035; b) N.  
Data-Gupta, T.J. Bardos, *J. Heterocycl. Chem.* **1966**, *3*, 495-502; c) A. Treibs, N.  
Haberle, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 183-207; d) F.R. Longo, M.G. Finarelli, J.B.  
Kim *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, *6*, 927-931.
- 163 a) M.J. Nappa, C.A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4711-4719; b) O. Bortolini, M.  
Ricci, B. Meunier, P. Friant, *Nouv. J. Chimie* **1986**, *10*, 39-49.



- 164 R.G. Little, J.A. Anton, P.A. Loach, J.A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 343-349.
- 165 J.B. Kim, A.D. Adler, F.R. Longo in D. Dolphin (Ed.), The Porphyrins, Vol I Structure and Synthesis Part A, Academic Press, New York, **1978** und die darin zitierte Literatur.
- 166 J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- 167 G.R. Geier, Y. Ciringh, F. Li, D.M. Haynes, J.S. Lindsey, *Org. Lett.* **2000**, *12*, 1745-1748.
- 168 A.W. van der Made, E.J.H. Hoppenbrouwer, R.J.M. Nolte, W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bays* **1988**, *107*, 15-16.
- 169 J.P. Collman, R.R. Gagne, C.A. Reed, T.R. Halbert, G. Lang, W.T. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1427-1439.
- 170 a) F. Weyand, H. Weber, E. Muekawa, G. Eberhardt, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1994-1999; b) R. Bolton, J.P.B. Sandall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 278-280.
- 171 H.G.O. Becker et al., Organikum: organisches Grundpraktikum, Bart, Dt. Verlag der Wissenschaften, Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**.
- 172 M. Adler, M. Marsch, N.S. Nudelman, G. Boche, *Angew. Chem.* **1999**, *110*, 1261-1263; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1999**, *38*, 1261-1263.
- 173 a) J.B. Shoesmith, A. Machie, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2334-2340; b) M.S. Lesslie, U.J.H. Mayer, *J. Chem. Soc.* **1961**, 611-618.
- 174 G. Fraenkel, S. Subramanian, A. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6300-6307.
- 175 A. Ishii, T. Ishida, N. Kumon, N. Fukuda, H. Oyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 709-718.
- 176 Die Farbe kann dem Porphyrinogen zugeschrieben werden.
- 177 Die erhaltenen Ausbeuten können dabei je nach Reaktionsbedingungen (Stöchiometrie, Qualität des Lösungsmittels, Rührzeiten, Lichtausschluss, Oxidationsmittel) von Ansatz zu Ansatz beträchtlich schwanken, obwohl identische Substrate in der Reaktion eingesetzt werden.
- 178 Z. Gross, N. Galili, I. Saltsman, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1530-1533; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1999**, *38*, 1427-1429.
- 179 S. Licocia, R. Paolesse, *Struct. Bond.* **1995**, *84*, 71.
- 180 a) K.M. Smith, D.A. Goff, R.J. Abraham, J.E. Plant, *Org. Magn. Res.* **1983**, *21*, 505-511; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, 5. Auflage, Thieme, Stuttgart, New York, **1995** c) M.K. Cyrański, T.M. Krygowski, M. Wisiorowski, N.J.R. van Eikema Hommes, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 187-190; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1998**, *37*, 177-180.
- 181 U. Eisner, A. Lichtavomicz, M.R. Linsteadt, *J. Chem. Soc.* **1957**, 733-739.
- 182 C.B. Storm, Y. Teklu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1745-1747.
- 183 a) H.J. Callot, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1011-1014; b) K.M. Shea, L. Jaquinod, R.G. Khoury, K.M. Smith, *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1998**, 759-760.
- 184 R. Grigg, A. Sweeney, A.W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1970**, 1237-1238.
- 185 a) H.J. Callot, T. Schamber, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3155-3158; b) H.J. Callot, T. Schamber, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3159-3162.
- 186 a) J.E. Drach, F.R. Longo, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3282-3284; b) R. Bonnett, G.F. Stephenson, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2791-2797; c) E. Watanabe, S. Nishimura, H. Ogoshi, Z. Yoshida, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1385-1390; d) G.-Z. Wu, H.-K. Leung, W.-X. Gan, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3233-3249; e) L.-C. Gong; D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 401-405; f) M.O. Senge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3539-3549; g)

- M.O. Senge, *J. Porphyrins Phthalocyanins* **1998**, 2, 107; g) J.F. Bartoli, P. Battioni, W.R. De Foor, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 23-24.
- 187 meso-Substitution: a) H.H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop, H. Voigt, H. Brockmann, *Justus Liebig Ann. Chem.* **1966**, 695, 133-143; b) D. Oldfield, A.W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 794-798; c) D.P. Arnold, A.W. Johnson, M. Mahendran, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 366-370;
- $\beta$ -Formylierung: a) J.W. Buchler, C. Dreher, G. Herget, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 43-54; b) J.W. Ischkov, Z.I. Zhilin, *Zh. Org. Khim.* **1995**, 31, 136; c) M.O. Senge, V. Gerstung, K. Ruhlandt-Senge, S. Runge, I. Lehmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4187-4189.
- 188 M.O. Senge in *Handbook of Porphyrins*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Ed.), Academic Press, New York, **2000**.
- 189 a) M. Kimura, T. Shiba, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *Macromolecules* **1999**, 32, 7951; b) M.J. Crossley, *ICPP 1* **2000**, PLEN 18, POST 565, 567, 599.
- 190 a) A. Nakano, A. Osuka, I. Yamazaki, T. Yamazaki, Y. Nishimura, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3172-3176; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1998**, 37, 3023-3027; b) I.M. Blake, H.L. Anderson, D. Beljonne, J.-L. Bredas, H. Clegg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10764-10766; c) T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 140-142; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1999**, 38, 176-179; d) H.L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 2323-2330; e) G.S. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 1539-1540; f) P.N. Taylor, H.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11538-11545; g) S.M. Kuebler, R.G. Denning, H.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 339-347.
- 191 K. Tamao, Y. Kisu, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 9268-9269.
- 192 a) H. Ali, J.E. van Lier, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11933-11938; b) R.W. Wagner, T.E. Johnson, J.S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11166-11180; c) B. König, H. Zieg, *Synthesis* **1998**, 171-174; d) X. Zho, Z.-Y. Zhou, T.C.W. Mak, K.S. Chan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 2519-2520; e) X. Zhou, M.K. Tse, T.S.M. Wan, K.S. Chan, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3590-3593; f) K.S. Chan, X. Zhou, M.T. Au, C.Y. Tam, *Tetrahedron* **1995**, 51, 3129-3136; g) A.G. Hyslop, M.A. Kellett, P.M. Iovine, M.J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12676-12677; h) W.M. Sharman, J.E. van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanins* **2000**, 4, 441-453.
- 193 R.F. Heck in *Comprehensive Organic Synthesis*, B.M. Trost, I. Fleming (Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1991**.
- 194 N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437-3440.
- 195 a) R.F. Heck, *Acc. Chem. Research* **1979**, 12, 146-151; b) R.F. Heck, *Org. React.* **1982**, 27, 345-390; c) A. de Meijere, F.E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2473-2506; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1994**, 33, 2379-2412.
- 196 a) A.F. Littke, G.C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 10-11; b) J.F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5575-5580.
- 197 a) B.H. Lipshutz, R. Keil, E.L. Ellsworth, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7257-7260; b) B.H. Lipshutz, C. Lindsley, A. Bhandari, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4669-4676; c) F. Babudri, V. Fiabanese, L. Mazzone, F. Naso, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8847-8850.
- 198 a) H.C. Brown, S.K. Gupta, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4370-4371; b) P.W. Collins, *J. Med. Chem.* **1977**, 20, 1152-1159; c) J.R. Wiersig, N. Waespe-Sarcevic, C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3374-3382, d) H.C. Brown, C. Subrahmanyam, T. Hamaoka, N. Ravindran, D.H. Bowman, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 6068-6075.

- 199 N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 314-321.
- 200 T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 159-163.
- 201 a) O. Bortolini, M. Ricci, B. Meunier, P. Friant, I. Ascone, J. Goulon, *Nouv. J. Chim.* **1986**, *10*, 39-49; b) G.M. Badger, R.A. Jones, R.L. Laslett, *Austr. J. Chem.* **1964**, *17*, 1028-1035.
- 202 K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- 203 a) R.W. Wagner, T.E. Johnson, F. Li, J.L. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5266-5273; b) C.-S. Chan, A.K.-S. Tse, K.S. Chan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6084-6089.
- 204 A.S. Castanet, F. Colobert, T. Schlama, persönliche Mitteilung bei ISHC 12, **2000**.
- 205 a) A. Coutsolelos, R. Guilard, D. Bayeul, C. Lecomte, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1157-1164; b) K.M. Kadish, J.-L. Cornillon, A. Coutsolelos, R. Guilard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4167-4173.
- 206 *Eaton et al.* konnten belegen, dass die gemessene Aktivierungsenergie nicht auf einen Austausch des axialen Liganden, sondern auf die intramolekulare Rotation um die Aryl-Porphyrinachse zurückzuführen ist: S.S. Eaton, D.M. Fishwild, G.R. Eaton, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1542-1545.
- 207 a) J.J. Bonnet, S.S. Eaton, G.R. Eaton, R.H. Holm, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2141-2149; b) S.S. Eaton, G.R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3660-3666; c) S.S. Eaton, G.R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6594-6599; d) A.L. W. Shroyer, C. Lorberau, S.S. Eaton, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4296-4302.
- 208 a) A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443-2445; b) H. Kobayashi, T. Higuchi, Y. Kaizu, H. Osada, M. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3137-3141.
- 209 a) G.N. La Mar, F.A. Walker, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 328; b) G.N. La Mar, G.R. Eaton, R.H. Holm, F.A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 63-75; c) H. Goff, G.N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6599-6606; d) D.V. Behere, R. Birdy, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 386-390; e) T.C. Woon, A. Shirazi, T.C. Bruce, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3845-3846; f) A. Nanthakumar, H.M. Goff, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4460-4464.
- 210 E.B. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3162-3167.
- 211 L. Fielding, G.R. Eaton, S.S. Eaton, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2309-2312.
- 212 R.-J. Cheng, L. Latos-Grazynski, A.L. Balch, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2412-2418.
- 213 K. Ansai, K. Hateno, W.R. Scheidt, Y.I. Lee, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2337-2339.
- 214 W. Mikolajski, G. Baum, W. Massa, R.W. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, 397-405.
- 215 a) F.A. Chavez, J.M. Rowland, M.M. Olmstead, P.K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9015-9027; b) F.A. Chavez, J.A. Briones, M.M. Olmstead, P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1603-1608; c) S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-Oka, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 61-87; d) T. Hayashi, K. Okazaki, H. Shimakoshi, F. Tani, Y. Naruta, Y. Hisaeda, *Chem. Lett.* **2000**, *2*, 90-91.
- 216 a) D.A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A.W. Johnson, H.A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 881-885; b) D.A. Clarke, R. Grigg, A.W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1966**, 208-209; c) R. Battioni, J.P. Mahy, G. Fillet, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1399-1401.
- 217 R.D. Arasasingham, A.L. Balch, L. Latos-Grazynski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5846-5847.
- 218 E. McCandlish, A.R. Miksztal, M. Nappa, A.Q. Sprenger, J.S. Valentine, J.D. Stong, T.G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4268-4271.

- 219 a) M. Selke, M.F. Sisemore, J.S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2008-2012;  
b) M.F. Sisemore, J.N. Burstyn, J.S. Valentine, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 195-196;  
*Angew. Chem. Intern. Ed.* **1996**, *35*, 206-208.
- 220 M.F. Sisemore, M. Selke, J. N. Burstyn, J.S. Valentine, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 979-984.
- 221 D.L. Wertz, M.F. Sisemore, M. Selke, J. Driscoll, J.S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5331-5332.
- 222 A.M. Khenkin, A.A. Shteinman, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, *2*, 1219-1220.
- 223 F. Ojima, N. Kobayashi, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1374-1380.
- 224 a) M.F. Zippies, W.A. Lee, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4433-4445; b)  
R. Panicucci, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6063-6071.
- 225 a) M. Lubben, A. Meetsma, E.C. Wilkinson, B.L. Feringa, L. Que, *Angew. Chem.* **1995**, *34*, 1512-1514; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1995**, *34*, 1610-1612; b) C. Kim, K. Chen, J. Kim, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5964-5965; c) Y. Zang, J. Kim, J. Dong, E.C. Wilkinson, E.H. Appelman, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4197-4205; d) R.Y.N. Ho, G. Roelfes, B.L. Feringa, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 262-265; e) G. Roelfes, M. Lubben, R. Hage, L. Que Jr., B.L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2152-2159.
- 226 a) W.A. Lee, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 513-514; b) T.C. Bruice, P.N. Balasubramanian, R.W. Lee, J.R. Lindsey-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7890-7892; c) E. Gopinath, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4657-4665.
- 227 T.G. Traylor, J.P. Ciccone, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8413-8420.
- 228 a) T.G. Traylor, S. Tsuchiya, Y.-S. Byun, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2775-2781; b) T.G. Traylor, C. Kim, J.L. Richards, F. Xu, C.L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3468-3474.
- 229 K.A. Lee, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1916-1922.
- 230 W. Nam, H.J. Han, S.-Y. Oh, Y.J. Le, M.-H. Choi, S.-Y. Han, C. Kim, S.K. Woo, W. Shin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8677-8684.
- 231 J.T. Groves, R.C. Haushalter, M. Nakamura, T.E. Nemo, B.J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2884-2886.
- 232 T.G. Traylor, W.A. Lee, D.V. Stynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 755-764.
- 233 Bei der Koordination der Persäure am Eisen(III)zentrum wurde keine HCl gebildet, die einen heterolytischen Bindungsbruch assistiert, sonder H<sub>2</sub>O.
- 234 Eine erleichterte Demetallierung wurde hierbei beobachtet: J.T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8443-8452.
- 235 W. Nam, M.H. Lim, S.K. Moon, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10805-10809.
- 236 a) K. Yamaguchi, Y. Watanabe, I. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4058-4065; b) K. Yamaguchi, Y. Watanabe, I. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6691-6697.
- 237 K. Kamaraj, D. Bandyopadhyay, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8099-8100.
- 238 a) K. Tajima, J. Jinno, K. Ishizu, H. Sakurai, H. Ohya-Nishiguchi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 709-715; b) K. Tajima, K. Tada, J. Jinno, T. Edo, H. Mano, N. Azuma, K. Makino, *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *254*, 29-35.
- 239 a) A. Kawachi, Research Report, Philipps-Universität Marburg, **1998**; b) M. Bold, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **1998**.
- 240 entnommen aus Cambridge Structural Database; a) J.L. Hoard, G.H. Cohen, M.D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1992-1996; b) B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2655-2660; c) K. Hatano, W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 877-879.

- 241 J.R. Chapman, Practical Organic Mass Spectrometry – A Guide for Chemical and Biochemical Analysis, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1993**.
- 242 C. Walling, S.A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6032-6038.
- 243 a) N.A. Milas, S.A. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2434-2436; b) R. Criegee, H.D. Dietrich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 138-141; c) J.J. Barieux, J.P. Schirmann, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6443-6446.
- 244 L.C. Stephens, L.C. Leitch, *J. Label Compounds* **1967**, *3*, 65.
- 245 P.G. Cookson, A.G. Dawies, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 1022-1023.
- 246 D.H. Dolphin, J.R. Sams, T.B. Tsin, K.L. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1711-1718.
- 247 C. Maricondi, D.K. Straub, L.M. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4157-4159.
- 248 M. Blume, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *18*, 305.
- 249 Zu beachten gilt, dass dieser Befund nur für das geschilderte System; über alternative Peroxoverbindungen wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cumolhydroperoxid oder MCPBA **4** kann auf der Basis der erhaltenen Ergebnisse keine Aussage getroffen werden.
- 250 Es wurden trotz intensiver Bemühungen keine Einkristalle erhalten.
- 251 Oxenoid-Protokoll nach: M. Husemann, Doktorarbeit, Universität Marburg, **1997**.
- 252 Bei der Reaktionsführung wurde zu einem Alkylperoxokomplex eines Eisen(III)porphyrins das Lithiumorganyl zugesetzt. Anschließend wurde das Additiv zugesetzt.
- 253 S. Quici, S. Banfi, G. Pozzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 597-612 und die darin zitierte Literatur.
- 254 a) J.T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8443-8452; b) K. Yamaguchi, Y. Watanabe, I. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4058-4065; c) K. Machii, Y. Watanabe, I. Morishima, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6691-6697; d) M.H. Lim, Y.J. Lee, Y.M. Goh, W. Nam, C. Kim, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 707-713.
- 255 a) A.D. Rahimtula, P.J. O'Brien, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1974**, *60*, 440; b) A.D. Rahimtula, P.J. O'Brien, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1974**, *62*, 268; c) G.D. Nordblom, R.E. White, M.J. Coon, *Arch. Biochem. Biophys.* **1976**, *175*, 524; d) E. Gopinath, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4657-4665; e) T.G. Traylor, S. Tsuchiya, Y.-S. Byun, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2775-2781; f) T.G. Traylor, C. Kim, J.L. Richards, F. Xu, C.L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3468-3474.
- 256 a) E. Guilmet, B. Meunier, *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 511-513; b) J.P. Collman, B. Meunier, T. Kodadeck, S.A. Raybuck, J.I. Brauman, S.J. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2000-2005; c) S. Takagi, E. Takahashi, T.K. Miyamoto, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1986**, 1275-1278.
- 257 P. Lichtenberger, W. Nastaincysk, V. Ullrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1976**, *70*, 939; b) J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032-1033; c) M.J. Nappa, C.A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4711-4719; d) J.P. Collman, T. Kodadeck, S.A. Raybuck, J.I. Brauman, L.M. Papazian, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4343-4345; e) A. Khenkin, O. Koifman, A. Semekin, A. Shilov, A. Shteinman, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4247-4248; f) T.G. Traylor, T. Nakano, B.E. Dunlap, P.S. Traylor, D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2782-2784; g) T.G. Traylor, K.W. Hill, W.-P. Fann, S. Tsuchiya, B.E. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1308-1312; h) M. Komuro, Y. Nagatsu, T. Higuchi, M. Hirobe, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4949-4952; i) M. das Dores Assis, J.R. Lindsey-Smith, *J. Chem. Soc. Perkin*

- Trans.* **2** **1998**, 2221-2226; j) W. Adam, V.R. Stegmann, C.R. Saha-Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1879-1882.
- 258 a) M.L. Vestal, *Eur. Spectros. News* **1986**, *63*, 22; b) M. Karas, U. Bahr, A. Ingendoh, F. Hillenkamp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 805-806; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1989**, *28*, 760-761; c) M. Karas, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *92*, 231; d) D.M. Lubman, *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, Oxford, **1990**; e) H. Budzikiewicz, *Mass Spectrom. Rev.* **1993**, *12*, 231.
- 259 A.D. Adler, J.H. Green, M. Mautner, *Org. Mass. Spectr.* **1970**, *3*, 955-962.
- 260 Auch die Detektion der Reaktion von Tetraarylporphyrinen mit Oxidantien im NMR zeigt keine nachweisbaren Oxidationsprozesse am Liganden. Die Reaktion von TPPFeCl hingegen mit *t*BuOOH führt zu einem nicht mehr analytisch zugänglichen Gemisch.
- 261 University of Sheffield, ChemPuter: <http://www.chem.shef.ac.uk/WebElements.cgi> isotopic pattern
- 262 B. Pietzyk, L. Fröhlich, B. Göber, *Pharmazie* **1995**, *50*, 747-750.
- 263 Detektion nur bei sehr hoher Laserintensität, keine Signal bei der Aufnahme der anderen Peaks
- 264 Zu beachten gilt hier, dass die Reaktionsprodukte nur bei sehr hoher Laserintensität detektierbar waren und so Artefakte durch die Messung nicht ausgeschlossen werden können.
- 265 a) R. Zwaans, J.H. van Lenthe, D.H.W. de Boer in *Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis*, van Leeuwen (Ed.), *Kluwer Academic Publishers*, Amsterdam, **1995**; b) Baciochi, T. Boschi, L. Cassioli, C. Gali, L. Jaquinod, A. Lapi, R. Paolesse, K.M. Smith, P. Tagliatesta, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3281-3286.
- 266 J.T. Groves, R.C. Haushalter, M. Nakamura, T.E. Nemo, B.J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2884-2886.
- 267 a) K. Yamaguchi, Y. Watanabe, I. Morishima, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 1721-1723; b) D. Mandon, R. Weiss, K. Jayaraj, A. Gold, J. Ternner, E. Bill, A.X. Trautwein, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4404-4409; c) P. Ochsenbein, D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss, R. Austin, K. Jayaraj, A. Gold, J. Ternner, E. Bill, M. Muther, A.X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1504-1505; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **1993**, *32*, 1437-1439; d) H. Fujii, *Chem. Lett.* **1994**, 1491-1494; e) H. Fujii, T. Yoshimura, H. Kamada, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2373-2377; f) K. Czarnnecki; S. Nirmir, Z. Gross, L.M. Proniewicz, J.R. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2929-2935; g) H. Fujii, T. Yoshimura, H. Kamada, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6142-6143; h) R. Jones, K. Jayaraj, A. Gold, M.L. Kirk, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2742-2743.
- 268 H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4641-4648.
- 269 a) M.J. Nappa, C.A. Tolman, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4711-4719; b) J.T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 507-508; c) T.G. Traylor, A.R. Miksztal, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7443-7448; d) Tsuchiya, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 716-717; e) Z. Gross, S. Nirmir, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8021-8022; f) D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 251-259 und die darin zitierte Literatur; g) T. Vagberg, A. Gosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6227-6230 und die darin zitierte Literatur.
- 270 a) Z. Gross, S. Nirmir, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1731-1732; b) Z. Gross, S. Nirmir, L. Simkhovich, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **1996**, *113*, 231-238; c) Z. Gross, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 368-371; d) Z. Gross, S. Nirmir, C.M. Barzilay, L. Simkhovich, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 492-506.

- 271 a) W. Nam, M.H. Lim, S.-Y. Oh, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5572-5575; b) W. Nam, M.H. Lim, S.-Y. Oh, J.H. Lee, H.J. Lee, S.K. Woo, C. Kim, W. Shin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3792-3795; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2000**, *39*, 3646-3649.
- 272 Y.M. Goh, W. Nam, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 914-920.
- 273 a) M.H. Lim, Y.J. Lee, Y.M. Goh, W. Nam, C. Kim, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 707-713; b) W. Nam, M.H. Lee, S.K. Moon, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 108054-10809.
- 274 J. Bernadou, B. Meunier, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 2167-2173.
- 275 a) H.J. Ledon, D. Durbut, F. Varescon, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3601-3603; b) P.S. Traylor, D. Dolphin, T.D. Traylor, *J. Chem. Soc.* **1984**, 279-280; c) J.P. Collman, T. Kodadek, S.A. Raybuck, J.I. Brauman, L.M. Papazian, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4343-4345; d) S. Takagi, E. Takahashi, T.K. Miyamoto, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1986**, 1275-1278; e) C. Querci, M. Ricci, *J. Chem. Soc.* **1989**, 889-890; f) S. Banfi, A. Maiocchi, F. Montanari, S. Quici, *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, *120*, 123-130.
- 276 K.A. Lee, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1916-1922.
- 277 W. Nam, M.H. Lim, H.J. Lee, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6641-6647.
- 278 NBS-Bromierung: A.C. Cope, L.L. Estes Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1128-1132; nukleophile Substitution: N. Heap, G.H. Whitham, *J. Chem. Soc. (B)* **1966**, 164-170.
- 279 H.G.O. Becker, Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum, 19. Auflage, Barth, Dt. Verlag der Wiss., Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**.
- 280  $\text{ClO}_4^-$  kommt die gleiche Wirkung wie  $\text{TfO}^-$  zu
- 281 Y. Watanabe, J.T. Groves, The Enzymes, 3<sup>rd</sup> ed. Vol. XX, D. Sigman (ed.), Academic Press, New York, **1992**.
- 282 a) J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1032-1033; b) J.T. Groves, W.J. Kruper, R.C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6377-6380.
- 283 a) S. Futamura, S. Kosanose, H. Ohta, Y. Kamiya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1984**, 15-19; b) P.L. Robinson, C.N. Barry, J.W. Kelly, S.A. Evans, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5210-5219.
- 284 A.J. Castellino, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 158-162.
- 285 G.A. Mirafzal, T. Kim, J. Liu, N.L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10968-10969.
- 286 a) A. Maercker, *Org. React.* **1965**, *14*, 270-490; b) B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863-927.
- 287 G. Capozzi, G. Romeo, F. Marcuzzi, *J. Chem. Soc.* **1982**, 959-960.
- 288 G.F. Hennion, T.F. Banigan, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1202-1204.
- 289 a) M.D. Ivitsky, *Bull. Soc. Chim.* **1924**, *35*, 357-360; b) D. Bartlett, L.J. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 543-544; c) W.H. Puterbaugh, M.S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1611-1614.
- 290 K.M. Nicholas, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *37*, 3475-3478.
- 291 a) Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 423-424; b) Y. Inoue, N. Yamasaki, A. Tai, Y. Daino, T. Yamada, T. Hakushi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1389-1394.
- 292 a) R.N. Icke, B.B. Wisegarver, G.A. Alles, *Org. Synth., Coll. Vol. 3*, **1955**, 723-725; b) R.D. Bach, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1647-1649.
- 293 A.C. Cope, R.D. Bach, *Org. Synth., Coll. Vol. 5*, 315-320.
- 294 E.J. Corey, F.A. Carey, R.A.E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 934-935.
- 295 K. Hatanaka, S. Tanimoto, T. Oida, M. Okano, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 5195-5196.
- 296 a) H.P. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 2530-2535; b) J.F. McGhie, W.A. Ross, F.J. Julietti, B.E. Grimwood, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4638-4642; c) R. Bonnett, R.G. Guy, D.

- Lanigan, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2439-2444; d) R.J. Maxwell, P.E. Pfeffer, L.S. Silbert, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1520-1523; e) R.G. Guy, J.J. Thompson, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 541-546; f) E. Block, A.J. Yencha, M. Aslam, V. Eswarakrishnan, J. Luo, A. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4748-4753.
- 297 E.J. Corey, R.A.E. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2677-2678.
- 298 M. Klein, B. Ludolph, persönliche Mitteilung
- 299 a) D.J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780-784; b) D.J. Ager, *Org. React.* **1990**, *38*, 1-223.
- 300 a) M. Schlosser, K. Christmann, *Synthesis* **1969**, 38-39; b) M. Schlosser, B. Schaub, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5821-5823.
- 301 J.E. McMurry, M.P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708-4709.
- 302 E. Doris, L. Dechoux, C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7943-7946.
- 303 T. Watabe, K. Akkamatsu, *Biochem. Pharmacol.* **1974**, *23*, 1079-1085.
- 304 T. Watabe, Y. Ueno, J. Imazumi, *Biochem. Pharmacol.* **1971**, *20*, 912-913.
- 305 P.R. Ortiz de Montellano, B.L.K. Mangold, C. Wheeler, K.L. Kunze, N.O. Reich, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 4202-4207.
- 306 a) D. Henschler, W.R. Hoos, H. Fetz, E. Dallmeier, M. Metzler, *Biochem. Pharmacol.* **1979**, *28*, 543-548, b) R.E. Miller, F.P. Guengerich, *Biochemistry* **1982**, *21*, 1090-1097.
- 307 D. Mansuy, J. Leclaire, M. Fontecave, M. Momenteau, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1984**, *119*, 319-325.
- 308 a) E.A. Komives, P.R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 9793-9802; b) K.L. Kunze, B.L.K. Mangold, H.S. Beilan, P.R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 4202-4207; c) P.R. Ortiz de Montellano, H.S. Beilan, K.L. Kunze, B.A. Mico, *J. Biol. Chem.* **1983**, *1981*, 4395-4399; d) B.T. Luke, J.R. Collins, G.H. Loew, A.D. McLean, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8686-8691; e) T. Mashiko, D. Dolphin, T. Nakano, A.R. Miksztal, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3735-3736; f) J.P. Collman, P.D. Hampton, J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2986-2998.
- 309 J.M. Garrison, D. Ostovic, T.C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4960-4966.
- 310 T.G. Traylor, F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1953-1958.
- 311 a) S. Banfi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1850-1859; b) Y.-J. Wang, X.-Y. Wang, *Hecheng Huaxue* **1995**, *3*, 285-287; c) T. Takananami, R. Hirabe, M. Ueno, F. Hino, K. Suda, *Chem. Lett.* **1996**, 1031-1032; d) L.B. Chiavetto, G. Guglielmetti, C. Querci, M. Ricci, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1091-1094; e) E. Baiocchi, T. Boschi, C. Galli, A. Lapi, P. Tagliatesta, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4497-4502 und die darin zitierte Literatur.
- 312 a) S. Kobayashi, M. Nakano, T. Kimura, P.A. Schaap, *Biochemistry* **1987**, *26*, 5019-5022; b) P. Ple, L.J. Marnett, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 13983-13993.
- 313 a) U. Perez, H.B. Dunford, *Biochemistry* **1990**, *29*, 2757-2763; b) L. Casella, M. Gullotti, R. Ghezzi, S. Poli, T. Beringhelli, S. Colonna, G. Carrea, *Biochemistry* **1992**, *31*, 9451-9459.
- 314 a) M. Bonchio, V. Conte, M.A. De Conciliis, F. Di Furia, F.P. Ballisteri, G.A. Tomaselli, R.M. Toscano, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4475-4480; b) W. Adam, D. Golsch, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 115-119.
- 315 a) H. Mimoun, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2389-2399; b) F. Di Furia, G. Modena, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 1853-1866; c) S. Campestrini, F. Di Furia, *J. Mol. Catal.* **1993**, *79*, 1319; d) M. Bonchio, S. Campestrini, V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12363-12372.



- 316 G. Strukul in Catalysis by Metal Complexes, Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant, G. Strukul (Ed.), *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, The Netherlands, **1992**, spez. Vol. 9, S. 177-222.
- 317 M. Bonchio, S. Calloni, F. Di Furia, G. Licini, G. Modena, S. Moro, W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6935-6936.
- 318 a) H. Gilman, H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515-1516; b) H. Gilman, F.K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447-457.
- 319 A. Riecke, F. Hitz, *Chem. Ber.* **1929**, *62*, 2458-2474.
- 320 H. Saltzman, J.G. Sharefkin, *Org. Synthesis* **1963**, *43*, 60-61.
- 321 C.F. Marcos, S. Perrio, A.M.Z. Slamin, S.E. Thomas, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 753-754.
- 322 Y. Kamitoni, M. Hojo, R. Masuda, T. Izumi, S. Tsukamoto, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4161-4165.
- 323 a) G.W. Buchanan, R.H. Wightmann, M. Malaiyandi, *Org. Magn. Reson.* **1982**, *19*, 98-101; b) B. Brycki, B. Brzezinsky, G. Zundel, T. Keil, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 507-510.
- 324 R.J. Abraham, M. Canton, R. Reid, L. Griffiths, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **2000**, 803-812.
- 325 S. Brownstein, A. Morrison, L.K. Tan, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 265-269.
- 326 T.W. Wallace, I. Wardell, K.-D. Li, P. Leeming, A.D. Redhouse, S.R. Challand, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1995**, 2293-2308.
- 327 B.B. Snider, T. Kwon, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1965-1968.
- 328 a) K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8310-8311; b) L. Andersen, U. Berg, I. Pettersson, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 493-499.
- 329 a) D. Ranganathan, S. Ranganathan, R.M. Mehrotra, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1869-1876; b) H.-J. Schneider, P.K. Agrawal, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 718-722; c) C.A. G.M. Weijers, A.L. Botes, R.S. van Dyck, J.A.R. de Bont, *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 467-474.
- 330 V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6600-6607.
- 331 T.-M. Yuan, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4550-4552.
- 332 A.D. Buss, S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, *36*, 1869-1876.
- 333 G. Cahiez, H. Avedissan, *Synthesis* **1998**, 1199-1205.
- 334 R.T. Hrubiec, M.B. Smith, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1457-1467.
- 335 a) K. Yates, M.S. McDonald, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2465-2478; b) I. Sauers, L.A. Grezzo, S.W. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4218-4220; c) S. Komiya, J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 65-72; d) U.H. Andrews, J.E. Baldwin, M.W. Grayston, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 287-292; e) G.M. Wallraff, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1794-1800; f) T. Gerres, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1431-1438; g) K.J. Shea, J.-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3044-3051.
- 336 a) D.E. Dorman, M. Jautelat, J.D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2757-2766; b) W.M. Beckenbaugh, S.R. Wilson, P.A. Löffler, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4821-4822; in beiden Literaturstellen CS<sub>2</sub> als externer Standard.
- 337 G.A. Olah, E. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4744-4752.
- 338 M.W. Bryant, R.A. Smith, L. Wang, *Austr. J. Chem.* **1982**, *35*, 2529-2540.
- 339 L.D. Field, A.V. George, D.C.R. Hockless, G.R. Purches, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1* **1996**, *9*, 2011-2016.
- 340 a) H.C. Brown, G.A. Molander, S.M. Sing, U.S. Racherla, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1577-1582; b) P.J. Stang, M.H. Kowalski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3356-3362.
- 341 H.O. House, E.F. Kinloch, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 747-755.

- 342 a) R.M. Fantazier, M.L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5490-5497; b) R.S. Macomber, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 816-820; c) R.S. Macomber, E.R. Kennedy, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3191-3197.
- 343 a) K. Yates, R.S. McDonald, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2465-2476; b) W. Adam, F. Yany, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 658.
- 344 D.G. Garratt, T.T. Tidwell, *Org. Magn. Res.* **1974**, *6*, 87-88.
- 345 J.O. Metzger, M. Blumenstein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2493-2499.
- 346 D. Pempo, J.-C. Cintrat, J.-L. Parrain, M. Santelli, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5493-5498.
- 347 I. Bidd, D.W. Holdup, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 2455-2464.
- 348 a) K.J. Shea, J.S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3044-3051; b) E.S. Koltun, S.R. Kass, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2591-2594.
- 349 a) R.D. Bach, U. Mazur, I. Hamama, S.K. Lauderback, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1955-1963; b) N.R. Easton, F.A.L. Anet, P.A. Burns, C.S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3945-3948.
- 350 K.G. Pennan, W. Kitching, A.P. Wells, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 721-726.
- 351 a) H.C. Brown, J.D. Brady, M. Graysom, W.H. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1897-1902, b) M. Oki, G. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 266-270; c) S. Berger, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2451-2455; d) S. Saito, T. Kano, K. Hatanaka, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5651-5656.
- 352 a) J.B. Shoosmith, A. Mackie, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2334-2340; b) M.S. Leslie, U.J.H. Mayer, *J. Chem. Soc.* **1961**, 611-618.
- 353 a) T. Schäfer, K.J. Cox, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 919-926; b) K.T.S. Ogawa, S. Yoshimura, Y. Takeuchi, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1041-1051; c) C.J. Parkinson, M.J. Störmer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 207-214.
- 354 a) L.A. Filippini, J.R. Muchowski, D.S. Carter, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2463-2467; b) W.D. Crown, H. Mc Nab, *Austr. J. Chem.* **1979**, *32*, 123-131.
- 355 A. Sulpizio, M. Mella, A. Albin, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7545-7552.
- 356 D.F. Ewing, *Org. Magnet. Res.* **1974**, *6*, 298-300.
- 357 R.P. Polniuszek, S.E. Belmont, R. Alvarez, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 215-223.
- 358 M. Crespo, M. Martinez, E. de Pablo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1231-1236.
- 359 P.M. Kozlowski, K. Wolinski, P. Pulay, B.-H. Ye, X.-Y. Li, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 420-425.
- 360 G.M. Drew, W. Kitching, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 558-563.
- 361 A.B. Smith, A.M. Boldi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6925-6926.
- 362 a) R.E. Scheller, B. Frei, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1734-1747; b) R.B. Silvermann, X. Lu, G.M. Banik, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6617-6622.
- 363 Eine akzeptable Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.
- 364 a) J. Liang, L. Min, H.A. Kong, *Inorg. Chimica Acta* **1990**, *178*, 59-65; b) X.H. Mu, F.A. Schultz, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3835-3837; c) B. Cheng, P.H. Fries, J.-C. Marchon, W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1024-1032; d) B. Cheng, W.R. Scheidt, *Acta Cryst. C* **1996**, *C52*, 361-363.