

**Verwendung einer neuartigen  
Ringschlußreaktion zur Totalsynthese von  
Chlorin-Fulleren- und Chlorin-Chinon-Dyaden  
als Modellsysteme für die Photosynthese**

**Dissertation**

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

dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie)  
der Universität Bremen  
im Januar 2000 vorgelegt

von

**Olaf Kutzki**

Bremen 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. F.-P. Montforts

2. Gutachter: Prof. Dr. W.-D. Stohrer

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 18. Februar 2000

Die experimentellen Arbeiten dieser Dissertation wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Bremen in der Zeit von Juli 1997 bis Dezember 1999 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Franz-Peter Montforts durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Franz-Peter Montforts gilt mein besonderer Dank für die interessante Aufgabenstellung, die sehr gute Betreuung und die Bereitstellung der hervorragenden experimentellen Bedingungen.

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

Aus der instrumentalanalytischen Abteilung von Herrn Prof. Dr. Dieter Leibfritz gilt mein Dank Frau Inge Erxleben, Herrn Dr. Peter Schulze und Herrn Dr. Thomas Dülcks für die Aufnahme der zahlreichen Massenspektren sowie Herrn Dipl.-Ing. Johannes Stelten für seine Hilfsbereitschaft bei diversen NMR-Experimenten. Herrn Dr. Franz Mayer-Posner von der Firma Bruker-Daltonik GmbH, Bremen, bin ich für die Aufnahme der MALDI-TOF-Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Dem Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie (FCI) danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotions-Stipendium.

Frau Anngret Lincke danke ich für die Durchführung der HPLC-Analytik.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises, Herrn Dipl.-Chem. Jordi Ceron, Herrn Dipl.-Chem. Jörn Duwenhorst, Frau Dr. Martina Glasenapp-Breiling, Herrn cand. chem. René Manski, Herrn Dr. Francesc Pont, Herrn Dipl.-Chem. Klaus Rischka, Frau Christel Tietjen und insbesondere meinem Laborkollegen Herrn Dipl.-Chem. Michael Wedel gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, die ständige Hilfsbereitschaft und für die zahlreichen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn René Manski danke ich für seine engagierte Mitarbeit während seines Forschungspraktikums.

Meinen Eltern, Frau Annemarie Kutzki, geb. Schweder und Herrn Roland Kutzki danke ich dafür, daß sie mich während der gesamten Ausbildungszeit aus vollen Kräften unterstützt haben. Ohne diese Unterstützung wäre ich nicht in der Lage gewesen, diese Arbeit so zügig durchzuführen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>PHOTOSYNTHESE .....</b>	<b>1</b>
1.1	Allgemeines.....	1
1.2	Beschreibung der Photosynthesevorgänge.....	2
1.2.1	Bakterielle Photosynthese.....	2
1.2.2	Pflanzliche Photosynthese .....	4
1.3	Photosynthese-Modellsysteme .....	5
1.3.1	Elektronentransfer in Modellsystemen .....	5
1.3.2	Verwendung von C <sub>60</sub> als Elektronenakzeptor in Photosynthesemodellen.....	9
<b>2</b>	<b>FULLERENE .....</b>	<b>17</b>
2.1	Allgemeines.....	17
2.2	Die Bildung von Fullerenen .....	18
2.3	Spektroskopische Eigenschaften .....	18
2.4	Chemische Eigenschaften und Reaktivität.....	19
2.4.1	Mögliche chemische Reaktionen.....	20
2.4.2	Regioselektivität bei Additionsreaktionen.....	22
2.4.3	Gesteuerte Mehrfachadditionen an das Fulleren .....	24
2.5	Praktische Anwendungen .....	27
<b>3</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>28</b>
3.1	Synthese von Modellchlorinen und -corrinen .....	28
3.1.1	Ringschlußreaktionen zur Synthese von Chlorinen und Corrinen.....	28
3.1.1.1	Modellchlorinsynthese.....	31
3.2	Konzeption zur Totalsynthese der Chlorine .....	33
3.2.1	Synthese von Chlorin-Fulleren-Dimeren.....	33
3.2.1.1	Synthese eines Porphyrins mit anelliertem Sulfolenring von Gunter et al. ....	35
3.2.2	Synthese von Chlorinderivaten unter Verwendung weiterer Dienophile .....	36
3.2.3	Darstellungsmöglichkeiten für <i>ortho</i> -Chinodimethane .....	36

<b>4</b>	<b>DURCHFÜHRUNG DER SYNTHESSEN .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Synthese der „D“-Fulleren-Chlorin-Dyade.....</b>	<b>42</b>
4.1.1	Synthese der Ring-D-Bausteine.....	42
4.1.2	Darstellung des Tetracyclus und Cyclisierung zum Chlorin .....	44
4.1.3	Synthese des „D“-Fulleren-Chlorin-Dimeren mittels einer neuartigen thermischen Ringschlußreaktion .....	46
4.1.3.1	Möglicher mechanistischer Verlauf der Cyclisierung zum Chlorin .....	49
4.1.3.2	Möglicher mechanistischer Verlauf der Cyclisierung zum Cyanochlorin.....	50
4.1.4	Darstellung von Fulleren-Pyrrol-Addukten .....	52
4.1.4.1	Darstellung eines Ring-D-Fullerenopyrrols.....	52
4.1.4.2	Darstellung eines Fulleren-Pyrrolesters.....	53
<b>4.2</b>	<b>Synthese von Chlorinderivaten unter Verwendung weiterer Dienophile .....</b>	<b>54</b>
4.2.1	Addition von Naphthochinon .....	54
4.2.2	Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester.....	55
4.2.3	Addition von Tetracyanoethylen.....	57
<b>4.3</b>	<b>Studien zur Synthese einer „C“-Fulleren-Chlorin-Dyade .....</b>	<b>58</b>
4.3.1	Synthese des Ring-C-Bausteins.....	58
4.3.2	Synthese der ABC-Tricyclen .....	58
<b>4.4</b>	<b>Studien zur Darstellung von alternativen Ring-C- und Ring-D-Bausteinen .....</b>	<b>65</b>
4.4.1	Sulfonopyrrole .....	65
4.4.2	Dihydrothiophen-Pyrrole .....	66
4.4.3	Cyclobuten-Pyrrole.....	67
4.4.4	Synthese eines Phenylsulfonylpyrrols für Chlorine mit einem anellierten Pyrrolring.....	69
<b>4.5</b>	<b>Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten von Syntheseprodukten .....</b>	<b>72</b>
4.5.1	NMR-Spektren der Chlorin-Fulleren-Dyaden <b>48</b> bzw. <b>80</b> .....	72
4.5.2	Absorptions- und Lumineszenzspektren der Chlorin-Fulleren-Dyade <b>48</b> .....	73
4.5.3	Absorptions- und Lumineszenzspektren der Chlorin-Chinon-Dyade <b>89</b> .....	75
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>77</b>
<b>5.1</b>	<b>Synthese eines Chlorins mit einem anellierten Sulfolenring .....</b>	<b>77</b>
<b>5.2</b>	<b>Synthese einer Chlorin-Fulleren-Dyade mittels einer neuartigen Ringschlußreaktion.....</b>	<b>77</b>
<b>5.3</b>	<b>Synthese weiterer Chlorinderivate durch Diels-Alder-Additionen .....</b>	<b>79</b>
<b>5.4</b>	<b>Synthese von „C“-Sulfolen-ABC-Tricyclen .....</b>	<b>79</b>
<b>5.5</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>80</b>

5.5.1	Darstellung von Bisaddukten.....	80
5.5.2	Variation des Chlorin-Akzeptor-Abstandes .....	81
5.5.3	Anwendungsmöglichkeiten der Fulleren-Chlorin-Dyade.....	81
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>82</b>
<b>6.1</b>	<b>Allgemeine experimentelle Bedingungen.....</b>	<b>82</b>
6.1.1	Analytik .....	82
6.1.2	Chromatographie .....	83
6.1.3	Qualität verwendeter Chemikalien und Lösungsmittel .....	84
6.1.3.1	Reagenzien.....	84
6.1.3.2	Lösungsmittel .....	84
6.1.4	Formelbilder und Abkürzungen.....	85
<b>6.2</b>	<b>Synthese des Ring-D-Bausteins .....</b>	<b>86</b>
6.2.1	Darstellung von 3-Phenylthio-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (70).....	86
6.2.2	Darstellung von 3-Phenylsulfonyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (71).....	87
6.2.3	Darstellung von N-Formylglycin-benzylester (67).....	89
6.2.4	Darstellung von Benzylisocyanoacetat (68) .....	90
6.2.5	Darstellung von Benzyl-(3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]-pyrrol-4-carboxylat)- 2,2-dioxid (72).....	91
6.2.6	Darstellung von Benzyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]-pyrrol-4- carboxylat)-2,2-dioxid (73).....	92
6.2.7	Darstellung von 6-Brom-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4- carbaldehyd-2,2-dioxid (50) .....	93
<b>6.3</b>	<b>Verknüpfung des Ring-D-Bausteins mit dem A-B-C-Tricyclus und Cyclisierung zum Chlorin .....</b>	<b>95</b>
6.3.1	Darstellung des Zink(II)-sulfoleno-brom-hydrobilins <i>rac</i> -76 <b>a,b</b> .....	95
6.3.2	Darstellung des Sulfolenochlorins 49.....	97
<b>6.4</b>	<b>Darstellung der tetrapyrrolischen Metallkomplexe .....</b>	<b>99</b>
6.4.1	Darstellung des Zink(II)-sulfoleno-hydrobilin-benzylesters <i>rac</i> -79 <b>a,b</b> .....	99
6.4.2	Darstellung des Nickel(II)-sulfoleno-hydrobilin-benzylesters <i>rac</i> -77 <b>a,b</b> .....	102
<b>6.5</b>	<b>Darstellung der Chlorine mittels einer neuartigen Ringschlußreaktion.....</b>	<b>106</b>
6.5.1	Darstellung von Zink(II)-[8',8',13',14',18',19'-Hexamethyl-1',2',3',4',8',9'- hexahydro-24' <i>H</i> ,26' <i>H</i> -benzo[ <i>b</i> ]porphyrinato]-[2',3':1,2] [60]fulleren (48) und Zink(II)-[21'-Cyano-8',8',13',14',18',19'-hexamethyl-1',2',3',4',8',9'- hexahydro-24' <i>H</i> ,26' <i>H</i> -benzo[ <i>b</i> ]porphyrinato]-[2',3':1,2] [60]fulleren (80).....	106
6.5.2	Darstellung von [12,12,17,18,22,23-Hexamethyl-2,7-dioxo-12,13-dihydro- 28 <i>H</i> ,30 <i>H</i> -anthraceno[ <i>b</i> ]porphyrinato]-zink(II) (89) .....	108

6.5.3	Darstellung von [Dimethyl-8,8,13,14,18,19-hexamethyl-1,4,8,9-tetrahydro-24 <i>H</i> ,26 <i>H</i> -benzo[ <i>b</i> ]porphin-2,3-dicarboxylato]-zink(II) ( <b>91</b> ) und [Dimethyl-8,8,13,14,18,19-hexamethyl-8,9-dihydro-24 <i>H</i> ,26 <i>H</i> -benzo[ <i>b</i> ]porphin-2,3-dicarboxylato]-zink(II) ( <b>92</b> ).....	110
6.5.4	Darstellung von [2,2,3,3-Tetracyano-8,8,13,14,18,19-hexamethyl-1,2,3,4,8,9-hexahydro-24 <i>H</i> ,26 <i>H</i> -benzo[ <i>b</i> ]porphyrinato]-zink(II) ( <b>94</b> ).....	112
6.5.5	Darstellung von [2,2,7,8,12,13,17,18-Octamethyl-2,3-dihydroporphyrinato]-nickel(II) ( <b>33</b> ) und [15-Cyano-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-2,3-dihydroporphyrinato]-nickel(II) ( <b>34</b> ) .....	113
<b>6.6</b>	<b>Diels-Alder-Addukte der Sulfolenpyrrole.....</b>	<b>115</b>
6.6.1	Darstellung von 1'-Ethoxycarbonyl-4',5',6',7'-tetrahydro-2' <i>H</i> -isoindolo-[5',6':1,2] [60]fulleren ( <b>86</b> ) und ( <b>87 a-h</b> ).....	115
6.6.2	Darstellung von 1'-Formyl-3'-brom-4',5',6',7'-tetrahydro-2' <i>H</i> -isoindolo-[5',6':1,2] [60]fulleren ( <b>84</b> ).....	117
<b>6.7</b>	<b>Darstellung des Ring-C-Bausteins .....</b>	<b>118</b>
6.7.1	Darstellung von Ethyl-(3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>85</b> ).....	118
6.7.2	Darstellung von Ethyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>53</b> ).....	119
<b>6.8</b>	<b>Synthese der die Ringe A, B und C enthaltenen Tricyclen.....</b>	<b>120</b>
6.8.1	Darstellung von Ethyl-(6-[( <i>Z</i> )-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-oxo-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>101</b> ).....	120
6.8.2	Darstellung von Ethyl-(6-[( <i>Z</i> )-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-thio-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>105</b> ).....	122
6.8.3	Darstellung von (Ethyl-(6-{[5-[(5-cyano-4,4,5-trimethyl-pyrrolidin-2-yliden)methyl]-3,4-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yliden]methyl}-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid)-nickel(II) ( <i>rac</i> - <b>54</b> ) .....	124
6.8.4	Darstellung von Benzyl-(6-[( <i>Z</i> )-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-oxo-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>104</b> ).....	127
6.8.5	Darstellung von Benzyl-(6-[( <i>Z</i> )-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-thio-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>106</b> ).....	129
6.8.6	Darstellung von (Benzyl-(6-{[5-[(5-cyano-4,4,5-trimethyl-pyrrolidin-2-yliden)methyl]-3,4-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yliden]methyl}-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid)-nickel(II) ( <i>rac</i> - <b>107</b> ) .....	131

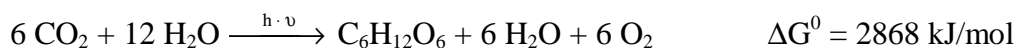
6.8.7	Darstellung von Ethyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-4-methoxycarbonyl-3-methyl-5-oxo-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>97</b> ).....	134
6.8.8	Darstellung von Ethyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-4-methoxycarbonyl-3-methyl-5-thio-1 <i>H</i> -pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>98</b> ).....	136
<b>6.9</b>	<b>Darstellung der weiteren Sulfolen-Pyrrole.....</b>	<b>137</b>
6.9.1	Darstellung von N-Formylaminoacetonitril (N-Formylglycinnitril) ( <b>111</b> ).....	137
6.9.2	Darstellung von 3,5-Dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]-pyrrol-4-carbonitril-2,2-dioxid ( <b>114</b> ).....	138
6.9.3	Darstellung von <i>tert</i> -Butyl-(3,5-dihydro-1 <i>H</i> -thieno[3,4- <i>c</i> ]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid ( <b>115</b> ).....	139
<b>6.10</b>	<b>Darstellung des Cyclobuten-Sulfons.....</b>	<b>141</b>
6.10.1	Darstellung von 1-Hydroxymethyl-1-phenylthio-cyclopropan ( <b>132</b> ).....	141
6.10.2	Darstellung von 1-Phenylthio-cyclobut-1-en ( <b>133</b> ).....	142
6.10.3	Darstellung von 1-Phenylsulfonyl-cyclobut-1-en ( <b>130</b> ).....	143
<b>6.11</b>	<b>Darstellung des Phenylsulfonylpyrrols.....</b>	<b>144</b>
6.11.1	Darstellung von (2-Phenylsulfonyl-3-dimethylamino-allyliden)-dimethylammonium-perchlorat ( <b>141</b> ).....	144
6.11.2	Darstellung von 4-Phenylsulfonyl-1 <i>H</i> -pyrrol-2-carbonsäureethylester ( <b>143</b> )....	145
<b>7</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>147</b>



# 1 PHOTOSYNTHESE

## 1.1 Allgemeines<sup>[1, 2, 3]</sup>

Die Umwandlung von Sonnenlicht in chemisch nutzbare Energieformen durch die Photosynthese bildet die Grundlage des Lebens auf der Erde. Insgesamt werden durch die Photosynthese zwar nur etwa 0.05 % der auf die Erde einfallenden Solarstrahlung in Form chemischer Verbindungen fixiert, was bei der eingestrahnten Gesamtmenge von ca.  $10^{22}$  kJ/a jedoch immer noch enorm ist. So ist die Photosynthese auch der quantitativ bedeutendste biochemische Prozeß auf der Erde<sup>[2b]</sup> mit einem Jahresumsatz an  $\text{CO}_2$  von 300-500 Milliarden Tonnen. Die Photosynthese ist bereits sehr früh in der Entwicklung des Lebens auf der Erde entstanden. Die ältesten Fossilien, die Cyanobakterien enthalten, sind etwa 3.5 Milliarden Jahre alt,<sup>[a]</sup> wobei sich Bakterien mit anoxygener Photosynthese vermutlich schon früher entwickelt haben. Die für die Umwandlung von  $\text{CO}_2$  in chemisch nutzbare Energieformen benötigten Reduktionsäquivalente beziehen die photosynthetisierenden Bakterien aus ihrer Umgebung. Je nach Bakterienart dienen dazu ganz unterschiedliche Substanzen wie  $\text{H}_2\text{S}$ , S,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2$  sowie viele organische Verbindungen. Die oxygene Photosynthese mit zwei hintereinander geschalteten Photosystemen, die genügend Energie aufbrachten um das "schwache", aber im Überfluß vorhandene Reduktionsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  zu spalten, wurde erst von den Cyanobakterien „erfunden“ und in den beiden pflanzlichen Photosystemen I und II später optimiert. Dieser komplexe, endergonische und daher lichtabhängige Prozeß läßt sich für höhere Pflanzen, Algen und Cyanobakterien in folgender allgemeiner Summenformel zusammenfassen:



Man unterteilt die oxygene Photosynthese dabei in zwei Teilreaktionen. In der Lichtreaktion wird das Wasser unter Bildung von NADPH und Freisetzung von Sauerstoff gespalten, wodurch ATP gebildet wird. ATP und NADPH werden dann in der Dunkelreaktion zur Umwandlung von Kohlendioxid in Hexosen und andere organische Verbindungen verwendet (Calvin-Cyclus).<sup>[b]</sup> Der in der Lichtreaktion frei werdende Sauerstoff stammt aus dem Wasser, was erst 1941 mit Hilfe von Isotopenmarkierungen festgestellt werden konnte.<sup>[1a]</sup> Die mit der Freisetzung des Sauerstoffs einhergehende Umwandlung der ursprünglich reduzierend wirkenden Erdatmosphäre erforderte eine Anpassung der Organismen, die letztendlich mit der Atmung zur Entstehung höherer, lichtunabhängiger Organismen bis hin zum Menschen führte.

---

<sup>[a]</sup> Zweifellos gesicherte Funde von Cyanobakterien, die 2.5 Milliarden Jahre alt sind, sind kürzlich in Australien gemacht worden.<sup>[4]</sup>

<sup>[b]</sup> Für die Aufklärung dieses Stoffwechselweges erhielt M. Calvin 1961 den Nobelpreis für Chemie.

Auch die schützende Ozonschicht konnte sich erst nach Ansammlung einer genügenden Menge Sauerstoff in der Atmosphäre bilden.

Das Verständnis der im Verlauf der Evolution optimierten Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie ist nicht nur für den Grundlagenforscher eine faszinierende Aufgabe und Herausforderung. Auch bei der Entwicklung effizienter künstlicher Photosynthesysteme zur Konversion und Speicherung der Lichtenergie ist die Kenntnis der in der natürlichen Photosynthese ablaufenden Prozesse von essentieller Bedeutung. Auf diese Weise sollte es letztendlich möglich sein, die Solarenergie für den Menschen effizienter nutzbar zu machen.

Im folgenden Abschnitt wird kurz auf die Elementarschritte der Lichtreaktion der bakteriellen und pflanzlichen Photosynthese eingegangen.

## 1.2 Beschreibung der Photosynthesevorgänge

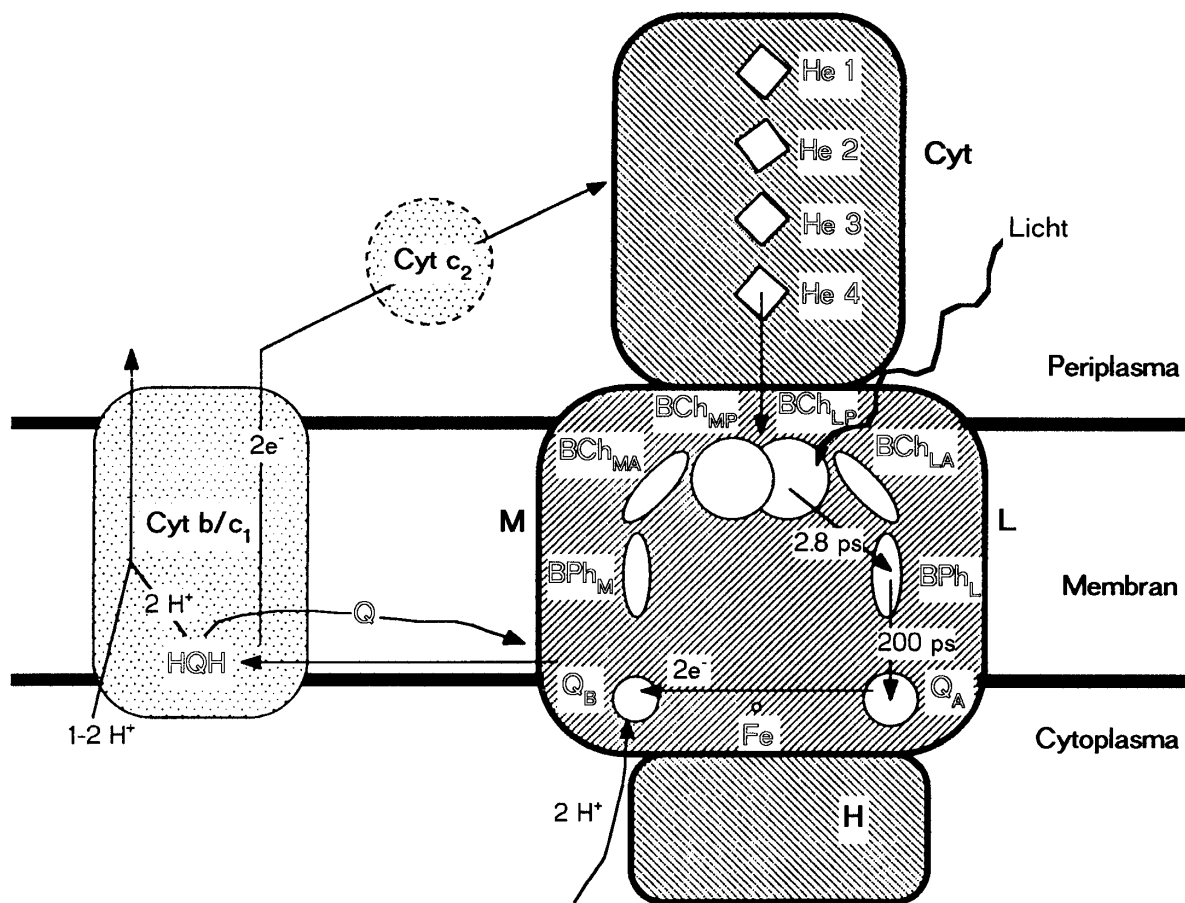
### 1.2.1 Bakterielle Photosynthese<sup>[1-3, 5-10]</sup>

Photosynthetisierende Bakterien betreiben, mit Ausnahme der Cyanobakterien, eine anoxygene Photosynthese mit nur einem Photosystem.<sup>[5, 9]</sup> Dabei haben unterschiedliche Formen unterschiedliche Photosysteme entwickelt, die bei höheren Pflanzen den Photosystemen I und II entsprechen. So enthalten Typ-I-Reaktionszentren Eisen-Schwefel-Zentren als terminale Elektronenakzeptoren, während diese Rolle in Typ-II-Zentren von Chinonen wahrgenommen wird.<sup>[1a, 3a]</sup> Ein weiterer Unterschied zwischen der Photosynthese bei Pflanzen und Bakterien ist, daß Bakterien kein Chlorophyll sondern verschiedene Formen von Bakteriochlorophyll verwenden.<sup>[1a]</sup>

Im Jahr 1985 veröffentlichten J. Deisenhofer, H. Michel und R. Huber ihre grundlegenden Erkenntnisse über den zentralen Photosynthese-Prozeß in dem schwefelhaltigen Purpurbakterium *Rhodospseudomonas viridis*.<sup>[6]</sup> H. Michel war es 1982 gelungen, das photosynthetische Reaktionszentrum dieses Bakteriums (Typ II, vgl. Abbildung 1) zu isolieren und zu kristallisieren.<sup>[6e]</sup> Für die Bestimmung der dreidimensionalen Struktur dieses photosynthetischen Reaktionszentrums bis in atomare Dimensionen mittels röntgenkristallographischer Untersuchungen wurde ihm 1988 zusammen mit R. Huber und J. Deisenhofer der Nobelpreis für Chemie zuerkannt.<sup>[6a, b]</sup> Anhand der auf diese Weise sehr gut verstandenen photochemischen Vorgänge in diesem Reaktionszentrum soll im folgenden exemplarisch die bakterielle Photosynthese dargestellt werden.

Das Reaktionszentrum von *Rps. viridis* (Abbildung 1) ist in die Lipiddoppelschicht der Cytoplasmamembran des Purpurbakteriums eingebettet. Die Proteinmatrix wird dabei von zwei strukturell ähnlich aufgebauten Polypeptiden gebildet, die als L(Light)- und M(Medium)-Untereinheiten bezeichnet werden. Die photosynthetische Lichtreaktion beginnt mit der

Absorption von Photonen durch zwei Lichtsammelkomplexe<sup>[7, 8]</sup> (LHC I und II),<sup>[a]</sup> die das Reaktionszentrum umgeben. Von dort wird die Anregungsenergie durch Energietransfer zum sogenannten „special pair“ weitergeleitet, das aus zwei unmittelbar benachbarten und wechselwirkenden Bakteriochlorophyllen b (BCh<sub>MP</sub> und BCh<sub>LP</sub>) besteht. Dadurch wird das „special pair“ photochemisch in seinen ersten angeregten Singulettzustand überführt<sup>[b]</sup> und transferiert anschließend ein Elektron innerhalb von 2.8 ps über ein akzessorisches Bakteriochlorophyll b (BCh<sub>LA</sub>) zum Bakteriophäophytin b (BPh<sub>L</sub>) im L-Zweig. Von diesem Bakteriophäophytin wird das Elektron innerhalb von 200 ps weiter zum ersten (Menachinon-9, Q<sub>A</sub>) und anschließend in 100 μs zum zweiten Chinonakzeptor (Ubichinon-9, Q<sub>B</sub>) transferiert.<sup>[c]</sup> Durch die zunehmende Entfernung zwischen dem Kationradikal des „special pair“ und den Radikalanionen wird die Lebensdauer des ladungsseparierten Zustandes vergrößert.



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung des Reaktionszentrums von *Rps. viridis* mit lichtgetriebenem cyclischen Elektronenfluß (aus <sup>[1a]</sup>).

Nach der Reduktion des „special pair“ durch Aufnahme eines Elektrons aus dem Cytochrom-c-Komplex kann eine zweite, lichtinduzierte Elektronentransfer-Kaskade erfolgen, wodurch Q<sub>B</sub>

<sup>[a]</sup> Die Struktur einer der Antennenkomplexe konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.<sup>[8c]</sup>

<sup>[b]</sup> Die Anregung kann auch durch direkte Absorption eines Photons erfolgen.

<sup>[c]</sup> Das Nicht-Häm-Eisen(II)ion scheint auf den Elektronentransfer keinen Einfluß zu haben.

nach Aufnahme von insgesamt zwei Elektronen und zwei Protonen in seine Hydrochinonform überführt wird, sich von seiner Bindungsstelle löst und durch ein neues Ubichinon aus dem Chinon-Pool der Membran ersetzt wird. Das Ubihydrochinon diffundiert nun zu einem weiteren integralen Membranprotein, dem Cytochrom-b/c<sub>1</sub>-Komplex. Dieser fungiert als elektronengetriebene Protonenpumpe und transferiert Elektronen und Protonen von der cytoplasmatischen (inneren) auf die periplasmatische (äußere) Seite der Membran. Vom Cytochrom-b/c<sub>1</sub>-Komplex gelangen die Elektronen über das wasserlösliche Cytochrom c<sub>2</sub> und das vier Häm-Gruppen (He 1-4) enthaltende Cytochrom c wieder zum Reaktionszentrum und reduzieren dort das durch den Elektronentransfer gebildete Kation des „special pair“ (270 ns).

Insgesamt handelt es sich also um einen lichtgetriebenen, cyclischen Elektronentransfer, der dazu führt, daß Protonen von der cytoplasmatischen auf die periplasmatische Seite der Membran gepumpt werden. Die auf diese Weise entstehende elektrochemische Potentialdifferenz (protonenmotorische Kraft) nutzt nach der chemiosmotischen Hypothese<sup>[10 e, f]</sup> von P. Mitchell (Nobelpreis für Chemie 1978) die ATP-Synthase zur Phosphorylierung von ADP zu ATP.<sup>[10]</sup> Dabei fließen Protonen durch die ATP-Synthase und treiben diese an. Für die Aufklärung der Struktur und Funktion der ATP-Synthase wurde 1997 der Nobelpreis für Chemie an P. D. Boyer, J. E. Walker und J. C. Skou verliehen.<sup>[10 a-c]</sup>

Eine lange Zeit ungeklärte Frage war, weshalb der Elektronentransfer nur entlang der Pigmente in der L-Untereinheit verläuft, während der M-Zweig für den Elektronentransfer inaktiv ist („Unidirektionalität“), obwohl die Komponenten in einer annähernden C<sub>2</sub>-Symmetrie angeordnet sind. Durch den Einsatz der modernen Molekularbiologie konnte gezeigt werden, daß eine leicht asymmetrische Proteinmatrix<sup>[11]</sup> die Unidirektionalität des Elektronentransports bewirkt. So wurden durch ortsgerichtete Mutagenese im Reaktionszentrum zwei Aminosäuren variiert, wodurch ein Elektronentransfer auch entlang des M-Zweiges stattfand.<sup>[11a]</sup> Diese Redoxasymmetrie konnte auch in künstlichen Photosynthesemodellen nachgeahmt werden.<sup>[12]</sup>

### 1.2.2 Pflanzliche Photosynthese<sup>[1-3, 13-14]</sup>

Die Lichtreaktion der pflanzlichen Photosynthese wird im Gegensatz zur bakteriellen Photosynthese von zwei Photosystemen (*Photosystem I* und *Photosystem II*) vermittelt, die sich in den Thylakoidmembranen der Chloroplasten befinden. Beide Photosysteme bestehen unter anderem aus einem Lichtsammelkomplex, der Chlorophyll a und b enthält und einem zentralen Bereich mit einem Reaktionszentrum.<sup>[13]</sup> Das *Photosystem II*, das dem Reaktionszentrum von *Rps. viridis* ähnelt,<sup>[a]</sup> überträgt die Elektronen des Wassers auf ein Chinon und entwickelt

---

<sup>[a]</sup> Eine Röntgenstruktur des Photosystems II gelang bisher allerdings noch nicht.

gleichzeitig Sauerstoff. Das *Photosystem I*<sup>[a]</sup> erzeugt mit Hilfe der vom Photosystem II über das reduzierte Chinon erhaltenen Elektronen Reduktionsäquivalente in Form von NADPH. Der Elektronenfluß zwischen den beiden Photosystemen über den Cytochrom-b<sub>6</sub>-f-Komplex erzeugt einen transmembranalen Protonengradienten, der zum Antrieb der ATP-Synthese genutzt wird.

## 1.3 Photosynthese-Modellsysteme

### 1.3.1 Elektronentransfer in Modellsystemen<sup>[15, 16]</sup>

Aufgrund der mittlerweile sehr detaillierten Kenntnisse der molekularen Vorgänge bei der Photosynthese ist es möglich, gezielt Modellsysteme für die an der Photosynthese beteiligten Systeme zu entwickeln, die einzelne Schritte des Elektronentransfers und Energietransports nachahmen können.<sup>[15]</sup> Obwohl die Hauptkomponenten des natürlichen Photosyntheseapparates Proteine sind, werden die photochemischen Aspekte der Energieumwandlung alle von organischen Chromophoren und Kofaktoren ausgeführt, was die Entwicklung von Modellsystemen erleichtert. Das Ziel ist dabei die künstliche Photosynthese, d. h. die Umwandlung von Lichtenergie in chemisch nutzbares Potential.

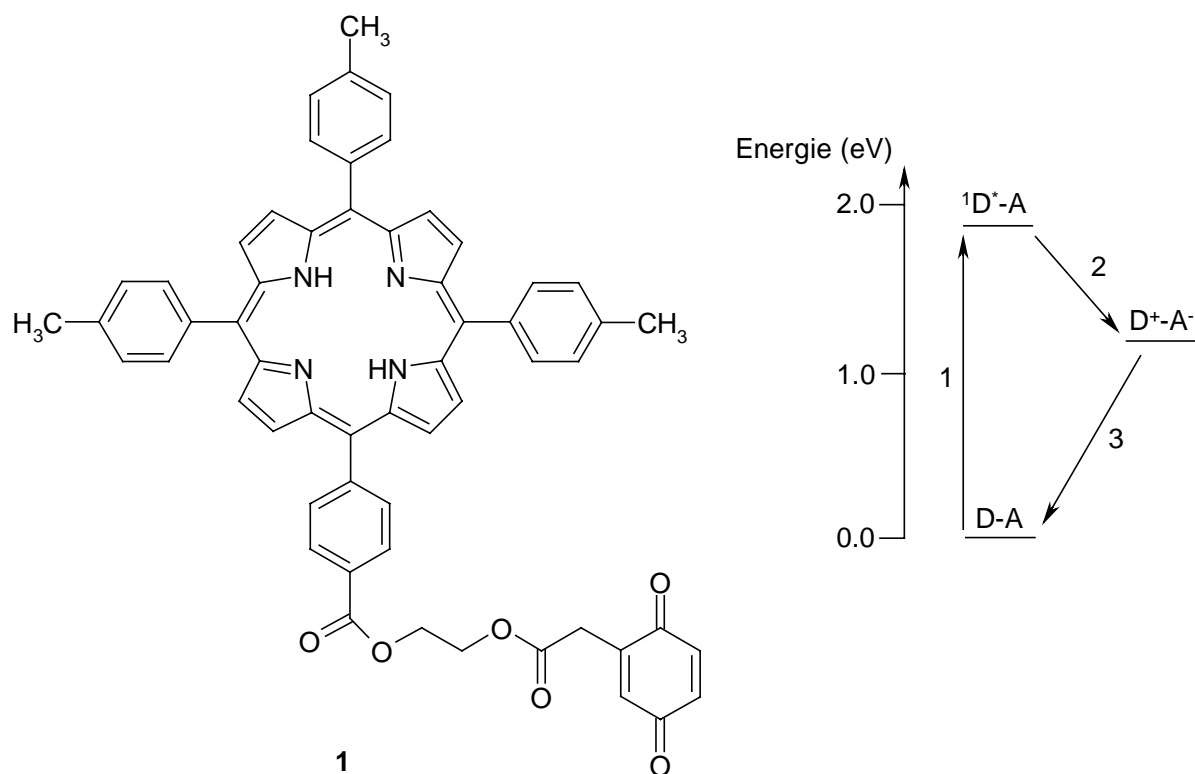
Mittlerweile ist es gelungen, für alle an der Photosynthese beteiligten Schritte Modellsysteme im Labor zu entwickeln.<sup>[16]</sup> So konnten Modelle für Antennen-Komplexe entwickelt werden, deren Funktion das Einfangen der Lichtenergie und dessen Transport durch Singulett-Singulett-Energietransfer zum Reaktionszentrum ist. Ferner konnten zahlreiche Modelle für das Photosynthesereaktionszentrum synthetisiert werden, in denen lichtinduziert eine Ladungstrennung stattfindet. Eine wichtige Anforderung an eine solche Modellverbindung ist die schnelle und effiziente photochemisch induzierte Erzeugung des ladungstrennten Zustandes, seine Stabilisierung sowie die Verhinderung der Rückreaktion in den Grundzustand. Um diese geforderten langen Lebensdauern der ladungstrennten Zustände zu erreichen, wurden Triaden und höhere Systeme entwickelt,<sup>[15, 16]</sup> in denen die Rückreaktion durch einen mehrfachen Elektronentransfer, durch den sich die Ladungen im Molekül immer weiter voneinander entfernen, vermindert wird.

Durch die Einlagerung solcher Modellsysteme in eine Lipidschicht, in der sich weiterhin ein beweglicher Elektronenakzeptor (Benzochinon) befindet, konnte die lichtgetriebene Erzeugung eines Protonengradienten über die Membran hinweg nachgewiesen werden. Dieser Protonengradient konnte zur Synthese von ATP genutzt werden, in dem aus natürlichen Systemen extrahierte ATP-Synthasen in die Membran eingelagert wurden.<sup>[16]</sup>

---

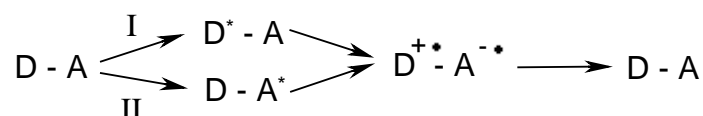
<sup>[a]</sup> Die Struktur des Photosystems I konnte vor kurzem durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.<sup>[14]</sup>

Die wichtigste Rolle in solchen Modellen spielt das Reaktionszentrum, in dem der zentrale Schritt, nämlich die Ladungstrennung, stattfindet. Hierfür wurden zahlreiche Modelle synthetisiert.<sup>[15]</sup> Die wesentlichen Bestandteile eines solchen Modells sind ein Elektronendonator und ein Akzeptor, die durch einen verbrückenden Liganden verbunden sind. Von diesen Modellsystemen verspricht man sich, die Art der Wechselwirkungen zwischen den an der Photosynthese beteiligten Molekülen besser verstehen und dadurch besser beschreiben zu können. Die einfachsten Modelle für den lichtinduzierten Ladungstransfer sind dimere Einheiten, die zum Beispiel aus kovalent verknüpften Porphyrinen als Donoren und Chinonen als Akzeptoren bestehen. Eines der ersten Beispiele für ein solches System ist die 1978 von J. Kong et al. beschriebene Dyade **1** (Abbildung 2).<sup>[17]</sup> Ferner gibt es auch Systeme, die statt eines Porphyrins den Chromophor der natürlichen Photosynthese-Systeme, nämlich Chlorophyllderivate, als Donoren verwenden.<sup>[23]</sup>



**Abbildung 2.** Dimeres Modellsystem von J. Kong et al.<sup>[17]</sup> sowie dessen energetische Zustände.

Folgende Reaktionen können in einem solchen dimeren System prinzipiell beobachtet werden:



Im Fall (I) wirkt dabei der angeregte Chromophor als Donor und im Fall (II) wirkt der angeregte Chromophor als Akzeptor. Für den Fall (I) sind in Abbildung 2 die Elektronentransport-

wege aufgeführt. Nach der Anregung des Donors D in den ersten angeregten Singulettzustand (1) beginnt die Reaktionssequenz mit dem lichtinduzierten Elektronentransfer zum Akzeptor A (2). Am Ende steht die Ladungsrekombination (3). Konkurrenzreaktionen zum Schritt 2, dem intramolekularen Elektronentransfer, sind dabei *Fluoreszenz*, d. h. Rückkehr zum elektronischen Grundzustand unter Abgabe der freiwerdenden Energie in Form von Strahlung ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), *Internal Conversion*, d. h. Umwandlung von Elektronenanregungsenergie in Schwingungsenergie unter Spinerhalt ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) sowie *Intersystem Crossing*, d. h. Umwandlung von Elektronenanregungsenergie in Schwingungsenergie unter Spinumkehr ( $S_1 \rightarrow T_0$ ).<sup>[18]</sup> Diesen Prozessen folgt eine sofortige thermische Äquilibrierung in den jeweiligen Schwingungsgrundzustand.

Die Synthese dieser einfachen Modellsysteme, an denen sich exemplarisch die ladungsgetrenten Zustände studieren lassen, ist zur Überprüfung von Theorien zum Elektronen- und Energietransport unerlässlich. Die wichtigste Theorie zur Beschreibung von Elektronentransferprozessen ist die Marcus-Theorie,<sup>[19, 20]</sup> wofür R. A. Marcus 1992 auch den Nobelpreis für Chemie zuerkannt bekam.<sup>[20a]</sup> Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{ET}$  des diabatisch<sup>[a]</sup> verlaufenden Elektronentransfers gilt nach dieser Theorie, die auf E. Fermis Goldener Regel basiert:<sup>[3b, 25d]</sup>

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

mit:  $k_B$  = Boltzmann-Konstante  
 $\lambda$  = Reorganisationsenergie  
 $\Delta G^0$  = Freie Standardreaktionsenthalpie  
 $T$  = absolute Temperatur  
 $|V|$  = elektronisches Matrixelement

Das elektronische Matrixelement  $|V|$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs zwischen den Energiehyperflächen von Edukten und Produkten. Es ist dabei dem Überlappungsintegral der Wellenfunktionen von Donor und Akzeptor direkt proportional, wodurch auch  $|V|$  exponentiell mit dem Abstand abnimmt. Allerdings spielt auch die relative Orientierung von Donor und Akzeptor sowie die Art der Brücke und das Lösungsmittel eine Rolle. Die totale Reorganisationsenergie  $\lambda$  beschreibt die Energieänderung durch den

---

<sup>[a]</sup> Bei größeren Werten von  $|V|$  ( $\geq 2.4$  kJ/mol; ( $\hat{=} 200$  cm<sup>-1</sup>))<sup>[19]</sup> verläuft der Transfer adiabatisch, wodurch sich der präexponentielle Faktor ändert und damit  $k_{ET}$  nicht mehr von  $|V|$  abhängt.<sup>[3b]</sup>

Elektronentransfer und hängt davon ab, wie stark sich die Atomkerne des Moleküls als auch der umgebenden Solvathülle durch die Elektronentransfer-Reaktion bewegen müssen.<sup>[19]</sup>

Nach der Marcus-Theorie ergeben sich für exotherme Reaktionen ( $\Delta G^0 < 0$ ) mit  $x = -(\Delta G^0 + \lambda)^2 / 4\lambda k_B T$  folgende Möglichkeiten:

$$|\Delta G^0| < \lambda \quad \rightarrow \quad (\Delta G^0 + \lambda) > 0 \quad \rightarrow \quad e^x < 1 \quad \text{Zunahme der Geschwindigkeit}$$

$$|\Delta G^0| = \lambda \quad \rightarrow \quad (\Delta G^0 + \lambda) = 0 \quad \rightarrow \quad e^x = 1 \quad \text{Maximum der Geschwindigkeit}$$

$$|\Delta G^0| > \lambda \quad \rightarrow \quad (\Delta G^0 + \lambda) < 0 \quad \rightarrow \quad e^x < 1 \quad \text{Abnahme der Geschwindigkeit}$$

Zunächst nimmt mit einem zunehmenden Betrag von  $\Delta G^0$  auch die Geschwindigkeit der Elektronentransfer-Reaktion zu („normaler Marcus-Bereich“) bis es bei  $-\Delta G^0 = \lambda$  zu einem Maximum der Geschwindigkeit kommt. Anschließend nimmt die Geschwindigkeit bei einer weiter steigenden Exergonität der Reaktion wieder ab („inverser Marcus-Bereich“).<sup>[a]</sup>

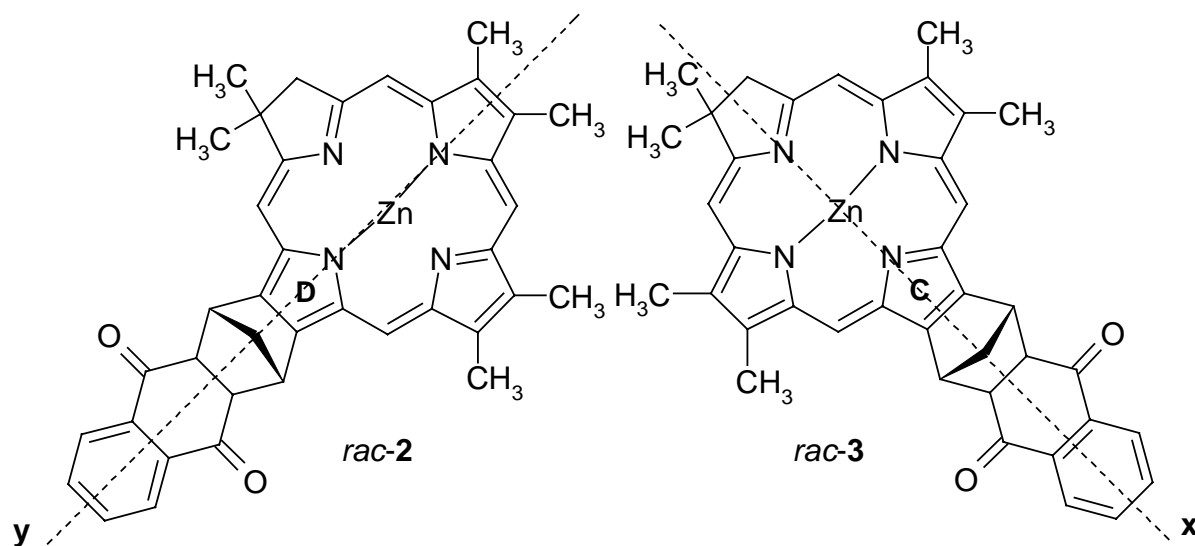
Anhand dieser Betrachtungen erkennt man, daß ein optimaler Elektronentransfer bei  $-\Delta G^0 \approx \lambda$  stattfindet. Dies kann man einerseits durch die Wahl eines polaren Lösungsmittels<sup>[b]</sup> und andererseits durch das Anbringen geeigneter Substituenten bewirken.<sup>[22]</sup> So besitzen zum Beispiel Fullerene als Elektronenakzeptoren sehr kleine Reorganisationsenergien,<sup>[25a, c, 33c, e]</sup> wodurch das Geschwindigkeitsmaximum der Elektronentransfer-Reaktion leichter erreicht werden kann. Aus diesem Grund werden seit einigen Jahren auch Fullerene in solchen Modellen verwendet (vgl. Kapitel 1.3.2). Ein weiterer Faktor, der den Elektronentransfer beeinflusst, ist der Abstand zwischen Donor und Akzeptor.<sup>[22]</sup> Somit ist es wichtig, die optimalen Abstände und Orientierungen in den Modellsystemen zu ermitteln, um zu einem effektiven photosynthetischen Reaktionszentrum zu gelangen.

Ein erst vor kurzem in unserer Arbeitsgruppe untersuchter Aspekt ist der Einfluß von Symmetrieeffekten auf den photoinduzierten Elektronentransfer.<sup>[24]</sup> Diese Untersuchungen sind im Gegensatz zu den hochsymmetrischen Porphyrinen bei Chlorinen durchführbar. So konnte ermittelt werden, daß es zu einem schnelleren Ladungstransfer und einer längeren Lebensdauer des ladungsgetretenen Zustandes kommt, wenn sich der teilgesättigte Pyrrolring des Chlorins und der Akzeptor wie im Dimer *rac-3* gegenüber stehen statt wie in der Dyade *rac-2* benachbart zu sein (Abbildung 3).

<sup>[a]</sup> Dieser inverse Marcus-Bereich konnte experimentell bei einer Vielzahl von Verbindungen nachgewiesen werden.<sup>[21]</sup>

<sup>[b]</sup> Durch ein polares Lösungsmittel kann der ladungsgetretenen Zustand besser stabilisiert werden, wodurch sich die Energie für diesen Zustand absenkt und somit die Transfargeschwindigkeit erhöht.





**Abbildung 3.** Chlorin-Chinon-Dyaden *rac-2* und *rac-3* zur Untersuchung des Symmetrieeinflusses auf den lichtinduzierten Elektronentransfer.<sup>[24]</sup>

### 1.3.2 Verwendung von $C_{60}$ als Elektronenakzeptor in Photosynthesemodellen<sup>[25, 26]</sup>

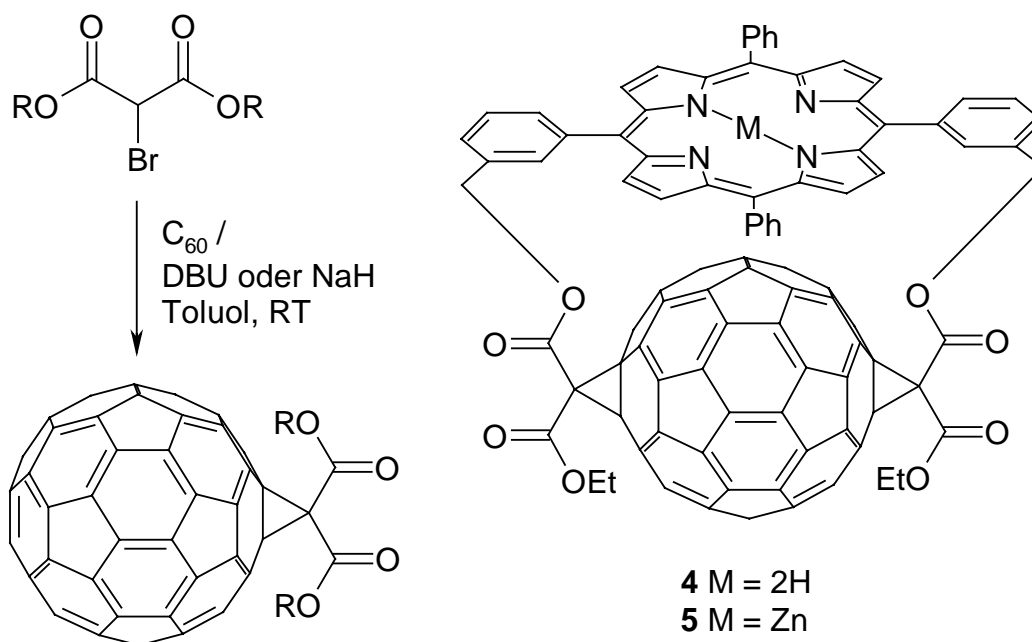
Aufgrund theoretischer Berechnungen und experimenteller Befunde (Cyclovoltammetrie) ist bekannt, daß das Fulleren  $C_{60}$  energetisch tief liegende tiefste unbesetzte Molekülorbitale (LUMOs) besitzt, die dreifach entartet sind.<sup>[27, 55]</sup> Aus diesem Grund läßt sich das  $C_{60}$  leicht bis zum Hexaanion reduzieren und ist somit ein guter Elektronenakzeptor und ein stark elektronegatives System.<sup>[55]</sup> Alle Reduktionsschritte sind dabei Ein-Elektronen-Prozesse.<sup>[27]</sup> Reduktionen des  $C_{60}$  können nicht nur intermolekular sondern auch intramolekular stattfinden, was die Nutzung von Fullerenen als Elektronenakzeptoren in Photosynthesemodellen nahelegt. Weiterhin ist das  $C_{60}$  auch ein guter Energieakzeptor. Ein Faktor, der nach der Marcus-Theorie<sup>[19, 20]</sup> den Elektronentransfer sehr stark beeinflusst, ist die Reorganisationsenergie  $\lambda$  (vgl. Kapitel 1.3.1). Diese Reorganisationsenergie ist bei den Fullerenen im Vergleich zu bisher verwendeten Akzeptoren wie zum Beispiel Naphthochinon bedeutend kleiner.<sup>[25a, c, 33c, e]</sup> Das führt dazu, daß die Ladungstrennung erheblich schneller erfolgt, während die Ladungsrekombination verlangsamt wird, was die Verwendung von Fullerenen in Photosynthesemodellen interessant macht. Die kleinere Reorganisationsenergie kann einerseits dadurch erklärt werden, daß die strukturellen Veränderungen durch die Ladungsaufnahme beim Fulleren viel geringer als bei kleineren Akzeptoren sind. Weiterhin ist die negative Ladung über das gesamte Fullerengerüst delokalisiert, während sie zum Beispiel in Chinonen an den Sauerstoffatomen konzentriert ist.<sup>[33c]</sup>

Aufgrund dieser Vorteile von Fullerenen als Akzeptoren sind bereits einige Photosynthesemodelle synthetisiert worden, die  $C_{60}$  als Elektronenakzeptor beinhalten.<sup>[25, 26]</sup>

Bei der Anknüpfung von Porphyrinen als Elektronendonoren<sup>[25]</sup> an Fullere wurden dabei die vier folgenden Additionsreaktionen verwendet:

- Bingel-Reaktion<sup>[28, 30]</sup>
- 3+2-Cycloaddition<sup>[31]</sup>
- Diels-Alder-Reaktion<sup>[33]</sup>
- Nitren-Addition<sup>[34]</sup>

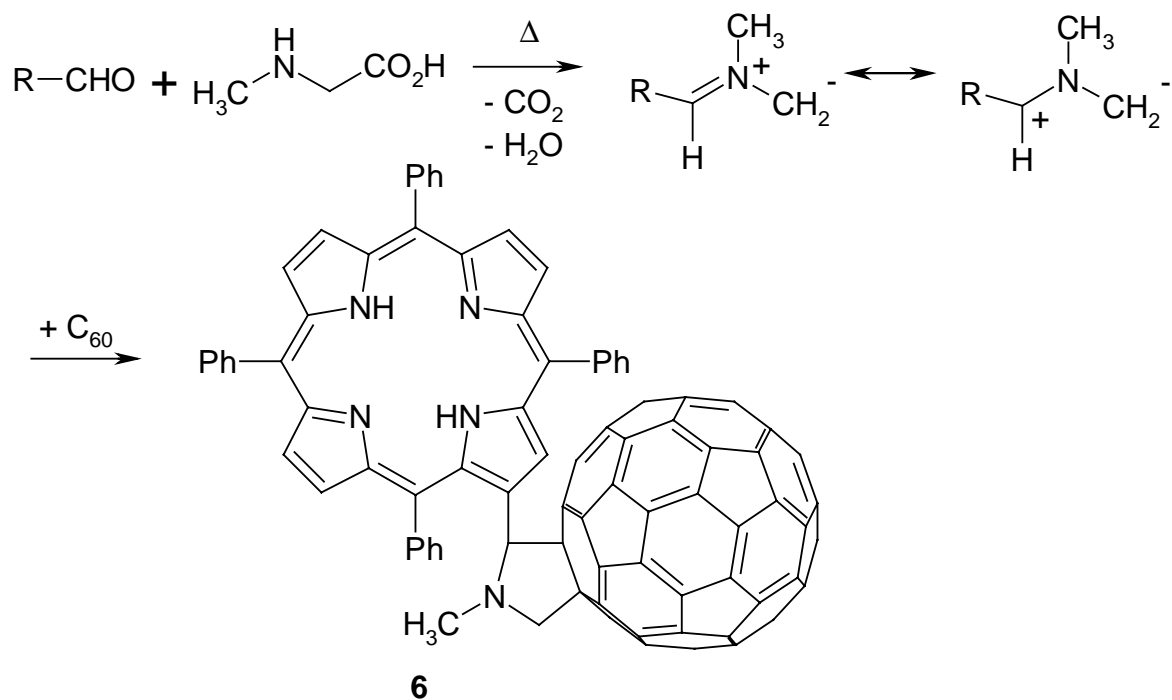
Die meisten der Porphyrin-Fulleren-Dimeren wurden dabei mittels der sogenannten Bingel-Reaktion<sup>[29]</sup> synthetisiert, bei der die Verknüpfung mit dem Fulleren durch die Addition eines bromierten Malonsäurederivats erfolgt, welches unter Ausbildung eines Cyclopropanrings mit dem Fulleren reagiert (vgl. Schema 1). Eine Alternative besteht in der in situ Erzeugung eines iodierten Malonsäurederivats in Gegenwart von DBU.



**Schema 1.** Synthese von Porphyrin-Fulleren-Dimeren<sup>[28i]</sup> mittels einer Bingel-Reaktion.<sup>[29]</sup>

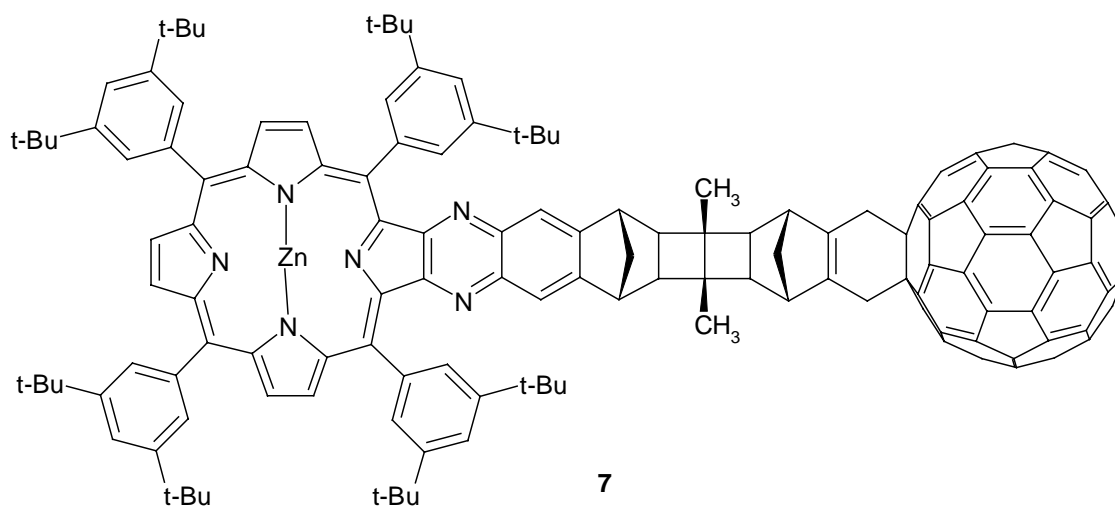
In Schema 1 sind als Beispiele für Fulleren-Porphyrin-Dimere, die über eine Bingel-Reaktion hergestellt wurden, die von F. Diederich et al.<sup>[28i]</sup> synthetisierten Dyaden **4** und **5** aufgeführt.

Eine Methode, die zur Funktionalisierung von Fullerenen ebenfalls sehr häufig verwendet wurde, ist die von M. Prato et al.<sup>[32]</sup> entwickelte 2+3-Cycloaddition eines Azomethinylids, welches in situ aus einem Aldehyd und N-Methylglycin (Sarcosin) generiert wird (Schema 2). Auf diese Weise erhält man N-Methyl-pyrrolidinderivate des Fulleren, wobei über den eingesetzten Aldehyd der Rest, der mit dem Fulleren verknüpft werden soll, variiert werden kann.



**Schema 2.** Porphyrin-Fulleren-Dyade **6** (R = Porphyrin) von C. A. Reed et al.<sup>[31 m, n, q]</sup>

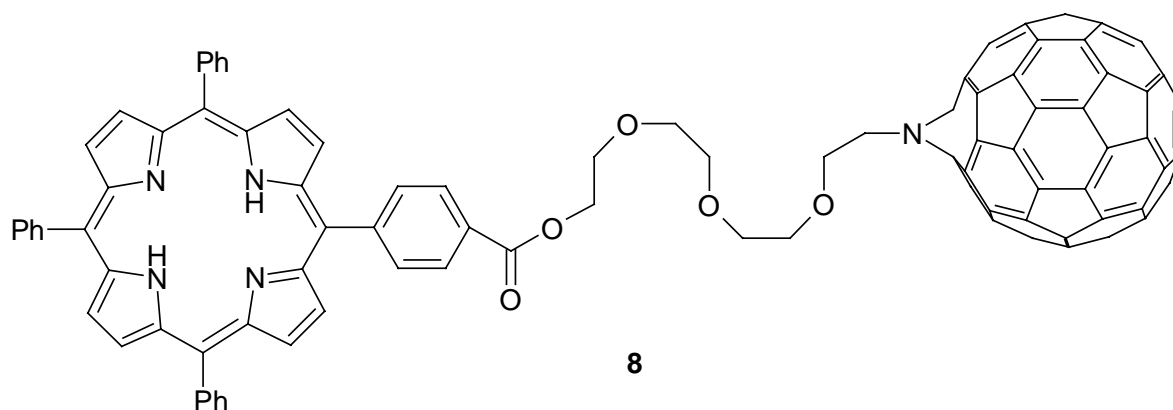
Diese Methode wurde zum Beispiel zur Synthese der Porphyrin-Fulleren-Dyade **6** von C. A. Reed und P. Boyd et al.<sup>[31 m, n, q]</sup> verwendet (Schema 2). Die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes dieser Dyade in Benzonitril beträgt dabei 290 ps. Es ist sogar gelungen, von dieser Dyade Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Allerdings war die Unordnung im Kristall zu groß, um verlässliche Werte für Bindungslängen und -winkel zu bestimmen. Es konnte jedoch gezeigt werden, wie die Packungsstruktur der Dyade im Kristall aussieht, in der sich Fulleren- und Porphyrineinheiten intermolekular mit einem Abstand von 2.78 Å aneinander lagern.<sup>[31m]</sup>



**Abbildung 4.** Porphyrin-Fulleren-Dimer von M. N. Paddon-Row et al.<sup>[33 d, g]</sup>

Die Diels-Alder-Reaktion ist für die Funktionalisierung von Fullerenen ebenfalls häufig verwendet worden. So wurde zum Beispiel die erste literaturbekannte Fulleren-Porphyrin-Dyade mittels einer Diels-Alder-Reaktion erhalten.<sup>[33 i, j]</sup> Ein weiteres Beispiel ist die von M. N. Paddon-Row et al.<sup>[33 d, g]</sup> synthetisierte Dyade **7** (vgl. Abbildung 4), deren ladungsgetrennter Zustand in Benzonitril eine Lebensdauer von 420 ns hat.

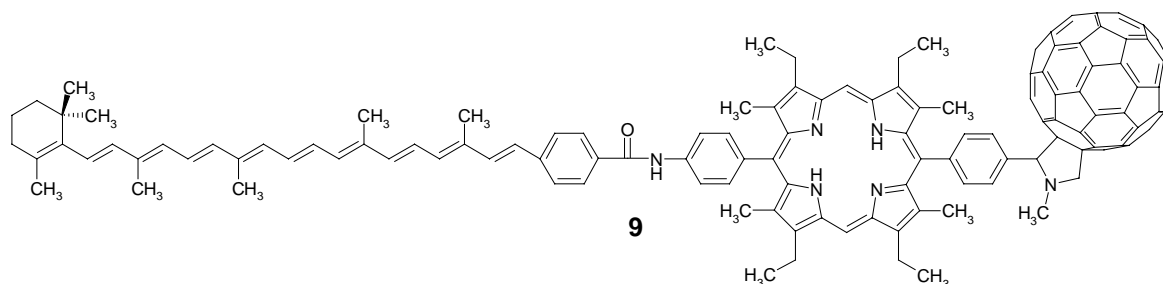
Neben den oben erwähnten drei Funktionalisierungsmethoden wurde in einem Fall von D. I. Schuster et al. eine Nitren-Addition an das Fulleren zur Synthese einer Dyade eingesetzt.<sup>[34]</sup> Auf diese Weise wurde das Dimer **8** erhalten, das über eine geöffnete Bindung zwischen einem Sechs- und einem Fünfring im Fulleren verfügt (Abbildung 5). In dieser Dyade kann der Porphyrin-Fulleren-Abstand mittels komplexierender Kationen verkürzt werden, wodurch sich die Wechselwirkung der beiden Gruppen durch den Raum erheblich steigert.



**Abbildung 5.** Porphyrin-Fulleren-Dimer von D. I. Schuster et al.<sup>[34]</sup>

Neben Photosynthesemodellen mit einem Fulleren C<sub>60</sub> als Akzeptor konnte mittlerweile auch eine Dyade mit dem rugbyförmigen Fulleren C<sub>70</sub> als Elektronenakzeptor synthetisiert werden.<sup>[28d]</sup> Dabei wurde festgestellt, daß der Elektronentransfer in Dyaden, die das Fulleren C<sub>70</sub> enthalten, gegenüber entsprechenden C<sub>60</sub>-Derivaten beschleunigt ist.

Neben dimeren Systemen konnten auch Trimere synthetisiert werden, die als Elektronenakzeptor Fulleren enthalten.<sup>[31c, d, g, i, j, k, l]</sup> In Abbildung 6 ist ein solches Trimer **9** aufgeführt, das als Elektronendonoren ein Carotinoid und ein Porphyrin besitzt.<sup>[31i, j, l]</sup>

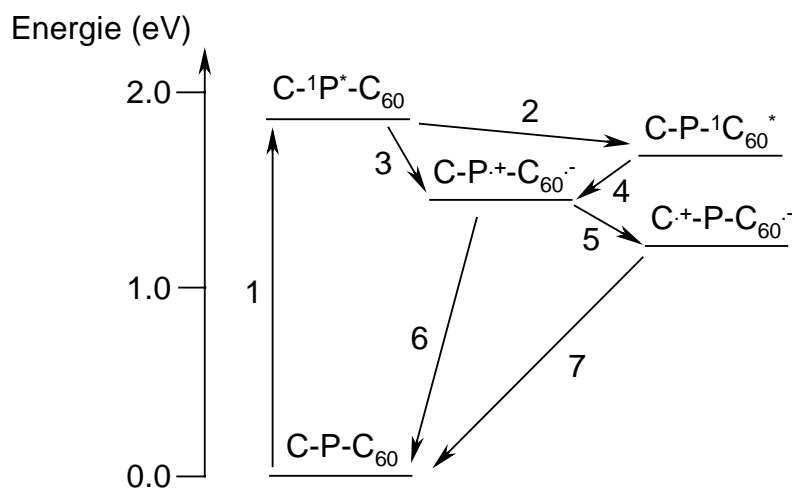


**Abbildung 6.** Fulleren-Porphyrin-Carotenoid-Trimer von D. Gust et al.<sup>[31i, j, l]</sup>

Bei Trimeren ist es generell möglich, zwei Donoren mit einem Akzeptor<sup>[31c, d, g, i, j, l]</sup> oder zwei Akzeptoren mit einem Donor<sup>[31k]</sup> zu verknüpfen, wobei der erste Fall häufiger in der Literatur zu finden ist. Eine mögliche Reaktion in dem in Abbildung 6 gezeigten Carotinoid(C)-Porphyrin(P)-Fulleren(C<sub>60</sub>)-Trimer **9** ist:



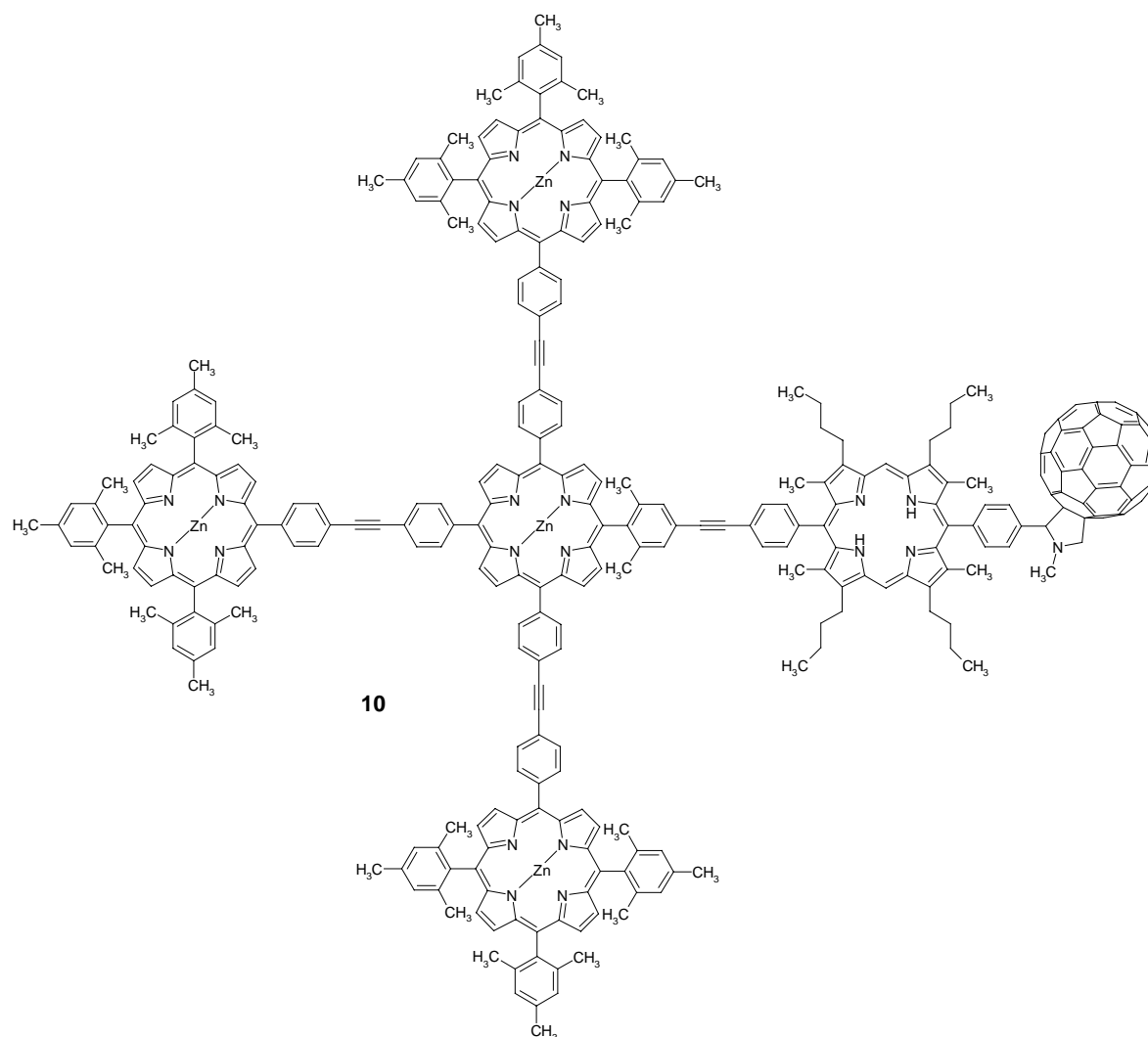
Hierbei wirkt das Porphyrin im angeregten Zustand als primärer Elektronendonator und der Carotinoidteil als sekundärer Donor. Wie in Abbildung 7 gezeigt, ermöglicht die selektive Anregung des Porphyrins (Schritt 1) diesen Elektronentransfer, wobei das angeregte Porphyrin ein Elektron zum Akzeptor C<sub>60</sub> überträgt, so daß eine Ladungstrennung erfolgt (Schritt 3).



**Abbildung 7.** Angeregte Zustände eines Carotinoid(C)-Porphyrin(P)-Fulleren-Trimers.<sup>[31i, j, l]</sup>

In Konkurrenz zur Ladungsrekombination (Schritt 6) steht die Möglichkeit, daß der sekundäre Donor, das Carotinoid, ein Elektron an den primären Donor, das Porphyrin-Kation, abgibt (Schritt 5), so daß ein zweiter ladungstrennter Zustand  $\text{C}^{\bullet+} - \text{P} - \text{C}_{60}^{\bullet-}$  entsteht (Lebensdauer in Benzonitril: 770 ns; Quantenausbeute: 0.12).<sup>[31i]</sup> Letztlich rekombinieren auch hier die Ladungen, was zum Grundzustand zurückführt (Schritt 7).

Ein weiterer Weg zur Erhaltung eines ladungstrennten Zustandes ist ein Singulett-Singulett-Energietransfer vom selektiv angeregten Porphyrin zum Fulleren (Schritt 2). Der auf diese Weise gebildete Zustand  $\text{C} - \text{P} - {}^1\text{C}_{60}^*$  geht durch einen Elektronentransfer vom Porphyrin zum Fulleren in den ladungstrennten Zustand  $\text{C} - \text{P}^{\bullet+} - \text{C}_{60}^{\bullet-}$  über (Schritt 4). Die bei der Ladungsrekombination teilweise entstehenden Triplettzustände sind in der Abbildung 7 aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

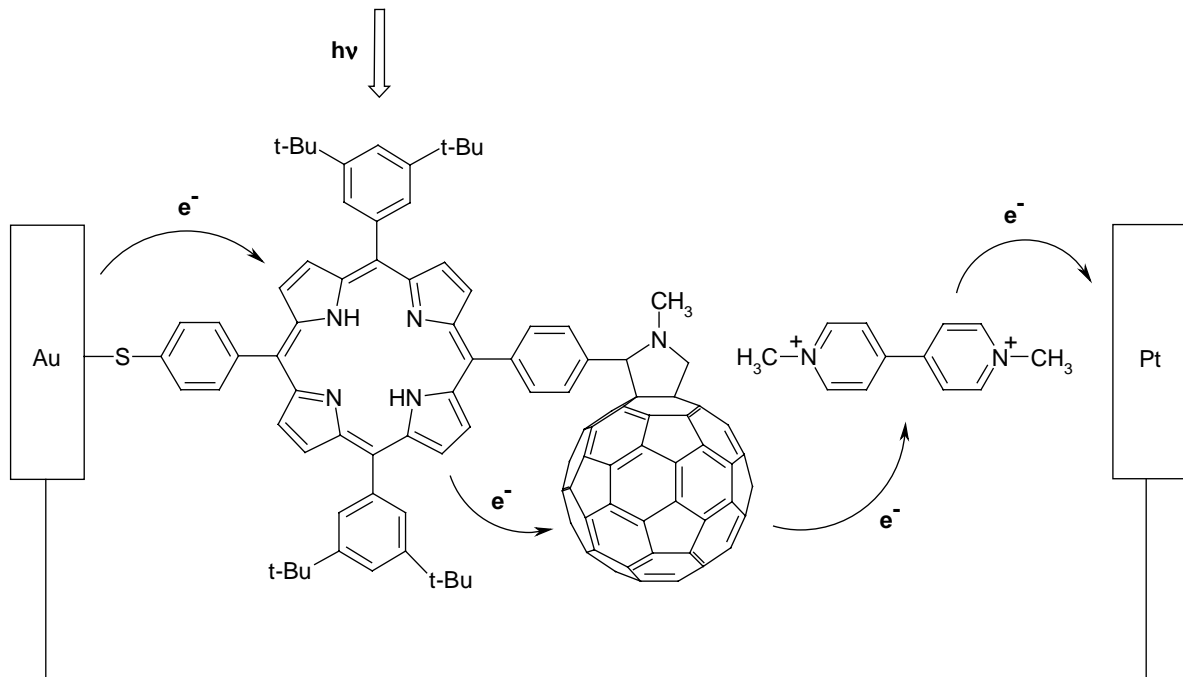


**Abbildung 8.** Fullerene( $C_{60}$ )-Porphyrin-Hexamer **10** als Antennen-Reaktionszentrum-Modell von D. Gust und J. S. Lindsey et al.<sup>[31a]</sup>

Ein interessantes Photosynthesemodell wurde kürzlich von J. S. Lindsey und D. Gust et al. entwickelt.<sup>[31a]</sup> Ihnen gelang die Synthese des Hexamers **10**, das ein Antennensystem aus vier Zink-Porphyrineinheiten und ein Reaktionszentrum, bestehend aus einem metallfreien Porphyrin und Fulleren, beinhaltet (vgl. Abbildung 8). Dabei fangen die Antennen-Porphyrine, wie im natürlichen System beschrieben (vgl. Kapitel 1.2.1), das Licht ein und transportieren die Energie zum zentralen Porphyrin. Nach einem weiteren Energietransfer auf das metallfreie Porphyrin des angeknüpften Reaktionszentrums kommt es dann zum Elektronentransfer auf den Fulleren-Akzeptor, wobei die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes in 2-Methyltetrahydrofuran mit 1330 ps bestimmt werden konnte.

Eine für die praktische Anwendung interessante Dyade wurde von Y. Sakata et al. entwickelt.<sup>[31e, o]</sup> Ihnen gelang die Synthese einer Porphyrin-Fulleren-Dyade, die eine Methylsulfid-Gruppe trägt, mit der sich das Dimer auf einer Goldoberfläche immobilisieren lässt (vgl.

Abbildung 9). Dadurch ist es möglich, den durch den Elektronentransfer entstehenden Photostrom direkt zu messen und später auch zu nutzen. Als beweglicher Ladungsträger wurde bei den Messungen Methylviologen zugesetzt.



**Abbildung 9.** Immobilisierung einer Porphyrin-Fulleren-Dyade (nach Lit.<sup>[25a, c]</sup>).

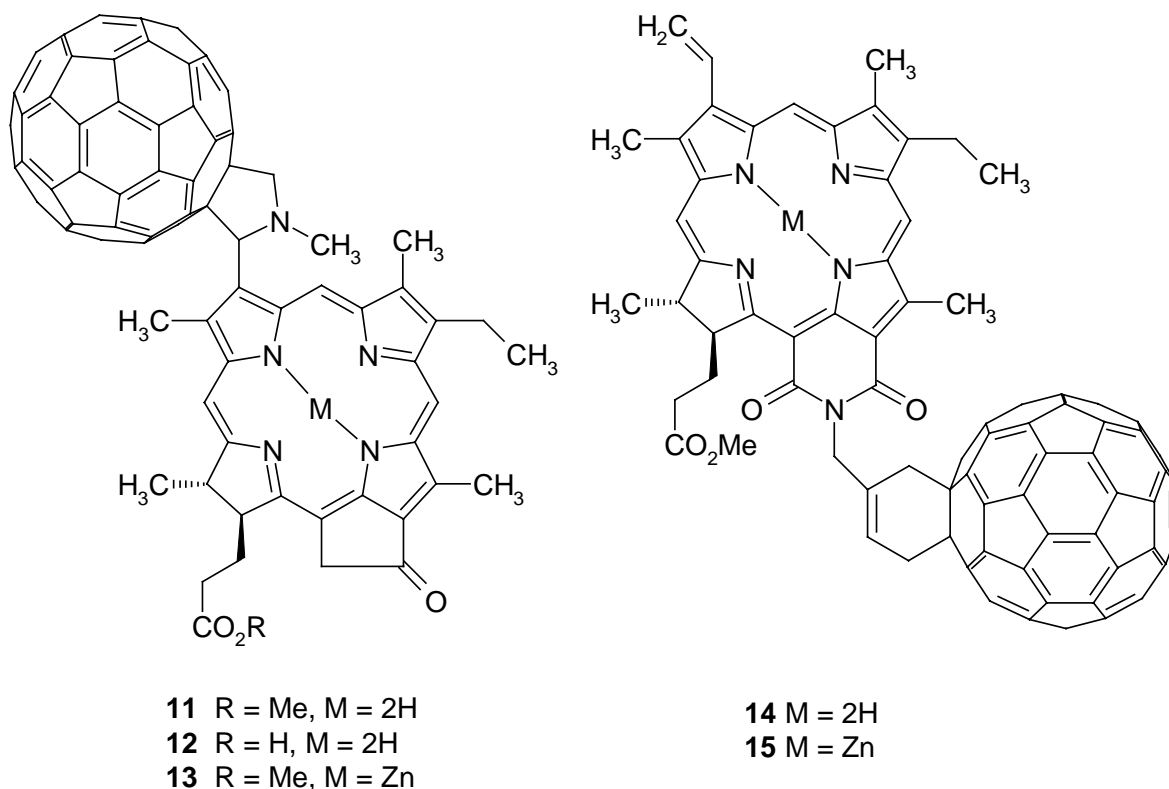
Die Verwendung von Chlorinderivaten in der Synthese von Donor-Fulleren-Dyaden ist neben der Synthese des in dieser Dissertation beschriebenen Dimers bislang nur in zwei Beispielen publiziert worden,<sup>[35]</sup> obwohl der in der Natur verwendete Donor ein Chlorophyll und damit ein Chlorinderivat ist. In der von P. Hynninen et al.<sup>[35b, c]</sup> veröffentlichten Synthese der Dyaden **11-13** wurde dabei ein Phytychlorin als Donor verwendet (Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes in THF: 20 ps), wohingegen R. K. Pandey et al.<sup>[35a]</sup> ein Purpurinderivat als Donor eingesetzt haben (**14 + 15**, Abbildung 10).

Neben Porphyrinen und Chlorinen, wurden auch andere Donoren in Photosynthesemodellen, die auf Fulleren als Akzeptor basieren, eingesetzt. So sind bis heute Systeme bekannt, in denen die folgenden Gruppen als Donor mit Fulleren C<sub>60</sub> verknüpft sind:

- Phthalocyanine<sup>[36]</sup>
- Hemiporphyrazine<sup>[36b]</sup>
- Carotinoide<sup>[37]</sup>
- Übergangsmetallkomplexe<sup>[38]</sup>
- Ferrocene<sup>[39]</sup>
- Polycyclische Aromaten<sup>[40]</sup>

- Aromatische Amine<sup>[41]</sup>
- Tetrathiofulvalene<sup>[42]</sup>

Des Weiteren sind in der Literatur auch Dimere beschrieben, in denen Elektronenakzeptoren mit Fullerenen verknüpft sind.<sup>[43]</sup> So wurde zum Beispiel von M. Iyoda et al. ein Fulleren mit einem Chinon verknüpft.<sup>[43c]</sup>



**Abbildung 10.** Fulleren-Chlorin-Dyaden **11**, **12** und **13** von P. H. Hynninen et al.<sup>[35b, c]</sup> sowie **14** und **15** von R. K. Pandey et al.<sup>[35a]</sup>

Neben den bisher beschriebenen kovalent verknüpften Donor-Fulleren-Systemen sind auch Modelle untersucht worden, in denen Porphyrine<sup>[44]</sup> oder andere Elektronendonoren<sup>[45]</sup> mit Fulleren C<sub>60</sub> nicht kovalent verbunden sind und einen charge-transfer-Komplex bilden. In diesen Photosynthesemodellen findet der Elektronentransfer intermolekular statt.

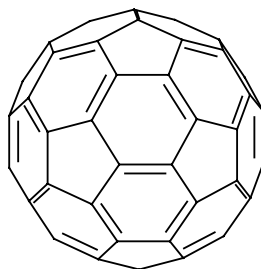


## 2 FULLERENE

### 2.1 Allgemeines<sup>[27, 46]</sup>

Die Fullerene, dritte Modifikation des Kohlenstoffs neben Graphit und Diamant, wurden bereits 1970 von E. Osawa theoretisch vorhergesagt.<sup>[27, 46]</sup> Auf der Suche nach katalytisch aktiven Kohlenstoff-Clustern entdeckte eine Wissenschaftlergruppe der Firma Exxon 1984, daß bei der Verdampfung von Graphit mittels eines Lasers die massenspektrometrischen Peaks für die C<sub>60</sub>- und C<sub>70</sub>-Cluster leicht erhöht waren, wofür sie allerdings keine Erklärung fanden.<sup>[47]</sup> So dauerte es bis 1985, als F. Curl, E. Smalley und H. W. Kroto der experimentelle Nachweis der Fullerene gelang,<sup>[48]</sup> wofür ihnen 1996 der Nobelpreis für Chemie zuerkannt wurde.<sup>[49]</sup> Allerdings konnten sie nur einige zehntausend Fullerenmoleküle herstellen und im Massenspektrometer nachweisen. Eine leistungsfähige Methode zur Herstellung von Fullerenen im größeren Maßstab entwickelten W. Krätschmer und D. Huffman 1990,<sup>[50]</sup> wodurch die chemische Forschung mit Fullerenen erst möglich wurde.<sup>[a]</sup> Bei dieser Methode wird Graphit durch Widerstandsheizten in strömendem Helium verdampft, so daß eine Fullerenmischung von ungefähr 75 % C<sub>60</sub>, 23 % C<sub>70</sub> und einem Rest größerer Fullerene entsteht (Fullerenausbeute: 14 %). Am einfachsten lassen sich Fullerene durch Verdampfen von Graphit im elektrischen Lichtbogen herstellen (10-45 % Fullerenausbeute). Eine Totalsynthese von C<sub>60</sub>, die als eine große präparative Herausforderung der Organischen Chemie gilt, ist bis heute nicht gelungen, obwohl sich schon viele Forschergruppen daran versucht haben.<sup>[46a]</sup> Mittlerweile wurden Fullerene sogar schon in natürlichen Quellen wie z. B. Gesteinen gefunden, allerdings nur in sehr kleinen Konzentrationen.<sup>[51]</sup>

Der Urtypus dieser Fullerene, das C<sub>60</sub> **16**, ist hochsymmetrisch, besitzt Ikosaeder(I<sub>h</sub>)-Symmetrie und ist wie ein Fußball mit einem Durchmesser von 8.8 Å geformt.<sup>[25c]</sup> Es ist aus zwölf Fünfecken und 20 Sechsecken aufgebaut, und zwar so, daß sich keine Fünfecke direkt berühren.



**16**

Diese Anzahl von 12 Fünfecken ist erforderlich, um ein geschlossenes Sphäroid zu erhalten, was bereits vom Schweizer Mathematiker L. Euler bewiesen wurde. Die Zahl der Sechsecke

<sup>[a]</sup> W. Krätschmer und D. Huffman war dieses Experiment bereits 1983 gelungen, jedoch konnten sie zu diesem Zeitpunkt die experimentellen Ergebnisse noch nicht deuten.<sup>[46b]</sup>

kann dagegen in einem weiten Rahmen variieren. So besitzt das „rugbyförmige“  $C_{70}$  25 Sechsecke. Das kleinste bekannte Fulleren ist das  $C_{32}$ , eines der größten bisher gefundenen das  $C_{960}$ . Die Zahl der Kohlenstoffatome muß dabei geradzahlig sein und beträgt  $2 \cdot (10 + M)$ , wobei  $M$  die Zahl der Sechsecke angibt. Benannt wurden die Fullerene nach dem amerikanischen Ingenieur und Philosophen R. Buckminster Fuller, der durch seine geodätischen Kuppelbauten bekannt geworden ist, die dem selben Bauprinzip gehorchen.<sup>[52]</sup> So werden die Fullerene auch Buckminsterfullerene bzw. „Buckyballs“ genannt.

## 2.2 Die Bildung von Fullerenen<sup>[27, 46]</sup>

Fullerene, die thermodynamisch weniger stabil als Graphit und Diamant sind, werden bei der Graphitverdampfung gebildet, was auf eine kinetische Kontrolle bei der Bildung schließen läßt. Ein weiterer Beleg dafür ist die Tatsache, daß mehr  $C_{60}$  als  $C_{70}$  gebildet wird, obwohl  $C_{70}$  thermodynamisch stabiler ist. Ausschlaggebend für die Bildung von  $C_{60}$  ist die sogenannte „Fünfeck-Regel“. Sie besagt, daß die Fünfecke in den Fullerenen keine gemeinsame Kante haben dürfen, da die Moleküle ansonsten sterisch zu gespannt und damit energetisch ungünstig sind, weshalb sie bei Energiezufuhr leicht wieder aufbrechen. Das  $C_{60}$  ist das kleinste Fulleren, das dieser Regel gehorcht. Bei der Bildung der Fullerene aus verdampftem Graphit bilden sich zunächst aus den einzelnen Kohlenstoffatomen lineare Kohlenstoffketten, die sich zu Ringen zusammenschließen. Mit fortschreitendem Wachstum brechen diese Ringe wieder auf und lagern sich zu polycyclischen Wabenstrukturen, die auch als Teile von Graphitschichten angesehen werden können, um. Durch den Einbau von Fünfecken, welche durch das entsprechende Umordnen der Bindungen am Rand entstehen, bilden sich dann letztendlich die Fullerene. Wichtig für diesen Prozeß sind hohe Temperaturen (ca. 3000 °C) und das Arbeiten in einem Inertgas unter entsprechendem Druck (ca. 140 mbar).

## 2.3 Spektroskopische Eigenschaften

Im folgenden sollen ausgewählte spektroskopische Eigenschaften des  $C_{60}$  aufgezeigt werden: Im  $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ <sup>[53]</sup> zeigt sich nur ein Signal bei  $\delta = 143.2$  ppm, d. h. alle 60 Kohlenstoffatome sind aufgrund der Ikosaedersymmetrie äquivalent. Das  $C_{60}$  dreht sich dabei wie ein Kreisel mehr als 100 Millionen mal in der Sekunde. Beim  $C_{70}$  sind dagegen schon 4 Signale zu beobachten, da die Ikosaedersymmetrie aufgehoben ist. Das Problem bei solchen Messungen ist die geringe Löslichkeit von Fullerenen einerseits, weshalb nur geringe Mengen in der NMR-Probe zu finden sind, und die langen Spin-Gitter-Relaxationszeiten ( $T_1 \geq 20\text{s}$  für das  $C_{60}$ ) andererseits, weshalb eine große Anzahl von Akkumulationen (z. B. 5780 innerhalb von 32 h)<sup>[53]</sup> nötig ist. Im  $\text{IR-Spektrum}$ <sup>[27]</sup> sind von den 174 möglichen und 42 zu unterscheidenden Schwingungen nur vier Signale IR-aktiv und somit zu beobachten:  $\tilde{\nu} = 1430 \text{ cm}^{-1}$  (m),

1182 (m), 577 (m), 527 (s). Im *UV/VIS-Spektrum*<sup>[53]</sup> sind einige starke Banden zwischen 190 und 410 nm zu beobachten:  $\lambda = 256, 211, 328, 404$  nm. Im sichtbaren Bereich des Spektrums sind weiterhin einige schwache Banden zu erkennen ( $\lambda = 492, 540, 568, 591, 598, 621$  nm), die für die violette Farbe von gelöstem C<sub>60</sub> verantwortlich sind, da im Bereich zwischen 420 und 440 nm sowie über 635 nm keine Banden zu finden sind. Eine für funktionalisierte Fullerene typische Absorption, die allerdings nur sehr schwach ist, liegt bei 705 nm.<sup>[144]</sup> Messungen mit Hilfe der *Röntgenstrukturanalyse*<sup>[46b]</sup> ergaben eine kubisch-flächenzentrierte Packung des C<sub>60</sub> im Kristall.

## 2.4 Chemische Eigenschaften und Reaktivität<sup>[27, 54]</sup>

Da alle Kohlenstoffatome der Fullerene quaternär sind und keine Wasserstoffsubstituenten besitzen, sind Substitutionsreaktionen, wie sie für aromatische Systeme charakteristisch sind, nicht möglich. So bleiben drei Klassen chemischer Reaktionen: *Elektronentransferreaktionen (Reduktionen)*, *Additionsreaktionen* sowie *Ringöffnungs- und Abbaureaktionen*.

Die Reaktivität der Fullerene ist vergleichbar mit der Reaktivität von elektronenarmen Polyolefinen. So besitzen Fullerene eine hohe Elektrophilie, die mit zunehmender Substitution nur leicht abnimmt. Daher kommt es oft zu Mehrfachadditionen bzw. -reduktionen, da die Reaktivität der Fullerene nach einer Reaktion noch hoch genug ist. Eine der wichtigsten Herausforderungen der Fullerenchemie ist deshalb die Kontrolle der Regioselektivität und damit die Synthese von einzelnen Konstitutionsisomeren (vgl. Kapitel 2.4.3).

Die meisten Additionsreaktionen sind exotherme Reaktionen, da hierbei aus dem sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom des Fulleren ein sp<sup>3</sup>-hybridisiertes wird, was zu einer lokalen Abnahme der Spannung im Fullerenmolekül führt. Diese Triebkraft nimmt mit zunehmender Addition an das C<sub>60</sub> ab, so daß dann längere Reaktionszeiten nötig sind. Bei einer zu hohen Anzahl an Substituenten ergibt sich das entgegengesetzte Bild. Nun führt die zu hohe Anzahl an sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen dazu, daß diese aufgrund der Kugelform des Gerüsts keinen optimalen Tetraederwinkel mehr annehmen können. In diesen Fällen kommt es dann leicht zur Eliminierung. Aus den eben aufgeführten Prinzipien erkennt man, daß für ein kugelförmiges Molekül eine Mischung von sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen thermodynamisch am günstigsten ist, wodurch sich die Reaktivität von C<sub>60</sub> und seinen Additionsverbindungen ergibt. Diese gegensätzlichen Effekte steuern also die Mehrfachadditionen an C<sub>60</sub>.

Da die Löslichkeit von Fullerenen und ihren Derivaten ein entscheidender Faktor in der Fullerenchemie ist, soll hier noch kurz darauf eingegangen werden. Die Löslichkeit von Fullerenen in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist begrenzt. So lösen sich beispielsweise nur 0.26 Milligramm C<sub>60</sub> in einem Milliliter Dichlormethan. Aus diesem Grund benutzt

man bei Reaktionen aromatische Lösungsmittel wie Toluol (Löslichkeit: 2.8 mg/ml) oder 1,2-Dichlorbenzol (Löslichkeit: 27 mg/ml).

### 2.4.1 Mögliche chemische Reaktionen<sup>[27]</sup>

Folgende chemische Reaktionstypen sind bislang mit Fullerenen durchgeführt worden:

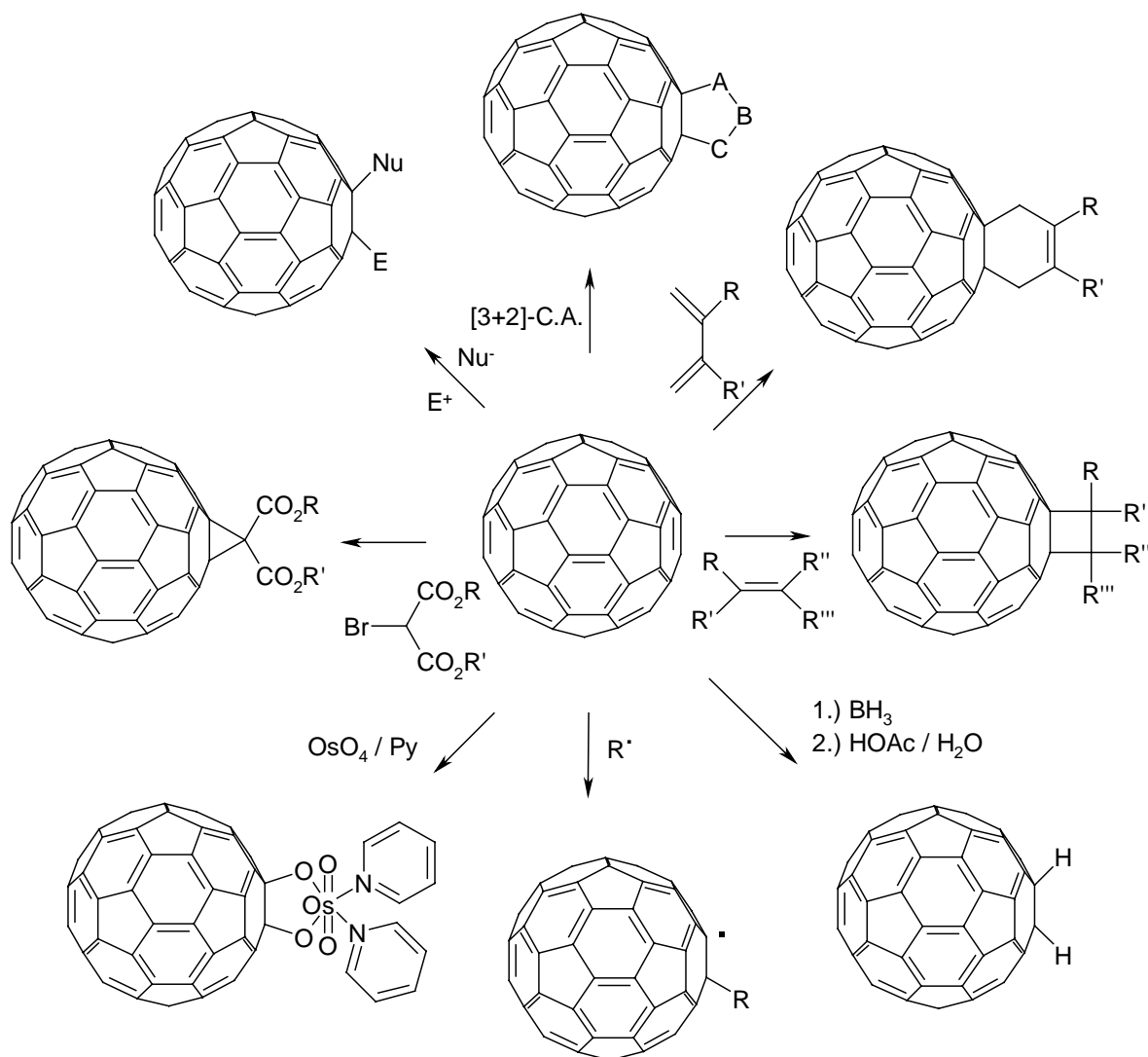
- Reduktionen
- Nucleophile Additionen
- Cycloadditionen
- Hydrierungen
- Radikaladditionen
- Komplexbildung mit Übergangsmetallen
- Oxidationen und Reaktionen mit Elektrophilen

Die ersten Reaktionen, die mit  $C_{60}$  durchgeführt wurden, waren *Reduktionen*. Diese bestätigten die vorhergesagte Elektrophilie und große Elektronenaffinität des  $C_{60}$ . Reduktionen des Fullerenes mit Metallen wie Lithium oder Calcium führen zu Fulleridsalzen. Organische Donormoleküle wie z. B. Porphyrin-Metall-Komplexe reagieren mit Fullerenen zu charge-transfer-Komplexen (vgl. Kapitel 1.3.2). Die Fulleridanionen sind u. a. auch von synthetischem Interesse, da sie weitere Reaktionen, z. B. mit Elektrophilen, eingehen können.

Aufgrund der Tatsache, daß  $C_{60}$  sich wie ein elektronenarmes Polyolefin verhält und ein stark elektronegatives System ist, verwundert es nicht, daß *nucleophile Additionen* an das Fullerenengerüst leicht stattfinden. So sind Additionen von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Nucleophilen bekannt, wie z. B. von Organolithiumverbindungen, aliphatischen primären oder sekundären Aminen und Hydroxidionen, dessen Additionsprodukte allerdings sauerstoffempfindlich sind. Auch intramolekulare nucleophile Additionen, die z. B. zu Cyclopropanringen führen, sind bekannt (Bingel-Reaktion, vgl. Kapitel 1.3.2).

*Cycloadditionen* sind die wohl wichtigsten Reaktionen zur Funktionalisierung von Fullerenen. Da  $C_{60}$  sehr dienophil ist, eignen sich vor allem Diels-Alder-Reaktionen, wobei in einigen Fällen allerdings leicht Zersetzung der Produkte bei höheren Temperaturen durch Cycloreversion eintritt. Diese Neigung zur Rückreaktion zum Fullerenengerüst ist allgemein bei vielen Additionsprodukten feststellbar, wobei sie bei Cycloadditionsprodukten allerdings oft kinetisch gehemmt ist, was dann zu thermisch und chemisch bemerkenswert stabilen Fullerenderivaten führt. So sind die Additionsprodukte, die durch die Verwendung von *o*-Chinodimethanen entstehen, thermisch stabil, da sich bei ihnen durch die Cycloaddition ein stabilisierendes aromatisches System ausbildet.<sup>[79a]</sup> Interessant ist auch die Verwendung von Mikrowellenstrahlung bei Diels-Alder-Additionen von *o*-Chinodimethanen an das Fulleren. So kann

auf diese Weise die Addition beschleunigt und somit z. B. auch Produkte erhalten werden, die sich bei langem Erhitzen zersetzen.<sup>[79a]</sup> Da  $C_{60}$  sich auch wie ein 1,3-Dipolarophil verhält, sind diverse (3+2)-Cycloadditionen, z. B. mit Diazomethanen, Diazoamiden, Diazoacetaten, Aziden, Azomethinyliden<sup>[32]</sup> und Nitriloxiden, bekannt. Ferner sind auch viele (2+2)-Cycloadditionen mit  $C_{60}$  durchgeführt worden, z. B. mit Enonen und elektronenreichen Alkinen. Interessant ist auch die Möglichkeit der Photodi- bzw. -polymerisierung von  $C_{60}$ . Schließlich sind auch (2+1)-Cycloadditionen, z. B. mit Carbenen, bekannt.



**Schema 3.** Reaktionsmöglichkeiten von Fullerenen.<sup>[27]</sup>

Des Weiteren sind einige *Hydrierungen* des Fullerengerüsts beschrieben, z. B. mit  $Li/NH_3$  oder  $H_2/Ru/C$ . Allerdings sind die entstehenden Oligohydrofullerene nicht besonders stabil, da die Hydrierung eine starke Spannung im Molekül zur Folge hat.

Ferner sind *Radikaladditionen* bekannt, z. B. von  $R\cdot$ ,  $RS\cdot$  oder  $RO\cdot$ , wobei sich die Fullerene wie Radikalschwämme verhalten. Die entstehenden Fullerenradikale dimerisieren entweder oder sättigen die freie Radikalstelle durch die Addition eines weiteren Radikals ab.

Auch *Komplexbildung* von Fullerenen mit *Übergangsmetallen* als  $\eta^2$ -Komplex wurde beobachtet, was wiederum den Elektronenmangel der Fullerene zeigt.

Aufgrund der elektrophilen Reaktivität der Fullerene ergibt sich, daß *Oxidationen und Reaktionen mit Elektrophilen* nur sehr schwer durchzuführen sind. Allerdings sind auch solche Reaktionen schon in beachtlicher Zahl durchgeführt worden, z. B. mit  $^1\text{O}_2$  bzw.  $\text{OsO}_4$  oder  $\text{F}_2$ .

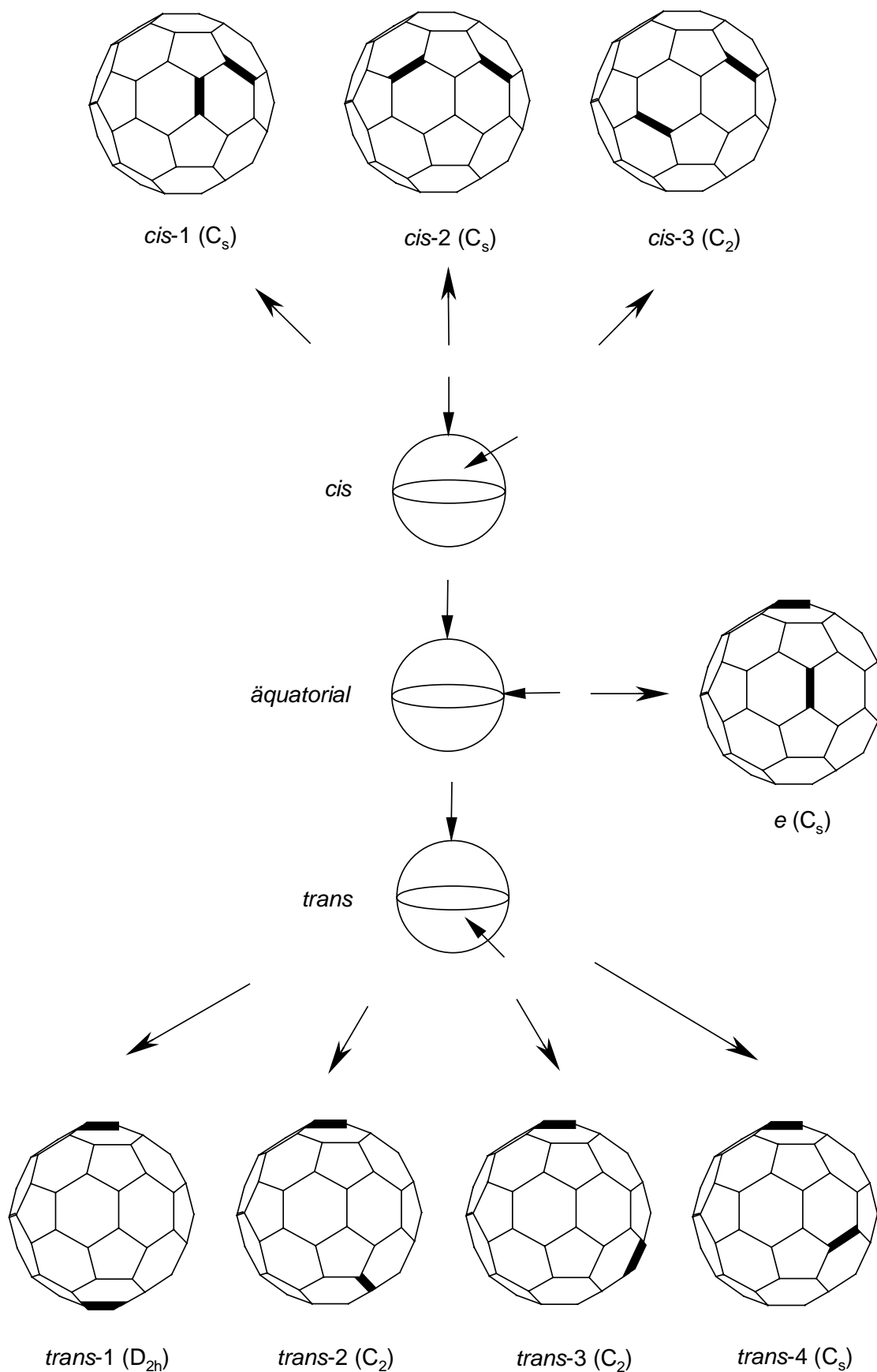
#### 2.4.2 Regioselektivität bei Additionsreaktionen<sup>[27]</sup>

Theoretische und experimentelle Bestimmungen der Struktur von  $\text{C}_{60}$  haben ergeben, daß die Bindungen zwischen zwei Sechsecken (6-6-Bindung, 138 pm) im Fulleren kürzer sind als die Bindungen zwischen einem Fünf- und einem Sechseck (5-6-Bindung, 145 pm). Die energetisch günstigste der insgesamt 12500 theoretisch möglichen Kekulé-Resonanzstrukturen des  $\text{C}_{60}$  ist somit diejenige, bei der alle Doppelbindungen zwischen zwei Sechsecken liegen. Daraus ergibt sich ein Prinzip der Fullerenchemie, nämlich die Minimierung von 5-6-Doppelbindungen, das die Regioselektivität von Additionsreaktionen beschreibt. Somit finden 1,2-Additionen an das Fulleren immer an der Bindung zwischen zwei Sechsecken statt. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten ist auch eine 1,4-Addition möglich, wobei die Stabilität dann durch die verminderte sterische Wechselwirkung der Substituenten in 1,4-Position erzielt wird. In einigen Fällen ist weiterhin ein 1,6-Additionsprodukt beobachtet worden, bei dem der Fulleren-Sechsring geöffnet ist (vgl. Dyade **8**, Kapitel 1.3.2). Dieses Produkt entsteht durch Umlagerung eines 1,2-Additionsproduktes, das intermediär auftritt.

Ein interessantes Forschungsgebiet ist die Mehrfachaddition an das Fulleren, die nur eine sehr begrenzte Regioselektivität aufweist. Bei der Zweifachaddition von *o*-Chinodimethanen an  $\text{C}_{60}$  entsteht zum Beispiel ein komplexes Gemisch an Bisaddukten, die säulenchromatographisch nicht mehr zu trennen sind, sondern nur noch durch HPLC.<sup>[79a]</sup> Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit auch an den aufgetretenen Bisaddukten beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.1.4.2).

Bei der zweiten Addition eines Reagenzes an Fulleren  $\text{C}_{60}$  ergeben sich theoretisch, wenn es - wie oben erwähnt - nur zu Additionen an 6-6-Doppelbindungen kommt, acht mögliche Produkte (vgl. Schema 4).

Relativ zu der 6-6-Doppelbindung, an der die erste Addition stattgefunden hat, kann die zweite Addition in drei Gebieten des Fullerens ablaufen, nämlich in derselben Hemisphäre (*cis*), am Äquator (*e*) und in der gegenüberliegenden Hemisphäre (*trans*) (vgl. Schema 4). Die Additionen in derselben Hemisphäre können weiterhin in drei verschiedene Fälle, nämlich *cis*-1, *cis*-2 und *cis*-3 unterteilt werden, während im *trans*-Fall vier verschiedene Bisaddukte (*trans*-1 bis *trans*-4) möglich sind. Ein chirales Additionsmuster mit einer  $C_2$ -Symmetrie liegt dabei im Falle von *cis*-3, *trans*-2 und *trans*-3 vor.



**Schema 4.** Mögliche Konstitutionsisomere der Bisaddition an Fulleren- $C_{60}$  (nach Lit.<sup>[271]</sup>).

Hauptsächlich wegen der sterischen Hinderung ist die *cis*-1-Anordnung energetisch am ungünstigsten, so daß dieses Additionsmuster experimentell (vgl. Tabelle 1) auch nicht gefunden wird. Die beiden Hauptprodukte einer Bisfunktionalisierung sind *e* und *trans*-3, wobei neben thermodynamischen vermutlich auch kinetische Gründe für die Bevorzugung bestimmter Additionsmuster ausschlaggebend sind, da die berechneten Bildungsenergien des *e*- und der *trans*-Produkte sehr ähnlich sind.<sup>[27]</sup> Das *trans*-1-Addukt ist zum Beispiel statistisch bedingt weniger aufzufinden, da die zweite Addition in diesem Fall nur an einer bestimmten 6-6-Doppelbindung stattfinden kann, während in allen anderen Fällen vier 6-6-Doppelbindungen zur Verfügung stehen.

Additions- muster	<i>trans</i> -1	<i>trans</i> -2	<i>trans</i> -3	<i>trans</i> -4	<i>e</i>	<i>cis</i> -1	<i>cis</i> -2	<i>cis</i> -3
Ausbeute [%]	2	13	30	9	38	0	2	6

**Tabelle 1.** Relative Ausbeute der konstitutionsisomeren Bisaddukte  $C_{62}(CO_2Et)_2$ .<sup>[27]</sup>

Bei der Addition eines dritten Moleküls kann es insgesamt zu 46 möglichen konstitutionsisomeren Trisaddukten kommen. Da eine Trennung dieser Produkte bei zunehmender Funktionalisierung des Fulleren schwieriger wird und auch nur sehr kleine Ausbeuten erhalten werden, ist die Kontrolle der Regioselektivität bei Mehrfachadditionen momentan im Interesse der aktuellen Forschung und wird im folgenden Kapitel dargestellt.

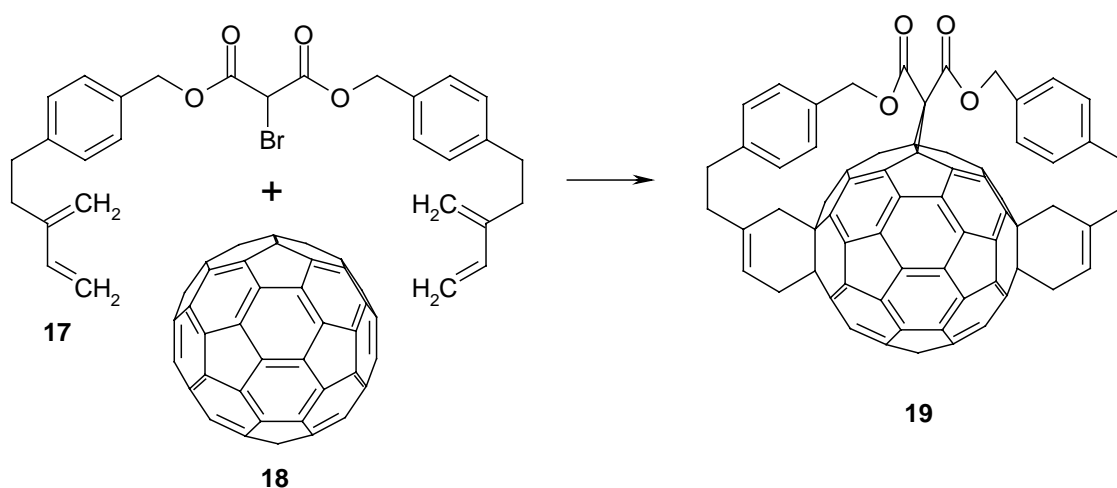
### 2.4.3 Gesteuerte Mehrfachadditionen an das Fulleren<sup>[56]</sup>

Seit der ersten Veröffentlichung von F. Diederich et al.<sup>[57c]</sup> zur selektiven Synthese von Fulleren-Bisaddukten ist dieser Forschungsbereich intensiv bearbeitet worden. Bis zu dem Zeitpunkt waren Mehrfachaddukte mühsam getrennt worden und daher nur in sehr kleinen Ausbeuten erhältlich. Allerdings konnte festgestellt werden, daß die Regioselektivität einer Mehrfachaddition mit steigender Funktionalisierung stetig zunimmt. So erfolgt bereits die dritte Addition an ein *e,e*-Fulleren, das zuvor aus einer Mischung von sieben der acht möglichen Bisaddukte isoliert worden war, mit einer Selektivität von 40 % in der äquatorialen (*e*) Position und die weiteren Additionen an ein *e,e,e*-Fulleren-Trisaddukt ausschließlich in den äquatorialen Positionen.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend war es also „lediglich“ nötig, regioselektiv ein Trisaddukt des Fulleren herzustellen, welches dann ohne besondere Konzepte weiter selektiv funktionalisiert werden könnte. Mittlerweile gibt es einige Konzepte zur selektiven Mehrfachaddition an Fullere, von denen einige im folgenden kurz skizziert werden sollen.



Das erste zu diesem Thema publizierte Verfahren ist das der Spacer-kontrollierten Addition von F. Diederich et al.,<sup>[57c]</sup> das auf ein von R. Breslow et al.<sup>[58]</sup> entwickeltes Verfahren zurückgeht, das dieser zur selektiven Funktionalisierung von Steroiden verwendet hatte. Dabei wurde von F. Diederich et al. die Länge des Spacers, der durch eine Ankergruppe mittels einer Bingel-Reaktion<sup>[29]</sup> am Fulleren angeknüpft wurde, zuvor durch semiempirische Verfahren berechnet. Anschließend wurden dann die an den Spacer-Enden befindlichen Dien-Gruppen in einer Diels-Alder-Addition mit dem Fulleren selektiv in den äquatorialen Positionen verknüpft (vgl. Schema 5). Der Spacer, der nun nicht mehr benötigt wird, konnte dann in einigen Fällen in einem folgenden Schritt entfernt werden. Eine Alternative besteht darin, nach der weiteren, nun selektiv äquatorial verlaufenden Funktionalisierung des Trisadduktes **19**, die beiden durch die Diels-Alder-Reaktion geschaffenen Verbindungen wieder zu lösen, um auf diese Weise an diesen Stellen weitere Gruppen anknüpfen zu können.



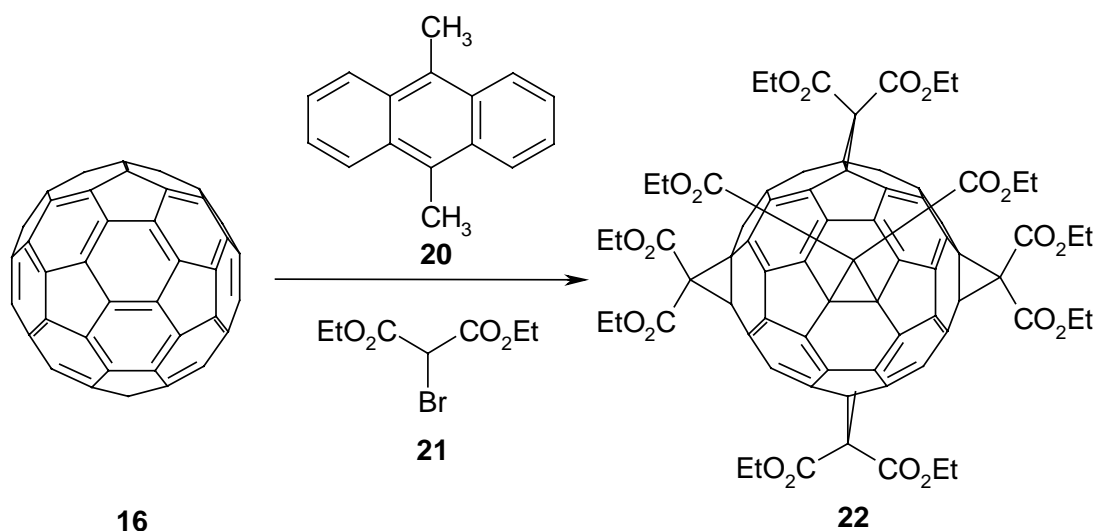
**Schema 5.** Selektive Spacer-kontrollierte Mehrfachfunktionalisierung nach F. Diederich et al.<sup>[57c]</sup>

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Konstruktion eines Spacers, der lediglich über zwei reaktive Gruppe und keinen Anker verfügt. Hierbei ergibt sich die Regioselektivität der Bisaddition direkt aus dem Spacer-Abstand. Durch diese Methode konnten z. B. die Porphyrin-Fulleren-Addukte **4** und **5** (Spacer = Porphyrin, vgl. Kapitel 1.3.2)<sup>[57, 28h]</sup> als auch chirale Fulleren-Bisaddukte hergestellt werden, bei denen sich die Chiralität aus dem Additionsmuster ergibt.

Weitere Spacer-kontrollierte Additionen an das Fulleren mit anderen reaktiven Gruppen (*o*-Chinodimethane) wurden z. B. von J. Nishimura et al. durchgeführt.<sup>[59]</sup>

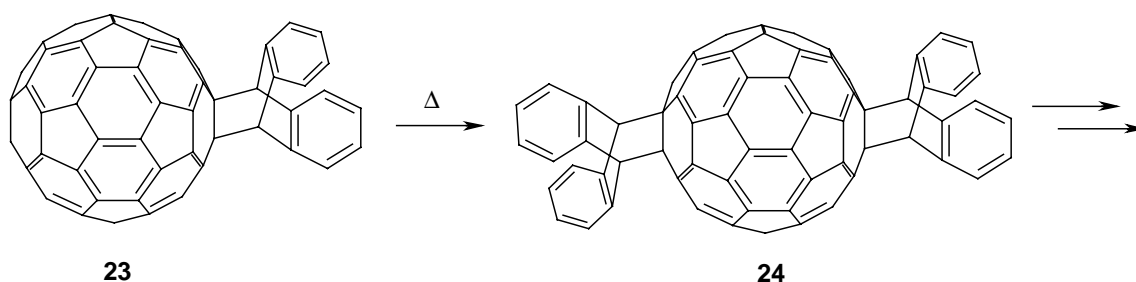
Ein von A. Hirsch et al.<sup>[60]</sup> entwickeltes Verfahren beruht auf der Verwendung von 1,9-Dimethylantracen (DMA) (**20**) als Templat, welches eine bereits bei Raumtemperatur reversible Diels-Alder-Reaktion mit Fulleren eingeht. So erhöht sich die Ausbeute eines selektiven all-*e*-Hexakis-Adduktes von 0.2 % ohne Zusatz von DMA auf 37 % unter Verwendung des

Templats. Der Grund hierfür liegt in der intermediären Mehrfachaddition des Templats an das Fulleren, wodurch die anzubringenden Gruppen, die sich irreversibel durch eine Bingel-Reaktion addieren, selektiv in die äquatorialen Positionen gelenkt werden. Somit werden schließlich sukzessive die Templatgruppen von den fester gebundenen Ziel-Additionsgruppen unter Bildung eines hochsymmetrischen Hexakis-Adduktes **22** verdrängt (Schema 6).



**Schema 6.** Selektive Templat-kontrollierte Mehrfachfunktionalisierung nach A. Hirsch et al.<sup>[60]</sup>

Eine ähnliche Beobachtung machten B. Kräutler et al.<sup>[61c]</sup> bei der Mehrfachaddition von 3,4-Dimethylbutadien an Fulleren. So konnte hierbei in erstaunlich hohen 26 % Ausbeute ein hochsymmetrisches Hexakisaddukt isoliert werden. Der Grund für diese erstaunliche Selektivität liegt vermutlich in der Reversibilität der Diels-Alder-Reaktion von 3,4-Dimethylbutadien an Fulleren. So erfüllt das 3,4-Dimethylbutadien in diesem Fall gleichzeitig auch eine Templatfunktion.



**Schema 7.** Selektive Templat-kontrollierte Mehrfachfunktionalisierung nach B. Kräutler et al.<sup>[61a, b]</sup>

Eine ebenfalls von B. Kräutler et al.<sup>[61a, b]</sup> entwickelte Methode beruht auf einem vergleichbaren Konzept. Zunächst wird in einer Festphasenreaktion aus einem Mono-Anthracen-Fulleren-Addukt **23** durch einen intermolekularen Anthracen-Transfer selektiv das *trans*-1-Bisanthracen-Fulleren-Addukt **24** hergestellt, wobei die spezifische Kristallpackung einen Templateffekt

beim Transfer ausübt (Schema 7). Anschließend werden die auf diese Weise selektiv angebrachten Anthracenreste genutzt, um weitere Additionen selektiv in den äquatorialen Positionen auszuführen, wodurch ein hochsymmetrisches Hexakisaddukt synthetisiert werden konnte. Danach besteht die Möglichkeit, die Anthracenreste thermisch in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion wieder zu entfernen, wodurch ein Tetrakisaddukt entsteht, in dem alle addierten Gruppen in einem äquatorialen Gürtel um das Fulleren liegen.

Durch die beschriebenen Methoden zur selektiven Mehrfachfunktionalisierung von Fullerenen ist es nun möglich, die gegenüber dem  $C_{60}$  veränderten Eigenschaften zu untersuchen. Durch die Mehrfachadditionen wird das  $\pi$ -System des Fulleren gestört, was dazu führt, daß z. B. die Reaktivität und die Elektronenakzeptoreigenschaft geringer werden. Letztendlich nähern sich die Eigenschaften dem eines normalen Olefins immer mehr an, da die Konjugation schrittweise gestört wird. Weiterhin nimmt auch die Fähigkeit des Fulleren zur Photosensibilisierung der Singulett-Sauerstoff-Bildung ab und schließlich verändert sich auch die Farbe von violett nach gelb, da das LUMO energetisch angehoben wird.

## 2.5 Praktische Anwendungen

Interessante Eigenschaften besitzen die sogenannten Metallofullerene  $M@C_{2n}$ , bei denen Metallatome endohedral vom Fulleren umschlossen werden.<sup>[27]</sup> Geprägt werden die Eigenschaften solcher Metallofullerene durch einen Elektronentransfer vom elektropositiven Metall zum elektronegativen Fulleren. Mögliche Anwendungen könnten z. B. Metallofullerenlaser oder Supraleiter sein. Auch eine Verwendung als Photosensibilisator oder als Transportmittel für reaktive Spezies ist denkbar. Für solche Anwendungen müßten jedoch zunächst Verfahren entwickelt werden, Metallofullerene im größeren Maßstab herzustellen.

Realistischere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in absehbarer Zeit in der Verwendung von elektronischen und optischen Eigenschaften, z. B. als Halbleiter. So sind beispielsweise dünne Fulleren-Polymerschichten hergestellt worden.<sup>[79a]</sup> Auch die Entwicklung supramolekularer Materialien auf Fullerenbasis ist momentan im Blickpunkt der aktuellen Forschung.<sup>[62]</sup>

Ferner wird die Nutzung von Fullerenen als Katalysator und in Arzneimitteln untersucht. Aufgrund der interessanten Eigenschaft des  $C_{60}$ , die Bildung von Singulett-Sauerstoff zu photosensibilisieren, ist u. a. eine Anwendung von Fullerenderivaten in der Photodynamischen Tumorthherapie denkbar.<sup>[63]</sup> Weiterhin kann die kugelförmige Gestalt des  $C_{60}$  zur molekularen Erkennung benutzt werden, was z. B. der Inhibierung von HIV-Protease dienen kann.<sup>[64]</sup> Um eine Anwendung von Fullerenverbindungen als Arzneimittel zu ermöglichen, muß die Wasserlöslichkeit der Fullerenverbindungen erhöht werden, was momentan auch Gegenstand der aktuellen Forschung ist.<sup>[63, 64]</sup>

### 3 AUFGABENSTELLUNG

Das Ziel dieser Dissertation war es, verschiedene künstliche Photosynthesysteme, in denen Fulleren  $C_{60}$  und ein Chinon als Elektronenakzeptoren dienen sollten, zu synthetisieren und photophysikalisch zu untersuchen. Als Donoren in diesen Modellsystemen waren an Stelle der in der Literatur häufig beschriebenen Porphyrine (vgl. Kapitel 1.3) die den natürlichen Photosynthese-Pigmenten zugrunde liegenden Chlorine vorgesehen. Ein weiterer interessanter Aspekt bei der Verwendung von Chlorinen als Elektronendonoren, der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet werden sollte, ist die Untersuchung der Abhängigkeit des Elektronentransfers von der Symmetrie der Donor-Akzeptor-Anordnung (vgl. Kapitel 1.3.1).<sup>[24]</sup> Aus dem Grund wurde die Synthese von zwei Chlorin-Fulleren-Dimeren angestrebt, bei denen sich in einem Fall das Fulleren am Ring-D und im anderen Fall am Ring-C des Chlorins befindet (Kapitel 3.2.1). Hierfür sollte im Rahmen dieser Arbeit eine neuartige Ringschlußreaktion zur Synthese des Chlorinmakrocyclus entwickelt und untersucht werden (Kapitel 3.1.1). Ein aus organisch-präparativer Sicht sehr interessantes Ziel war es, ein Chlorin zu synthetisieren, das sich als Dien für Diels-Alder-Reaktionen eignet. Auf diese Weise sollten durch die Verwendung von diversen Dienophilen neben den eben beschriebenen Zielmolekülen weitere Chlorinderivate erhalten werden (Kapitel 3.2.2).

#### 3.1 Synthese von Modellchlorinen und -corrinen

Neben den Partialsynthesen von Chlorinderivaten, bei denen das Zielmolekül in wenigen Reaktionsschritten aus ähnlichen, bereits vorhandenen wohlfeilen Verbindungen aufgebaut wird, hat wegen der Flexibilität der Auswahl der Substituenten und der größeren Selektivität die Totalsynthese des Chlorinmakrocyclus häufig Verwendung gefunden.<sup>[65]</sup> Dabei wird das makrocyclische Tetrapyrrolgerüst in konvergierender Synthese aus vier einzelnen Pyrrolbausteinen aufgebaut. Ein Beispiel hierfür ist die in unserem Laboratorium entwickelte Modellchlorinsynthese (vgl. Kapitel 3.1.1.1), die sich durch eine hohe Flexibilität und Selektivität auszeichnet.

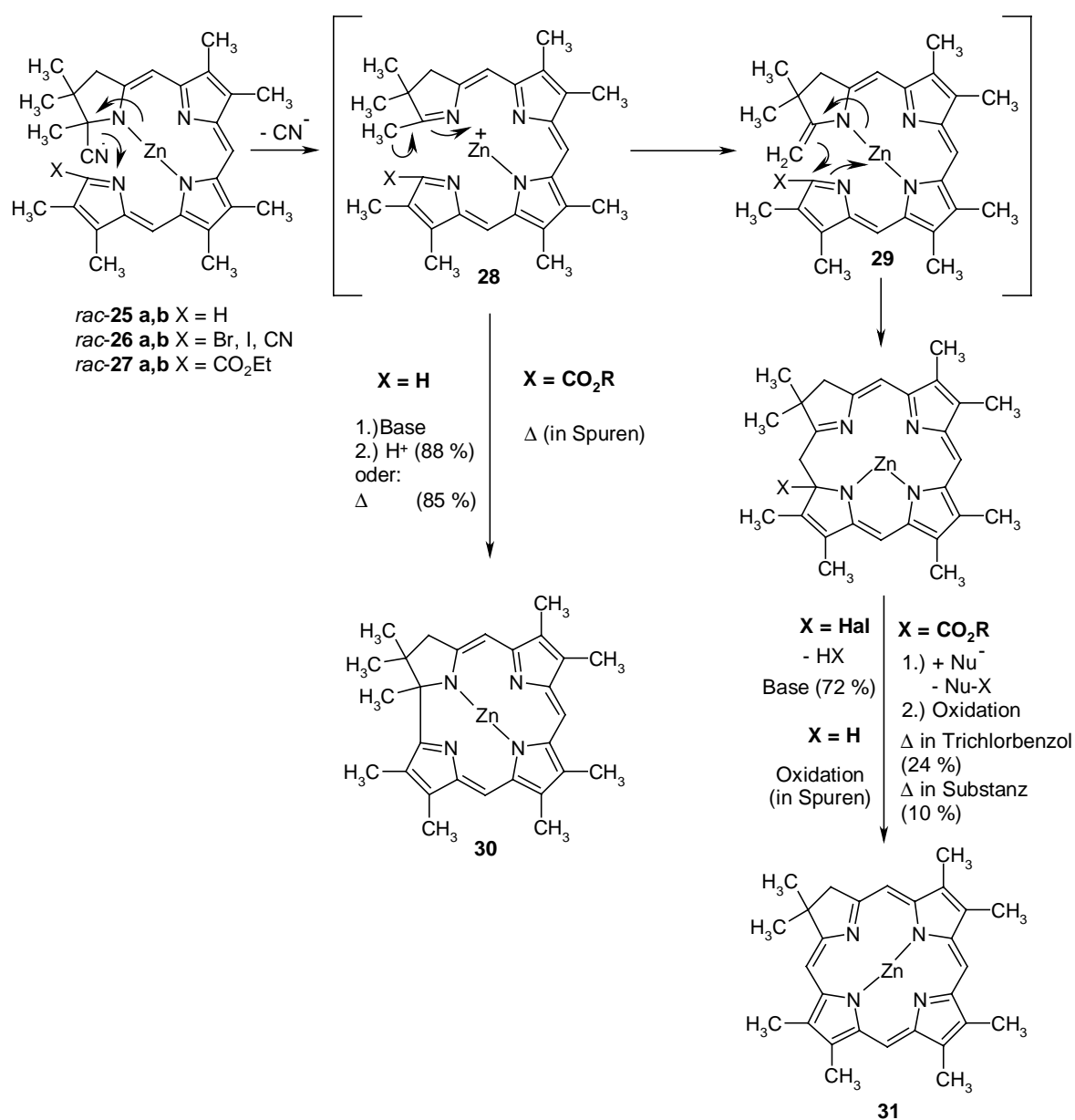
##### 3.1.1 Ringschlußreaktionen zur Synthese von Chlorinen und Corrinen

Das Spektrum der Ringschlußreaktionen, das in unserer Arbeitsgruppe zur Totalsynthese von Chlorin- und Corrinderivaten eingesetzt wurde, soll im folgenden dargestellt werden.

Zur Synthese des Chlorins **31** (vgl. Kapitel 3.1.1.1) und des Hexahydrocorrins **30** wurden in unserer Arbeitsgruppe Modellsynthesen entwickelt. So läßt sich das Secocorrin/-chlorin *rac*-**25 a,b** (X = H) unter basischen Bedingungen in 88 % Ausbeute zum Hexahydrocorrin **30** cyclisieren.<sup>[66]</sup> Als Nebenprodukt dieser Synthese konnte in Spuren auch das Chlorin **31**

isoliert werden. Dabei verläuft der Ringschluß im Falle des Chlors über ein intermediär gebildetes Methylen-Seco-chlorin **29** mit einer Enamindoppelbindung in der 1-Position, das zwischen C-19 und der enaminoide Doppelbindung unter dem Templateinfluß des zentralen Zinkions cyclisiert. Eine anschließende Oxidation mit Luftsauerstoff führt dann zum Chlorinchromophor. Die Bildung des Corrin **30** erfolgt über die protonierte Form **28** von **29**, wobei sich in diesem Fall eine electrocyclische, thermisch erlaubte, konrotatorische ( $\pi$ - $\sigma$ )-Isomerisierung des „inneren“  $16\pi$ -Elektronensystems bzw. ein intramolekularer elektrophiler Angriff der Iminstruktur des Ringes A am D-Pyrrol-Ring anschließt.

Unter den gleichen basischen Reaktionsbedingungen cyclisieren auch die Secochlorine *rac*-**26 a,b** ( $X = \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ ) in 54 % ( $X = \text{I}$ )<sup>[67]</sup>, 67 % ( $X = \text{CN}$ )<sup>[68]</sup> bzw. 72 % ( $X = \text{Br}$ )<sup>[69]</sup> Ausbeute zum Modellchlorin **31** (vgl. Kapitel 3.1.1.1).

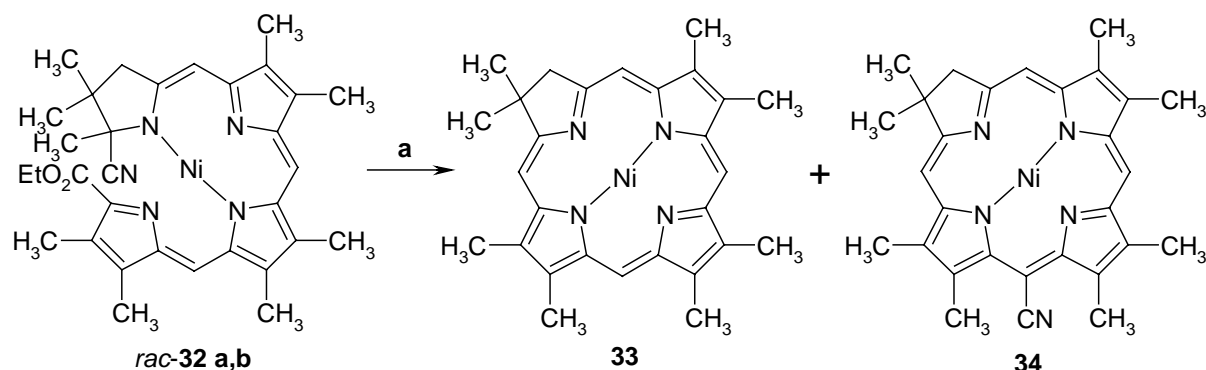


**Schema 8.** Verschiedene Ringschlußreaktionen zur Synthese von Chlorinen und Corrinen.

Eine weitere interessante Variante besteht in der thermischen Cyclisierung des Secocorrins/-chlorins *rac*-**25 a,b** (X = H) zum Hexadehydrocorrin **30**. So konnte bei der Schmelzpunktbestimmung (241 °C) festgestellt werden, daß aus der Schmelze von *rac*-**25 a,b** nach wenigen Minuten Kristallnadeln wuchsen. Eine präparative Nachbearbeitung zeigte, daß es sich hierbei um das Hexadehydrocorrin **30** handelt, das auf diese Weise in 85 % Ausbeute erhalten werden konnte.<sup>[66a, 70]</sup>

Im Fall des carboethoxysubstituierten Bilins *rac*-**27 a,b** läßt sich eine Cyclisierung unter basischen Bedingungen nur in sehr geringem Ausmaß beobachten. Dagegen konnte bei der Schmelzpunktbestimmung festgestellt werden, daß der metallfreie Tetracyclus **27** (X = CO<sub>2</sub>Et) bei 250 °C in 10 % Ausbeute zum metallfreien Chlorin **47** cyclisiert.<sup>[71]</sup> Ein präparativer Ansatz mit dem nickelhaltigen Tetracyclus *rac*-**32 a,b** war in diesem Fall wenig erfolgreich, da ein Gemisch aus mehreren Produkten entstand und die Ausbeute an Nickelchlorin zu gering war. Als ein weiteres Produkt dieser thermischen Cyclisierung konnte ein Hexadehydrocorrin isoliert werden.<sup>[71]</sup>

Diese ersten Ergebnisse für eine thermische Cyclisierung eines carboethoxysubstituierten Bilins zu einem Chlorin gaben Anlaß, diesen Schritt zu optimieren. In einem Vorversuch wurde aus diesem Grund der nickelhaltige Tetracyclus *rac*-**32 a,b** (X = CO<sub>2</sub>Et) in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und bei 250 °C Badtemperatur unter Argon erhitzt. Auf diese Weise konnte in 24 % Ausbeute das gewünschte Nickel-Modellchlorin **33** erhalten werden, wobei die Ausbeute im Verlauf dieser Arbeit für andere Systeme noch erhöht werden konnte. Als Nebenprodukt dieser thermischen Cyclisierung erhielt man das 15-cyanosubstituierte Chlorinderivat **34**. Im Massenspektrum ließ sich weiterhin in Spuren auch noch ein biscyanidiertes Chlorin nachweisen. Ein möglicher Mechanismus für diese Ringschlußreaktion wird in den Kapiteln 4.1.3.1 und 4.1.3.2 näher beleuchtet.



**a:** *rac*-**32 a,b**, 1,2,4-Trichlorbenzol, 250 °C, 30 min., Chromatogr., **33** (24 %), **34**.

**Schema 9.** Synthese des Modellchlorins **33** und des Nebenproduktes **34** mittels einer neuartigen Ringschlußreaktion.

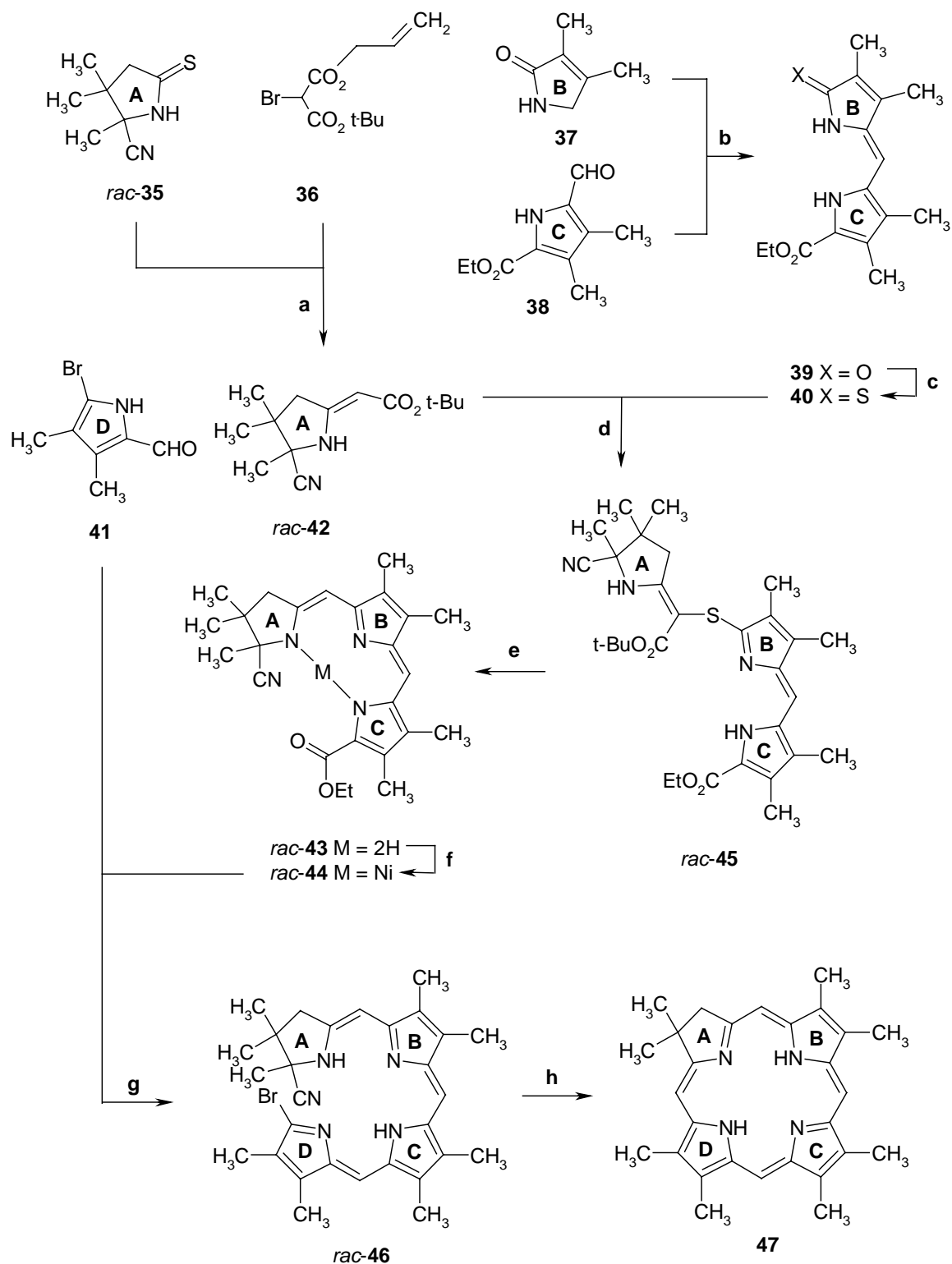
Ein Vorteil dieser Cyclisierungsmethode liegt zunächst in der größeren Stabilität von carboalkoxysubstituierten Bilinen. So lassen sich die metallierten Tetracyclen problemlos längere Zeit lagern, während im Falle von Halogen-Substituenten die Stabilität nur sehr begrenzt ist. Ein weiterer Vorteil, der ausschlaggebend für den präparativen Nutzen dieser neuartigen Cyclisierungsmethode in dieser Arbeit war, liegt in dem Vermeiden von basischen Bedingungen beim Ringschluß. So können nun auch basenlabile Verbindungen wie gewünscht cyclisiert werden. Ferner entfällt bei dieser Cyclisierungssequenz die oftmals mit Problemen verbundene Umwandlung der carboalkoxysubstituierten Ring-D-Pyrrole in halogensubstituierte Pyrrole, weshalb die auf den ersten Blick recht niedrige Ausbeute bei diesem Cyclisierungsschritt aus präparativer Sicht noch vertretbar ist. Ein weiterer, präparativ nicht zu vernachlässigender Vorteil, liegt in der einfachen Handhabung der Synthese (1,2,4-Trichlorbenzol anstelle von entgastem Sulfolan) und in der recht kurzen Reaktionsdauer (30 Minuten statt 3-15 Stunden). Ein Nachteil besteht sicherlich in der hohen thermischen Belastung während des Ringschlusses, so daß thermisch labile Systeme für diesen Ringschluß ungeeignet sind.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse dieses Vorversuches sollte diese neuartige Ringschlußreaktion bei der Totalsynthese der angestrebten Chlorine Verwendung finden (vgl. Kapitel 3.2).

### 3.1.1.1 Modellchlorinsynthese

Die in unserem Laboratorium entwickelte Modellchlorinsynthese<sup>[65, 69]</sup> benutzt das Konzept der Sulfidkontraktion,<sup>[72]</sup> das für die Totalsynthese des Vitamins B<sub>12</sub><sup>[73]</sup> entwickelt wurde. Da dieses Synthesekonzept die Grundlage für die Bilin- und Chlorinsynthesen in dieser Arbeit darstellt, ist das Prinzip dieser Synthese, die auch zur Totalsynthese von Bonellindimethylester<sup>[74]</sup> führte, im folgenden kurz schematisch dargestellt (vgl. Schema 10).

Zum Aufbau des Modellchlorins **47** dienen die vier monocyclischen Bausteine *rac*-**35**, **37**, **38** und **41** sowie der selektiv spaltbare Malonsäureester **36**. Eine zentrale Stellung in diesem Synthesekonzept kommt dem 2-Pyrrolinon **37** zu. Dank seiner nucleophilen 5-Position läßt es sich basenkatalysiert mit dem Pyrrolaldehyd **38** zum Dipyrrromethenon **39** umsetzen, das in sein Thioanaloges **40** überführt wird. Die elektrophile Thiolactamfunktion erlaubt die Verknüpfung mit *rac*-**42** zum sulfidverbrückten Tricyclus *rac*-**45**. Der Ring-A-Baustein *rac*-**42** läßt sich aus dem geminal dimethylierten Thiolactam *rac*-**35**, das im Laboratorium von Eschenmoser für eine Modellcorrinsynthese entwickelt wurde, und dem selektiv spaltbaren, nucleophilen Ester **36** erhalten. Durch Verlust der *tert.*-Butylestergruppe wird das tricyclische Sulfid *rac*-**45** durch eine Variante der Sulfidkontraktion<sup>[75]</sup> in den sauerstoffempfindlichen Tricyclus *rac*-**43** überführt, der durch Komplexierung mit Nickel(II) stabilisiert wird.



**a:** 1.) CH<sub>3</sub>CN, DBU, 20 min, 0 °C; 2.) P(OEt)<sub>3</sub>, 80 °C, 2 h; 3.) THF, Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Piperidin, 2 h, Raumtemp.; 2N HCl, Chromatogr. **b:** DBU, Molekularsieb, THF, Rückfluß., 8 h. **c:** P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, THF, Raumtemp. **d:** 1.) *rac*-42, NBS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemp., 20 min 2.) 40, DBU, MeCN, Raumtemp., 40 min., Chromatogr. **e:** TFA, P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>3</sub>, Benzol, Rückfluß., 20 min. **f:** Ni(OAc)<sub>2</sub>\*4 H<sub>2</sub>O, NaOAc, MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemp., 20 min. **g:** 1.) THF, KOH, MeOH/H<sub>2</sub>O (9/1), Rückfluß.; 2.) *p*-TsOH, CHCl<sub>3</sub>, Rückfluß. **h:** 1.) Zn(OAc)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O, KO*t*-Bu, *t*-BuOH, 70 °C; 2.) 25 % HCl/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Schema 10.** Totalsynthese eines Modellchlorins.<sup>[65, 69]</sup>



Das Nickelzentration im Tricyclus *rac*-**44** aktiviert die Esterfunktion, so daß diese unter milden Reaktionsbedingungen gespalten werden kann. Das Produkt der Esterhydrolyse reagiert säurekatalysiert unter Decarboxylierung und Dekomplexierung mit dem Brompyrrolaldehyd **41** zum offenen Tetracyclus *rac*-**46**. Unter basischen Bedingungen wird der offene Tetracyclus *rac*-**46** durch den Templateffekt des Zink(II)ions zum Chlorin **47**, das sein Zentralatom danach durch Säurebehandlung verliert, cyclisiert.

Dieses Synthesekonzept zeigt, wie aus vier vorgefertigten Pyrrolbausteinen in acht Schritten unter Verwendung corrinchemischer und klassisch porphinchemischer Methoden eine komplexe Struktur aufgebaut werden kann. Bereits in den monocyclischen Bausteinen läßt sich dabei das im Chlorin gewünschte Substitutionsmuster berücksichtigen. Da der Ring-D-Baustein **41** bei dieser Synthese erst am Schluß an den Nickeltricyclus *rac*-**44** ankondensiert wird, besteht hier am ehesten die Möglichkeit, durch den Einsatz von verschiedenen Pyrrolbausteinen eine größere Auswahl an Chlorinen zu erhalten.

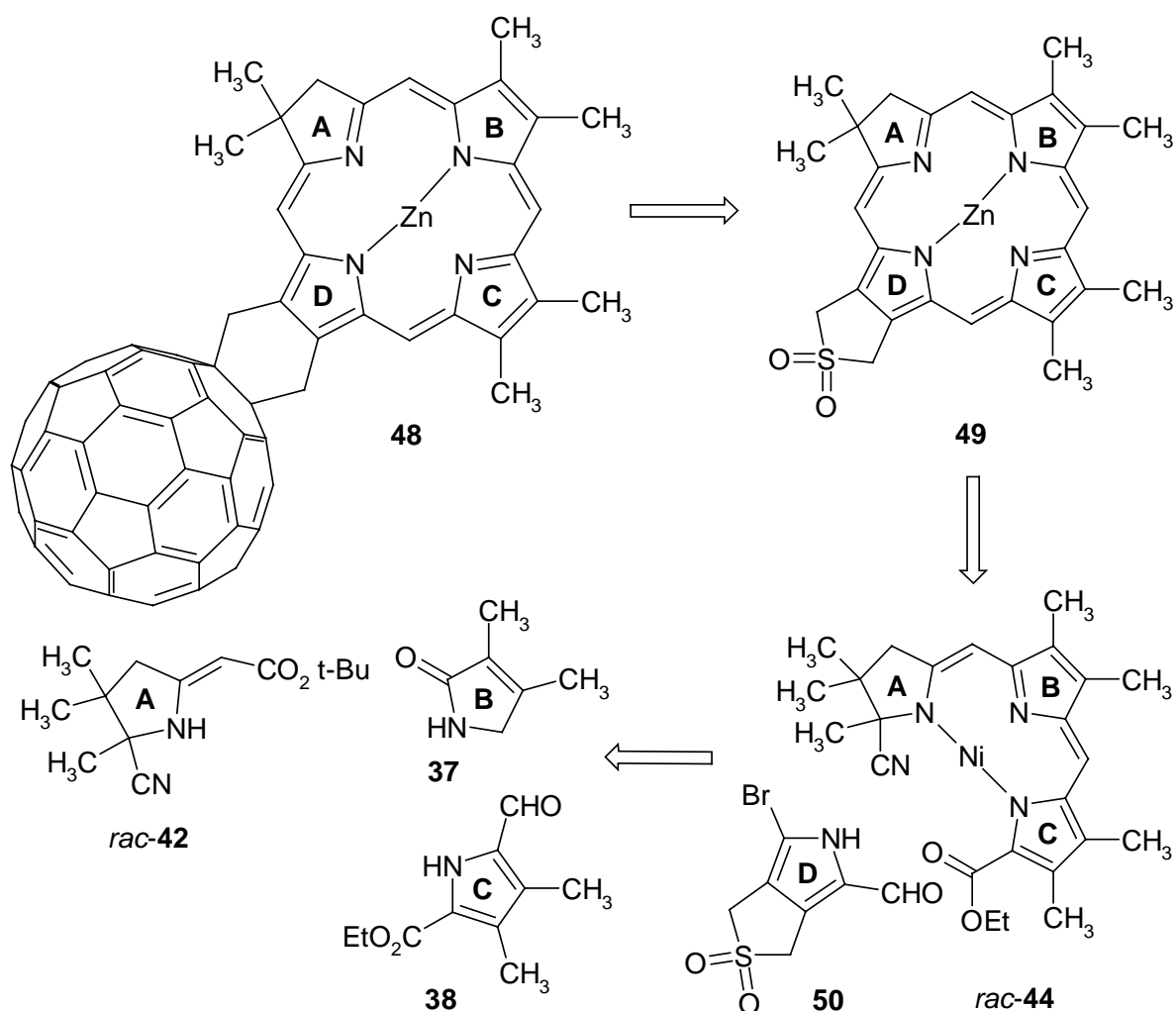
## 3.2 Konzeption zur Totalsynthese der Chlorine

### 3.2.1 Synthese von Chlorin-Fulleren-Dimeren

Die Synthese der Chlorin-Fulleren-Dyaden **48** und **51** sollte analog dem in unserem Arbeitskreis entwickelten Verfahren zur Synthese des Modellchlorins **47** (vgl. Kapitel 3.1.1.1) durchgeführt werden.

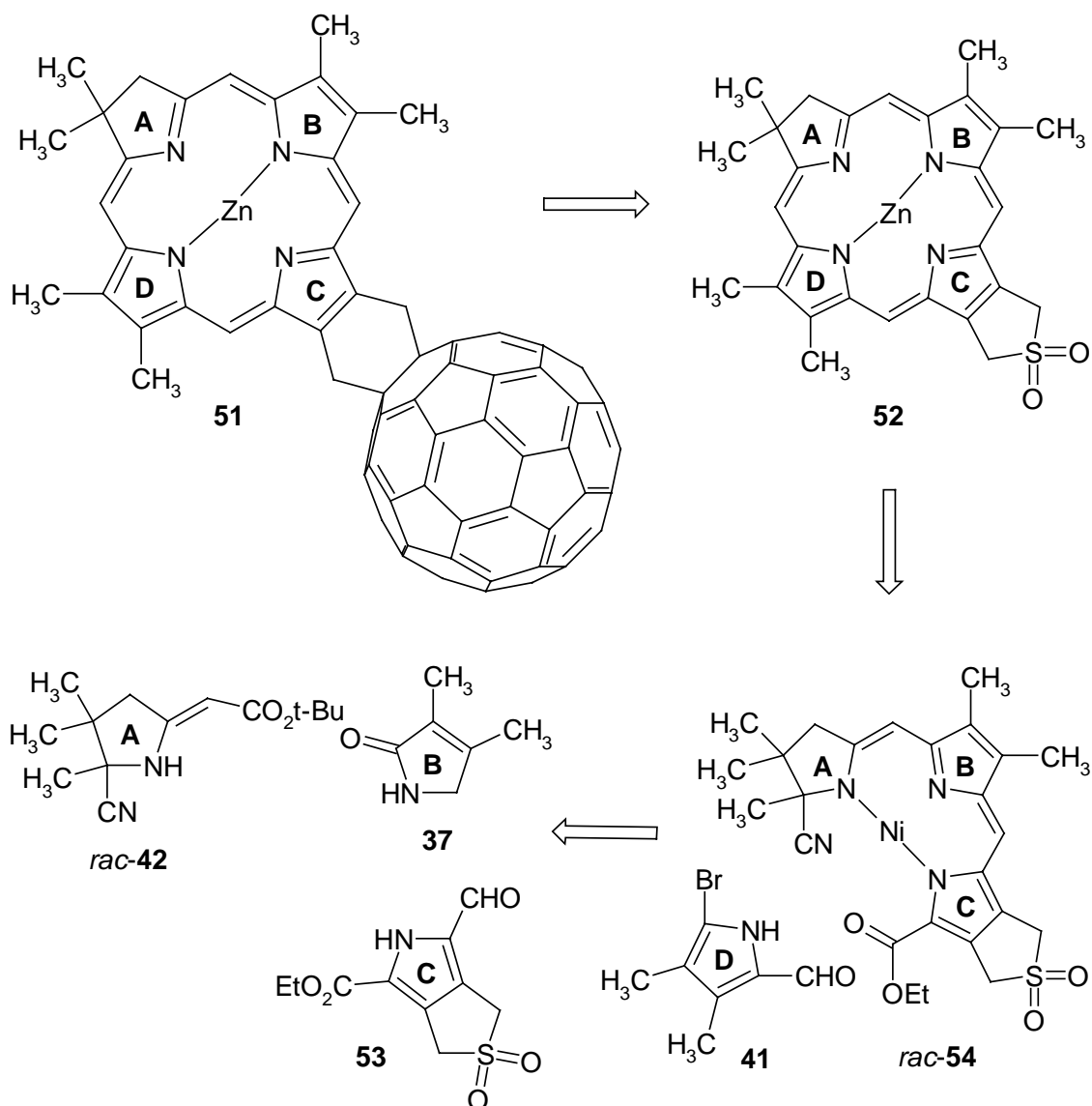
Durch die Verknüpfung der vier monocyclischen Bausteine *rac*-**42**, **37**, **38** und **50** sollte sich auf diese Weise das Chlorin **49** mit einem anellierten Sulfolen-Ring darstellen lassen (Schema 11). Nach thermischer Extrusion von Schwefeldioxid könnte sich dann eine Chlorin-Dien-Struktur ausbilden, wodurch die Diels-Alder-Addition von Dienophilen wie Fulleren möglich wäre. Auf diesem Weg wäre somit ein Zugang zum „D“-Fulleren-Chlorin-Dimeren **48** geschaffen. Für diese Synthese mußte der Ring-D-Baustein **50** mit einem anellierten Sulfolenring synthetisiert werden. Die Synthese eines entsprechenden iodierten Bausteins wurde in unserem Arbeitskreis bereits entwickelt, wobei in dieser Synthese die decarboxylative Iodierung nur sehr geringe Ausbeuten ergab,<sup>[76]</sup> weshalb hier Optimierungsbedarf bestand.

Alternativ zu dieser Synthese sollte weiterhin die neuartige, thermische Cyclisierung von 19-carboalkoxysubstituierten Bilinen (vgl. Kapitel 3.1.1) auf ihre Anwendbarkeit in dieser Synthese untersucht werden. In diesem Fall würde der Ringschluß zum Chlorin sowie die Schwefeldioxidextrusion unter Bildung einer Dien-Struktur wie auch die anschließende Diels-Alder-Reaktion mit Fulleren in einer Eintopf-Reaktion durchgeführt werden.



**Schema 11.** Synthesekonzept zur Darstellung der „D<sup>4</sup>“-Fulleren-Chlorin-Dyade **48**.

Für die Synthese des „C“-Fulleren-Chlorin-Dimeren **51** (Schema 12), die analog zur Synthese des „D“-Dimeren durchgeführt werden sollte, wird ein entsprechender Ring-C-Baustein **53** benötigt, der bereits zuvor in unserer Arbeitsgruppe dargestellt worden ist.<sup>[76]</sup> Auch dieses Sulfonopyrrol **53** sollte später in der Lage sein, eine Dienstruktur auszubilden, die dann in einer Diels-Alder-Reaktion mit Dienophilen wie z. B. Fulleren reagieren könnte. Wiederum galt es zunächst, das Chlorin **52** mit einem anellierten Sulfolen-Ring zu synthetisieren, welches dann für die weiteren Cycloadditionen zur Verfügung stehen sollte. Die Anwendbarkeit der neuartigen thermischen Ringschlußmethode wäre auch in dieser Synthese von Interesse.



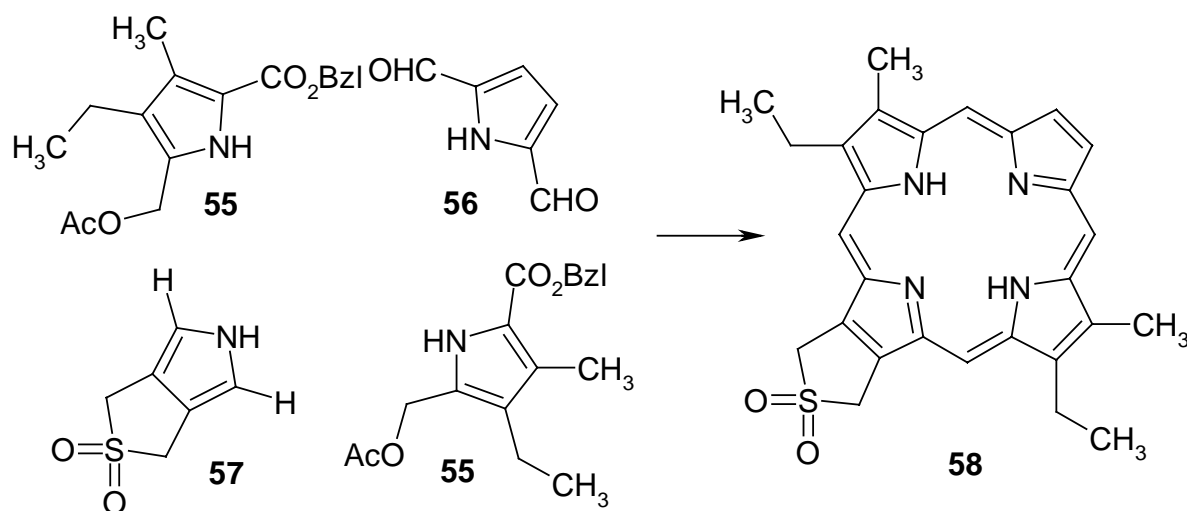
**Schema 12.** Synthesekonzept zur Darstellung der „C“-Fulleren-Chlorin-Dyade **51**.

### 3.2.1.1 Synthese eines Porphyrins mit anelliertem Sulfolenring von Gunter et al.<sup>[77]</sup>

Parallel zu dieser Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von M. J. Gunter (Armidale, Australien) ein Porphyrin mit einem anellierten Sulfolen-Ring synthetisiert (vgl. Schema 13).<sup>[77]</sup> Da dieses Porphyrin ein Analogon zu den in dieser Arbeit zu synthetisierenden Chlorinen **48** bzw. **51** darstellt, soll dessen Synthese kurz erläutert werden.

Ausgangspunkt ist ein Pyrrolbenzylester mit einem anellierten Sulfolenring (**72**), der erstmals in unserer Arbeitsgruppe dargestellt wurde<sup>[76, 78]</sup> und auch in dieser Arbeit Verwendung fand (vgl. Kapitel 4.1.1). Nach einer hydrogenolytischen Spaltung des Benzylesters wurde bisiodiert und anschließend zum bis- $\alpha$ -freien Pyrrol **57** hydriert. Nach der folgenden Anknüpfung zweier Einheiten des Acetoxypyrrols **55** kondensierte man einen Pyrrolbisaldehyd **56** an den entstandenen Tricyclus und oxidierte anschließend zum Porphyrin **58**. Das auf diese Weise

erhaltene Porphyrin **58** konnte dann mit Dienophilen wie Acetylendicarbonsäuredimethylester und N-Phenyl-maleinimid umgesetzt werden, wobei ohne Zusatz eines Dienophils auch das Dimer des Porphyrin-Diens isoliert werden konnte.



**Schema 13.** Synthese des Porphyrins **58** mit einem anellierten Sulfolenring von M. J. Gunter et al.<sup>[77]</sup>

### 3.2.2 Synthese von Chlorinderivaten unter Verwendung weiterer Dienophile

Ein aus organisch-präparativer Sicht interessantes Ziel dieser Dissertation war die Verwendung der zunächst zu synthetisierenden Sulfochlorine **49** und **52** als Precursor für diverse Diels-Alder-Reaktionen. Dadurch sollte es möglich sein, auf einfache Weise zahlreiche Chlorinderivate totalsynthetisch darzustellen, wobei sich der Syntheseweg erst auf der Stufe der Diels-Alder-Reaktionen trennt. Der Vorteil dieser Synthesestrategie besteht darin, daß man bis zur Synthese der Chlorine **49** bzw. **52** auf eine zuvor ausgearbeitete und optimierte Syntheseroute zurückgreifen könnte. Für die Diels-Alder-Reaktionen bieten sich dafür die als ebenfalls sehr gute Dienophile bekannten Tetracyanoethylen und Acetylendicarbonsäuredimethylester an. Des weiteren ist natürlich die Verwendung von 1,4-Naphthochinon als Dienophil interessant, da sich auf diese Weise neben Fulleren C<sub>60</sub> ein weiterer Elektronenakzeptor auf einfache Weise an den Chlorinchromophor anknüpfen lassen sollte.

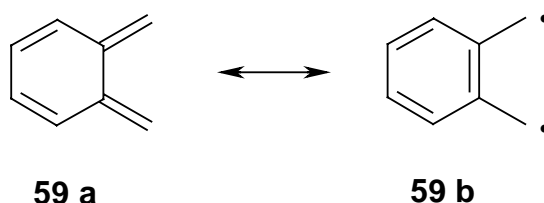
### 3.2.3 Darstellungsmöglichkeiten für *ortho*-Chinodimethane<sup>[79, 80]</sup>

Da die Erzeugung von heterocyclischen *o*-Chinodimethan-Strukturen einer der elementaren Schritte in dieser Dissertation ist, soll im folgenden auf die diversen Darstellungsmöglichkeiten für *o*-Chinodimethane eingegangen werden.

1957 wurde von M. P. Cava et al. ein *o*-Chinodimethan erstmals als Zwischenprodukt in einer Reaktion vorgeschlagen, wobei dort eine 1,4-Eliminierung (s. Schema 14, Weg IV) als

Darstellungsmethode gewählt wurde.<sup>[a]</sup> Seitdem wurden diverse Methoden zur Bildung von *o*-Chinodimethanen entwickelt, die mittlerweile bei tiefen Temperaturen auch spektroskopisch untersucht werden konnten. In den letzten Jahren hat sich die Forschungsintensität auf dem Gebiet der *o*-Chinodimethane erheblich intensiviert, was durch die zahlreichen Publikationen belegt wird. So werden *o*-Chinodimethane heute in vielen Gebieten eingesetzt, u. a. in der Naturstoffsynthese, der Funktionalisierung von Fullerenen,<sup>[b]</sup> in der Polymersynthese als auch in elektrochemischen und physikalischen Studien.

Die Struktur eines *o*-Chinodimethans kann durch zwei Grenzstrukturen beschrieben werden (Abbildung 11): Einerseits durch eine Dienstruktur **59 a** (Singulett-Grundzustand), über die die meisten Reaktionen formuliert werden können und andererseits als eine bisradikalische Struktur **59 b** (Triplet-Zustand). So verläuft z. B. die Diels-Alder-Reaktion von einfach substituierten Cyclobutenen über eine bisradikalische Zwischenstufe in einer schrittweisen Reaktion.<sup>[79a]</sup>



**Abbildung 11.** Verschiedene Strukturen eines *o*-Chinodimethans.

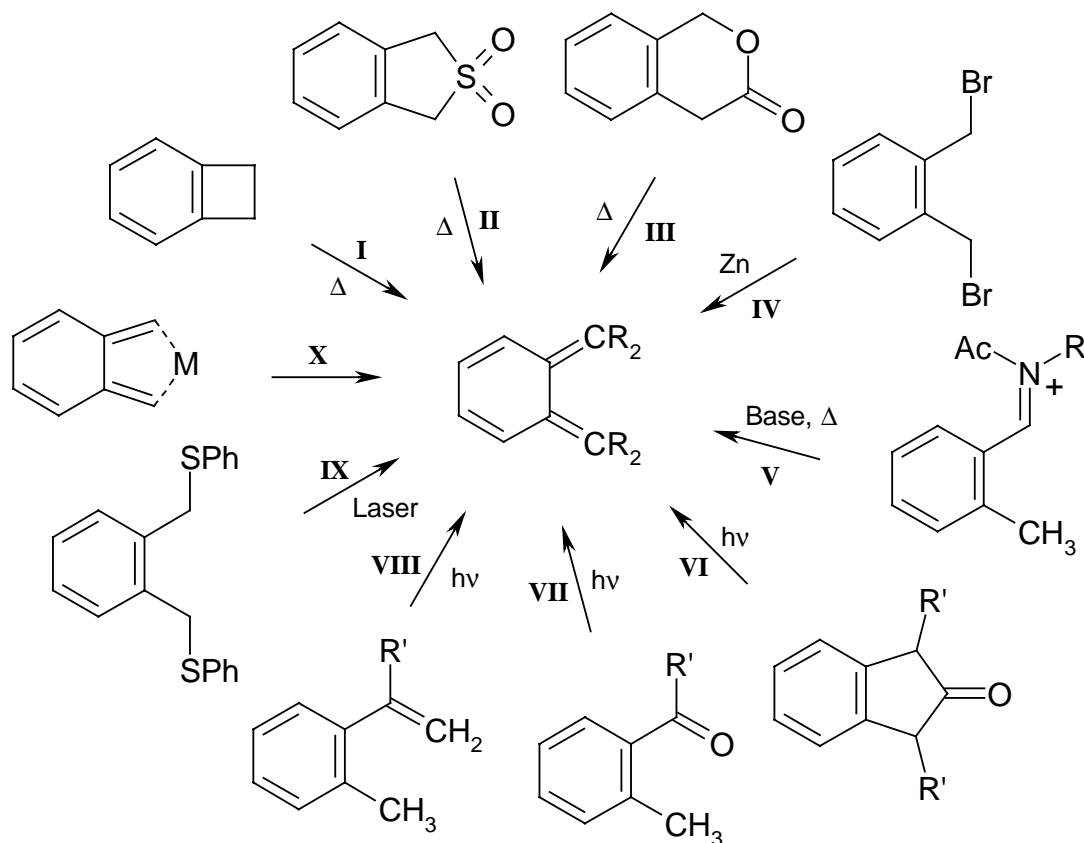
Im folgenden sind die generellen Methoden zur Darstellung von *o*-Chinodimethanen, die bisher in der Literatur<sup>[79, 80]</sup> beschrieben wurden, aufgeführt (vgl. Schema 14):

- Thermolyse von Benzocyclobutenen (**I**)
- Thermische Eliminierung von Schwefeldioxid aus Sulfonen und Sulfinaten (**II**)
- Diels-Alder-Cycloreversionen (**III**)
- 1,4-Eliminierung von  $\alpha, \alpha'$ -substituierten *o*-Xylole (**IV**) und Imin-Tautomerisierung (**V**)
- Photochemische Extrusion von Kohlenstoffmonoxid (Cycloreversion) (**VI**)
- Photochemische 1,5-Wasserstoffverschiebungen (inkl. Photoenolisierung) (**VII + VIII**)
- Zweifache homolytische Bindungsspaltung mittels Laser (**IX**)
- Freisetzung aus *o*-Xylylen-Metallkomplexen (**X**)

In Schema 14 ist für jede Bildungsmethode jeweils ein Beispiel aufgeführt.

<sup>[a]</sup> Die Reaktion selbst war bereits 1910 von H. Finkelstein beschrieben worden.

<sup>[b]</sup> Die ersten Reaktionen von *o*-Chinodimethanen mit Fullerenen wurden von K. Müllen et al. berichtet.<sup>[81]</sup> Mittlerweile wurden auch viele Heteroanaloge der *o*-Chinodimethane mit Fullerenen verknüpft.<sup>[80a]</sup>



**Schema 14.** Darstellungsmöglichkeiten für *o*-Chinodimethane.<sup>[79, 80]</sup>

Eine einfache Methode zur Herstellung von *o*-Chinodimethanen ist die thermisch konrotatorisch verlaufende electrocyclische Ringöffnung von Benzocyclobutenen (**Weg I**), wobei die sterisch weniger gehinderten E-konfigurierten *o*-Chinodimethane bei der Ringöffnung bevorzugt entstehen. Die für die Ringöffnung benötigten Temperaturen hängen dabei stark von den Substituenten am Cyclobutenring ab. So öffnet sich bei einem Alkylrest der Cyclobutenring erst bei ca. 180 °C, während ein Elektronendonator-Substituent (z. B. eine Aminogruppe) bewirkt, daß die Ringöffnung bereits bei Raumtemperatur stattfindet.

Das Konzept, das in dieser Arbeit Verwendung finden sollte, ist die thermische cheletrope Schwefeldioxidextrusion aus Sulfonen (**Weg II**), die erstmals 1959 von M. P. Cava et al. beschrieben wurde. Neben Sulfonen können auch Sulfinat (Sultine) für die Extrusion von Schwefeldioxid genutzt werden, wobei hier in der Regel die benötigten Temperaturen bedeutend niedriger sind. Neben diesem Konzept gibt es die Möglichkeit, sich Diels-Alder-Cycloreversionen (**Weg III**) zu Nutze zu machen, bei denen kleine Moleküle wie Stickstoff, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid den Precursor unter Bildung einer Dien-Struktur verlassen. Eine der wichtigsten Methoden zur Darstellung von *o*-Chinodimethanen ist aufgrund der leichten Darstellungsmöglichkeit der benötigten Edukte die 1,4-Eliminierung von  $\alpha,\alpha'$ -substituierten *o*-Xylenen (**Weg IV**). Die 1,4-Eliminierung kann dabei thermisch, basenkatalysiert,

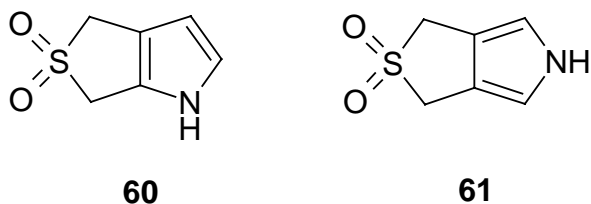
reduktiv, ionenkatalysiert (z. B. Fluoridionen) als auch elektrochemisch vollzogen werden. Eine ähnliche Methode ist die Imin-Tautomerisierung (**Weg V**), die z. B. bei Pyrrolen und Iminoindolen angewendet wurde. Dabei wird ein Imin mit einem Elektrophil wie z. B. Acetanhydrid behandelt, wobei das dabei entstehende Iminiumsalz ein Proton unter Bildung einer *o*-Chinodimethan-Struktur verliert. Eine der drastischsten Methoden ist die Flash-Vakuumpyrolyse (FVP). Dabei werden *o*-Chinodimethane bei Temperaturen von 600 - 800 °C erzeugt. Mechanistisch gesehen wurden dabei häufig 1,4-Eliminierungen durchgeführt, die bei milderem Bedingungen nicht möglich waren.

Eine interessante Alternative zu den *thermischen* Bildungsmethoden besteht in der Verwendung von *photochemischen* Methoden, da häufig bei milderem Bedingungen und kleineren Konzentrationen gearbeitet werden kann. So kann man sich zum Beispiel eine photochemische Decarbonylierung (**Weg VI**) zur Erzeugung eines *o*-Chinodimethans zu Nutze machen. Des Weiteren wurde z. B. von G. Quinkert et al.<sup>[82 a-b]</sup> eine Photoenolisierung<sup>[82]</sup> (**Weg VII**) von *o*-Alkylbenzaldehyden bzw. *o*-Alkylbenzophenonen bei der Synthese von Steroiden zur Herstellung einer *o*-Chinodimethan-Zwischenstufe eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine photochemische 1,5-Wasserstoffverschiebung, die durch Anregung des Moleküls in einen  $n\pi^*$ -Triplettzustand eingeleitet wird. Anschließend erfolgt eine intramolekulare Wasserstoff-Abstraktion unter Bildung eines 1,4-Triplett-Biradikals, welches dann in ein E- und ein Z-Hydroxy-*o*-Chinodimethan zerfällt. Die kohlenstoffanaloge photochemische sigmatrope 1,5-Wasserstoffverschiebung (**Weg VIII**) wurde ebenfalls untersucht und genutzt. Ein neues Feld ist die Nutzung von Lasern zur photochemischen Erzeugung von *o*-Chinodimethanen. So kann mittels Laserlicht zum Beispiel durch einen Zwei-Photonen-Prozeß ein *o*-Chinodimethan durch zweifache homolytische Bindungsspaltung generiert werden (**Weg IX**).<sup>[79a]</sup>

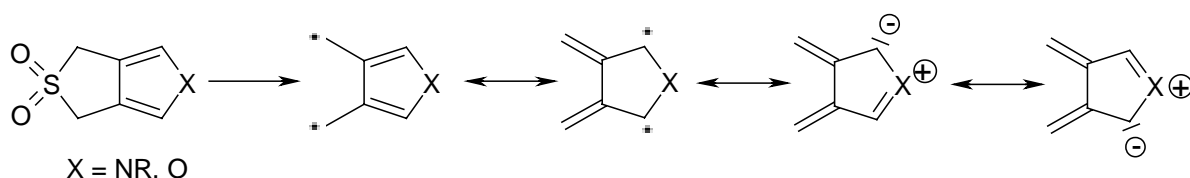
Als schonende Methode hat sich ferner die Freisetzung von *o*-Chinodimethanen aus *o*-Xylylen-Metallkomplexen erwiesen (**Weg X**).<sup>[79b]</sup>

Die meisten dieser Wege zur Bildung von *o*-Chinodimethanen wurden auch zur Darstellung heterocyclischer Analoga verwendet,<sup>[80]</sup> wodurch die Synthesemöglichkeiten für heterocyclische Verbindungen stark erweitert wurden. Die Synthese von Heteroaromaten, die mit 3-Sulfolen verknüpft sind, hat dabei einige Vorteile und wird mittlerweile am häufigsten verwendet. So sind entsprechende Derivate des 3-Sulfolens relativ einfach zugänglich. Weiterhin können diverse Zielstrukturen über eine gemeinsame Zwischenstufe synthetisiert werden und schließlich benötigt die Schwefeldioxidextrusion recht moderate Temperaturen zwischen 100 und 180 °C sowie neutrale Reaktionsbedingungen, so daß es bei der Bildung der heterocyclischen *o*-Chinodimethan-Analogen selten zu Nebenprodukten kommt. Ein Problem stellt allerdings, wie sich in dieser Arbeit gezeigt hat, die Acidität im Sulfolen-Ring dar, die unter basischen Bedingungen zu Nebenreaktionen führt. Allerdings wurde sich diese Eigenschaft in

anderen Synthesen auch zur weiteren Funktionalisierung der *o*-Chinodimethan-Precursor zu Nutze gemacht.<sup>[80a]</sup>

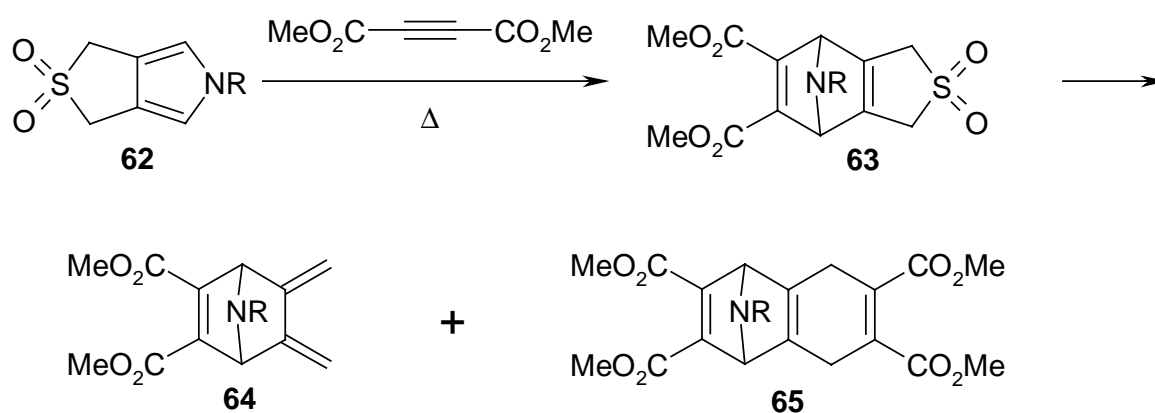


Bei der Verknüpfung von Pyrrolen und Furanen mit 3-Sulfolen sind zwei Verknüpfungsarten denkbar und realisiert worden. So wurden 2,3- und 3,4-verknüpfte (wie in dieser Arbeit angestrebt) Sulfolen-Pyrrole **60** bzw. **61** synthetisiert.<sup>[80b]</sup> Bei den 3,4-verknüpften Addukten bildet sich nach der Schwefeldioxidextrusion eine nicht-klassische *o*-Chinodimethan-Struktur aus (vgl. Abbildung 12). Für 3,4-Dimethylen-Heteroaromaten läßt sich eine kanonisch formulierbare Dien-Struktur nur durch die Ausweitung auf ein Heteroatom-Oktett<sup>[80b]</sup> bzw. durch eine Tautomerisierung im Pyrrolgerüst (vgl. Kapitel 4.1.4.1) formulieren. Diese Besonderheit macht sich in den höheren Temperaturen, die für die Schwefeldioxidextrusion nötig sind, bemerkbar.



**Abbildung 12.** Grenzstrukturen eines 3,4-Dimethylen-pyrrols bzw. -furans.<sup>[80a]</sup>

Die in Abbildung 12 aufgeführten Grenzstrukturen weisen Reaktivität in 2- und 5-Position auf. Für die mit Pyrrol-<sup>[80b, 83]</sup> und Furanderivaten<sup>[84]</sup> verknüpften Sulfolene konnte dies - im Gegensatz zu den entsprechenden Thiophenderivaten - experimentell durch die Isolierung entsprechender Cycloadditionsprodukte wie z. B. **64** bestätigt werden (vgl. Schema 15).<sup>[80a]</sup>



**Schema 15.** Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an ein Sulfolen-anelliertes Pyrrol (R = Bzl).<sup>[83a,b,d,e]</sup>



Diese Additionen finden bei tieferen Temperaturen statt, wobei dort vermutlich zunächst das Pyrrol- bzw. Furangerüst als Dien fungiert. In den gebildeten Diels-Alder-Addukten **63** kann die Schwefeldioxidextrusion dann auch bei tieferen Temperaturen stattfinden, da sich nun problemlos eine Dien-Struktur kanonisch formulieren lässt.<sup>[83, 84]</sup>

Eine für diese Arbeit interessante Alternative zur Schwefeldioxidextrusion besteht in der thermischen Ringöffnung von Cyclobutenderivaten (Schema 14, Weg I), da es sich hierbei um eine schonendere Methode zur Dien-Bildung handelt. Dieses Konzept, das zur Synthese heterocyclischer *o*-Chinodimethane bisher erst einmal bei einem Pyrimidinderivat beschrieben wurde,<sup>[80a]</sup> sollte als Alternative zu der Schwefeldioxidextrusion im Rahmen dieser Arbeit und auch in parallelen Studien in unserer Arbeitsgruppe<sup>[85]</sup> evaluiert werden. Dazu wurde die Synthese eines Pyrrols mit einem 3,4-anellierten Cyclobutenring angestrebt. Einige solcher Pyrrole sind literaturbekannt,<sup>[86]</sup> obwohl die entsprechenden 2,3-verknüpften Furan-<sup>[87b]</sup> und Thiophenderivate<sup>[87a]</sup> weniger stabil als die entsprechenden *o*-Chinodimethan-Strukturen sind und nur photochemisch in einer Argonmatrix erhalten werden konnten.<sup>[80a, 87]</sup>

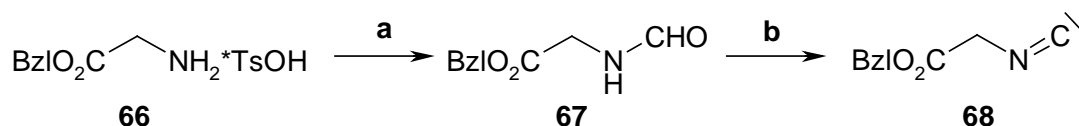
## 4 DURCHFÜHRUNG DER SYNTHESSEN

### 4.1 Synthese der „D“-Fulleren-Chlorin-Dyade

#### 4.1.1 Synthese der Ring-D-Bausteine

Der gemeinsame Ausgangspunkt für die Synthese der gewünschten Ring-D- und Ring-C-Bausteine **50** und **53** ist das Phenylsulfonyl-substituierte 3-Sulfolen-Derivat **71**, welches in zwei Schritten aus 3-Sulfolen (**69**) erhalten werden konnte.<sup>[88]</sup> In einer Eintopfreaktion nach einer Methode von Hopkins und Fuchs<sup>[89]</sup> wurde zunächst Phenylsulfonylchlorid<sup>[90]</sup> an die Doppelbindung des Sulfolens addiert, bevor durch Zugabe von Triethylamin zum Phenylthiosulfolenderivat **70** eliminiert wurde. Die anschließende Oxidation mit Oxon<sup>®[91]</sup> (Hydrogenpersulfat) führte dann zum Sulfonylsulfolen **71**<sup>[88, 147]</sup> (Schema 17).

Der zur Pyrrolsynthese benötigte Isocyanessigsäurebenzylester **68** konnte in zwei Schritten aus Glycinbenzylester-toluol-4-sulfonat (**66**) in großen Mengen hergestellt werden (Schema 16).<sup>[92]</sup>



**a:** HCO<sub>2</sub>Me, NEt<sub>3</sub>, 3 h, Rückfluß, Chromatogr., **67** (95 %). **b:** 1.) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub>, OPCL<sub>3</sub>, 0 °C, 1 h; 2.) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., 30 min, Raumtemp., Kugelrohrdest., **68** (73 %).

**Schema 16.** Darstellung des Benzylisocyanacetats **68**.<sup>[92]</sup>

Dabei stellte sich heraus, daß es sinnvoll ist, den Isocyanessigsäurebenzylester **68** vor der Reaktion am Kugelrohr zu destillieren und nicht, wie in vorangegangenen Arbeiten,<sup>[93]</sup> als Rohprodukt einzusetzen. Die Pyrrolsynthese zum Pyrrolester **72**<sup>[76, 78]</sup> gelang dadurch in guten Ausbeuten und auch die chromatographische Reinigung vereinfachte sich. Eine anschließende Vilsmeier-Haack-Formylierung führte dann zum späteren Ring-D-Baustein **73**<sup>[76]</sup> (vgl. Kapitel 4.1.3), dessen Benzylesterfunktion problemlos hydrogenolytisch gespalten werden konnte, wodurch quantitativ die freie Carbonsäure **74** erhalten wurde.<sup>[a]</sup> Als nächster Schritt stand nun die Optimierung der decarboxylativen Halogenierung an (vgl. Kapitel 3.2.1). In vorangegangenen Studien in unserer Arbeitsgruppe konnte der iodsubstituierte Ring-D-Baustein nur in 15 % Ausbeute erhalten werden.<sup>[76]</sup> Aus diesem Grund wurden zur decarboxylativen Halogenierung des Pyrrols **74** diverse Reaktionsbedingungen getestet (vgl. Tabelle 2).<sup>[94]</sup> Bei der Verwendung von I<sub>2</sub> / KI / NaHCO<sub>3</sub> in Wasser<sup>[95]</sup> und 1,2-Dichlorethan<sup>[96]</sup> ergab sich das schon in vorangegangenen Studien aufgetretene Problem der Bishalogenierung von **74**,<sup>[76]</sup> welches zu einer

<sup>[a]</sup> Der Benzylester wurde verwendet, da die Hydrolyse des entsprechenden Ethylesters **85** (vgl. Kapitel 4.3.1) mit LiOH nicht gelang.

Ausbeuteverminderung an Monoiodpyrrol führte. Bei den anderen Systemen trat dieses Problem nicht auf, jedoch war dort die Reaktivität der Halogenierungsreagenzien nicht hoch genug, um das recht elektronenarme Pyrrol **74** zu halogenieren. So erwies sich auch das System  $I_2 / AgO_2CCF_3$ ,<sup>[97, 98]</sup> welches bei Halogenierungsversuchen an Modellpyrrolen zu recht guten Ausbeuten geführt hatte,<sup>[a]</sup> als nicht reaktiv genug, um das Pyrrol **74** in hohen Ausbeuten zu iodieren. Als bestes System stellte sich letztendlich Pyridiniumbromid-perbromid (ein Pyridin- $HBr_3$ -Komplex)<sup>[99]</sup> in N,N-Dimethylformamid unter Zusatz von Pyridin heraus, wodurch **74** decarboxylativ in 49 % Ausbeute zum gewünschten Ring-D-Baustein **50** bromiert werden konnte.

Halogenierungsmittel (Äquivalente)	Lösungsmittel	Temperatur [° C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
$I_2 / KI / NaHCO_3$ (1.1) <sup>[95, 96]</sup>	H <sub>2</sub> O / 1,2-Dichlorethan	60	2.5	13
$I_2 / AgO_2CCF_3$ (3.6) <sup>[97]</sup>	THF / Pyridin	20	21	4
$I_2 / K_2CO_3$ (1.1)	CH <sub>3</sub> CN	20	3	-
$I_2 / K_2CO_3$ (1.1)	CH <sub>3</sub> CN	85	20.5	8
$I_2 / NaHCO_3$ (1.2)	Methanol	20	22	-
$I_2 / NaHCO_3$ (1)	Methanol	65	0.5	6
NBS / $K_2CO_3$ (1.1) <sup>[100]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	20	2	4
NBS / $K_2CO_3$ (1.1)	CH <sub>3</sub> CN	62	3	6
NBS (8.0) <sup>[101]</sup>	DMF	60	24	-
Py*HBr <sub>3</sub> / Py (1) <sup>[99]</sup>	CH <sub>3</sub> CN	20	21	15
Py*HBr <sub>3</sub> / Py (1.6)	CH <sub>3</sub> CN	20	17	26
Py*HBr <sub>3</sub> / Py (1.1)	CH <sub>3</sub> CN	50	18	36
Py*HBr <sub>3</sub> / Py (1.2)	DMF	60	21	42
Py*HBr <sub>3</sub> / Py (1.5)	DMF	70	2.5	45
Py*HBr <sub>3</sub> / Py (1.6)	DMF	70	18	45
<b>Py*HBr<sub>3</sub> / Py (2.0)</b>	<b>DMF</b>	<b>75</b>	<b>18.5</b>	<b>49</b>

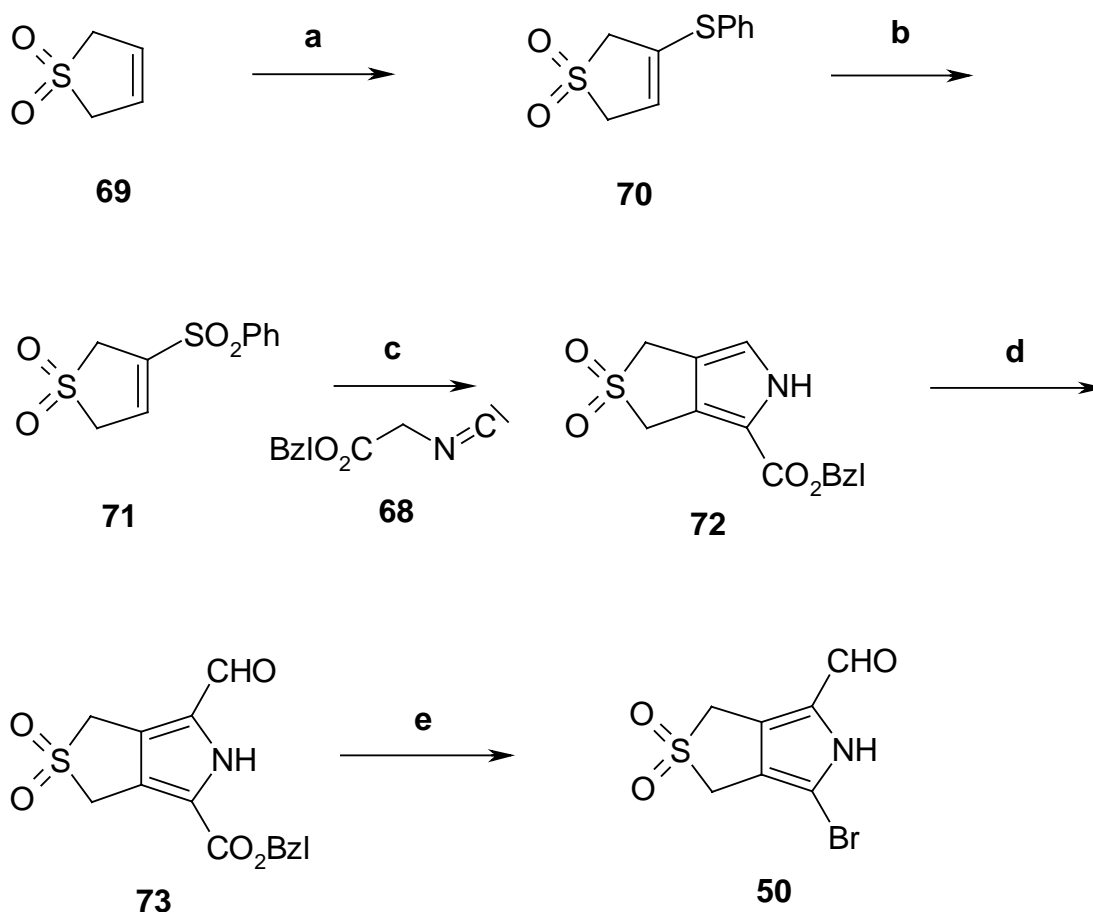
**Tabelle 2.** Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Halogenierung von **74**.

Als wichtiger Parameter der Halogenierungsbedingungen stellte sich die Wahl eines sehr polaren Lösungsmittels heraus. So ergaben sich bereits in den vorangegangenen Reaktions-

<sup>[a]</sup> Als Modellpyrrole dienen das mono- $\alpha$ -freie Pyrrol 3,4-Dimethyl-1*H*-pyrrol-2-carbaldehyd sowie 5-Formyl-3,4-dimethyl-1*H*-pyrrol-2-carbonsäure, die in Ausbeuten von bis zu 51 % bzw. 25 % iodiert werden konnten.

schritten die größten Probleme durch die schlechte Löslichkeit der Pyrrolderivate mit anelliertem Sulfolenring, welche chromatographische Trennungen und Reaktionen erschwerte.

Da sich die Halogenierung, wie eben beschrieben, zunächst als sehr schwierig erwies, sollte **74** alternativ decarboxylativ nitriert werden. Eine Mischung aus Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) und Tetrabutylammoniumnitrat in Dichlormethan<sup>[102]</sup> ergab jedoch keine Reaktion.



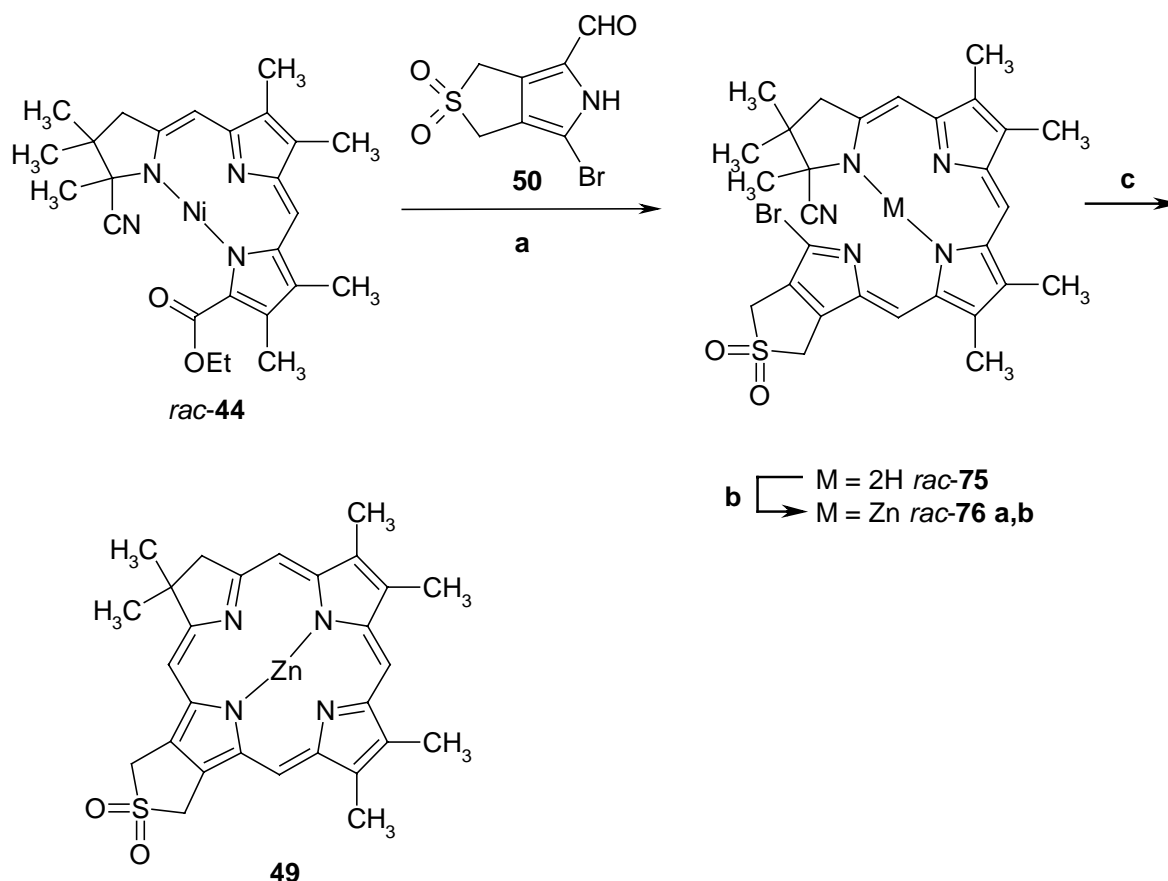
**a:** 1.) PhSCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 2.) NEt<sub>3</sub>, **70** (86 %). **b:** Oxon<sup>®</sup>, MeOH, H<sub>2</sub>O, **71** (94 %). **c:** KO<sup>*t*</sup>-Bu, **68**, THF, Raumtemp., 1.5 h, **72** (63 %). **d:** POCl<sub>3</sub>, DMF, 90 °C, 1 h, **73** (73 %). **e:** 1.) H<sub>2</sub>, Pd/C, MeOH, THF, NEt<sub>3</sub>, **74** (quant.); 2.) Pyridiniumbromid-perbromid, DMF, Pyridin, 75 °C, 18.5 h, **50** (49 %).

**Schema 17.** Synthese der Ring-D-Bausteine **50** und **73**.

#### 4.1.2 Darstellung des Tetracyclus und Cyclisierung zum Chlorin

Der nächste Schritt zur Synthese des gewünschten Chlorins mit einem anellierten Sulfolenring bestand in der Anknüpfung des Ring-D-Bausteins **50** an den Nickel-Tricyclus *rac*-**44**.<sup>[65, 69]</sup> Auch bei dieser Kondensationsreaktion ergaben sich durch die schlechte Löslichkeit des Ring-D-Pyrrols **50** in Chloroform Probleme. Allerdings konnte das grüngefärbte, offene tetra-

pyrrolische Zwischenprodukt *rac-76 a,b* auch in einer verdünnten Lösung in 67 % Ausbeute erhalten werden (Schema 18). In Acetonitril ist die Löslichkeit des Ring-D-Pyrrols **50** zwar besser als in Chloroform, jedoch ergab dort die Anknüpfung nur sehr geringe Ausbeuten um 20 %.



**a:** 1.) 5N KOH, MeOH/H<sub>2</sub>O (9+1), THF, Rückfluß, 45 min.; 2.) 2.0 Äq. **50**, *p*-TsOH, CHCl<sub>3</sub>, Rückfluß, 40 min. **b:** Zn(OAc)<sub>2</sub>, NaOAc, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemp., 20 min, Chromatogr., *rac-76 a,b* (67 % bezogen auf *rac-44*). **c:** DBU, CHCl<sub>3</sub>, 4 h, Rückfluß, **49** (26 %).

**Schema 18.** Synthese des „D“-Sulfolen-Chlorins **49**.

Die Cyclisierung des zinkhaltigen Tetracyclus *rac-76 a,b* zum gewünschten Chlorin **49** gelang unter den in vorangegangenen Arbeiten<sup>[103]</sup> verwendeten basischen Bedingungen (DBU) in Sulfolan nicht. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der Acidität im anellierten Sulfolenring, die unter den basischen Bedingungen zu Nebenreaktionen führen kann. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Chloroform verhalf dieser Cyclisierungsreaktion letztendlich jedoch zum Erfolg. Allerdings lag die Ausbeute an Chlorin **49** auch in diesem Fall nur bei 26 % und war damit für weitere präparative Nutzungen zu gering.

Der Grund für das Mißlingen der Reaktion in Sulfolan ist vermutlich der höheren Polarität des Sulfolans gegenüber dem Chloroform zuzuschreiben. So kann das oben erwähnte deprotonierte Zwischenprodukt, was dann zu Nebenreaktionen führt, in Sulfolan besser stabilisiert werden.

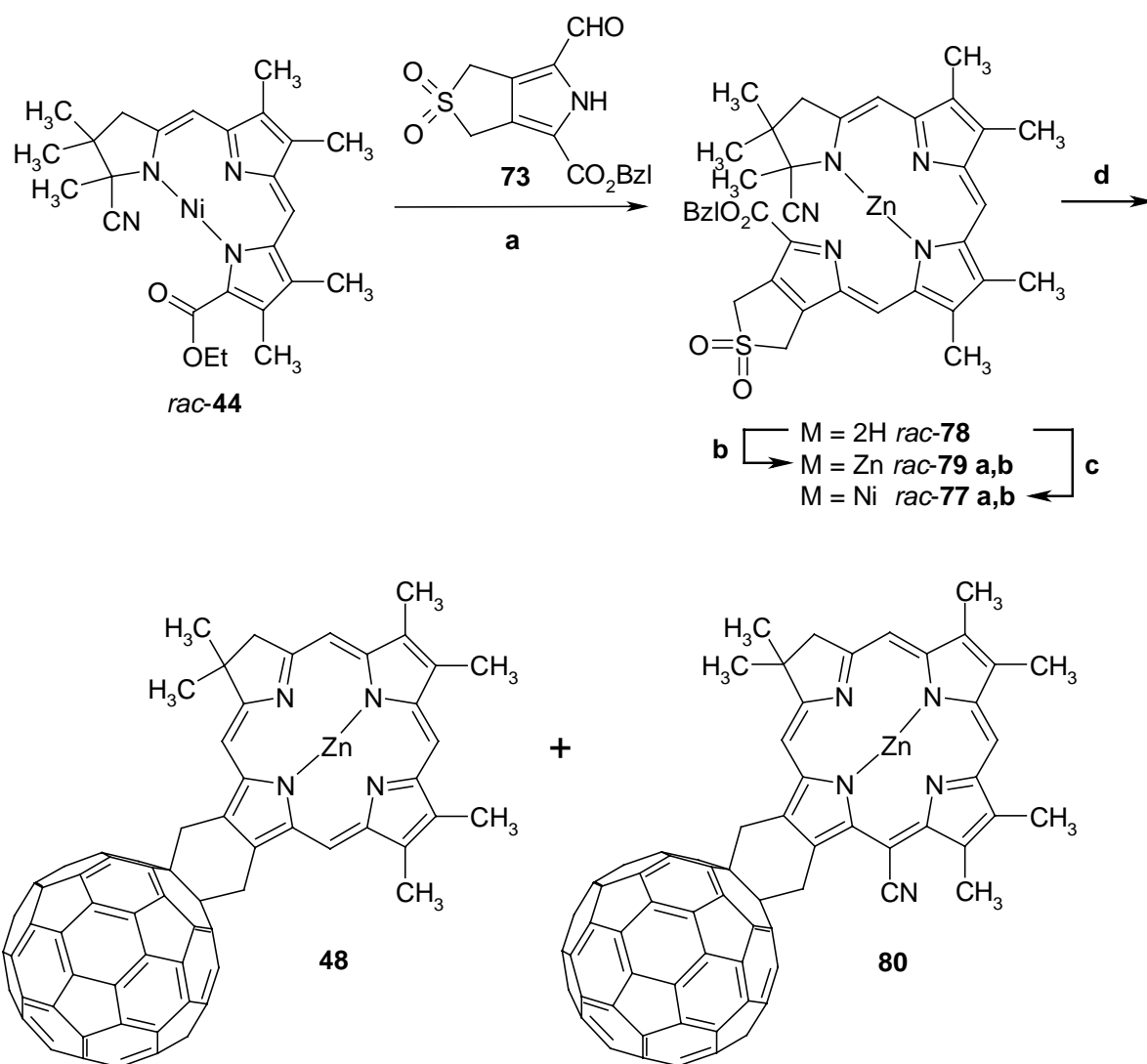
So wurde in Sulfolan ein blau gefärbtes, sehr polares Nebenprodukt isoliert, welches in Chloroform nicht zu beobachten war. Die Struktur dieses Nebenproduktes, das im UV/Vis-Spektrum die charakteristischen Banden eines Chlorins (Soret-Bande bei 406 nm und langwellige Absorption bei 628 nm) zeigt, konnte jedoch nicht aufgeklärt werden. Ferner wurden weitere grün und türkis gefärbte Produkte erhalten, die alle etwas polarer als das Sulfonylchlorin **49** waren. Auch für diese Produkte konnte keine Strukturzuordnung gemacht werden.

Ein Grund für die geringe Ausbeute in Chloroform liegt neben den schon in Sulfolan vermuteten Nebenreaktionen durch Deprotonierung in  $\alpha$ -Stellung zur Sulfonylgruppe sicherlich auch in der Bildung von Dichlorcarben, das sich aus Chloroform unter basischen Bedingungen bildet. Um diese Probleme zu verringern wurde 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet, welches eine vergleichbare Polarität wie Chloroform besitzt und als Lösungsmittel basische Bedingungen (DBU) erlaubt.<sup>[104]</sup> Allerdings konnte hierbei das Sulfonylchlorin **49** nur in Spuren isoliert werden. Um die Ausbeute zu erhöhen, ist es nötig, ein geeignetes Lösungsmittel mit einer ähnlichen Polarität wie Chloroform einzusetzen.

Das Sulfonylchlorin **49** sollte sich für die geplanten Diels-Alder-Reaktionen gut eignen. So liegt der Zersetzungspunkt des Sulfonylchlorins **49** bei 120 °C, wobei man ein Entweichen von SO<sub>2</sub> im Heitzschmikroskop beobachten kann. Daher sollten Diels-Alder-Reaktionen mit diesem Chlorin etwas oberhalb dieser Temperatur möglich sein.

#### 4.1.3 Synthese des „D“-Fulleren-Chlorin-Dimeren mittels einer neuartigen thermischen Ringschlußreaktion<sup>[105]</sup>

Da die basenkatalysierte Cyclisierung des seco-Chlorins *rac*-**76 a,b** nur in geringen Ausbeuten gelang, sollte als Alternative die in Kapitel 3.1.1 beschriebene neuartige thermische Ringschlußvariante auf ihre Anwendbarkeit untersucht werden. Dazu war es nötig, einen entsprechenden Tetracyclus *rac*-**79 a,b** herzustellen, der eine Esterfunktion in 19-Position trägt. Der Tetracyclus *rac*-**78** konnte problemlos durch Anknüpfung des Sulfonyl-Pyrrols **73** an den Nickel-Tricyclus *rac*-**44** erhalten werden (Schema 19). Durch den Einbau von Metallen konnte der Tetracyclus dann stabilisiert werden, so daß er – im Gegensatz zu den entsprechenden Tetracyclen mit einem Brom-, Iod- oder Cyanosubstituenten in 19-Position – bei Raumtemperatur über Wochen stabil ist. Durch den Metalleinbau bildet sich, wie bereits bei analogen Tetracyclen beobachtet werden konnte,<sup>[106]</sup> eine helicale Chiralität aus, so daß man zwei diastereomere Enantiomerenpaare erhält. Im Falle von Nickel als Zentralatom lassen sich die diastereomeren Enantiomerenpaare *rac*-**77 a** und *rac*-**77 b** chromatographisch leicht trennen und separat charakterisieren (Abbildung 13).

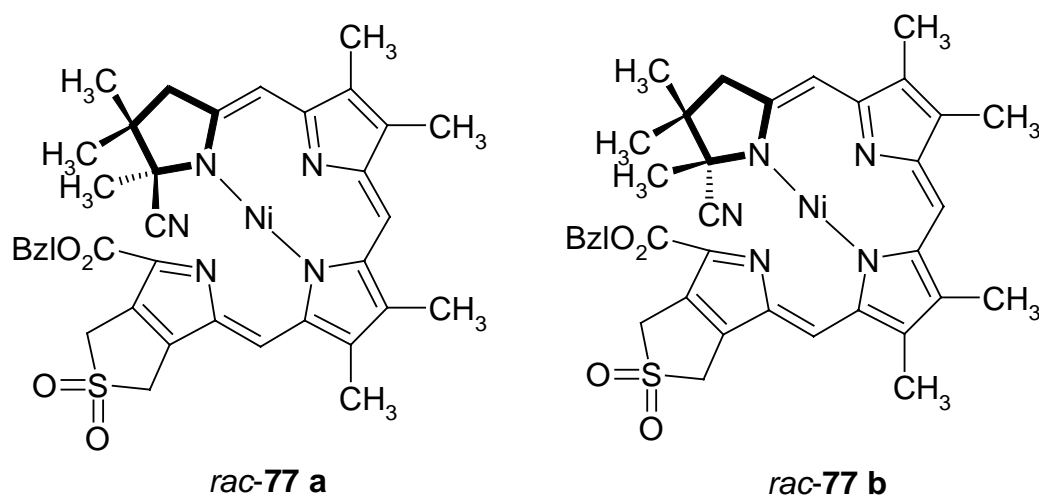


**a:** 1.) 5N KOH, MeOH/H<sub>2</sub>O (9+1), THF, Rückfluß, 45 min.; 2.) 1.8 Äq. **73**, *p*-TsOH, CHCl<sub>3</sub>, Rückfluß, 30 min. **b:** Zn(OAc)<sub>2</sub>, NaOAc, Raumtemp., 20 min, Chromatogr., *rac-79 a,b* (74 % bezogen auf *rac-44*). **c:** Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, NaOAc, Raumtemp., 20 min, Chromatogr., *rac-77 a* (39 % bezogen auf *rac-44*), *rac-77 b* (37 % bezogen auf *rac-44*). **d:** *rac-79 a,b*, 2.6 Äq. C<sub>60</sub>, 1,2,4-Trichlorbenzol, Rückfluß, 30 min., Chromatogr., **48** (32 %), **80** (4 %).

**Schema 19.** Synthese der Chlorin-Fulleren-Dyade **48**.

Die thermische Cyclisierung des Zink-Tetracyclus *rac-79 a,b* zum entsprechenden Chlorinderivat **48** wurde dann in 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel bei 230 °C im Metallbad unter Argonschutz durchgeführt. Unter diesen Bedingungen findet gleichzeitig die Extrusion von Schwefeldioxid statt, welche zur gewünschten heterocyclischen *o*-Chinodimethanstruktur führt, die dann intermediär mit dem der Reaktionsmischung beigefügten Fulleren C<sub>60</sub> als Dienophil in einer Diels-Alder-Reaktion reagiert. Auf diese Weise erhält man das gewünschte Chlorin-Fulleren-Dimer **48** in einer Ausbeute von 32 %. Als eines der Nebenprodukte konnte bei dieser Reaktion das 21'-cyanosubstituierte Chlorin-Fulleren-Dimer **80** in 4 % Ausbeute

isoliert werden.<sup>[a]</sup> Das bei der Bildung von *o*-Chinodimethanen ansonsten häufig durch Diels-Alder-Reaktion entstehende Dimerisierungsprodukt<sup>[79, 80]</sup> konnte in diesem Fall nicht isoliert werden. Der mechanistische Verlauf der Reaktionssequenz wird in Kapitel 4.1.3.1 und 4.1.3.2 näher beleuchtet.



**Abbildung 13.** Die beiden diastereomeren Enantiomerenpaare *rac-77 a* und *rac-77 b*.

Trotz des komplexen Reaktionsverlaufs und der drastischen Reaktionsbedingungen liegt die Gesamtausbeute der Reaktionssequenz mit 32 % bemerkenswert hoch. Für die Einzelschritte ergibt sich dabei eine durchschnittliche Ausbeute von 83 %. Weiterhin stellt die hier aufgefundene Cyclisierungsmethode auch im Hinblick auf die Totalsynthese anderer Chlorine eine erhebliche präparative Vereinfachung gegenüber früheren Verfahren dar.<sup>[103]</sup> So konnte diese neuartige Cyclisierungsmethode mittlerweile schon mit Erfolg in der Synthese eines enantiomerenreinen Chlorins angewendet werden.<sup>[107]</sup> In diesem Fall erwies es sich jedoch als notwendig, zur Oxidation des intermediär auftretenden Dihydrochlorins während der Ringschlußreaktion 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon (DDQ) zuzusetzen.

Die bisher ermittelten photophysikalischen Eigenschaften des auf diese Weise zur Verfügung stehenden Dimers **48** werden in Kapitel 4.5.2 näher betrachtet.

<sup>[a]</sup> Durch den Fullerenrest am Ring-D ändert sich die sonst übliche Numerierung des porphyrinoiden Grundgerüsts.

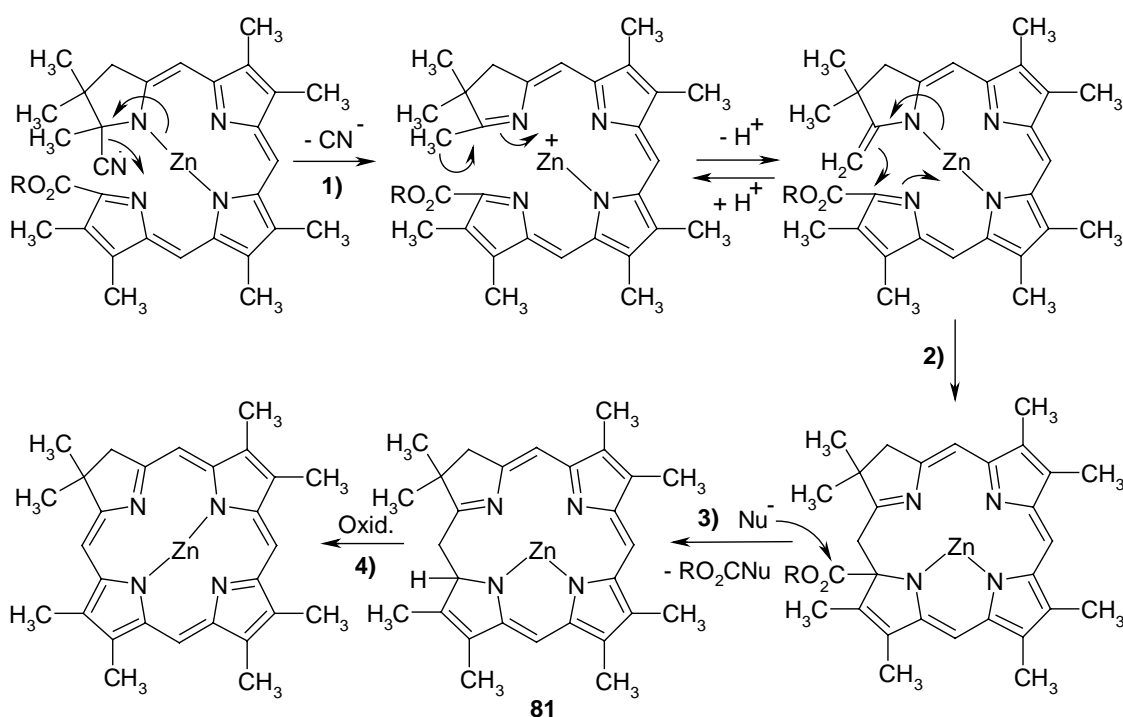


#### 4.1.3.1 Möglicher mechanistischer Verlauf der Cyclisierung zum Chlorin

Eine komplexe Kaskade von Einzelschritten, deren genaue Reihenfolge noch nicht ermittelt werden konnte, bestehend aus

- 1) Decyanidierung unter Ausbildung einer Enamindoppelbindung in der 1-Position,
- 2) Cyclisierung zwischen C-19 und der enaminoide Doppelbindung unter dem Templateinfluß des zentralen Zinkions,
- 3) Decarbobenzoylierung,
- 4) Oxidation des primär gebildeten Dihydrochlorins **81** mit Luftsauerstoff,
- 5) Schwefeldioxidextrusion und
- 6) Diels-Alder-Reaktion mit Fulleren

führen in einer Eintopfreaktion zum Chlorinmakrocyclus (vgl. Schema 20).



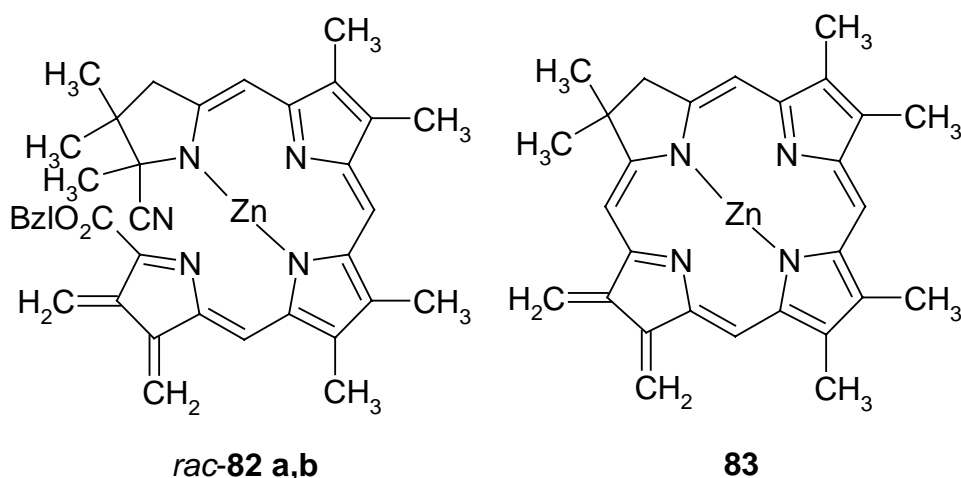
**Schema 20.** Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf der Cyclisierung zum Chlorin am Beispiel des Modellchlorins.

Der entscheidende Schritt bei dieser neuartigen Ringschlußmethode ist die Decarbobenzoylierung unter Abspaltung der Estergruppe (Schritt 3). Die negative Ladung, die bei dieser Reaktion auf den Dihydrochlorinmakrocyclus übergeht, ist dort sehr gut stabilisiert, was man aus früheren Arbeiten weiß. So konnte eine vergleichbare Reaktion in Woodwards Totalsynthese von Chlorophyll a genutzt werden.<sup>[108]</sup> Weiterhin konnte in unserer Arbeitsgruppe bei der Synthese des nitritreduzierenden Cofaktors Häm d<sub>1</sub> solch ein retroaldolartiger Prozeß am Isobakteriochlorin-Chromophor beobachtet werden.<sup>[109d-g]</sup> Auch in Arbeiten von A. Eschen-

moser et al.<sup>[109h]</sup> und Y. Kishi et al.<sup>[109a-c]</sup> wurde solch eine Reaktion an porphinoïden Grundgerüsten beobachtet.

Da Schwefeldioxid im Falle des Sulfochlorins **49** schon bei Temperaturen über 120 °C extrudiert und somit die Dienstruktur **83** generiert wird (Abbildung 14), kann man vermuten, daß die Reaktion die hohe Temperatur nicht für die Schwefeldioxidextrusion sondern für den Ringschluß erfordert.

Durch die Schwefeldioxidextrusion bildet sich eine kanonisch formulierbare Dienstruktur **83** aus, die bereits für das tetracyclische seco-Chlorin *rac*-**79 a,b** durch *rac*-**82 a,b** formuliert werden kann (Abbildung 14). Auf welcher Stufe in der komplexen Ringschlußreaktion die Dien-Bildung stattfindet ist nicht geklärt. Allerdings sollte das seco-Chlorin *rac*-**79 a,b** bereits bei ähnlichen Temperaturen wie das Sulfochlorin in der Lage sein, Schwefeldioxid zu extrudieren. Ein Hinweis hierfür ist die Beobachtung, daß bei der Verwendung von Naphthochinon als Dienophil ein Produkt nur erhalten werden konnte, wenn man zunächst eine Stunde auf 130 °C erhitze, bevor dann der Ringschluß bei 225 °C durchgeführt wurde (vgl. Kapitel 4.2.1). Die Diels-Alder-Reaktion findet in diesem Fall allem Anschein nach bereits bei 130 °C statt.

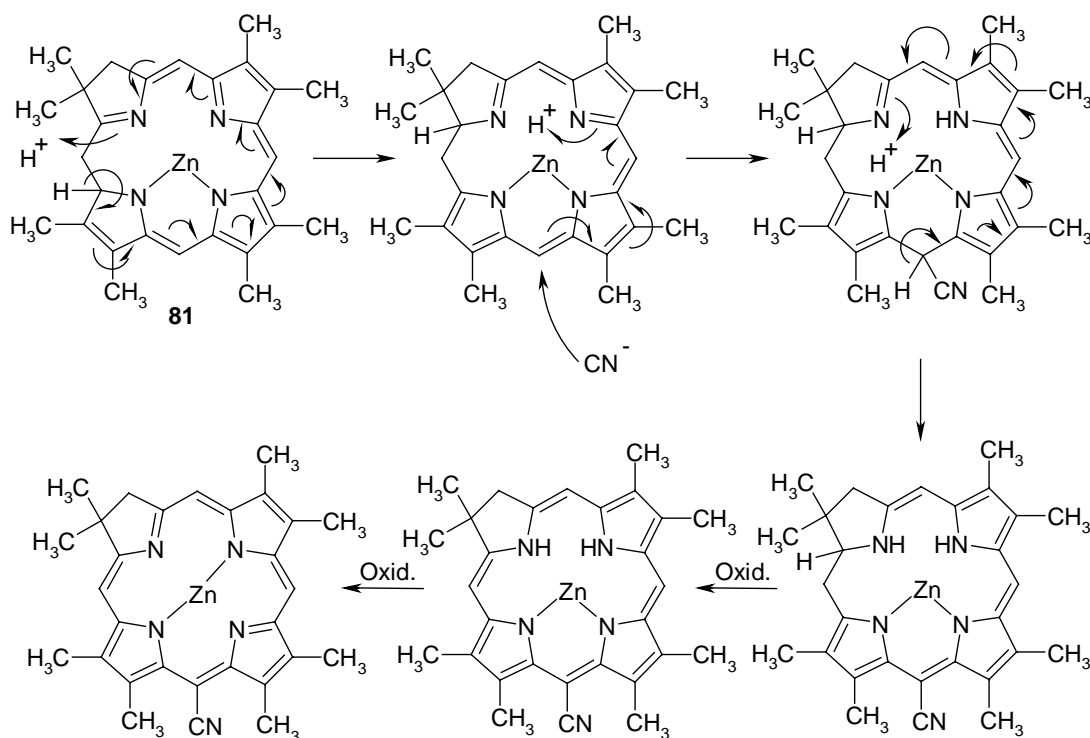


**Abbildung 14.** Formulierung der intermediär auftretenden Dien-Strukturen *rac*-**82 a,b** bzw. **83** nach der Schwefeldioxidextrusion.

#### 4.1.3.2 Möglicher mechanistischer Verlauf der Cyclisierung zum Cyanochlorin

Das 21'-cyanosubstituierte Nebenprodukt **80**, dessen Struktur mittels Massenspektrometrie und <sup>1</sup>H-NMR aufgeklärt wurde, könnte durch Cyanidaddition an ein intermediär auftretendes Dihydrochlorin entstehen.

Die 21'-Position<sup>[a]</sup> der Cyanogruppe ergibt sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch einen Vergleich mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von ähnlichen Chlorinen wie *rac-2* und *rac-3* (vgl. Kapitel 1.3.1).<sup>[24]</sup> Durch NOESY-Spektren konnte dort eine exakte Zuordnung der Methin-Protonen gemacht werden. Durch das Fehlen des Methinprotons in 21'-Position und der Tieffeldverschiebung einer der CH<sub>2</sub>-Gruppen des Ring-D wurde dadurch auf die 21'-Stellung der Cyanogruppe geschlossen (vgl. Kapitel 4.5.1). Weiterhin ist literaturbekannt, dass ein nucleophiler Angriff an Dihydrochlorine, sogenannte Phlorine,<sup>[110]</sup> bevorzugt in dieser Position stattfindet.



**Schema 21.** Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf der Cyclisierung zum 15-Cyanochlorin<sup>[b]</sup> am Beispiel des Modellchlorins.

Der Reaktionsverlauf (vgl. Schema 21) wird vermutlich zunächst analog dem Ringschluss zum unsubstituierten Chlorin erfolgen (vgl. Kapitel 4.1.3.1). Das nach Decyanidierung, Ringschluss und Decarbobenzoylierung entstandene Dihydrochlorin **81** wird dann vermutlich in 15-Position nucleophil durch ein Cyanidanion, das durch die Decyanidierung frei geworden ist, angegriffen. Durch zweifache Oxidation des auf diese Weise gebildeten Tetrahydrochlorins durch Luftsauerstoff gelangt man schließlich zum 15-cyano-substituierten Chlorin.<sup>[b]</sup>

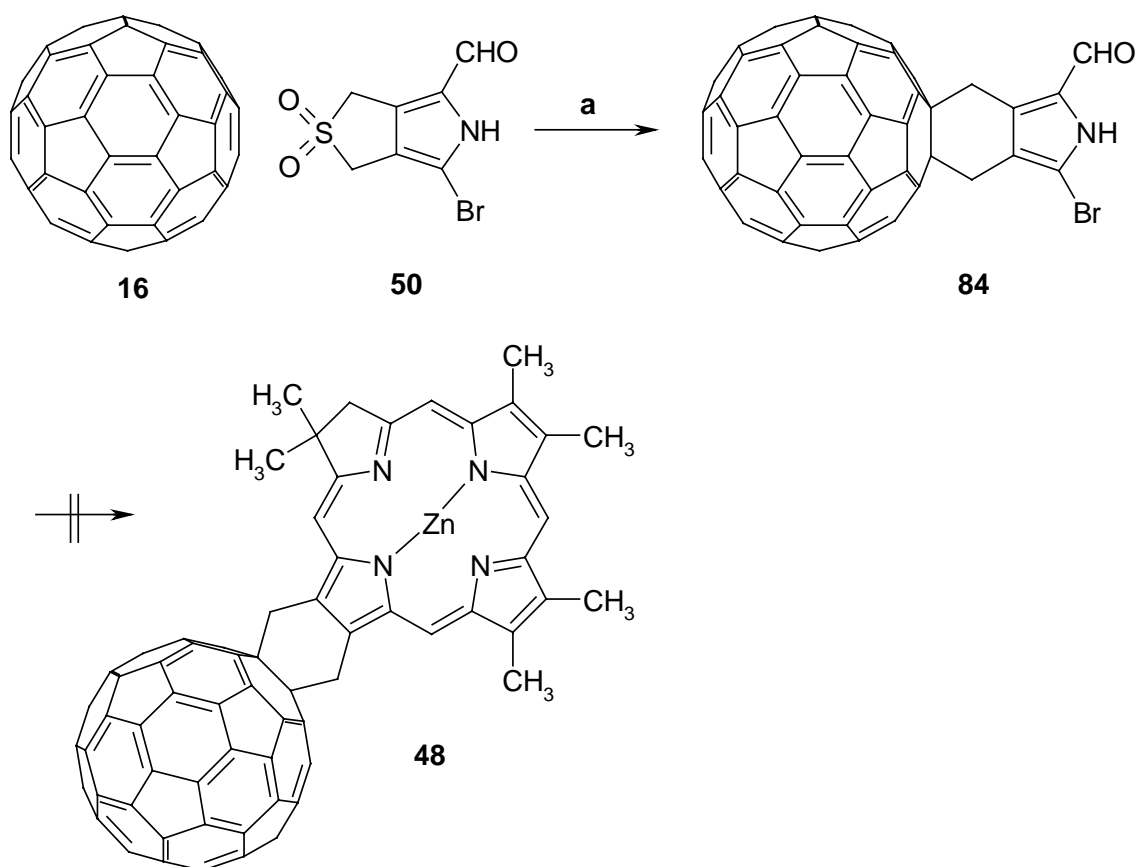
<sup>[a]</sup> Durch den Fullerenrest am Ring-D ändert sich die sonst übliche Numerierung des porphyrinoiden Grundgerüsts.

<sup>[b]</sup> Im Falle des Modellchlorins bleibt die sonst übliche Numerierung erhalten.

#### 4.1.4 Darstellung von Fulleren-Pyrrol-Addukten

##### 4.1.4.1 Darstellung eines Ring-D-Fullerenopyrrols

Da sich die Acidität des anellierten Sulfolenringes für die Cyclisierung zum Chlorin als problematisch erwiesen hatte, entstand die Idee, bereits vor der Anknüpfung des Ring-D-Pyrrols dieses in einer Diels-Alder-Reaktion mit Fulleren zu verknüpfen, um so die Acidität zu verringern. Die Diels-Alder-Addition gelang bei 220 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol in 5.5 Stunden mit 20 % Ausbeute (vgl. Schema 22).

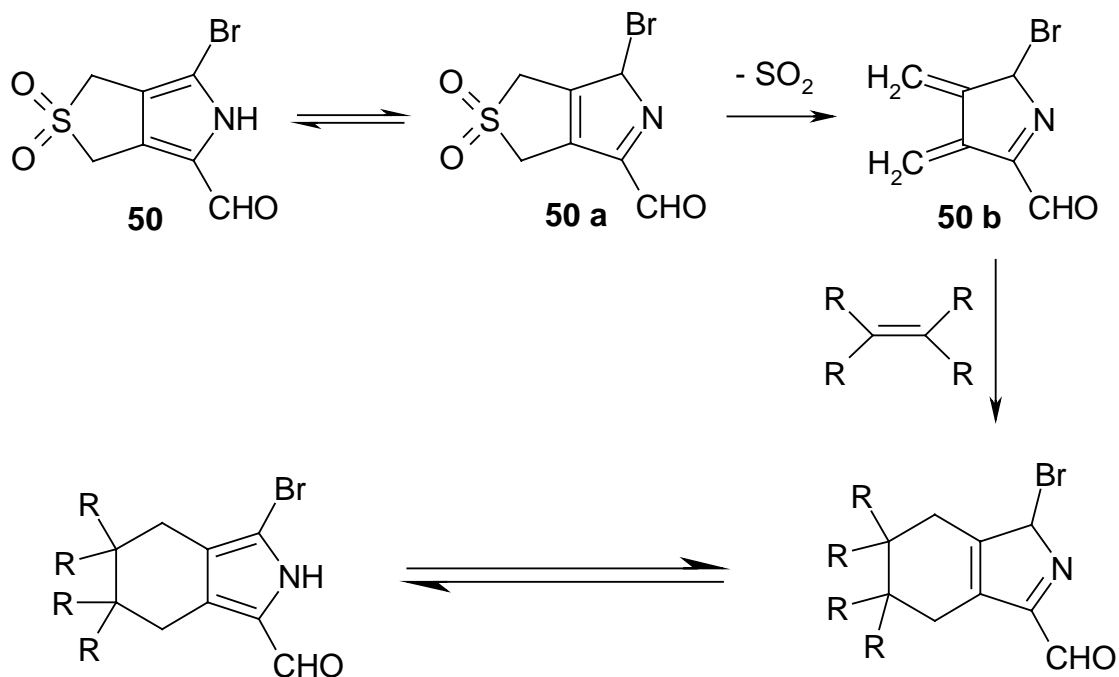


**a:** **50**, 1 Äq. **16**, 1,2,4-Trichlorbenzol, 5.5 h, 220 °C, Chromatogr., **84** (20 %).

**Schema 22.** Darstellung des Ring-D-Fullerenopyrrols **84**.

Im Gegensatz zum makrotetracyclischen System bildet das Pyrrol **50** nach der Schwefeldioxidextrusion eine nicht-klassische *o*-Chinodimethan-Struktur aus (vgl. Kapitel 3.2.3). Eine kanonisch formulierbare Dien-Struktur läßt sich nur durch eine Wasserstoffverschiebung im Pyrrolgerüst erklären, wodurch sich die iminoide Struktur **50 a** ausbildet (vgl. Schema 23), die nach der Schwefeldioxidextrusion in die kanonisch formulierbare Dien-Struktur **50 b** übergeht. So ist es auch zu verstehen, daß die Erzeugung eines entsprechenden Diens im makrotetracyclischen System leichter zu erreichen ist, da in dem Fall eine kanonisch formulierbare Dien-

Struktur ohne vorherige Wasserstoffverschiebung erhalten werden kann (vgl. Kapitel 4.1.3.1). Das Sulfolen-Pyrrol **50** bildet hingegen erst bei 220 °C unter Schwefeldioxidextrusion das entsprechende Diels-Alder-Addukt **84** mit C<sub>60</sub>.

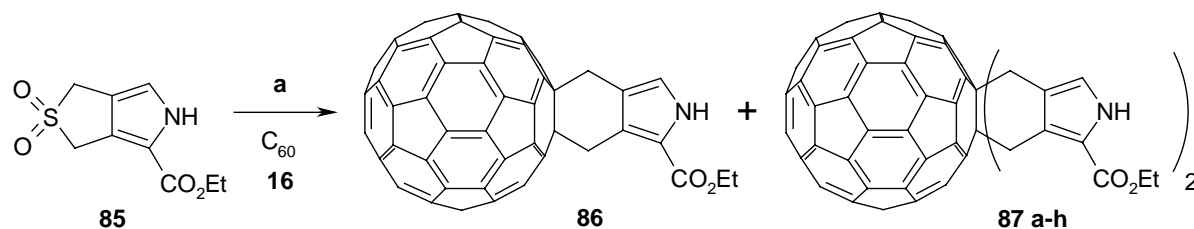


**Schema 23.** Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf der SO<sub>2</sub>-Extrusion bei den Sulfon-Pyrrolen.

Die Anknüpfung des auf diese Weise erhaltenen Fullerenopyrrols **84** an den Tricyclus *rac*-**44** gelang jedoch nicht (Schema 22).

#### 4.1.4.2 Darstellung eines Fulleren-Pyrrolesters

Neben der in Kapitel 4.1.4.1 beschriebenen Darstellung des Ring-D-Fulleren-Pyrrols **84** wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen auch der Pyrrolester **85**<sup>[116]</sup> (s. Kapitel 4.3.1) an das Fulleren C<sub>60</sub> addiert.



**a:** **85**, 1 Äq. **16**, 1,2,4-Trichlorbenzol, 5.5 h, 220 °C, Chromatogr., **86** (47 %), **87 a-h** (25 %).

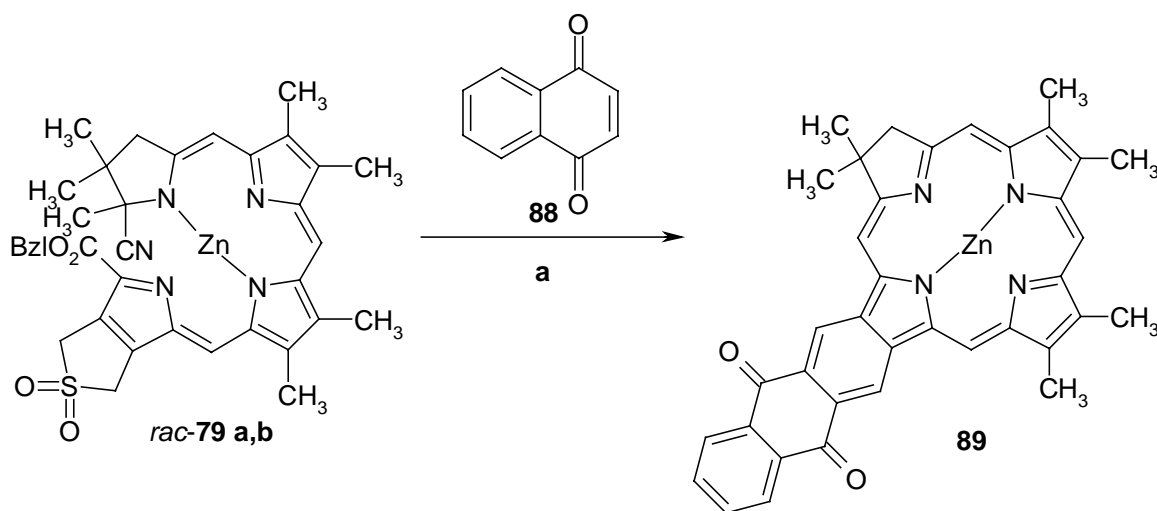
**Schema 24.** Darstellung des Fullerenopyrrols **86** und der Bisaddukte **87 a-h**.<sup>[76]</sup>

Dabei konnte die Ausbeute gegenüber vorangegangenen Studien<sup>[76]</sup> in unserer Arbeitsgruppe erheblich gesteigert werden. Neben dem Monoaddukt **86** wurde in diesem Fall auch ein Gemisch der Bisaddukte **87 a-h** isoliert, die jedoch säulenchromatographisch nicht getrennt werden konnten (vgl. Kapitel 2.4.2).

## 4.2 Synthese von Chlorinderivaten unter Verwendung weiterer Dienophile

### 4.2.1 Addition von Naphthochinon

Bei der Verwendung von Naphthochinon (**88**) als Dienophil in der neuartigen thermischen Ringschlußreaktion des Zink-Tetracyclus *rac*-**79 a,b** wurde – abweichend von der Umsetzung mit Fullerenen – zunächst eine Stunde auf 130 °C erhitzt, bevor dann der Ringschluß bei 225 °C durchgeführt wurde. Dies erwies sich als schonendere Methode, da bei sofortiger Erwärmung auf 225 °C kein Produkt erhalten werden konnte. Wie bereits erwähnt (s. Kapitel 4.1.3.1) wird vermutlich bei 130 °C zunächst die Diels-Alder-Addition vollzogen, bevor dann der Ringschluß stattfindet.



**a:** *rac*-**79 a,b**, 2 Äq. **88**, 1,2,4-Trichlorbenzol, 130 °C, 1 h, 225 °C, 30 min., Chromatogr., **89** (13 %).

**Schema 25.** Synthese des Chlorin-Chinon-Dimeren **89**.

Als Produkt der Umsetzung wurde das zweifach oxidierte Anthracenochlorin-Derivat **89** erhalten, das aus dem Primäraddukt entsteht (Schema 25). Die Reinigung des Produktes erwies sich als schwierig, da sich neben der grüngefärbten Dyade **89** ein braun-grünes Nebenprodukt bildete, das polarer als die Dyade war und sich mittels Säulenchromatographie und präparativer HPLC<sup>[a]</sup> nicht abtrennen ließ. Durch eine präparative dünnschichtchromatographische Trennung konnte dieses Nebenprodukt jedoch entfernt werden. Bei diesem Nebenprodukt

<sup>[a]</sup> Analytisch konnten die beiden Produkte durch HPLC getrennt werden.

handelt es sich vermutlich um einen charge-transfer-Komplex zwischen der Dyade **89** und ihrer Hydrochinonform. Chinhydrone<sup>[111]</sup> sind seit langem literaturbekannt und weisen ähnliche Eigenschaften auf. Entdeckt wurden sie bereits 1844 von F. Wöhler, der nach dem Zusammengießen zweier Lösungen von *p*-Benzochinon und Hydrochinon dunkelbraune Kristalle mit grünem Oberflächenglanz erhielt.<sup>[111]</sup> Ein weiteres Indiz für diese Vermutung liegt in dem Auftreten zusätzlicher Methinprotonen- und benzoider Protonensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des noch nicht gereinigten Gemisches, die nach der chromatographischen Trennung verschwinden.

Wegen des Auftretens dieser Chinhydrone-Komplexe lag es nahe, zur Oxidation der primär gebildeten Hydrochinone ein Oxidationsmittel wie 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (DDQ) zuzugeben. Allerdings führte die Verwendung von DDQ bei der Ringschlußreaktion nicht zum gewünschten Produkt, sondern lediglich zur Zersetzung. Da der Grund hierfür vermutlich in der zu starken thermischen Belastung des DDQ unter den Bedingungen der Ringschlußreaktion liegt, ist es in Zukunft sicherlich besser, das DDQ erst nach dem Ringschluß zuzugeben, so daß der entstandene Chinhydrone-Komplex unter mildereren Bedingungen oxidiert werden kann.

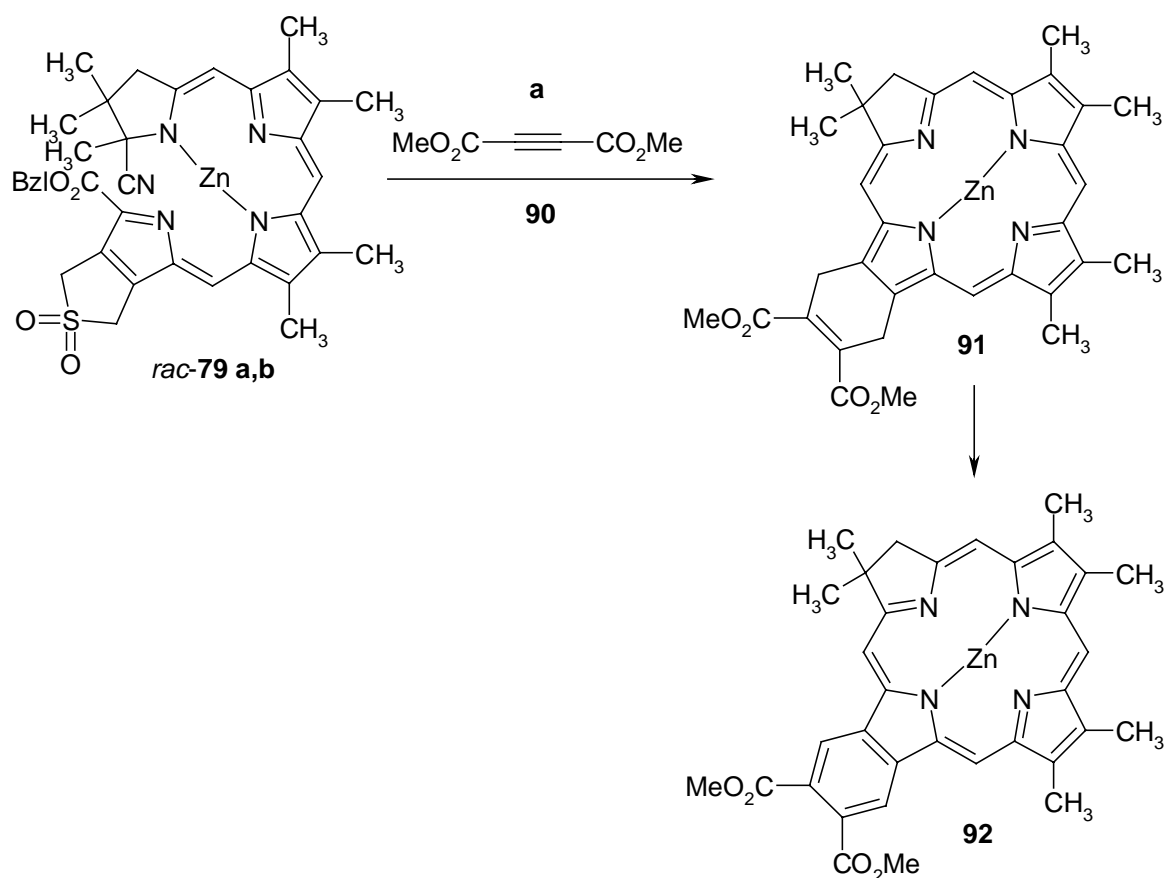
Die Aufnahme von Lumineszenzspektren von **89** zeigt, daß die Lumineszenz stark gequenchet ist, was auf einen intramolekularen Energie- und/oder Elektronentransfer hinweist. Die bisher ermittelten photophysikalischen Eigenschaften des Dimeren **89** werden in Kapitel 4.5.3 näher betrachtet.

#### 4.2.2 Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester

Auch bei der Verwendung von Acetylendicarbonsäuredimethylester (**90**) als Dienophil wurde – wie bei der Verwendung von Naphthochinon – zunächst eine Stunde auf 130 °C erhitzt, bevor dann der Ringschluß bei 225 °C durchgeführt wurde. Auf diese Weise konnte das türkis gefärbte Diels-Alder-Addukt **91** erhalten werden (Schema 26). Die Charakterisierung erfolgte mittels <sup>1</sup>H-NMR- sowie UV/Vis-Spektroskopie. Die massenspektrometrischen Ergebnisse wiesen nur das oxidierte Benzochlorinderivat **92** auf, wobei in Spuren das nicht-oxidierte Chlorinderivat **91** nachzuweisen war. Allerdings erfolgt die Oxidation vermutlich unter den Ionisierungsbedingungen im Massenspektrometer.

Beim Stehenlassen von **91** an der Luft entsteht mit der Zeit jedoch ebenfalls ein grüngefärbtes Produkt, bei dem es sich laut Massen- und Absorptionsspektrum um das oxidierte Benzochlorinderivat **92** handelt. Die langwellige Bande im UV/Vis-Spektrum dieser Verbindung ist dabei bathochrom von 620 auf 647 nm verschoben, während sich die Soret-Bande von 400 auf

392 nm hypsochrom verschiebt. Diese Veränderungen im UV/Vis-Spektrum stehen in Einklang mit Ergebnissen an bisher synthetisierten Benzochlorinen.<sup>[112, 113]</sup> Dabei konnte erst vor kurzem von K. M. Smith et al.<sup>[112]</sup> das erste  $\beta,\beta'$ -verknüpfte Benzochlorin hergestellt werden, während zuvor nur Benzochlorine bekannt waren, die über eine  $\beta$ - und über eine Methinposition mit dem Chlorinmakrocyclus verknüpft sind.<sup>[113]</sup> Diese Art von Benzochlorinen wurde erstmals von A. W. Johnson et al. synthetisiert.<sup>[113g]</sup> Das Interesse an solchen Benzochlorinen und an den verwandten Benzoporphyrinen,<sup>[114]</sup> die auch in natürlichen Quellen gefunden wurden,<sup>[115]</sup> liegt in ihrer potentiellen Bedeutung für die Photodynamische Tumorthherapie (PDT).



**a:** *rac*-**79 a,b**, 1.4 Äq. **90**, 1,2,4-Trichlorbenzol, 130 °C, 1 h, 225 °C, 30 min., Chromatogr., **91** (32 %).

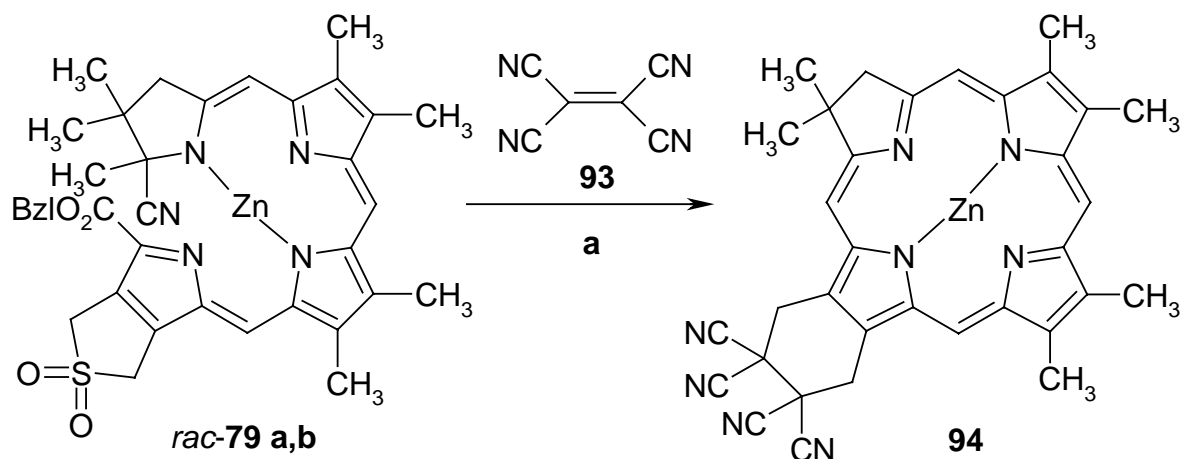
**Schema 26.** Synthese des Chlorins **91** sowie dessen Oxidation zum Benzochlorin **92**.

Um bei der Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester direkt das Benzochlorin **92** zu erhalten ist es naheliegend, das zunächst erhaltene nicht-oxidierte Additionsprodukt **91** mit z. B. 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (DDQ) zu oxidieren. Auf diese Weise müßte das Benzochlorin **92** in größeren Mengen erhalten werden, so daß auch eine Charakterisierung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie möglich sein sollte.



### 4.2.3 Addition von Tetracyanoethylen

Neben der Verwendung der bisher beschriebenen Dienophile bot sich auch die Nutzung des als sehr gutem Dienophil bekannten Tetracyanoethylen (**93**) für die Diels-Alder-Addition an. Dazu wurde der Tetracyclus *rac*-**79 a,b** mit einem Überschuß an Tetracyanoethylen (**93**) wiederum zunächst eine Stunde auf 130 °C erhitzt, bevor der Ringschluß dann bei 225 °C erfolgte.



**a:** *rac*-**79 a,b**, 2.3 Äq. **93**, 1,2,4-Trichlorbenzol, 130 °C, 1 h; 225 °C, 30 min., Chromatogr., **94** (18 %).

**Schema 27.** Synthese des Tetracyano-Chlorins **94**.

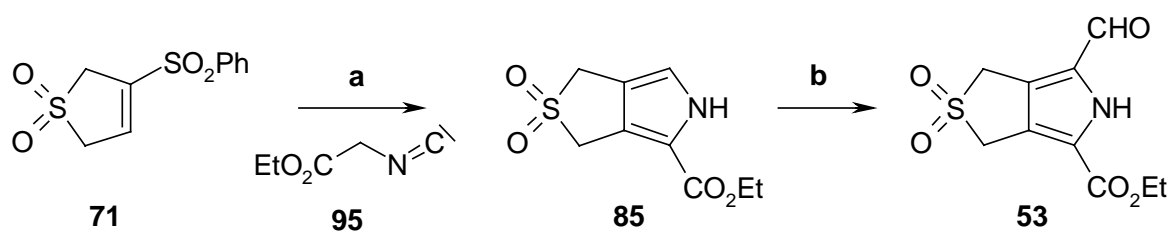
Allerdings konnte in diesem Fall das Diels-Alder-Addukt **94** (Schema 27) nicht eindeutig charakterisiert werden. Obwohl das UV/Vis-Spektrum die für analoge Chlorine typischen Banden zeigt und auch massenspektrometrisch ein Nachweis gelang, konnte das Chlorinderivat **94** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht eindeutig bestätigt werden.<sup>[a]</sup> Ferner bildete sich bei dieser Reaktion ein dunkelgrünes Nebenprodukt, welches jedoch ebenfalls nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

<sup>[a]</sup> Dies liegt an schlecht abtrennbaren Verunreinigungen, die ein eindeutiges <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht ermöglichen.

### 4.3 Studien zur Synthese einer „C“-Fulleren-Chlorin-Dyade

#### 4.3.1 Synthese des Ring-C-Bausteins<sup>[76]</sup>

Zur Synthese des benötigten Ring-C-Bausteins **53**, der bereits in unserer Arbeitsgruppe hergestellt werden konnte,<sup>[76]</sup> wurde auf die gleiche Synthesestrategie wie bei der Herstellung des Ring-D-Bausteins **50** zurückgegriffen (vgl. Kapitel 4.1.1). In diesem Fall wurde jedoch der Pyrrolester **53** verwendet, da das entsprechende Ethylisocyanoacetat leichter verfügbar ist als das zur Synthese des Ring-D-Bausteins verwendete Benzylisocyanoacetat. Ausgangspunkt für die Synthese des Pyrrols **85**<sup>[116]</sup> war auch in diesem Fall das phenylsulfonylsubstituierte Sulfolenderivat **71**. Eine anschließende Vilsmeier-Haack-Formylierung führte dann zum gewünschten Ring-C-Pyrrolaldehyd **53** (Schema 28).



**a:** KO<sup>t</sup>-Bu, Ethylisocyanoacetat, THF, Raumtemp., 1.5 h, **85** (67 %). **b:** POCl<sub>3</sub>, DMF, 90 °C, 1 h, **53** (53 %).

**Schema 28.** Synthese des Ring-C-Bausteins **53**.<sup>[76]</sup>

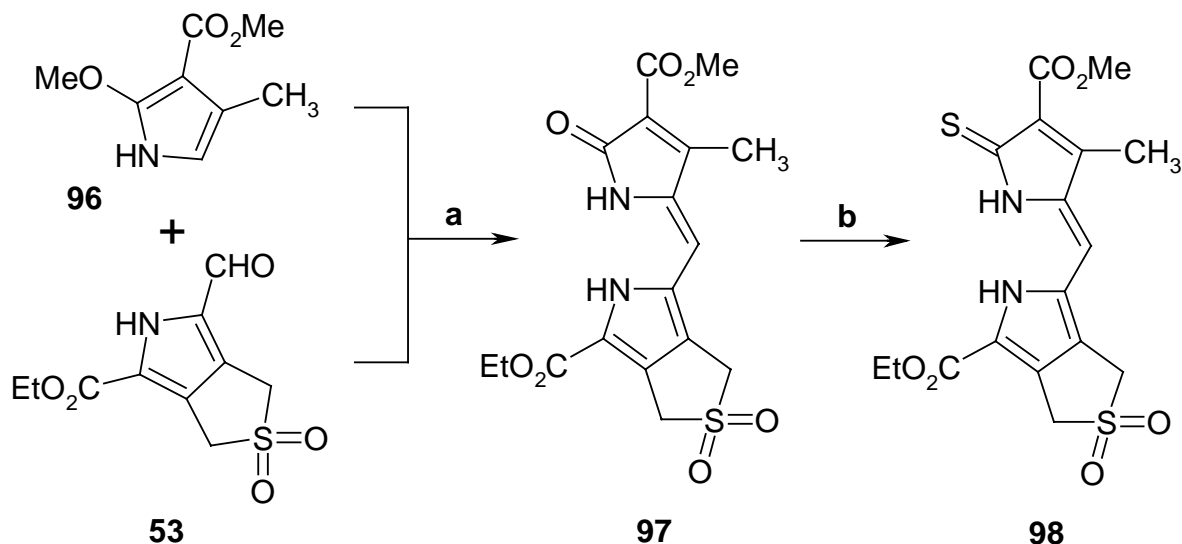
#### 4.3.2 Synthese der ABC-Tricyclen

Um das benötigte bicyclische Lactam **101** (s. Schema 30) zu erhalten, sollte zunächst auf eine Synthesestrategie zurückgegriffen werden, die bei der Synthese des Modellchlorins (s. Kapitel 3.1.1.1) Verwendung fand. So wurde versucht, das Pyrrolinon **37** in Gegenwart von 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU) oder Schwesinger-Base (BEMP)<sup>[a]</sup> mit dem Ring-C-Baustein **53** zu verknüpfen. In beiden Fällen konnte jedoch kein Kondensationsprodukt isoliert werden, da vermutlich die zur Sulfonylgruppe  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome im Ring-C-Pyrrol **53** unter den basischen Bedingungen entfernt werden und Nebenreaktionen stattfinden. Aus diesem Grund mußte auf eine alternative Kondensationsmethode unter saurer Katalyse zurückgegriffen werden. Vor einigen Jahren konnte in unserem Arbeitskreis gezeigt werden, daß sich 2-methoxysubstituierte Pyrrolderivate mit Pyrrolaldehyden unter Katalyse von 48 %iger Bromwasserstoffsäure zu den gewünschten Bicyclen kondensieren lassen.<sup>[117]</sup> In einem ersten Versuch wurde dazu das 2-Methoxypyrrol **96**<sup>[b]</sup> mit dem Ring-C-Baustein **53**

<sup>[a]</sup> 2-*tert*-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro-1,3,2-diazaphosphorin

<sup>[b]</sup> Das 2-Methoxypyrrol **96** kann nach Lit.<sup>[117]</sup> erhalten werden.

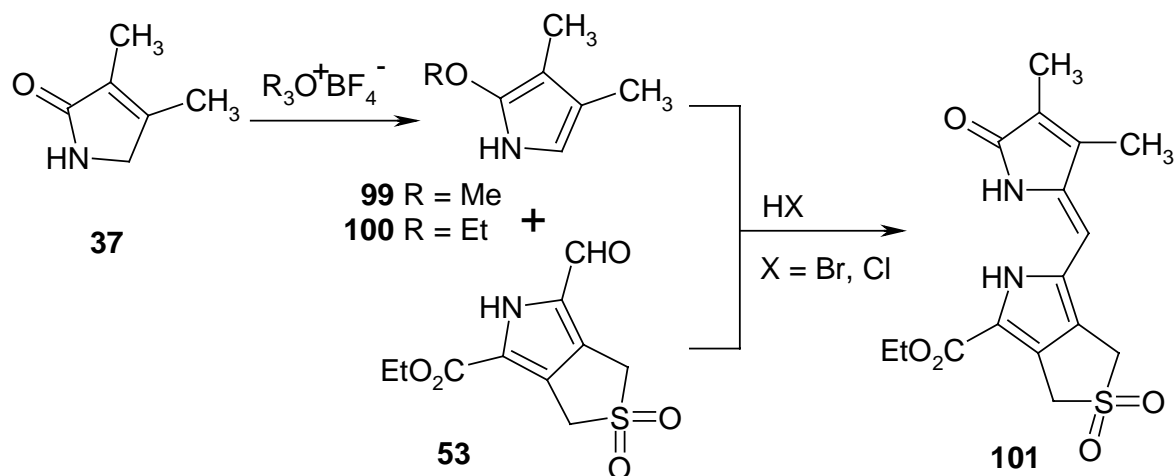
unter Katalyse von 48 %iger wäßriger Bromwasserstoffsäure umgesetzt, wobei man in fast quantitativer Ausbeute den gewünschten Bicyclus **97** erhielt (Schema 29). Dieses bicyclische Lactam ließ sich anschließend mit Lawesson-Reagenz in Toluol bei 100 °C in das entsprechenden Thiolactam **98** überführen.



**a:** **53**, **96**, Methanol, 48 %ige wäßrige HBr, Raumtemp. (45 min), Rückfluß (3 h), Chromatogr., Umkristallisation, **97** (99 %). **b:** Lawesson-Reagenz, Toluol, 100 °C, 4 h, **98** (44 %).

**Schema 29.** Darstellung eines bicyclischen Lactams **98** unter HBr-Katalyse.

Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse sollte nun der Ring-C-Pyrrolaldehyd **53** mit einem 2-Alkoxyppyrol, das zwei Methylgruppen in  $\beta$ -Position trägt, säurekatalysiert verknüpft werden (s. Schema 30).

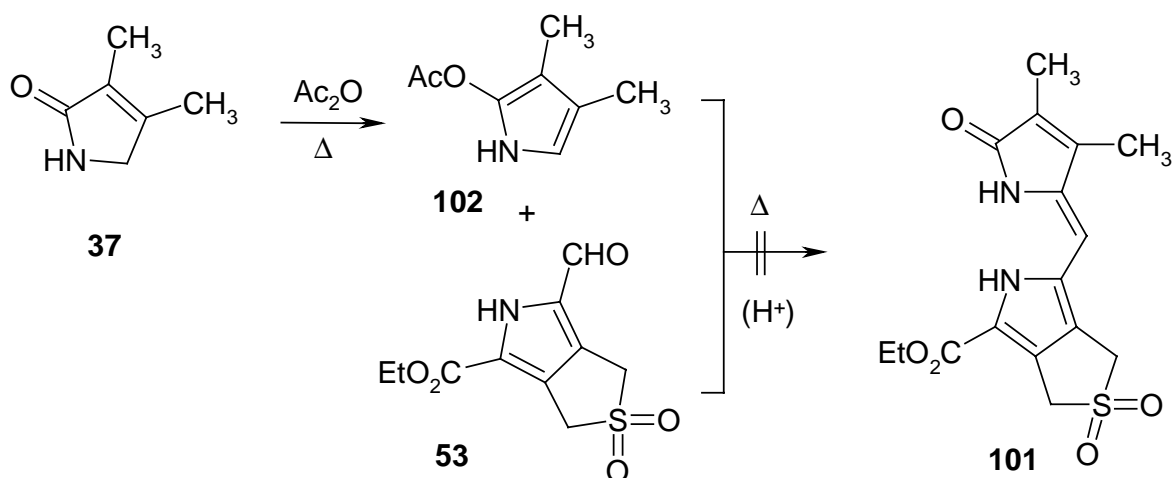


**Schema 30.** Darstellung der Alkoxyppyrole **99** und **100** sowie die Verknüpfung mit dem Ring-C-Pyrrol **53**.

Die benötigten 2-Alkoxyppyrole ließen sich aus dem Pyrrolinon **37** durch Umsetzung mit Meerwein-Reagenzien (Trialkyloxoniumtetrafluoroborate) herstellen.<sup>[118]</sup> Auf diese Weise

wurden das 2-Methoxy- und das 2-Ethoxypyrrrol **99**<sup>[118b]</sup> bzw. **100**<sup>[118]</sup> hergestellt, die sich als sehr luftempfindlich erwiesen und deshalb als Rohprodukt sofort weiter umgesetzt wurden. Die Verknüpfung unter Katalyse von Bromwasserstoffsäure mißlang bei beiden Alkoxyppyrrolen, da beide Pyrrole vermutlich unter den stark sauren Bedingungen labil sind. Aus diesem Grund wurde Salzsäure als Katalysator eingesetzt,<sup>[119]</sup> doch auch hierbei war nur im Fall des Ethoxypyrrols **100** eine Kondensation mit dem Pyrrolaldehyd **53** zu beobachten.

Alternativ wurde für die Darstellung des bicyclischen Lactams **101** auch die Verwendung eines Acetoxypyrrols **102** getestet (Schema 31). Dazu wurden das Pyrrolinon **37** und der anzuknüpfende Pyrrolaldehyd **53** in Essigsäureanhydrid gelöst und bei 140 °C erhitzt. Unter diesen Bedingungen bildet sich intermediär das Acetoxypyrrrol **102**, welches dann mit dem Pyrrolaldehyd **53** zum gewünschten Bicyclus **101** kondensieren sollte. Diese Additionsvariante, die für die Synthese von Dipyrromethenen literaturbekannt ist,<sup>[120c]</sup> gelang in diesem Fall jedoch nicht. Auch der Zusatz katalytischer Mengen konzentrierter Schwefelsäure, der in der Literatur beschrieben ist,<sup>[120a, b]</sup> verhalf der Reaktion nicht zum Erfolg. In einem weiteren Versuch wurde zunächst das Acetoxypyrrrol **102** dargestellt, das dann als Rohprodukt unter Säurekatalyse mit dem Pyrrolaldehyd **53** umgesetzt wurde. Allerdings konnte auch in diesem Fall keine Kondensation beobachtet werden.



**Schema 31.** Studien zur Verwendung eines Acetoxypyrrols **102** für die Verknüpfung mit dem Ring-C-Pyrrol **53**.

Nach der gelungenen säurekatalysierten Kondensation des Ethoxypyrrols **100** mit dem Pyrrolaldehyd **53** zum bicyclischen Baustein **101** (Schema 30) sollte nun die Überführung des Lactams in das entsprechende Thiolactam **105** erfolgen (vgl. Schema 32). Da die Schwefelung mit  $P_4S_{10}$  auch unter Zusatz von  $NaHCO_3$ <sup>[121]</sup> bzw.  $NaF$ <sup>[121a]</sup> nicht gelang, wurde mit Lawesson-Reagenz umgesetzt (s. Tabelle 3). Als größtes Problem bei dieser Umsetzung erwies sich die schlechte Löslichkeit des Lactams **101**. Daher konnte die Reaktion nur in sehr polaren

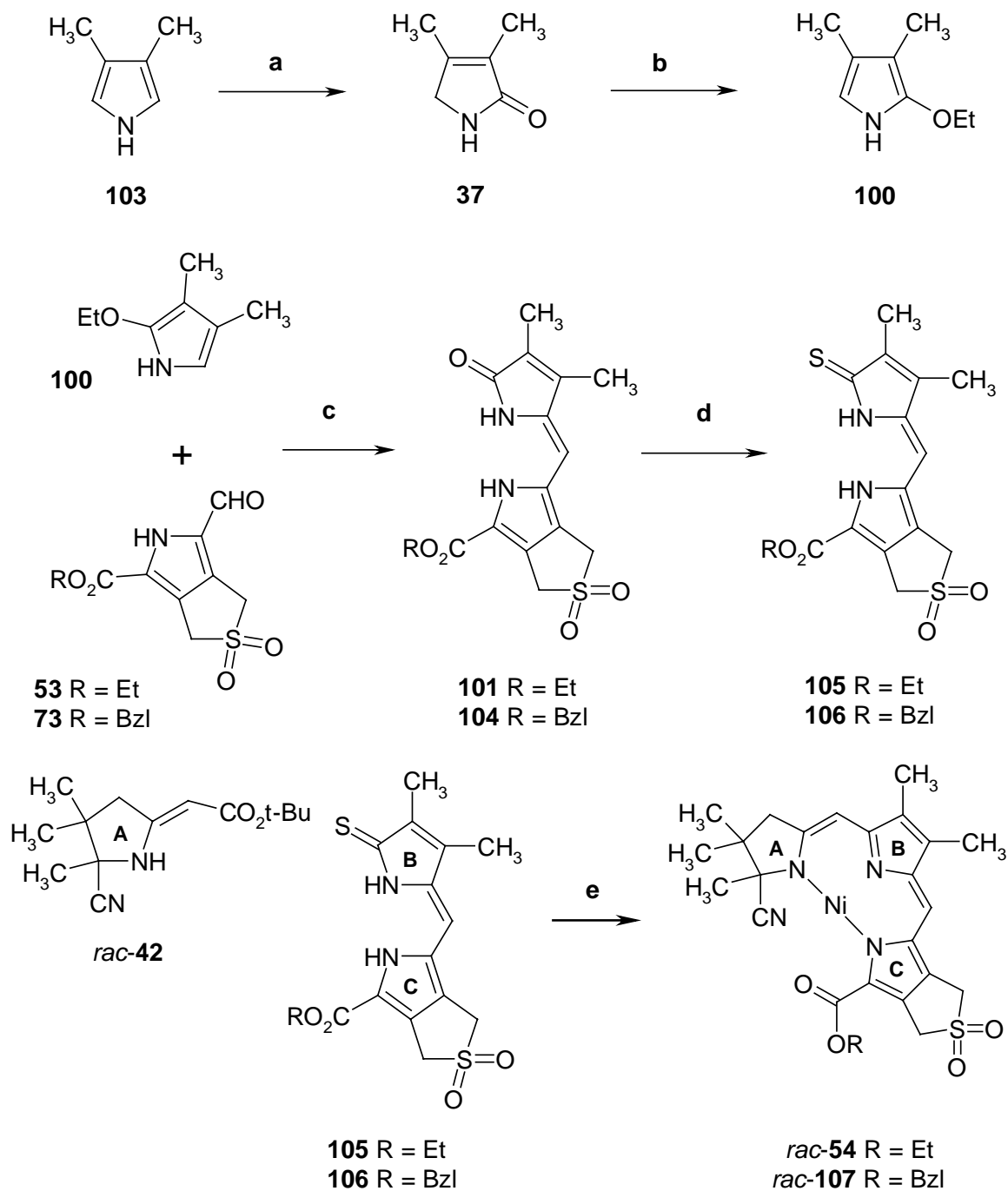
Lösungsmitteln bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Als Lösungsmittel wurden Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, Toluol und 1,4-Dioxan verwendet, wobei sich 1,4-Dioxan bei 100 °C als bestes Lösungsmittel erwies. Weiterhin zeigte sich, daß eine zu große Menge an Lawesson-Reagenz bei der Reinigung des Produkts zu Problemen führt, weshalb der optimale Wert bei 6 bis 7 Äquivalenten an Lawesson-Reagenz lag. Auch eine zu lange Reaktionszeit führte zu größeren Mengen an Nebenprodukten, die nur schwer wieder abzutrennen waren.

Schwefelungsmittel (Äquivalente)	Lösungsmittel	Temperatur [° C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> / NaHCO <sub>3</sub> (2)	THF	20	4	-
P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> / NaF (2) <sup>[121a]</sup>	1,2-Dimethoxyethan	20	17	-
P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> / NaF (2)	1,2-Dimethoxyethan	75	4	-
P <sub>4</sub> S <sub>10</sub> / NaF (2)	1,2-Dimethoxyethan	86	10	-
Lawesson-Reagenz (1.2)	THF	20	15	-
Lawesson-Reagenz (4.0)	THF	66	18	20
Lawesson-Reagenz (1.2)	Toluol	100	24	16
Lawesson-Reagenz (1.4)	Toluol	100	4.5	37
Lawesson-Reagenz (6.5)	1,4-Dioxan	100	4	41
<b>Lawesson-Reagenz (6.7)</b>	<b>1,4-Dioxan</b>	<b>100</b>	<b>6</b>	<b>51</b>

**Tabelle 3.** Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Schwefelung des Lactams **101**.

Die anschließende Anknüpfung des Ring-A-Bausteins *rac*-**42** an das Thiolactam **105** gelang mit Hilfe der Sulfidkontraktionsmethode nach Eschenmoser<sup>[72]</sup> unter den Bedingungen, die in der Modellchlorinsynthese (vgl. Kapitel 3.1.1.1) verwendet wurden (Schema 32). Die Ausbeute an *rac*-**54** war allerdings relativ gering, was vermutlich an den basischen Bedingungen bei der Anknüpfung von *rac*-**42** an den Bicyclus **105** liegt.

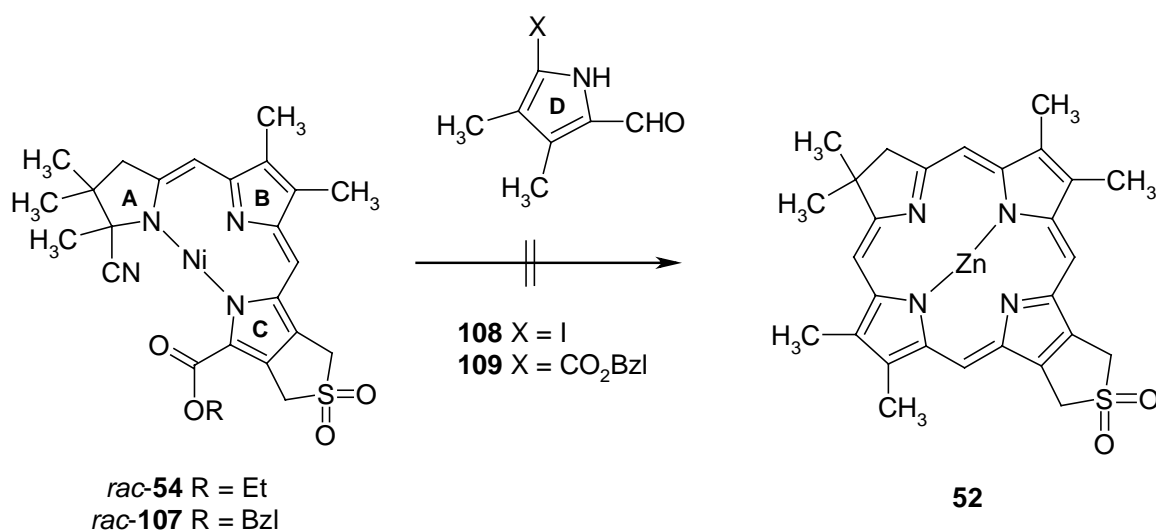
Als Alternativmethode bot sich daher eine radikalische, oxidative Dimerisierung des bicyclischen Lactams **105** mittels Dibenzoylperoxid (DBPO) zum entsprechenden tetracyclischen Disulfid an, welches dann mit dem Ring-A-Baustein *rac*-**42** zum sulfidverbrückten Tricyclus reagieren sollte. Eine anschließende Entschwefelung würde dann zum gewünschten tricyclischen System *rac*-**54** führen. Diese Alternativmethode konnte bereits in einigen Synthesen erfolgreich verwendet werden,<sup>[122]</sup> u. a. in der Synthese des Ring-A-Bausteins *rac*-**42**.<sup>[122a]</sup> In diesem Fall gelang diese Reaktion jedoch nicht und führte lediglich zur Zersetzung, was vermutlich an der Sulfongruppe liegt, die unter den Reaktionsbedingungen angegriffen wird und zu Nebenreaktionen führt.



**a:**  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Pyridin, **37** (43 %). **b:**  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . **c:** konz. HCl, MeOH, 20 h, **101** (90 %), **104** (56 %). **d:** Lawesson-Reagenz, 1,4-Dioxan, 100 °C, 20 h, **105** (51 %), **106** (33 %). **e:** 1.) *rac-42*, NBS,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemp., 20 min; 2.) **105** bzw. **106**, DBU, MeCN, Raumtemp., 40 min., Chromatogr.; 3.) TFA,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$ , Benzol, Rückfluß, 20 min.; 4.)  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , NaOAc, MeOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemp., 20 min., *rac-54* (35 %), *rac-107* (17 %).

**Schema 32.** Synthese der A-B-C-Tricyclen *rac-54* und *rac-107*.

Als nächstes sollten nun die Ring-D-Bausteine **108** bzw. **109**<sup>[a]</sup> an den auf diese Weise erhaltenen Nickel-Tricyclus *rac-54* angeknüpft werden (Schema 33), wozu zunächst die Estergruppe von *rac-54* hydrolysiert werden mußte. Die Versuche, den Ethylester mit Kaliumhydroxid zu verseifen, mißlangen jedoch, wobei auch Variationen der Temperatur (0 °C bis 66 °C) und der Äquivalente an Base (1 bis 400 Äquivalente) erfolglos blieben. Es bildete sich unter den Hydrolysebedingungen stets ein sehr polares Produkt, das im Dünnschichtchromatogramm nicht lief und sich somit wie die freie Säure verhielt. Ein Massenspektrum dieser Verbindung zeigte jedoch weder die Masse der freien Säure noch irgendwelcher Fragmenten. Da weiterhin auch die anschließende Anknüpfung der Ring-D-Bausteine **108** bzw. **109** nicht gelang, liegt die Vermutung nahe, daß es bei der Verseifung des Ethylesters zu Nebenreaktionen kommt, die die weiteren Reaktionen verhindern. Auch ein Wechsel der Hydrolysebedingungen,<sup>[124]</sup> wie z. B. die Verwendung von Trimethylsilyliodid,<sup>[125]</sup> führte zu keinem Erfolg.



**Schema 33.** Versuche zur Darstellung des „C“-Sulfonochlorins **52**.

Aus dem Grund wurde der entsprechende Tricyclus *rac-107* synthetisiert (vgl. Schema 32), dessen Benzylesterfunktion anschließend hydrogenolytisch gespalten werden sollte. Ausgangspunkt der Synthese war in diesem Fall der Pyrrolaldehyd **73**, der unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese des Tricyclus *rac-54* in etwas schlechteren Ausbeuten zunächst in das bicyclische Lactam **104** und anschließend in das Thiolactam **106** überführt werden konnte. Die Anknüpfung des Ring-A-Bausteins *rac-42* führte schließlich zum gewünschten Tricyclus *rac-107*.

<sup>[a]</sup> Das Iodpyrrol **108** bzw. der Pyrrolester **109** wurden nach Lit.<sup>[123]</sup> dargestellt.

Die hydrogenolytische Spaltung des Benzylesters von *rac*-**107** gelang jedoch weder unter den Standardbedingungen ( $\text{H}_2$  / Pd/C /  $\text{NEt}_3$  / THF)<sup>[a]</sup> noch unter Zusatz von Essigsäure, was sich in vorangegangenen Versuchen<sup>[127]</sup> in unserem Laboratorium als hilfreich erwiesen hatte.

Eine weitere Möglichkeit zur Lösung dieses Problems der Ring-D-Anknüpfung liegt in der Verwendung eines entsprechenden *tert*-Butylesterpyrrols **117** (vgl. Kapitel. 4.4.1) als Ring-C-Baustein. Der mittels solch eines Ring-C-Bausteins erhaltene Tricyclus sollte sich dann, wie in Bilinsynthesen literaturbekannt ist,<sup>[128, 129a]</sup> unter Säurekatalyse (z. B. Trifluoressigsäure) mit den Ring-D-Pyrrolaldehyden **108** bzw. **109** verknüpfen lassen, da der *tert*-Butylester unter den sauren Bedingungen gespalten wird und anschließend unter diesen Bedingungen sofort die Verknüpfung mit dem Pyrrolaldehyd stattfindet. Der für diese Synthese benötigte Ring-C-Baustein **117** ließ sich allerdings leider nicht herstellen (vgl. Kapitel 4.4.1).

---

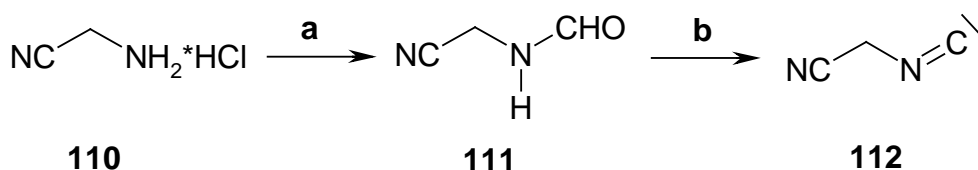
<sup>[a]</sup> Unter diesen Standardbedingungen konnten bereits problemlos Bilin-Benzylester hydrogenolytisch gespalten werden.<sup>[126]</sup>



## 4.4 Studien zur Darstellung von alternativen Ring-C- und Ring-D-Bausteinen

### 4.4.1 Sulfonylpyrrole

Als Alternativbausteine für die Chlorinsynthesen wurden weiterhin die Sulfonylpyrrole **114** und **115**<sup>[76, 116c]</sup> dargestellt, die eine Cyanid- bzw. *tert*-Butylestergruppe in  $\alpha$ -Position tragen (Schema 35). Diese Pyrrole sollten anschließend durch Formylierung in  $\alpha$ -Position in entsprechende Ring-C- bzw. Ring-D-Bausteine umgewandelt werden.



**a:** HC(OMe)<sub>3</sub>, 30 min, Rückfluß, Kugelrohrdest., **111** (65 %). **b:** 1.) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub>, -25 °C, OPCl<sub>3</sub>, 20 min; 2.) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., 0 °C.

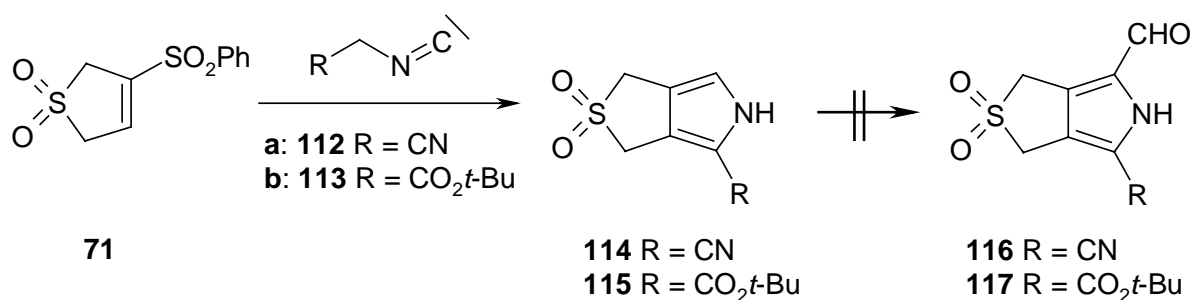
**Schema 34.** Darstellung von Isocyanoacetonitril (**112**).<sup>[130, 131]</sup>

Während das für die Synthese des *tert*-Butylesterpyrrols **115** benötigte *tert*-Butylisocyanoacetat (**113**) käuflich zu erhalten ist, mußte das für die Synthese des Cyanopyrrols **114** benötigte Isocyanoacetonitril (**112**) zunächst in zwei Schritten aus Aminoacetonitril-hydrochlorid (**110**) dargestellt werden (Schema 34). Dazu wurde **110** zunächst mit Trimethylorthoformiat zum N-Formylaminoacetonitril (**111**)<sup>[130]</sup> formyliert, welches anschließend direkt vor der Pyrrolsynthese mit Phosphoroxychlorid dehydratisiert wurde.<sup>[130, 131]</sup> Das auf diese Weise erhaltene Isocyanoacetonitril (**112**) ist eine sehr empfindliche Verbindung, die sich oberhalb von -10 °C langsam zersetzt.<sup>[131]</sup> Aus diesem Grund wurde auf eine Reinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt für die Pyrrolsynthese<sup>[132]</sup> verwendet, die in mäßiger Ausbeute (7.5 %) zum  $\alpha$ -Cyanopyrrol **114** führte. Das entsprechende  $\alpha$ -*tert*-Butylesterpyrrol **115** erhielt man dagegen in 42 % Ausbeute.<sup>[76, 116c]</sup>

Obwohl in der Literatur Formylierungen von *tert*-Butylesterpyrrolen bekannt sind,<sup>[129]</sup> gelang die angestrebte Formylierung von **115** unter den klassischen Bedingungen der Vilsmeier-Formylierung nicht. Unter diesen Bedingungen konnte nur die Zersetzung des Edukts beobachtet werden.

Im Falle des Cyanopyrrols **114** konnte unter den gleichen Bedingungen das Edukt fast quantitativ reisoliert werden, was darauf hindeutet, daß dieses Pyrrol zu elektronenarm für einen elektrophilen Angriff des Vilsmeier-Reagenzes ist.

Somit war der Zugang zu den alternativen Ringbausteinen **116** und **117** auf diesem Syntheseweg nicht möglich.

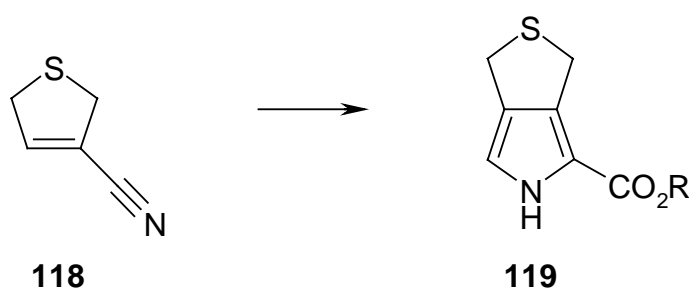


**a:** KO*t*-Bu, **112**, THF, Raumtemp., 3 h, **114** (7 %). **b:** KO*t*-Bu, *tert*-Butylisocynoacetat, THF, Raumtemp., 17 h, **115** (42 %).

**Schema 35.** Versuche zur Darstellung von alternativen Ring-C- bzw. Ring-D-Bausteinen.

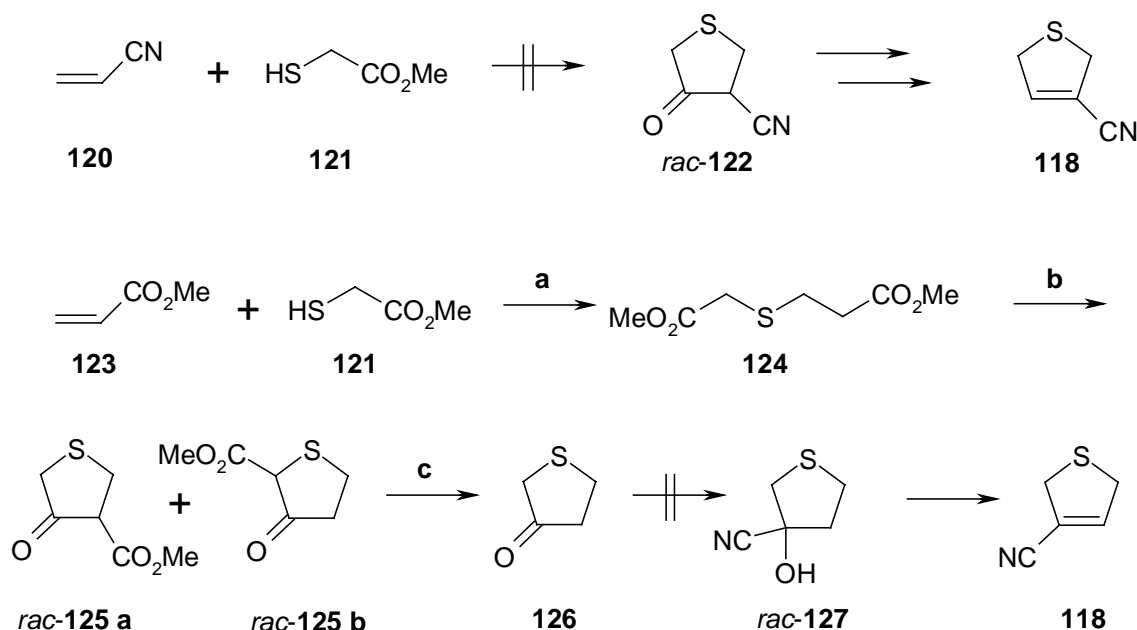
#### 4.4.2 Dihydrothiophen-Pyrrole

Eine weitere Alternativroute zu Pyrrolen mit einem anellierten Sulfolenring sollten Pyrrole mit einem anellierten Dihydrothiophenring eröffnen. Diese besäßen den Vorteil, daß die Acidität im anellierten Ring gegenüber den entsprechenden Sulfonopyrrolen geringer ist, so daß die bei den Sulfonopyrrolen beobachteten Nebenreaktionen in diesem Fall nicht stattfinden könnten. Aus diesem Grund sollte das cyanosubstituierte Dihydrothiophenderivat **118** dargestellt werden, um es dann mit einem Isocyanessigsäureester zum Pyrrol **119** mit einem anellierten Dihydrothiophenring umzusetzen. Entsprechende Reaktionen von Isocyanestern mit Cyanoolefinen, die allerdings nur zu cyanosubstituierten Pyrrolinen führten, wurden von U. Schöllkopf et al. beschrieben.<sup>[133]</sup>



Das zur Synthese des Thiophen-Pyrrols **119** benötigte cyanosubstituierte Dihydrothiophenderivat **118** ist literaturbekannt und über zwei verschiedene Routen darstellbar (vgl. Schema 36).<sup>[134, 135]</sup> Die Umsetzung von Thioglycolsäuremethylester (**121**) mit Acrylnitril (**120**), welche in einer Eintopfsynthese direkt zu dem Tetrahydrothiophenderivat *rac*-**122** führen sollte,<sup>[134]</sup> konnte jedoch nicht erfolgreich nachvollzogen werden.<sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup> Diese Arbeiten und Ergebnisse wurden innerhalb des Forschungspraktikums von Herrn René Manski durchgeführt und erhalten.<sup>[136]</sup>



**a:** **121**, Piperidin, **120**, 40-50 °C, Destillation, **124** (78 %). **b:** NaOMe, Toluol, **124**, 80 °C, 1 h, **124**, 110 °C, 1 h, verd. HCl, Destillation, *rac-125 a* + *rac-125 b* (49 %). **c:** *rac-125 a* + *rac-125 b*, 10 %ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 85 °C, 1.5 h, Destillation, **126** (76 %).

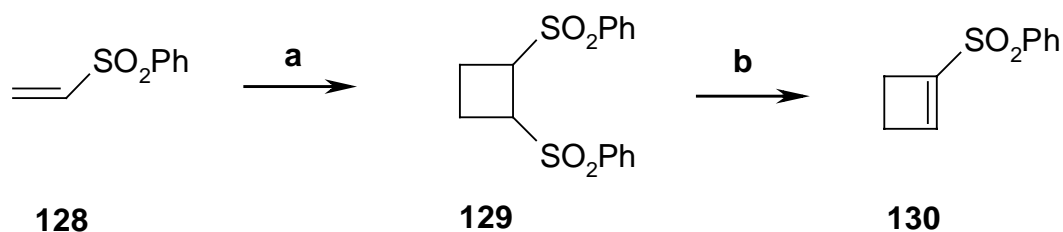
**Schema 36.** Versuche zur Darstellung des cyanosubstituierten Dihydrothiophenderivats **118**.<sup>[134, 135]</sup>

Auch die literaturbeschriebene Alternativroute zur Synthese des Dihydrothiophenderivats **118** konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden. Zwar wurde das Michael-Addukt **124** aus Thioglycolsäuremethylester (**121**) und Acrylsäuremethylester (**123**) erhalten,<sup>[135c, d]</sup> welches sich anschließend in zwei Schritten in das 3-Ketotetrahydrothiophen **126** überführen ließ.<sup>[135b-d]</sup> Dieses war recht sauerstoff- und wärmeempfindlich, zersetzte sich bei Raumtemperatur selbst bei Lagerung unter Argon allmählich und konnte nur bei -18 °C über längere Zeit aufbewahrt werden. Die Addition von Natriumcyanid an die Ketogruppe von **126** in einem Wasser/Ether-Gemisch<sup>[135a]</sup> bei Raumtemperatur gelang jedoch nicht, sondern führte nur zu dessen Zersetzung. Auch die Durchführung unter schwach sauren Bedingungen mit Essigsäure bei 0 °C und bei Raumtemperatur ergab nicht das gewünschte Additionsprodukt *rac-127*.

#### 4.4.3 Cyclobuten-Pyrrole

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von *ortho*-Chinodimethanen ist die thermische Ringöffnung von Benzocyclobutenen (vgl. Kapitel 3.2.3). Diesem Konzept sollte auch in dieser Arbeit als Alternative nachgegangen werden. Deshalb wurde die Synthese eines Pyrrols mit einem anellierten Cyclobutenring angestrebt, das als Ring-C- bzw. Ring-D-Baustein verwendet werden sollte. Um das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Verfahren zur Darstellung von

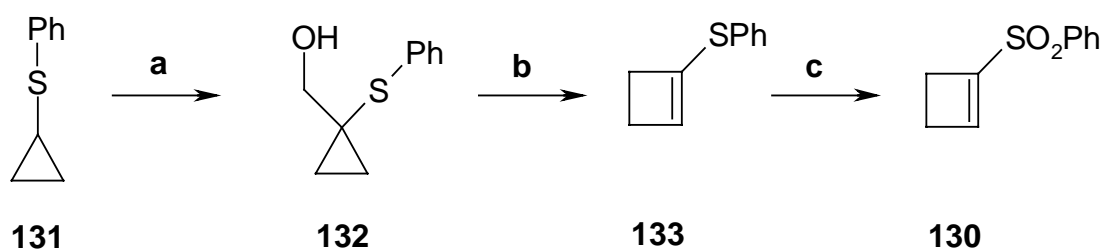
Pyrrolen nutzen zu können,<sup>[132]</sup> war die Darstellung eines Cyclobutens mit einer Phenylsulfonylgruppe notwendig. Dieses Cyclobuten **130** ist literaturbekannt, konnte bislang jedoch nur auf elektrochemischem Wege dargestellt werden (vgl. Schema 37).<sup>[137]</sup>



**a:** Pt-Elektrode, DMF, -1.20 V vs. Ag/AgI/I, 0.1 M, PhCH=C(CN)OPh, **129** (74 %). **b:** O<sub>2</sub>, -0.5 V vs. Ag/AgI/I Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> 0.1 M, **130** (60-80 %).

**Schema 37.** Elektrochemische Darstellung des Phenylsulfonylcyclobutens **130**.<sup>[137]</sup>

Alternativ zu diesem elektrochemischen Weg sollte in dieser Arbeit ein organisch-präparativer Weg entwickelt werden. Ausgangspunkt für diese Synthese war das Phenylthiocyclopropan **131** (Schema 38).<sup>[a]</sup> Durch Addition von Formaldehyd konnte das Cyclopropanderivat **132** erhalten werden,<sup>[139a-c]</sup> welches sich mittels Burgess-Reagenz<sup>[139e]</sup> (Methoxycarbonylsulfamoyl)triethylammoniumhydroxid (inneres Salz) unter Wasserabspaltung zum Phenylthiocyclobuten **133** umlagern ließ.<sup>[139d]</sup> Anschließend konnte die Phenylsulfidgruppe mit Oxon<sup>®</sup> (Hydrogenpersulfat)<sup>[91]</sup> zur Phenylsulfonylgruppe oxidiert werden. Das dabei entstehende Phenylsulfonylcyclobuten **130** ist nicht sehr stabil und zerfällt selbst bei -18 °C unter Argonschutz im Laufe einiger Tage. Auch eine chromatographische Reinigung von **130** ließ sich nicht durchführen. Aus diesem Grund mußte das Cyclobuten **130** roh weiter umgesetzt werden. Die erhaltenen spektroskopischen Daten des rohen **130** stimmen aber mit denen des elektrochemisch erhaltenen, reinen **130** überein.<sup>[b]</sup>



**a:** 1.) *n*-BuLi, THF, 0 °C, 2 h; 2.) Paraformaldehyd, Raumtemp., 1.5 h; 3.) ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, Chromatogr., **132** (57 %). **b:** Burgess-Reagenz, Benzol, 12 h, Rückfluß, Chromatogr., **133** (38 %). **c:** Oxon<sup>®</sup>, Methanol, H<sub>2</sub>O, 0 °C, 2 h, **130** (95 %).

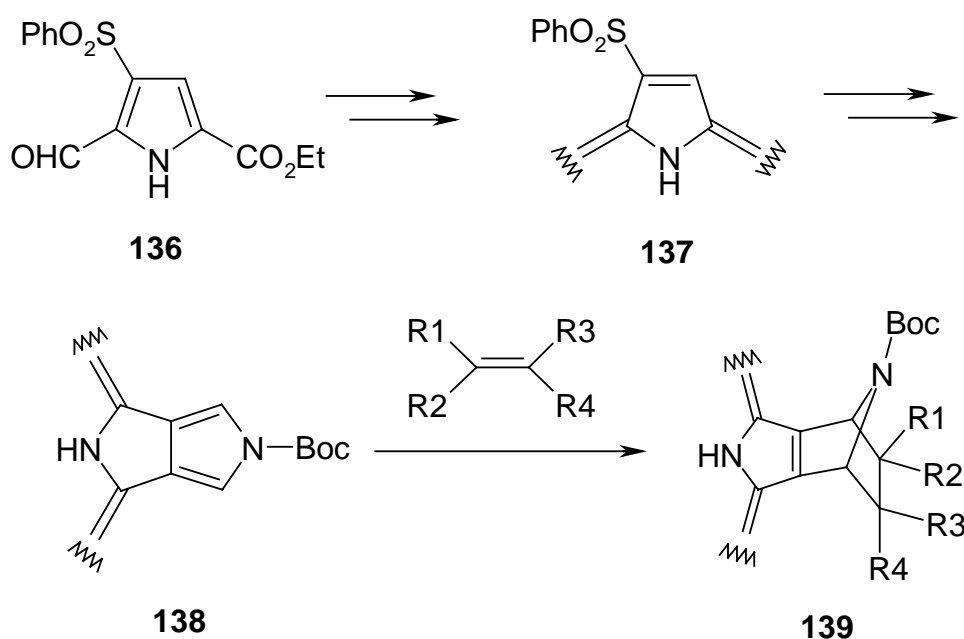
**Schema 38.** Organisch-präparative Darstellung des Phenylsulfonylcyclobutens **130**.

<sup>[a]</sup> Cyclopropylphenylsulfid (**131**), das bei Aldrich und Acros in kleinen Mengen zu beziehen ist, konnte auch nach Lit.<sup>[138]</sup> aus Thiophenol und 1,3-Dibrompropan dargestellt werden.

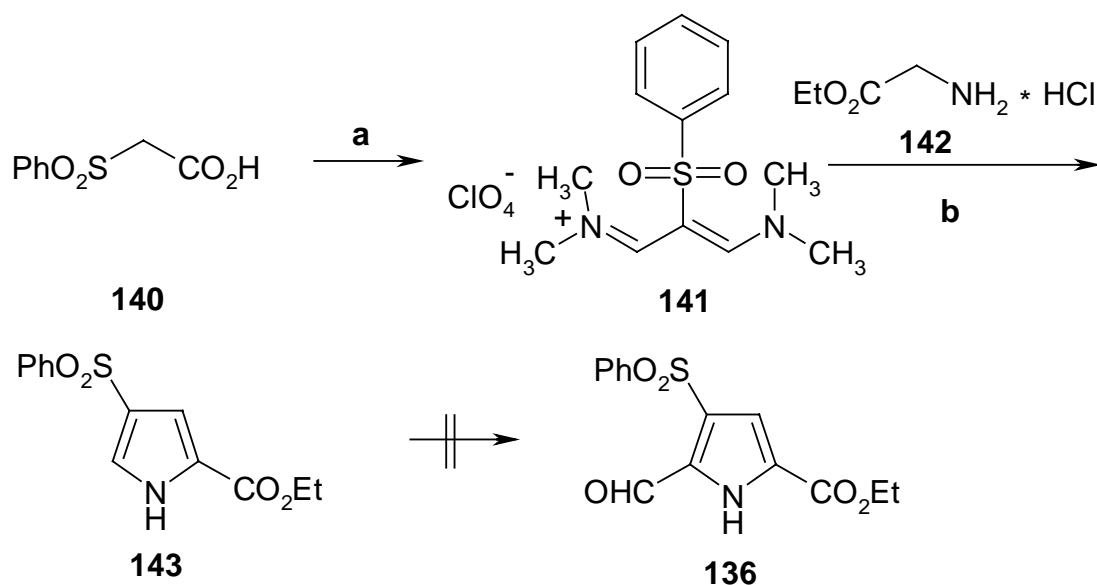
<sup>[b]</sup> Eine Probe von elektrochemisch hergestelltem **130** wurde freundlicherweise von Prof. J. Simonet (Universität Rennes, Frankreich) zur Verfügung gestellt.



entsprechende Chlorinderivate und Anellierung eines Pyrrolringes sollte das Pyrrolgerüst des gebildeten Pyrrolochlorins **138** anschließend für Diels-Alder-Reaktionen genutzt werden.



**Schema 40.** Mögliche Synthese eines Chlorins mit anelliertem Pyrrolring und dessen Verwendung als Dien.



**a:** 1.) DMF, POCl<sub>3</sub>, **140**, 91 °C, 3 h; 2.) NaClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, 0 °C, **141** (80 %). **b:** NaH, EtOH, DMF, **141**, **142**, Rückfluß, 24 h, Chromatogr., **143** (40 %).

**Schema 41.** Studien zur Darstellung eines Ring-C- bzw. Ring-D-Pyrrols mit einer Phenylsulfonylgruppe in  $\beta$ -Position.

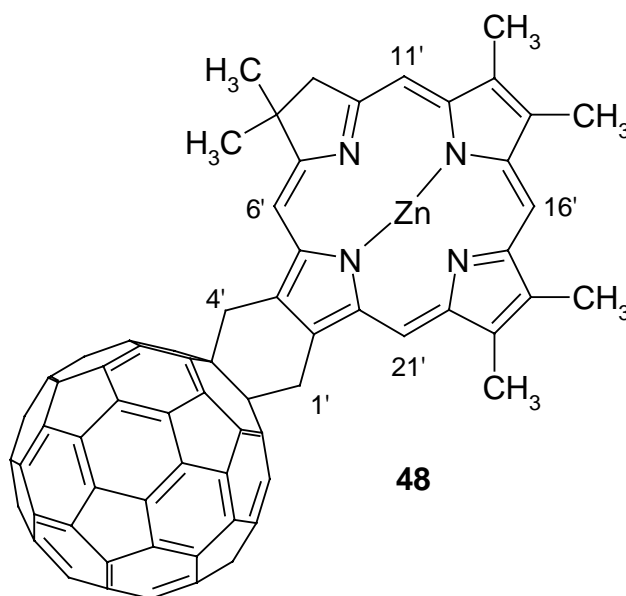
Das zur Synthese des Ring-C-Bausteins **136** benötigte  $\beta$ -phenylsulfonylsubstituierte Pyrrol **143** ist literaturbekannt (Schema 41).<sup>[143b]</sup> Dieses Pyrrol läßt sich durch Umsetzung des Vinamidiniumsalzes **141** mit Glycinethylester-hydrochlorid (**142**) erhalten.<sup>[143b]</sup> Das Vinamidiniumsalz **141** kann seinerseits mittels einer doppelten Vilsmeier-Haack-Reaktion aus Phenylsulfonylessigsäure **140** dargestellt werden.<sup>[143]</sup>

Die Einführung einer Formylgruppe in das Pyrrol **143** gelang unter den Bedingungen der Vilsmeier-Haack-Formylierung nicht. Obwohl bei hohen Temperaturen (90 °C) bis zu 24 Stunden umgesetzt wurde, konnte der Hauptteil des Edukts reisoliert werden. Dies legt nahe, daß das Pyrrol **143** durch die beiden Akzeptorsubstituenten zu elektronenarm ist, um noch formyliert werden zu können.

## 4.5 Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten von Syntheseprodukten

### 4.5.1 NMR-Spektren der Chlorin-Fulleren-Dyaden **48** bzw. **80**

In den Abbildungen 15 und 16 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Chlorin-Fulleren-Dyade **48** und der 21'-cyanosubstituierten Dyade **80** aufgeführt.<sup>[a]</sup> Bei einem Vergleich der beiden NMR-Spektren fällt auf, daß im Spektrum der Dyade **80** eine der beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen in 1'- bzw. 4'-Position im Ring D tieffeldverschoben ist. Dies weist darauf hin, daß die Cyanogruppe in **80** in unmittelbarer Nachbarschaft zu dieser  $\text{CH}_2$ -Gruppe stehen muß. Damit kommt nur die 6'- oder die 21'-Position für die Cyanogruppe in Frage.



Die genaue Bestimmung der Position der Cyanogruppe in **80** ergibt sich dabei aus einem Vergleich der Methinprotonensignale. Wie zweidimensionale NOESY-Spektren an vergleichbaren Chlorinen wie *rac-2* und *rac-3* (vgl. Kapitel 1.3.1)<sup>[24]</sup> gezeigt haben, können die vier Methinprotonen-Signale dort in der Reihenfolge 21', 6', 16' und 11' von Tieffeld nach Hochfeld zugeordnet werden. Geht man nun von einem analogen Auftreten dieser Signale in den Dyaden **48** und **80** aus, so erkennt man, daß im Spektrum der cyanosubstituierten Dyade **80** das am weitesten Tieffeld-liegende Signal der Methingruppe in 21'-Position fehlt, wodurch auf die 21'-Position der Cyanogruppe geschlossen werden kann.

<sup>[a]</sup> Durch den Fullerenrest am Ring-D ändert sich die sonst übliche Numerierung des porphyrinoiden Grundgerüsts.



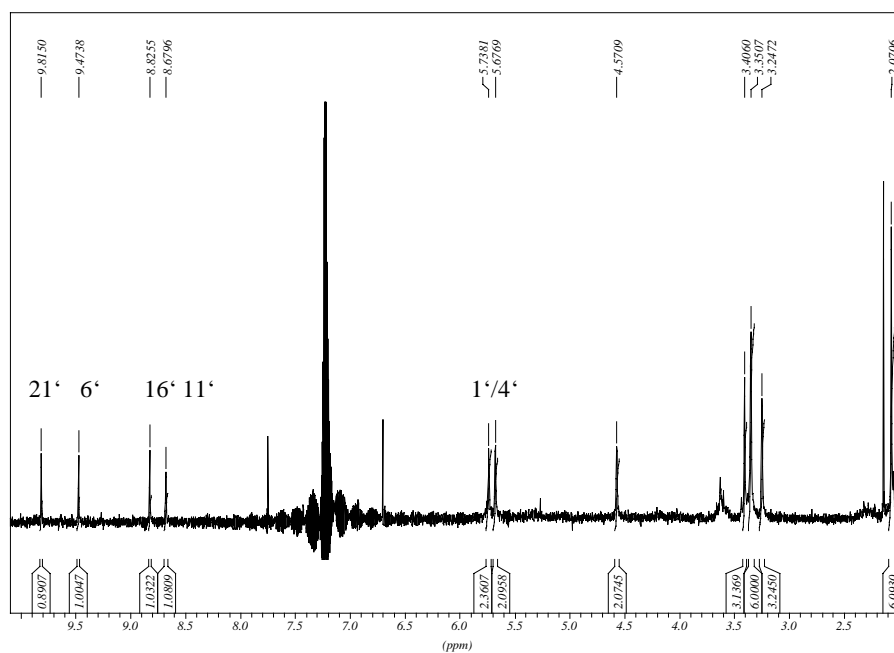


Abbildung 15.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Chlorin-Fulleren-Dyade **48** in  $\text{CDCl}_3$ .

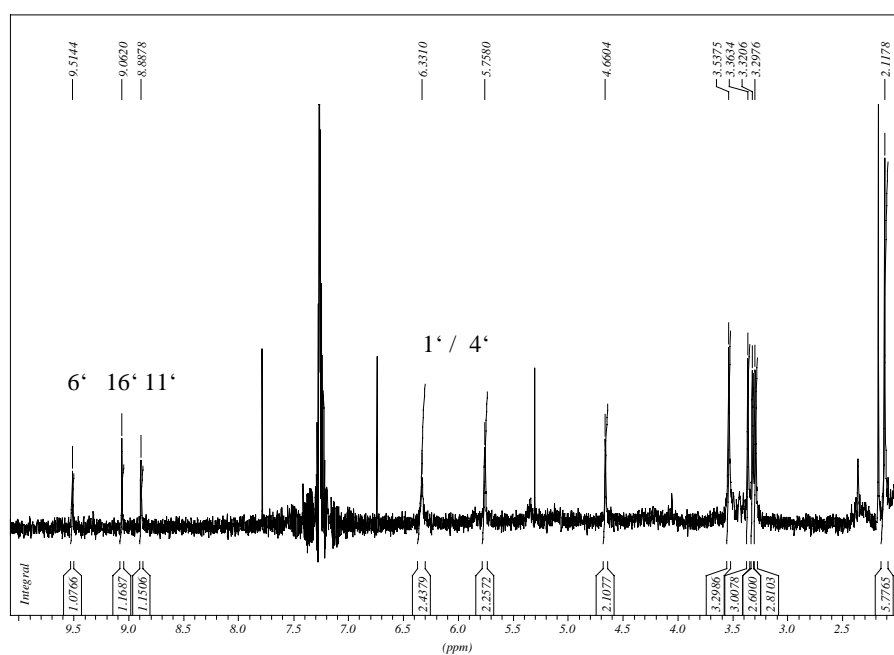
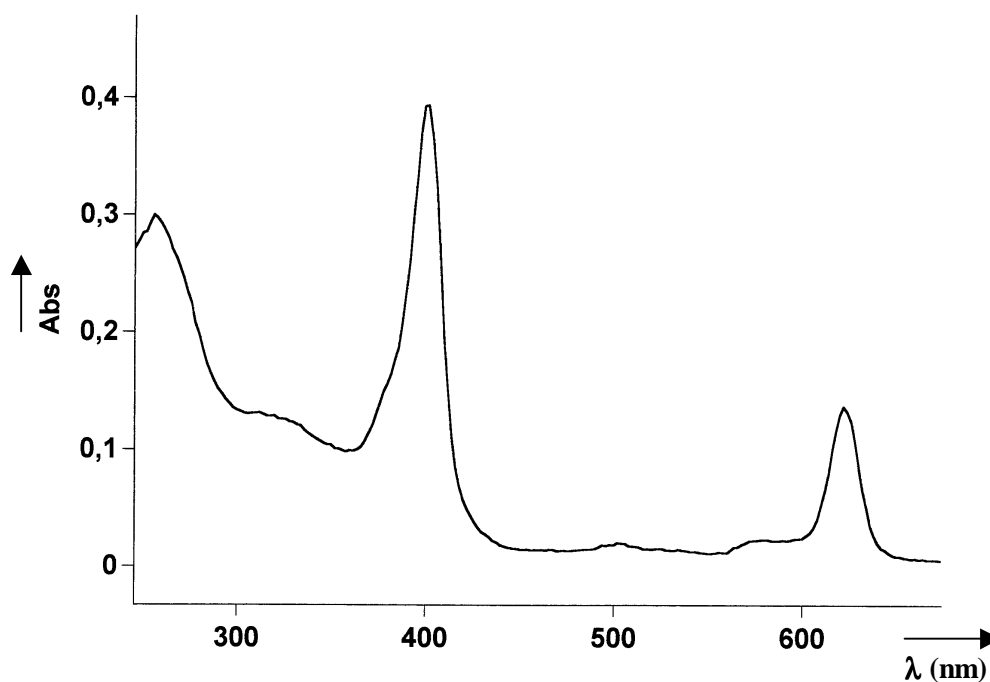


Abbildung 16.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der cyanosubstituierten Dyade **80** in  $\text{CDCl}_3$ .

#### 4.5.2 Absorptions- und Lumineszenzspektren der Chlorin-Fulleren-Dyade **48**

In Abbildung 17 ist das Absorptionsspektrum der Chlorin-Fulleren-Dyade **48** dargestellt. Neben den für den Chlorinchromophor typischen Banden bei 401 nm (Soret-Bande) und

622 nm ist eine Absorption im UV-Bereich bei 256 nm zu beobachten, die durch das Fulleren hervorgerufen wird. Weiterhin ist bei höheren Konzentrationen eine sehr schwache Absorption bei 705 nm zu erkennen, die charakteristisch für (6,6)-Cycloaddukte an das Fulleren C<sub>60</sub> ist.<sup>[144]</sup> Da sich im Absorptionsspektrum der Dyade **48** keine Verschiebungen der Banden gegenüber den bei anderen Chlorinen und Fulleren C<sub>60</sub> gemessenen Absorptionen ergeben, kann daraus geschlußfolgert werden, daß die beiden Chromophore im elektronischen Grundzustand nicht miteinander wechselwirken.

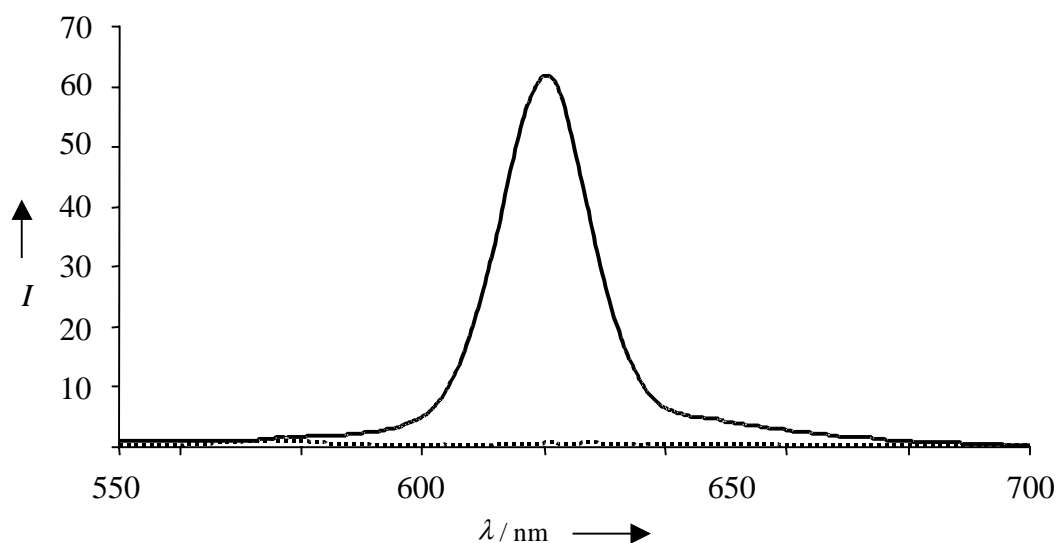


**Abbildung 17.** Absorptionsspektrum der Chlorin-Fulleren-Dyade **48** in CHCl<sub>3</sub>.

Abbildung 18 zeigt die Lumineszenzspektren des Zink(II)-Modellchlorins **31**<sup>[a]</sup> und der Chlorin-Fulleren-Dyade **48** in Chloroform. Bei dem Modellchlorin **31** ist nach Anregung bei der Wellenlänge der Soret-Bande (395 nm) eine Lumineszenzemission bei 620 nm mit einem Stokes-shift bezüglich der Absorption bei 616 nm von 4 nm zu beobachten. Bei der Chlorin-Fulleren-Dyade **48** zeigt sich nach Anregung bei der Wellenlänge der Soret-Bande (400 nm) nur eine sehr schwache Lumineszenzemission bei 619 nm, die sich kaum vom Rauschen abhebt. Wie anhand einer Konzentrationsreihe ermittelt werden konnte, nimmt die Lumineszenz bei der Chlorin-Fulleren-Dyade **48** linear mit der Konzentration der Dyade ab. Diese relative Unabhängigkeit der Lumineszenzlöschung von der Konzentration der Dyade **48** weist auf einen *intramolekularen* Elektronen- und/oder Energietransfer vom Chlorin auf das Fulleren hin. Weitere photophysikalische Eigenschaften von **48** werden gegenwärtig untersucht.<sup>[b]</sup>

<sup>[a]</sup> Das Zink-Modellchlorin **31** wurde gemäß Lit.<sup>[67]</sup> synthetisiert.

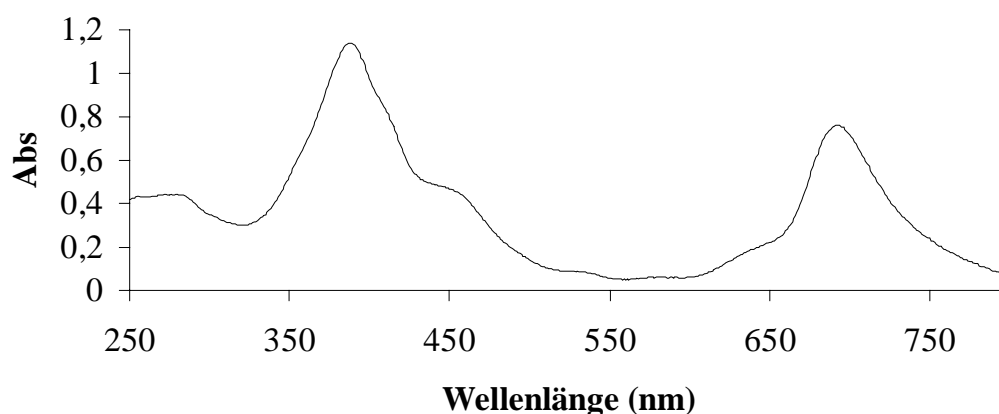
<sup>[b]</sup> Diese photophysikalischen Studien werden zur Zeit im Arbeitskreis von Prof. S. N. Smirnov an der New Mexico State University in Las Cruces, New Mexico, USA vorgenommen.



**Abbildung 18.** Lumineszenzspektren von **48** (•••) und **31** (-) in  $\text{CHCl}_3$  ( $c = 10^{-6}$  M) nach Anregung bei der Wellenlänge der jeweiligen Soret-Bande (400 bzw. 395 nm).

#### 4.5.3 Absorptions- und Lumineszenzspektren der Chlorin-Chinon-Dyade **89**

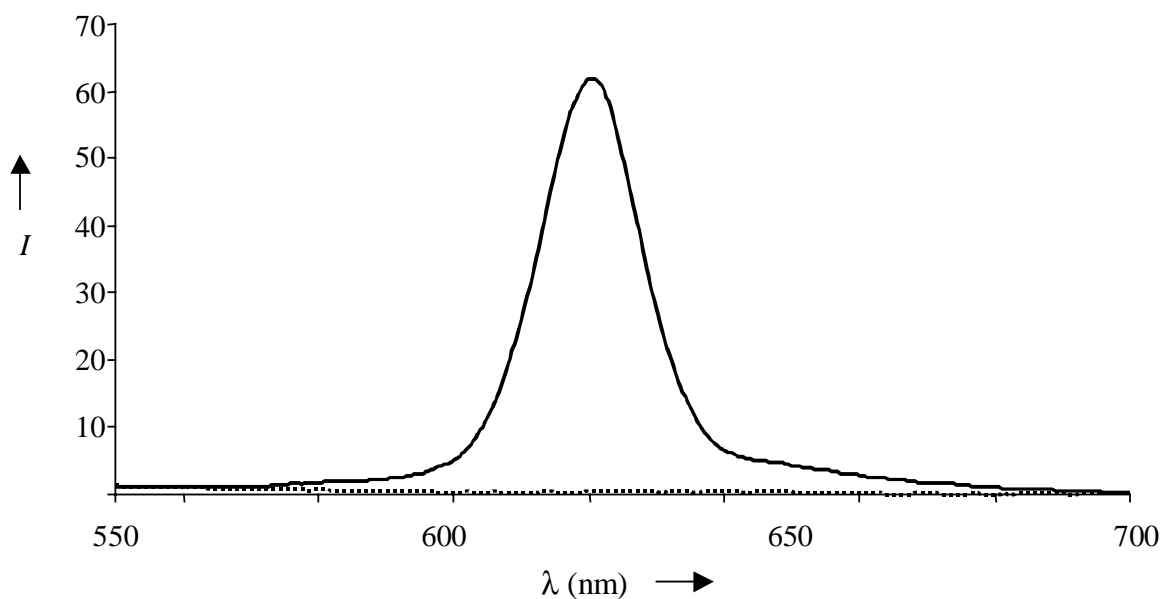
In Abbildung 19 ist das Absorptionsspektrum der Chlorin-Chinon-Dyade **89** dargestellt. Die für den Chlorinchromophor typischen Banden sind hier stark verschoben. So liegt die Soret-Bande blauverschoben bei 387 nm und die langwellige Absorptionsbande rotverschoben bei 693 nm. Diese Verschiebung der Absorptionsbanden weist auf eine starke Wechselwirkung der Chromophore im elektronischen Grundzustand hin. So sind die Banden zudem stark verbreitert, was vermutlich durch einen starken „charge-transfer“ vom Chlorin auf das Chinon hervorgerufen wird.



**Abbildung 19.** Absorptionsspektrum der Chlorin-Chinon-Dyade **89** in  $\text{CHCl}_3$ .

Des Weiteren ist eine schwache Absorption im UV-Bereich bei 276 nm zu beobachten, die durch das Chinon hervorgerufen wird. Erste quantenmechanische semiempirische ZINDO/S-Berechnungen haben die experimentell ermittelten Absorptionen auch theoretisch bestätigt.<sup>[a]</sup>

Abbildung 20 zeigt die Lumineszenzspektren des Zink(II)-Modellchlorins **31** und der Chlorin-Chinon-Dyade **89** in Chloroform. Das Modellchlorin **31** zeigt, wie schon in Kapitel 4.5.2 beschrieben, nach Anregung bei der Wellenlänge der Soret-Bande (395 nm) eine Lumineszenzemission bei 620 nm. Bei der Chlorin-Chinon-Dyade **89** ist nach Anregung bei der Wellenlänge der Soret-Bande (387 nm) keine Lumineszenzemission zu beobachten.



**Abbildung 20.** Lumineszenzspektren von **89** (•••) ( $c = 10^{-5}$  M) und **31** (-) ( $c = 10^{-6}$  M) in  $\text{CHCl}_3$  nach Anregung bei der Wellenlänge der jeweiligen Soret-Bande (389 bzw. 395 nm).

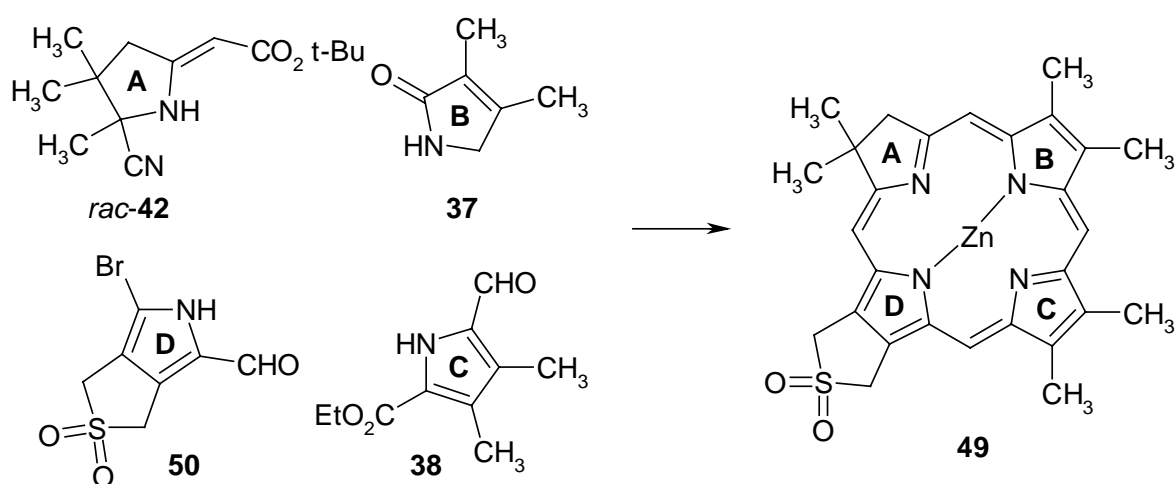
Diese Lumineszenzlöschung bei der Chlorin-Chinon-Dyade **89** weist, wie im Falle der Fulleren-Dyade **48**, auf einen intramolekularen Elektronen- und/oder Energietransfer vom Chlorin auf das Chinon hin.

<sup>[a]</sup> Für die Berechnungen, die mit Hyperchem 5.01 durchgeführt wurden, bin ich Herrn Dr. T. Borrmann aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W.-D. Stohrer zu Dank verpflichtet.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### 5.1 Synthese eines Chlorins mit einem anellierten Sulfolenring

Basierend auf einer Modellchlorinsynthese konnte ein totalsynthetischer Zugang zu einem Chlorin mit einem anellierten Sulfolenring **49** erarbeitet werden (Schema 42). Der für diese Synthese benötigte Ring-D-Baustein **50** konnte ausgehend von 3-Sulfolen in sieben Reaktionsschritten mit einer Gesamtausbeute von 18.2 % erhalten werden. Die Anknüpfung an den Nickel-ABC-Tricyclus *rac*-**44** und die anschließende Cyclisierung zum Chlorinderivat **49** gelangen mit einer Ausbeute von 17.1 %.



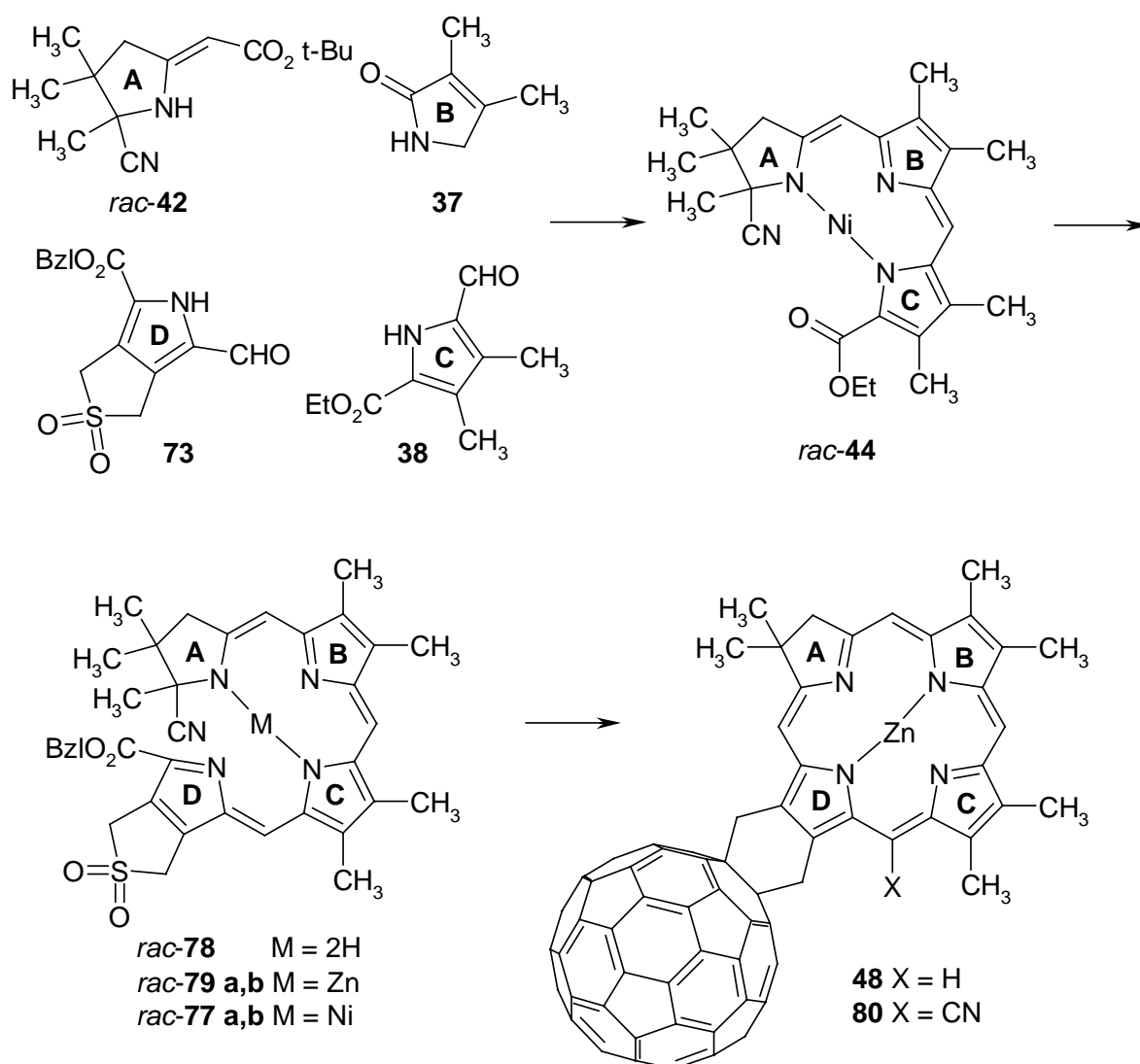
Schema 42. Synthese des Chlorins **49** mit anelliertem Sulfolenring.

Das Chlorinderivat **49**, das ein Precursor für ein Dimethylenchlorin ist, sollte sich für diverse weitere Funktionalisierungen mittels Diels-Alder-Reaktionen eignen.

### 5.2 Synthese einer Chlorin-Fulleren-Dyade mittels einer neuartigen Ringschlußreaktion

Da das Sulfolenchlorin **49** nur in geringen Ausbeuten erhalten werden konnte, wurde eine neuartige Ringschlußreaktion entwickelt, in der der Pyrrolester **73** als Ring-D-Baustein verwendet wurde. Dieser konnte ausgehend von 3-Sulfolen in fünf Reaktionsschritten mit einer Gesamtausbeute von 37.2 % dargestellt werden. Die Anknüpfung an den Nickel-ABC-Tricyclus *rac*-**44** und die anschließende Cyclisierung zur gewünschten Chlorin-Fulleren-Dyade **48** gelangen mit einer Ausbeute von 23.6 % (Schema 43).

Mit dem Fulleren-Chlorin-Dimer **48** liegt ein Photosynthesemodellsystem vor, an dem sich der Elementarschritt der Photosynthese, die lichtinduzierte Ladungsseparation, studieren läßt.



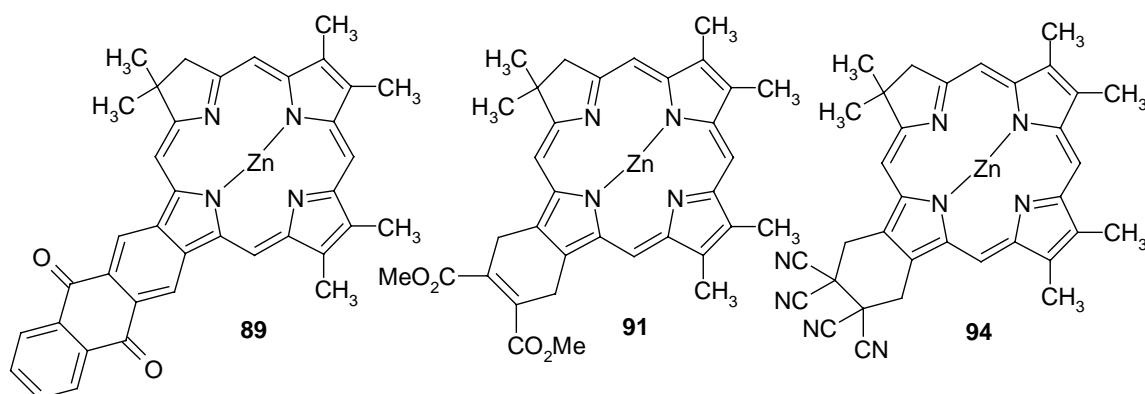
**Schema 43.** Synthese der Chlorin-Fulleren-Dyade **48** mittels einer neuartigen Ringschlußreaktion.

Ein Vergleich der beiden Synthesewege zeigt den Vorteil der neuartigen Ringschlußreaktion. Die gewünschte Dyade **48** läßt sich mittels der neuartigen Ringschlußreaktion ausgehend von **73** mit einer Ausbeute von 23.6 % erhalten. Bei dem auf der Modellchlorinsynthese beruhenden Syntheseweg beträgt die Ausbeute an **49** dagegen ausgehend von **50** nur 17.1 %, wobei dieser Wert durch die anschließende Schwefeldioxidextrusion und Diels-Alder-Reaktion, die sich für die Synthese der Dyade **48** noch anschließen, vermutlich verringert wird. Weiterhin ergibt sich auch bei der Synthese der benötigten Ring-D-Bausteine ein Vorteil durch die neuartige Ringschlußmethode, da sich der Pyrrolaldehyd **73** in nur fünf Schritten darstellen läßt (37.2 % Ausbeute), während für die Synthese von **50** sieben Schritten benötigt werden (Ausbeute 18.2 %). Dies zeigt, daß die neuartige Ringschlußreaktion sowohl von der Ausbeute als auch von der Anzahl der benötigten Reaktionsschritte her einen präparativen Vorteil gegenüber dem anderen Syntheseweg besitzt. Ein weiterer Vorteil liegt in der größeren

thermischen Stabilität des carboethoxysubstituierten Zink-Tetracyclus *rac-79 a,b* gegenüber den bisher verwendeten halogenhaltigen Tetracyclen.

### 5.3 Synthese weiterer Chlorinderivate durch Diels-Alder-Additionen

Basierend auf der neuentwickelten Ringschlußreaktion konnten die Chlorine **89**, **91** sowie **94** totalsynthetisch dargestellt werden, wobei in diesem Fall an Stelle des Fullerenes andere Dienophile bei der Cyclisierung des Zink-Tetracyclus *rac-79 a,b* verwendet wurden.

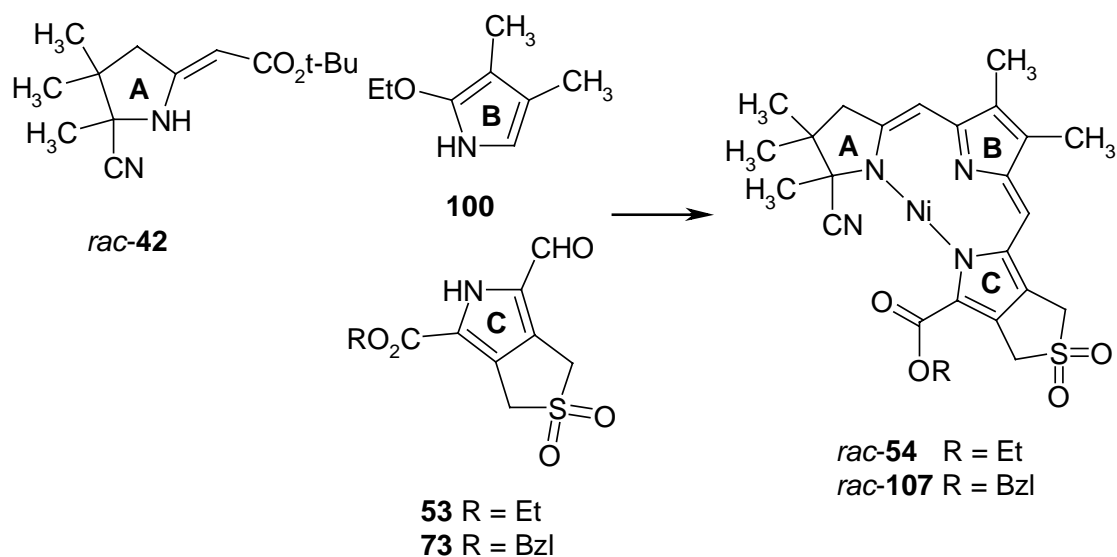


**Abbildung 21.** Synthese der Diels-Alder-Addukte **89**, **91** und **94** mittels einer neuartigen Ringschlußreaktion.

Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß die neuartige Ringschlußreaktion unter drastischen Reaktionsbedingungen auch für die Verwendung anderer Dienophile geeignet ist. Damit ist ein totalsynthetischer Zugang zu einer Fülle von Chlorinderivaten entwickelt worden, die durch den Einsatz weiterer Dienophile bei der thermischen Cyclisierung des Zink-Tetracyclus *rac-79 a,b* gebildet werden sollten. Des weiteren konnte durch die Synthese des Nickel-Modellchlorins **33** nachgewiesen werden, daß diese neuartige Ringschlußreaktion nicht nur auf die Verwendung des Zink-Tetracyclus *rac-79 a,b* beschränkt ist (vgl. Kapitel 3.1.1).

### 5.4 Synthese von „C“-Sulfolen-ABC-Tricyclen

Durch die Verwendung der Ring-C-Pyrrole **53** und **73** konnten die ABC-Tricyclen *rac-54* und *rac-107* synthetisiert werden (Schema 44). Als nicht zu lösendes Problem stellte sich die Acidität im anellierten Sulfolenring heraus, die die Hydrolyse der Esterfunktion unter basischen Bedingungen und damit die Anknüpfung eines Ring-D-Pyrrolaldehyds verhinderte. Aus diesem Grund müßte für diesen Schritt eine Alternativmethode entwickelt werden, um das gewünschte „C“-Sulfolenchlorin bzw. die „C“-Fulleren-Chlorin-Dyade zu erhalten.

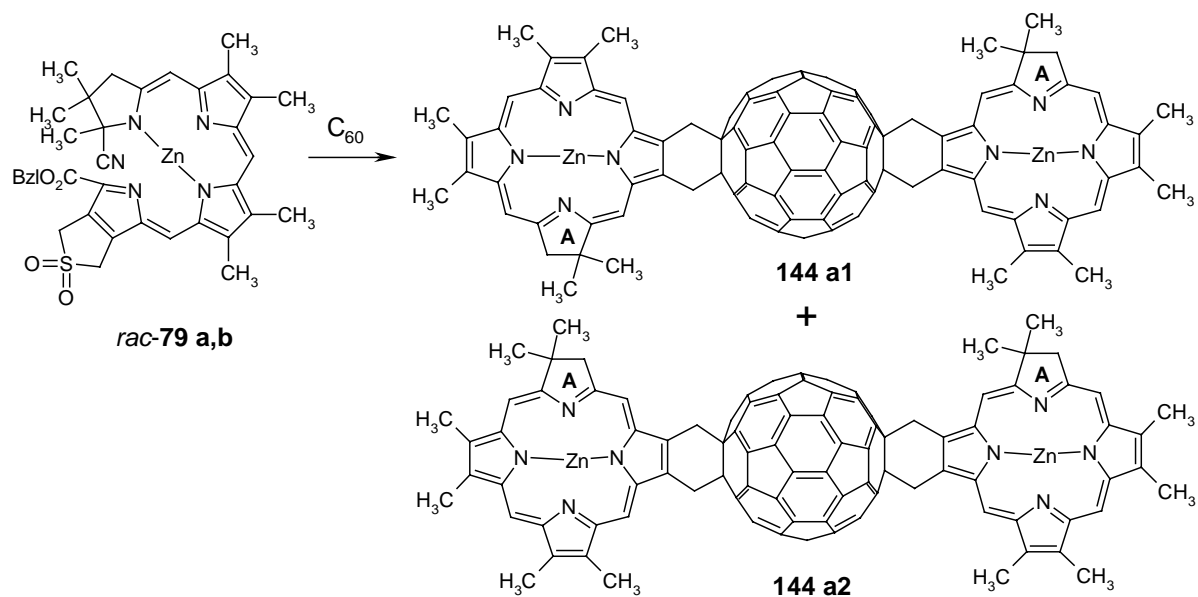


**Schema 44.** Synthese der ABC-Tricyclen *rac-54* und *rac-107*.

## 5.5 Ausblick

### 5.5.1 Darstellung von Bisaddukten

Bei der Cycloaddition von Dienen an Fulleren  $\text{C}_{60}$  entstehen neben den Monoaddukten häufig auch Verbindungen mit zwei addierten Gruppen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte bei der Darstellung des Fulleren-Pyrrol-Addukts **86** ein Bisaddukt **87** nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 4.1.4).



**Schema 45.** Zwei der möglichen Bisaddukte des Chlorins an das Fulleren.



Aufgrund dieser Ergebnisse ist es naheliegend, daß sich entsprechende Bisaddukte auch im Fall der Chlorinaddition an  $C_{60}$  bilden. Insgesamt sind dabei acht mögliche Bisaddukte **144 a-h** denkbar, wobei bei jedem Bisaddukt zwei Donor-Akzeptor-Anordnungen mit unterschiedlicher Symmetrie - wie bei **144 a1** und **144 a2** gezeigt - möglich sind (Schema 45).

### 5.5.2 Variation des Chlorin-Akzeptor-Abstandes

Da die Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes mit zunehmendem Abstand zwischen Donor und Akzeptor wächst,<sup>[145]</sup> ist es von Interesse, den Chlorin-Akzeptor-Abstand zu vergrößern. Um dies zu erreichen, könnte man, basierend auf dem in dieser Arbeit entwickelten Synthesekonzept, zunächst einen Spacer mittels einer Diels-Alder-Addition an das Chlorin anknüpfen, bevor dann der Akzeptor addiert wird.

### 5.5.3 Anwendungsmöglichkeiten der Fulleren-Chlorin-Dyade

Um dem letztendlichen Ziel, der Nutzung der Solarenergie, einen großen Schritt näher zu kommen, wäre es interessant, die Dyaden auf einer Elektrodenoberfläche zu immobilisieren, um den erzeugten Photostrom über eine Elektrode abzuführen.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ergibt sich aus der interessanten Eigenschaft des  $C_{60}$ , die Bildung von Singulett-Sauerstoff zu photosensibilisieren (vgl. Kapitel 2.5).<sup>[63]</sup> Aus diesem Grund ist die Evaluation der Fulleren-Chlorin-Dyade **48** für einen Einsatz in der photodynamischen Tumortherapie denkbar.

## 6 EXPERIMENTELLER TEIL

### 6.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

#### 6.1.1 Analytik

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

**UV/Vis-Spektroskopie:** Die quantitativen Messungen erfolgten aus etwa  $10^{-5}$  molaren Lösungen im jeweils angegebenen Lösungsmittel an einem UVIKON 810-Gerät mit Recorder 21 der Firma Kontron bzw. einem Cary 50-Spektrometer der Firma Varian (diese sind im Text mit <sup>[A]</sup> bzw. <sup>[B]</sup> gekennzeichnet).  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) in nm.  $\lambda_{\max}$  = Absorptionsmaximum,  $\epsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient, sh = Schulter.-

**Lumineszenzspektroskopie:** Die Messungen erfolgten bei der jeweils angegebenen Konzentration  $c$  im angegebenen Lösungsmittel an einem Perkin-Elmer LS50-Spektrometer.  $\lambda_{\max}$  (Intensität der Emission) in nm.  $\lambda_{\max}$  = Emissionsmaximum,  $\lambda_{\text{exc}}$  = Anregungswellenlänge.-

**IR-Spektroskopie:** Die Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Paragon 500 FT-Infrarotspektrometer aufgenommen. Zur Charakterisierung der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = intensive (starke) Bande, m = mittelmäßig intensive Bande, w = wenig intensive Bande und br. = breite Bande. Zugeordnete Banden ohne weitere Anmerkung sind Valenzschwingungen. Deformationsschwingungen wurden mit  $\delta(\dots)$  bezeichnet. Die Auflösung betrug bei allen Spektren  $4.0 \text{ cm}^{-1}$ .-

**Kernresonanzspektroskopie (<sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR):** Die <sup>1</sup>H-NMR- und die Breitbandentkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel an einem AM 360 und einem DPX-200 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard (0.00 ppm). Die Feinstruktur der Protonensignale wurde mit s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br. = breites Signal, dd = Doppelduplett usw. charakterisiert. Die Kopplungskonstanten  $^xJ$  beziehen sich auf <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-Kopplungen, wobei x für die Anzahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen steht. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.-

**Massenspektrometrie (MS):** Die Spektren wurden an einem doppelfokussierenden Massenspektrometer MAT 8200 der Firma Finnigan MAT bzw. einem Biflex III der Firma Bruker-Daltonik GmbH (MALDI-TOF) aufgenommen.

Bei der Elektronenstoßionisation (EI) betrug die Elektronenenergie (Ionisierungsenergie) 70 eV und die Quelltemperatur 200 °C. Die Verdampfungstemperatur der Substanzen und die Art der Probenzufuhr ist jeweils angegeben.

Die Fast-Atom-Bombardment (FAB)-Spektren wurden durch Beschuß mit 8 keV Xenon erhalten (FAB Ion Gun der Firma Ion Tech, UK). Die verwendete Matrix ist jeweils angegeben.

Als Reaktandgas bei der Direkten Chemischen Ionisation (DCI) diente, falls nicht anders angegeben, Ammoniak. Der Heizstrom durch den DCI-Faden wurde linear erhöht. Die verwendete Heizrate ist jeweils angegeben.

Für die matrixassistierten Laserdesorptions-/Ionisations-time of flight (MALDI-TOF)-Spektren wurde die zu messende Substanz in  $\text{CHCl}_3$  gelöst und anschließend mit der Matrix, gelöst in Aceton (10 mg/ml), 1:10 verdünnt. Das Gerät wurde vorher mit Polyethylenglycol extern kalibriert.

Die Massenspektren wurden kontinuierlich registriert. Zur Auswertung wurde das Spektrum herangezogen, welches die prozentual größte Molekülpeakgruppe aufwies. Aufgeführt wurden alle Peaks von mehr als 10 % relativer Intensität sowie solche, die für die Strukturbestimmung relevant sind. Des weiteren wurden sämtliche Matrixsignale nicht angegeben.-

**Hochauflösende Massenspektrometrie (HA-MS):** Die Bestimmung der Präzisionsmasse erfolgte am doppelfokussierenden Massenspektrometer MAT 8200 der Firma Finnigan MAT nach der Peak-matching-Methode bzw. durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie an einem Biflex III der Firma Bruker-Daltonik GmbH. Angegeben ist weiterhin die Auflösung R, mit der das Peak-matching durchgeführt wurde. Als Referenzsubstanz diente Perfluorkerosen (PFK). Bei Verwendung von Direkter Chemischer Ionisation (DCI) als Ionisierungsmethode konnte teilweise nur eine Bestätigung der Masse und nicht die exakte Masse selbst gemessen werden. Im Kationen-Detektierungsmodus bei DCI-Spektren sowie bei Verwendung von Fast-Atom-Bombardment (FAB) war ein peak-matching nicht möglich.-

### 6.1.2 Chromatographie

**Dünnschichtchromatographie (DC):** DC-Fertigkarten Kieselgel 60 F 254, 20 \* 20 cm, Schichtdicke 0.2 mm (Riedel-de-Haën und Fluka); DC-Fertigkarten Aluminiumoxid Polygram ALOX N/UV<sub>254</sub>, 20 \* 20 cm, Schichtdicke 0.2 mm (Macherey-Nagel). Die jeweiligen Laufmittelsysteme sind angegeben. Die Markierung der Chromatogramme erfolgte im Fluoreszenztestgerät bei 254 bzw. 366 nm oder in der Iodkammer.-

**Flash-Chromatographie:** Kieselgel 32-63  $\mu\text{m}$  60  $\text{\AA}$  (ICN Biomedicals). Die Säulen wurden nach der Slurry-Methode (Aufschlämmen des Adsorbens) mit Überdruck gepackt. Die Trennungen erfolgten bei Normaldruck oder bei leichtem Überdruck.-

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

**Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC):** Knauer mit Pumpe 64, Zweikanal-Potentiometerschreiber BBC Metrawatt Servogor 120, UV-Spektrometer Knauer. Die entsprechenden Angaben bedeuten der Reihe nach stationäre Phase, mobile Phase, Pumpenleistung und Detektionsweise.-

### 6.1.3 Qualität verwendeter Chemikalien und Lösungsmittel

#### 6.1.3.1 Reagenzien

Die verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen Fluka, Merck, Merck-Schuchardt, Aldrich, Acros (Janssen), Lancaster, Strem oder Riedel-de-Haën in der Qualität „zur Synthese“ oder höherer Reinheit bezogen. Als Schutzgas wurde Argon verwendet. Das Fulleren  $\text{C}_{60}$  wurde von der Firma Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

Die im Text mit \* gekennzeichneten Reagenzien wurden wie folgt gereinigt:

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU) ...	über $\text{CaH}_2$ abdestilliert
N,N-Dimethylformamid (DMF) .....	über $\text{CaH}_2$ abdestilliert
Triethylamin .....	über $\text{CaH}_2$ abdestilliert
Zink(II)-acetat .....	Entwässerung von Zinkacetat-dihydrat, 12 h, 100 °C, Ölpumpenvakuum
Paraformaldehyd .....	12 h, 40 °C, Ölpumpenvakuum

#### 6.1.3.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden grundsätzlich destilliert. Als Schutzgas wurde Argon verwendet. Die im Text mit \* gekennzeichneten Lösungsmittel wurden wie folgt getrocknet:

Acetonitril .....	über $\text{CaH}_2$ abdestilliert
Benzol .....	über Natrium abdestilliert
Chloroform .....	über $\text{P}_4\text{O}_{10}$ abdestilliert
Dichlormethan .....	über $\text{P}_4\text{O}_{10}$ abdestilliert

N,N-Dimethylformamid (DMF) .....	über CaH <sub>2</sub> abdestilliert
1,4-Dioxan .....	über Natrium abdestilliert
Pyridin .....	über CaH <sub>2</sub> abdestilliert
Tetrahydrofuran (THF) .....	über Natrium abdestilliert
Toluol .....	über Natrium abdestilliert

#### 6.1.4 Formelbilder und Abkürzungen

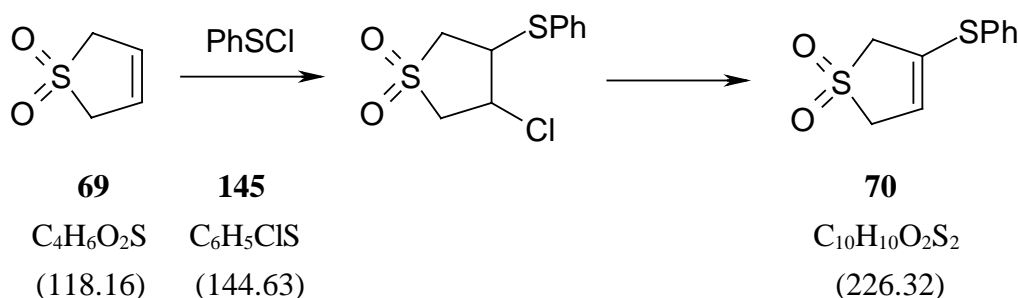
Alle im folgenden Abschnitt dargestellten chiralen Formelbilder repräsentieren racemische Gemische. In solchen Fällen ist die arabische Ziffer mit dem Präfix ‘*rac-*’ versehen.

Die verwendeten Abkürzungen orientieren sich an den allgemeinen Vorgaben der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* für das *Journal Angewandte Chemie*.<sup>[146]</sup> Als weitere Abkürzungen wurden verwendet:

Äq. ....	Äquivalente
ber. ....	berechnet
BRN .....	Beilstein-Registriernummer
Bzl. ....	Benzyl
CAS-Nr. ....	CAS-Registriernummer
d. Th. ....	der Theorie
Ether .....	Diethylether
gef. ....	gefunden
ges. ....	gesättigt
NBA .....	Nitrobenzylalkohol
Ph. ....	Phenyl
rel. ....	relativ
THF .....	Tetrahydrofuran

## 6.2 Synthese des Ring-D-Bausteins

### 6.2.1 Darstellung von 3-Phenylthio-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**70**)<sup>[88, 89]</sup>



In einem 100 ml-Kolben wurden 5.00 g (42.32 mmol) 3-Sulfolen (**69**) in 50 ml Dichlormethan\* unter Argonschutz gelöst. Nach der Zugabe von 6.30 g (43.56 mmol) Phenylsulfenylchlorid (**145**)<sup>[a]</sup> mit einer Spritze wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur Rühren gelassen.<sup>[b]</sup> Nach 20 Minuten Eiskühlung der Reaktionslösung versetzte man dann mit 6.31 ml (4.45 g; 44.00 mmol) Triethylamin<sup>[c]</sup> und kühlte weitere 3.5 Stunden im Eisbad. Nachdem man weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur Rühren gelassen hatte,<sup>[d]</sup> wusch man das braune Reaktionsgemisch zunächst zweimal mit je 40 ml Wasser, dann mit 20 ml 2 %iger wäßriger HCl-Lösung und abschließend mit 30 ml ges. wäßriger NaCl-Lösung. Nach dem Trocknen der organischen Phase durch Filtration über heiße Watte wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das verbliebene orangebraune Öl trocknete man kurz im Ölpumpenvakuum, wobei es anfang zu kristallisieren. Nach Kristallisation aus Ether/*n*-Pentan<sup>[e]</sup> erhielt man 8.20 g (36.23 mmol, 85.62 % d. Th.) 3-Phenylthio-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**70**) in Form weißgelber Nadeln.

**Schmelzpunkt:** 57 °C (Lit.<sup>[89]</sup>: 55.5-56.5 °C).-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäuremethylester (9+1): R<sub>f</sub> = 0.45.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.73 (q, <sup>4</sup>J = 1.59 Hz, 2H, -O<sub>2</sub>S-CH<sub>2</sub>-), 3.87 (dt, <sup>3</sup>J = 3.16 Hz, <sup>4</sup>J = 1.59 Hz, 2H, -O<sub>2</sub>S-CH<sub>2</sub>-CH=), 5.77 (tt, <sup>3</sup>J = 3.11 Hz, <sup>4</sup>J = 1.98 Hz, 1H, O<sub>2</sub>S-CH<sub>2</sub>-CH=), 7.35-7.48 (m, 5H, -S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).-

<sup>[a]</sup> Das Phenylsulfenylchlorid (**145**) wurde nach Lit.<sup>[90]</sup> hergestellt und im Kühlschrank aufbewahrt.

<sup>[b]</sup> Die zunächst orangebraune Lösung wurde mit der Zeit hellgelb.

<sup>[c]</sup> Die Reaktionslösung wurde etwas dunkler und rauchte leicht.

<sup>[d]</sup> Die Reaktionslösung wurde hellbraun und trübe.

<sup>[e]</sup> Dazu wurde das Öl in Ether gelöst und bei Raumtemperatur vorsichtig mit *n*-Pentan überschichtet. Im Eisbad ließ man dann die Kristallisation vervollständigen.

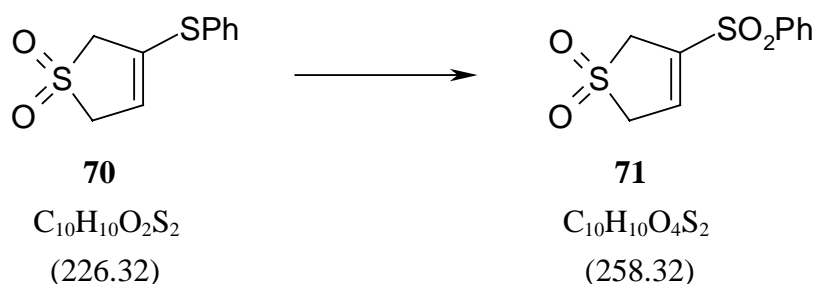
**MS (EI, Direkteinlaß, 125 °C):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 227 (5) [ $M^+$ ,  $^{13}C$ ], 226 (38) [ $M^+$ ], 163 (14) [ $M^+ - SO_2$ ,  $^{13}C$ ], 162 (100) [ $M^+ - SO_2$ ], 161 (29), 147 (24) [ $M^+ - SO_2 - CH_3$ ], 129 (41) [ $M^+ - SO_2 - SH$ ], 128 (11), 110 (31) [ $PhSH^+$ ], 109 (13), 91 (10), 77 (10) [ $C_6H_5^+$ ], 71 (56) [ $M^+ - SO_2 - CH_2 - Ph$ ], 66 (10), 65 (15), 53 (46) [ $M^+ - SO_2 - SPh$ ], 51 (18), 39 (10), 27 (21).-

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3058  $cm^{-1}$  (w, C-H, Ph), 2978 (w, C-H), 2932 (w, C-H), 1598 (m, C=C, Ph), 1582 (m, C=C, Ph), 1474 (m, C=C, Ph), 1439 (m), 1396 (m), 1314 (s,  $SO_2$ ), 1242 (m), 1228 (m), 1220 (m), 1131 (s,  $SO_2$ ), 1112 (w), 1021 (m), 993 (m), 906 (m), 798 (m), 768 (w), 757 (m), 740 (s,  $\delta(C-H)$ , Ph), 691 (s,  $\delta(C-H)$ , Ph), 591 (s), 520 (m).-

**CAS-Nr.:** 64741-13-5.-

**BRN:** 1242992.

### 6.2.2 Darstellung von 3-Phenylsulfonyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (71)<sup>[88]</sup>



Man löste unter Rühren 4.95 g (21.87 mmol) 3-Phenylthio-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**70**) in einem 500 ml-Kolben in 100 ml Methanol. Zu dieser gelblichen Lösung gab man dann eine Lösung von 29.78 g (87.49 mmol aktiver Sauerstoff, 4 Äq.) Oxon (Kaliummonopersulfat Tripelsalz) in 200 ml Wasser, wodurch die Reaktionslösung weiß und leicht warm wurde. Nach Vervollständigung der Oxidation durch 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit 1000 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführt und dann mit 400 ml Essigsäuremethylester extrahiert. Die wäßrige Phase extrahierte man anschließend noch dreimal mit je 100 ml Essigsäuremethylester nach. Die vereinigten organischen Phasen<sup>[a]</sup> wurden dann mit ges.  $Na_2SO_4$ -Lösung gewaschen<sup>[b]</sup> und anschließend durch Filtration über heiße Watte getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verblieb ein weißer Feststoff, der im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. So erhielt man 5.32 g (20.60 mmol, 94.17 % d. Th.) 3-Phenylsulfonyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**71**), welches

<sup>[a]</sup> Die organische Phase war leicht gelblich.

<sup>[b]</sup> Bei Verwendung von ges.  $NaCl$ -Lösung kann Chlor freigesetzt werden.

roh weiter eingesetzt wurde. Für analytische Zwecke wurde isotherm aus Essigsäuremethylester/*n*-Pentan umkristallisiert.

**Schmelzpunkt:** 144 °C (Lit.<sup>[147c]</sup>: 138-140 °C).-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäuremethylester (9+1): R<sub>f</sub> = 0.21.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.88 (q, <sup>4</sup>J = 1.86 Hz, 2H, -O<sub>2</sub>S-CH<sub>2</sub>-), 4.06 (dt, <sup>3</sup>J = 3.01 Hz, <sup>4</sup>J = 1.50 Hz, 2H, -O<sub>2</sub>S-CH<sub>2</sub>-CH=), 7.05 (tt, <sup>3</sup>J = 2.79 Hz, <sup>4</sup>J = 2.51 Hz, 1H, CH=CSO<sub>2</sub>Ph), 7.56-7.66 (m, 2H, *meta*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.70-7.77 (m, 1H, *para*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.85-7.93 (m, 2H, *ortho*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 162 °C): *m/z* (% relative Intensität) = 258 (12) [M<sup>+</sup>], 194 (53) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 130 (15), 126 (17), 125 (100) [PhSO<sup>+</sup>], 78 (22), 77 (26) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 53 (31) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>Ph].-

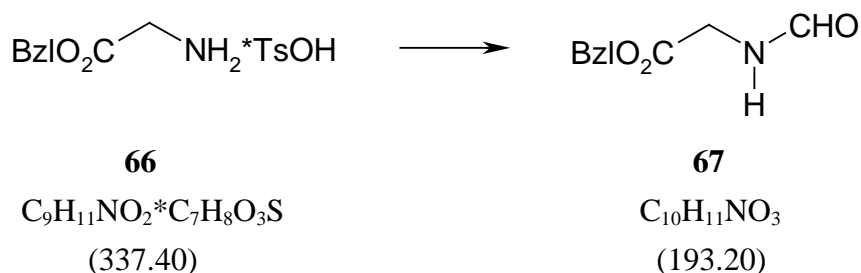
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3074 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, Ph), 3001 (m, C-H, C=C-H), 2946 (m, C-H), 1611 (w, C=C, Ph), 1582 (w, C=C, Ph), 1447 (m), 1391 (w), 1324 (s, SO<sub>2</sub>), 1305 (s, SO<sub>2</sub>), 1289 (w), 1236 (m), 1225 (m), 1155 (s, SO<sub>2</sub>), 1133 (s, SO<sub>2</sub>), 1089 (m), 908 (w), 866 (w), 805 (w), 762 (m), 743 (m, δ(C-H), Ph), 714 (w, δ(C-H), Ph), 686 (m), 608 (m), 562 (s), 492 (w), 466 (w).-

**CAS-Nr.:** 108919-91-1.-

**BRN:** 3550832.



### 6.2.3 Darstellung von N-Formylglycin-benzylester (**67**)<sup>[92a]</sup>



In einem 250 ml-Zweihalskolben wurden 25.27 g (74.90 mmol) Glycinbenzylester-toluol-4-sulfonat (**66**) mit 56 ml (904.58 mmol, 12.08 Äq.) Ameisensäuremethylester unter Argonschutz zum Sieden (32 °C) erhitzt. Nach der Zugabe von 11.40 ml (82.29 mmol, 1.10 Äq.) Triethylamin\* ließ man 3 Stunden unter Rückfluß Rühren und zog dann die leicht flüchtigen Komponenten zunächst am Rotationsverdampfer im Vakuum und anschließend im Hochvakuum ab. Das verbliebene Öl wurde nun über 500 ml Kieselgel<sup>[a]</sup> mit Dichlormethan/Essigsäuremethylester (1+1) filtriert. Auf diese Weise erhielt man 13.74 g (71.12 mmol, 94.95 % d. Th.) N-Formylglycin-benzylester (**67**) in Form eines fast farblosen klaren Öls.

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäuremethylester (1+1): R<sub>f</sub> = 0.48.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.12 (d, <sup>3</sup>J = 5.47 Hz, 2H, -CO-CH<sub>2</sub>-NH-), 5.20 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-O-), 6.41 (s, br., 1H, NH), 7.38 (m, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.23 (s, 1H, -CHO).-

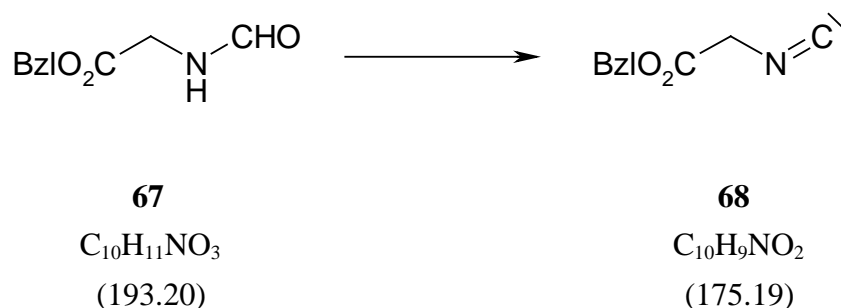
**MS** (EI, Direkteinlaß, 89 °C): m/z (% relative Intensität) = 193 (19) [M<sup>+</sup>], 165 (16) [M<sup>+</sup> - CO], 108 (71) [PhCH<sub>2</sub>OH<sup>+</sup>], 92 (11), 91 (100) [PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 65 (11), 59 (10), 58 (14), 30 (24).-

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 3318 cm<sup>-1</sup> (s, N-H), 3064 (s, C-H, Ph), 3034 (s, C-H, Ph), 2942 (m, H-CO), 2878 (m, erste Oberschwingung δ (H-CO)), 1749 (s, C=O, Ester), 1673 (s, C=O, Säureamid), 1606 (w), 1523 (m), 1498 (m), 1455 (m), 1387 (s), 1356 (m), 1191 (s), 1001 (m), 740 (s, δ (CH) Aromat), 698 (s, δ (CH) Aromat).-

**CAS-Nr.:** 51354-16-6.-

**BRN:** 2972169.

<sup>[a]</sup> 5cm-Chromatographiesäule

6.2.4 Darstellung von Benzylisocyanoacetat (**68**)<sup>[92b]</sup>

In einem 100 ml-Mehrhalskolben wurden unter Rühren und Argonschutz 3.61 g (18.67 mmol) N-Formylglycinbenzylester (**67**) in 30 ml Dichlormethan\* bei Raumtemperatur mit 6.50 ml (46.92 mmol, 2.51 Äq.) Triethylamin\* versetzt. Nach Abkühlen dieser Lösung auf 0 °C injizierte man innerhalb von 20 Minuten 1.71 ml (18.68 mmol, 1.00 Äq.) Phosphoroxychlorid durch ein Septum. Anschließend ließ man eine Stunde bei 0 °C rühren, bevor mit 30 ml ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt wurde. Nach weiteren 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur gab man 30 ml Wasser zu und extrahierte viermal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, durch Wattefiltration getrocknet und eingedampft. Durch anschließende Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei 120-130 °C erhielt man 2.37 g (13.53 mmol, 72.47 % d. Th.) einer fast farblosen Flüssigkeit **68**, welche einen charakteristischen Geruch besitzt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.23 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-NC), 5.22 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ph), 7.35 (m, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).-

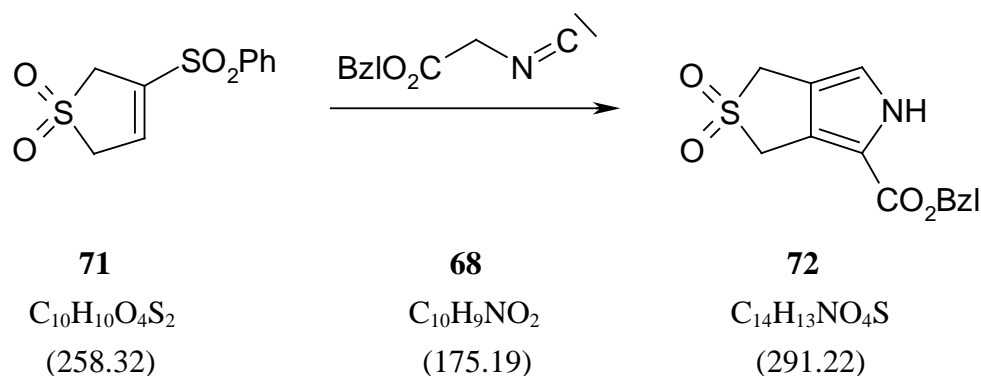
**MS** (EI, Direkteinlaß, 78 °C): *m/z* (% relative Intensität) = 175 (2) [M<sup>+</sup>], 174 (23) [M<sup>+</sup> - H], 146 (13), 116 (21), 105 (16), 92 (16), 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].-

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 3067 cm<sup>-1</sup> (w, C-H, Ph), 3035 (w, C-H, Ph), 2975 (w, C-H), 2945 (w, C-H), 2163 (s, C=N) 1760 (s, C=O, Ester), 1498 (w), 1456 (m), 1421 (w), 1384 (m), 1352 (m), 1275 (m), 1196 (s, C-O), 1082 (w), 1015 (s), 913 (w), 826 (w), 753 (s, δ (CH) Aromat), 720 (w), 698 (s, δ (CH) Aromat).-

**CAS-Nr.:** 41995-26-0.-

**BRN:** 6647858.

### 6.2.5 Darstellung von Benzyl-(3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**72**)<sup>[76, 78]</sup>



In einen 250 ml-Mehrhalskolben, in dem 977.8 mg (8.71 mmol, 4.03 Äq.) Kalium-*tert*-butylat in 40 ml Tetrahydrofuran\* suspendiert wurden, injizierte man bei 0 °C unter Argonschutz 1.63 g (9.30 mmol, 4.31 Äq.) **68**. Anschließend gab man eine Lösung aus 557.3 mg (2.16 mmol) **71** in 30 ml Tetrahydrofuran\* zu und ließ 3.5 Stunden bei Raumtemperatur Rühren, bevor die Reaktion durch Zugabe von 50 ml 1 N HCl-Lösung beendet wurde. Nun extrahierte man viermal mit Dichlormethan und zweimal mit Essigsäureethylester, wusch die organischen Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknete die vereinigten organischen Phasen durch Wattlefiltration und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Den orange-braunen Rückstand chromatographierte man an 140 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) als Eluent und kristallisierte anschließend aus Dichlormethan/Petrolether um, wodurch man 397.6 mg (1.37 mmol, 63.43 % d. Th.) Benzyl-(3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**72**) als weißes Pulver erhielt.

**Schmelzpunkt:** 172 °C (Lit.<sup>[76, 78]</sup>: 173 °C).-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (3+1): R<sub>f</sub> = 0.59.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.20 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.34 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 5.31 (s, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Ph), 6.91 (m, 1H, α-H), 7.32-7.44 (m, 5H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.21 (s, br., 1H, NH).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 206 °C): *m/z* (% relative Intensität) = 291 (8) [M<sup>+</sup>], 228 (17), 227 (100) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 91 (76) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 65 (9) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].-

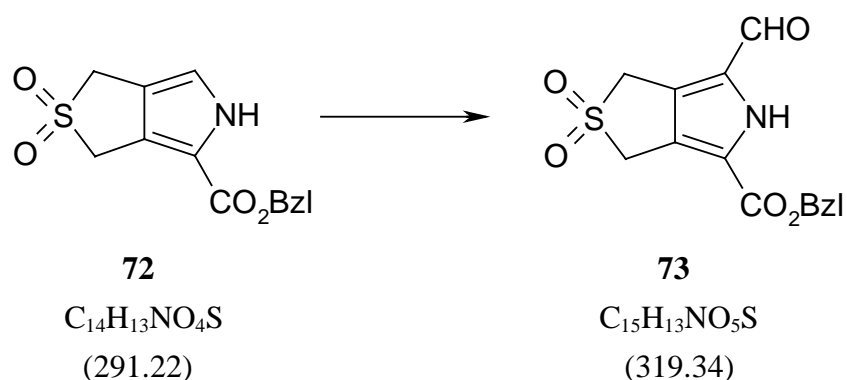
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3300 cm<sup>-1</sup> (s, N-H), 3121 (w, C-H, Ph), 2988 (w, C-H), 1686 (s, C=O), 1585 (w), 1497 (w), 1469 (w), 1424 (m), 1401 (m), 1371 (w), 1313 (s, SO<sub>2</sub>), 1290 (s, C-O), 1237

(w), 1216 (m), 1180 (w), 1146 (s, SO<sub>2</sub>), 1129 (s, C-O), 1101 (w), 1019 (m), 890 (w), 818 (w), 768 (m), 750 (w), 729 (m), 690 (m), 599 (m), 570 (w), 536 (m), 483 (m).-

**CAS-Nr.:** 218628-86-5.-

**BRN:** 8068281.

### 6.2.6 Darstellung von Benzyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**73**)<sup>[76]</sup>



In einem 50 ml-Kolben nach Loewenthal wurden zu 0.5 ml unter Argon rührendem DMF\* bei Raumtemperatur 340 µl (3.71 mmol, 4.97 Äq.) Phosphoroxychlorid langsam injiziert. Nach 15 minütigem Rühren bei Raumtemperatur kühlte man das Vilsmeier-Komplexgemisch auf 0 °C und fügte dann 217.8 mg (0.75 mmol) **72**, gelöst in 2 ml DMF\*, hinzu. Diese Lösung wurde dann eine Stunde am Rückfluß auf 90 °C erhitzt, bevor die Reaktion durch Zugabe von 5 ml ges. Natriumacetat-Lösung und 15 minütigem Rühren bei 90 °C abgebrochen wurde. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches und Zugabe von 20 ml Wasser extrahierte man fünfmal mit Dichlormethan und zweimal mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man durch Filtration über heiße Watte und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Verbliebenes DMF destillierte man anschließend am Kugelrohr bei 50 °C im Hochvakuum ab. Eine Chromatographie an 140 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (6+1) als Eluent ergab einen hellgelben Feststoff, der aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert wurde, wodurch man 173.6 mg (0.54 mmol, 72.68 % d. Th.) Benzyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**73**) in Form weißer Kristalle erhielt.

**Schmelzpunkt:** 195-196 °C.-

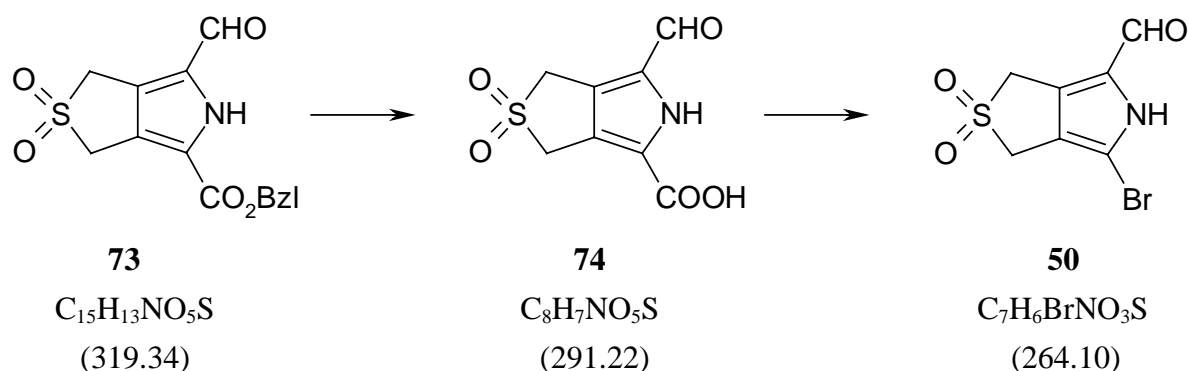
**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (6+1): R<sub>f</sub> = 0.39.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 4.36 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.44 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 5.35 (s, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph), 7.34-7.50 (m, 5H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.74 (s, 1H, -CHO), 13.51 (s, br., 1H, NH).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 227 °C): m/z (% relative Intensität) = 319 (9) [M<sup>+</sup>], 256 (20), 255 (97) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 92 (9), 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 65 (13) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].-

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3212 cm<sup>-1</sup> (s, N-H), 3043 (w, C-H, Ph), 2975 (w, C-H), 2932 (w, C-H), 2849 (w, H-CO), 2823 (w, δ(H-CO)), 1714 (s, C=O, -CHO), 1673 (s, C=O, -CO<sub>2</sub>Bzl), 1588 (m), 1501 (m), 1475 (m), 1460 (m), 1405 (w), 1390 (w), 1315 (s, SO<sub>2</sub>), 1264 (s, C-O), 1229 (m), 1188 (w), 1157 (m), 1135 (s, SO<sub>2</sub>), 1073 (m), 1032 (w), 985 (m), 936 (w), 905 (w), 886 (w), 848 (w), 818 (m), 769 (m), 744 (m), 694 (m), 624 (w), 593 (w), 564 (m), 500 (m), 462 (w).

### 6.2.7 Darstellung von 6-Brom-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carbaldehyd-2,2-dioxid (50)



8 ml Methanol wurden in einem 50 ml-Kolben mit 10 Tropfen Triethylamin<sup>\*</sup> versetzt und unter Rühren im Wasserstrahlvakuum über einen Reitmeyeraufsatz dreimal entgast. Anschließend gab man eine Spatelspitze Hydrierkatalysator (10 % Palladium auf Kohle) hinzu und begaste die Apparatur dreimal mit Wasserstoff. Nach Zugabe von 155.5 mg (0.49 mmol) **73**, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran<sup>\*</sup>, wurde wieder dreimal mit Wasserstoff begast und bei Raumtemperatur unter Wasserstoff-Atmosphäre 30 Minuten gerührt. Nach beendeter Reaktion<sup>[a]</sup> filtrierte man den Katalysator über Celite ab und wusch mit Methanol und wenig Wasser nach. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer trocknete man im Ölpumpenvakuum, wodurch das Rohprodukt **74** in Form eines weißgrauen Pulvers erhalten wurde.

<sup>[a]</sup> DC-Kontrolle, Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (3+1), R<sub>f</sub> (**74**) = 0.00

Dieses Rohprodukt löste man in 10 ml DMF\* und gab es in einen 25 ml-Kolben, in dem zuvor 347.0 mg (0.98 mmol, 2.01 Äq.) Pyridiniumbromid-perbromid unter Argonschutz in 2 ml DMF\* gelöst und mit 200 µl (2.48 mmol, 5.10 Äq.) Pyridin\* versetzte worden waren. Anschließend ließ man 18.5 Stunden bei 75 °C Rühren. Nach dem Abkühlen wurde mit 20 ml Wasser versetzt. Dann säuerte man mit 7 Tropfen 2 N HCl-Lösung an und extrahierte zunächst viermal mit Dichlormethan und dann dreimal mit Essigsäuremethylester. Die gelb gefärbten organischen Phasen wurden einmal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, durch Wattlefiltration getrocknet und eingedampft. Nachdem das verbliebene DMF am Kugelrohr entfernt worden war, chromatographierte man an 100 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) als Eluent. Anschließende Umkristallisation aus Essigsäureethylester/Petrolether ergab 62.5 mg (0.24 mmol, 48.98 % d. Th.) 6-Brom-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carbaldehyd-2,2-dioxid (**50**).

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 150 °C.-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (3+1): R<sub>f</sub> = 0.48.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.24 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.61 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 9.42 (s, 1H, -CHO), 13.24 (s, br., 1H, NH).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 210 °C): *m/z* (% relative Intensität) = 265 (13) [M<sup>+</sup>, <sup>81</sup>Br], 263 (12) [M<sup>+</sup>, <sup>79</sup>Br], 202 (9), 201 (95) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>, <sup>81</sup>Br], 200 (12), 199 (100) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>, <sup>79</sup>Br], 173 (25) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - CO, <sup>81</sup>Br], 171 (27) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - CO, <sup>79</sup>Br], 92 (71) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - CO - Br], 65 (61) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 64 (22), 63 (23), 52 (17), 39 (38) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].-

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup> (w, N-H), 3117 (m), 3025 (m), 2973 (m, C-H), 2928 (m, H-CO), 2857 (m, δ(H-CO)), 1720 (w), 1648 (s, C=O), 1585 (m), 1493 (s), 1433 (m), 1406 (w), 1365 (s), 1310 (s, SO<sub>2</sub>), 1237 (s), 1198 (s), 1157 (m), 1128 (s, SO<sub>2</sub>), 1076 (m), 890 (w), 813 (w), 772 (m), 754 (m), 701 (m), 555 (m).-

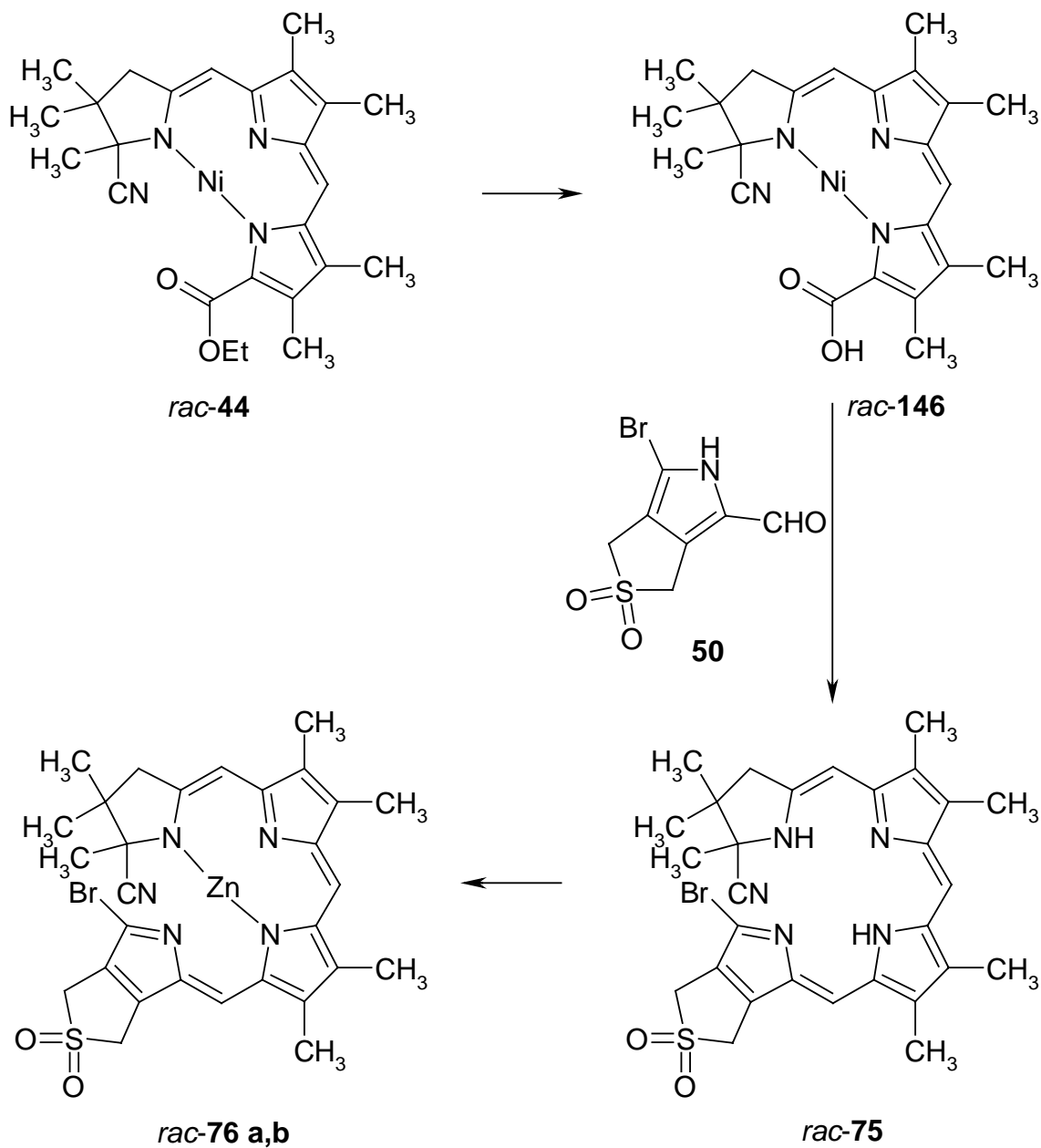
**Präzisionsmasse:** C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BrNO<sub>3</sub>S

ber. 262.92518

gef. 262.92434.

### 6.3 Verknüpfung des Ring-D-Bausteins mit dem A-B-C-Tricyclus und Cyclisierung zum Chlorin

#### 6.3.1 Darstellung des Zink(II)-sulfoleno-brom-hydrobilins *rac-76 a,b*



*rac-44*  
 $C_{25}H_{30}N_4O_2Ni$   
 (477.23)

*rac-76 a,b*  
 $C_{29}H_{30}BrN_5O_2SZn$   
 (657.95)

**50**  
 $C_7H_6BrNO_3S$   
 (264.10)

*rac-146*  
 $C_{23}H_{26}N_4O_2Ni$   
 (449.17)

*rac-75*  
 $C_{29}H_{32}BrN_5O_2S$   
 (594.58)

13.7 mg (28.71  $\mu\text{mol}$ ) *rac*-**44**<sup>[a]</sup> wurden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 2.30 ml (11.50 mmol, 400.60 Äq.) einer 5 N KOH-Lösung in H<sub>2</sub>O/Methanol (9+1) versetzt. Nach 45 Minuten Erhitzen unter Rückfluß und Argonschutz überführte man die Reaktionslösung in einen 100 ml-Scheidetrichter, in dem 20 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung vorgelegt wurden. Nach erschöpfender Extraktion mit Dichlormethan trocknete man die vereinigten organischen Phasen durch Filtration über Watte und befreite anschließend am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel. Nach kurzem Trocknen im Hochvakuum belüftete man mit Argon und injizierte eine Lösung von 15.8 mg (59.83  $\mu\text{mol}$ , 2.08 Äq.) 6-Brom-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carbaldehyd-2,2-dioxid (**50**) in 7 ml Chloroform\*. Dann wurden sofort 0.68 ml (272  $\mu\text{mol}$ , 9.48 Äq.) einer 0.4 N Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure<sup>[b]</sup> in Chloroform\* zugespritzt und anschließend unter Argonschutz 40 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die nun grünblaue Lösung überführte man mit Dichlormethan in einen 100 ml-Scheidetrichter, in dem 20 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung vorgelegt wurden. Nach erschöpfender Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen durch Wattefiltration getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingengt.

**DC:** *rac*-**146**: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: R<sub>f</sub> = 0.00;

*rac*-**75**: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (19+1): R<sub>f</sub> = 0.70 (türkis).-

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>)<sup>[B]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  (rel. Intensität) = 702 (0.53), 643 (0.66), 495 (0.26), 407 (0.95, sh), 392 (1), 299 (0.55, sh), 272 (0.75).- *rac*-**75**

Nach kurzem Trocknen im Hochvakuum löste man das Rohprodukt *rac*-**75** in 5 ml Dichlormethan und versetzte dann mit einer Lösung von 27.2 mg (148.2  $\mu\text{mol}$ , 5.16 Äq.) Zinkacetat\* und 17.2 mg (209.7  $\mu\text{mol}$ , 7.30 Äq.) Natriumacetat in 2 ml Methanol. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur unter Argonschutz gab man das Reaktionsgemisch auf 20 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und extrahierte erschöpfend mit Dichlormethan. Nach Filtration über Watte und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer chromatographierte man an 50 ml Aluminiumoxid<sup>[c]</sup> (neutral, Aktivität II-III) mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19+1) als Eluent.<sup>[d]</sup> Auf diese Weise erhielt man 12.6 mg (19.15  $\mu\text{mol}$ , 66.71 % d. Th.) *rac*-**76 a,b** als grünen Feststoff.

<sup>[a]</sup> Hergestellt nach Lit.<sup>[68, 69, 148]</sup> in Zusammenarbeit mit K. Rischka und J. Duwenhorst.

<sup>[b]</sup> Zur Wasserentfernung löste man käufliche wasserhaltige *p*-Toluolsulfonsäure in Chloroform, refluxierte über Nacht in einem mit Molekularsieb 3 Å gefüllten Soxhlet-Extraktor und zog anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab. Diesen Vorgang wiederholte man noch zweimal.

<sup>[c]</sup> 2cm-Chromatographiesäule.

<sup>[d]</sup> Interessanterweise ist *rac*-**76 a,b** auf der Chromatographiesäule blau gefärbt, während es nach der Elution grün ist.



**DC:** *rac-76 a*: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (19+1): R<sub>f</sub> = 0.62 (blau);

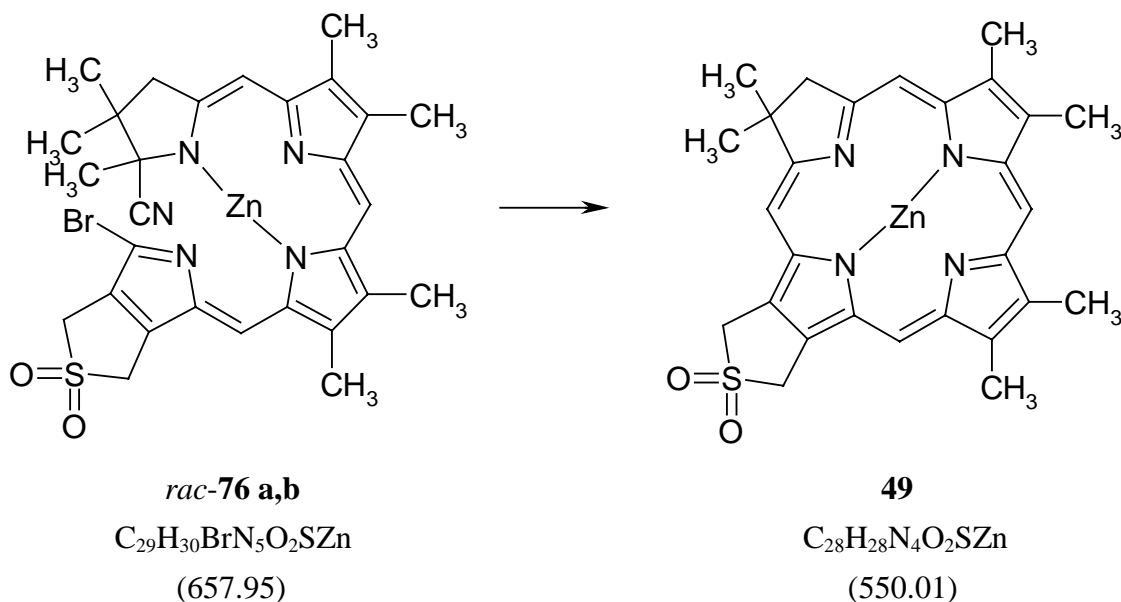
*rac-76 b*: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (19+1): R<sub>f</sub> = 0.56 (grün).-

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>)<sup>[B]</sup>: λ<sub>max</sub> (rel. Intensität) = 729 (0.67), 661 (0.40), 508 (0.20), 382 (1), 330 (0.34), 282 (0.68).-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82, 1.13, 1.15, 1.20, 1.25, 1.31 (6 s, 6 \* 3H, 6 \* CH<sub>3</sub> an C-1 und C-2), 2.02, 2.04, 2.06, 2.08, 2.10, 2.14, 2.16, 2.17 (8 s, 8 \* 3H, 8 \* CH<sub>3</sub> in den Ringen B und C), 2.58 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.87 Hz, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position, Diastereomer a), 2.70 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16.95 Hz, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position, Diastereomer b), 2.90 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16.95 Hz, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position, Diastereomer b), 2.97 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.87 Hz, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position, Diastereomer a), 4.11, 4.12, 4.34, 4.39 (4 s, 4 \* 2H, 4 \* CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 5.31, 5.35, 5.96, 6.01, 6.49, 6.50 (6 \* s, 6 \* 1H, 6 \* Methin-H).-

**MS** (DCI, negativ, 8 mA/s): m/z (% rel. Intensität) = 661 (0.1), 660 (0.1), 659 (0.4), 658 (0.2), 657 (0.5) [M<sup>-</sup>, <sup>81</sup>Br], 626 (0.1), 655 (0.3) [M<sup>-</sup>, <sup>79</sup>Br], (Das experimentell gefundene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten Muster überein.).

### 6.3.2 Darstellung des Sulfolenochlorins 49



Man löste 12.6 mg (19.15 μmol) *rac-76 a,b* in 5 ml Chloroform\* und versetzte unter Rühren und Argonschutz mit 709 μl (4.75 mmol, 247.8 Äq.) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en

(DBU)\*. Anschließend erhitze man vier Stunden unter Rückfluß und Argonschutz. Die nun braune Lösung überführte man mit Dichlormethan in einen 100 ml-Scheidetrichter, in dem 30 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung vorgelegt wurden. Nach viermaligem Extrahieren mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen durch Wattefiltration getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt. Anschließend chromatographierte man an 60 ml Kieselgel<sup>[a]</sup> mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19+1) als Eluent. Nach isothermer Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhielt man 2.7 mg (4.91 µmol, 25.63 % d. Th.)<sup>[b]</sup> **49** als türkis-grünen Feststoff.

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (19+1): R<sub>f</sub> = 0.57.-

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 120°C (unter SO<sub>2</sub>-Extrusion)<sup>[c]</sup>.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.01 (s, 6H, 2 \* 2-CH<sub>3</sub>), 3.22, 3.27, 3.29, 3.32 (4 s, 4 \* 3H, 4 \* CH<sub>3</sub> an C-7, C-8, C-12, C-13), 4.54 (m, 2H, 3-CH<sub>2</sub>), 4.87, 4.93 (2 s, 2 \* 2H, 2 \* SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 8.20, 8.64, 9.13, 9.37 (4 s, 4 \* 1H, 4 Methin-H an C-5, C-10, C-15 und C-20).-

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>)<sup>[b]</sup>: λ<sub>max</sub> (ε) = 623 (13068), 579 (1323), 503 (955), 401 (35919), 381 (13186, sh), 281 (3506).-

**MS** (DCI, positiv, 8 mA/s): *m/z* (% rel. Intensität) = 550 (26), 549 (42), 548 (100) [M<sup>+</sup>], 531 (30), 530 (73), 526 (15), 524 (19), 484 (22) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 457 (18), 456 (50), 446 (17), 444 (20), 439 (28), 433 (21), 430 (22), 429 (69), 428 (65), 427 (49), 426 (36), 425 (56), 424 (30), 420 (26) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - Zn], 419 (87) [M + H<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - Zn], 413 (24), 412 (25), 411 (62), 410 (27), 409 (38), 391 (26).-

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2958 cm<sup>-1</sup> (m, C-H), 2918 (m, C-H), 2875 (w, C-H), 2849 (m, C-H), 1684 (w, C=N), 1652 (m, C=N), 1646 (w), 1636 (m), 1558 (m, C=C), 1540 (m, C=C), 1521 (m, C=C), 1506 (m, C=C), 1472 (m), 1464 (m), 1456 (m), 1418 (w), 1378 (w), 1292 (s, SO<sub>2</sub>), 1076 (m, SO<sub>2</sub>), 1047 (w), 999 (w), 860 (w), 844 (w), 732 (w, δ(C-H)).

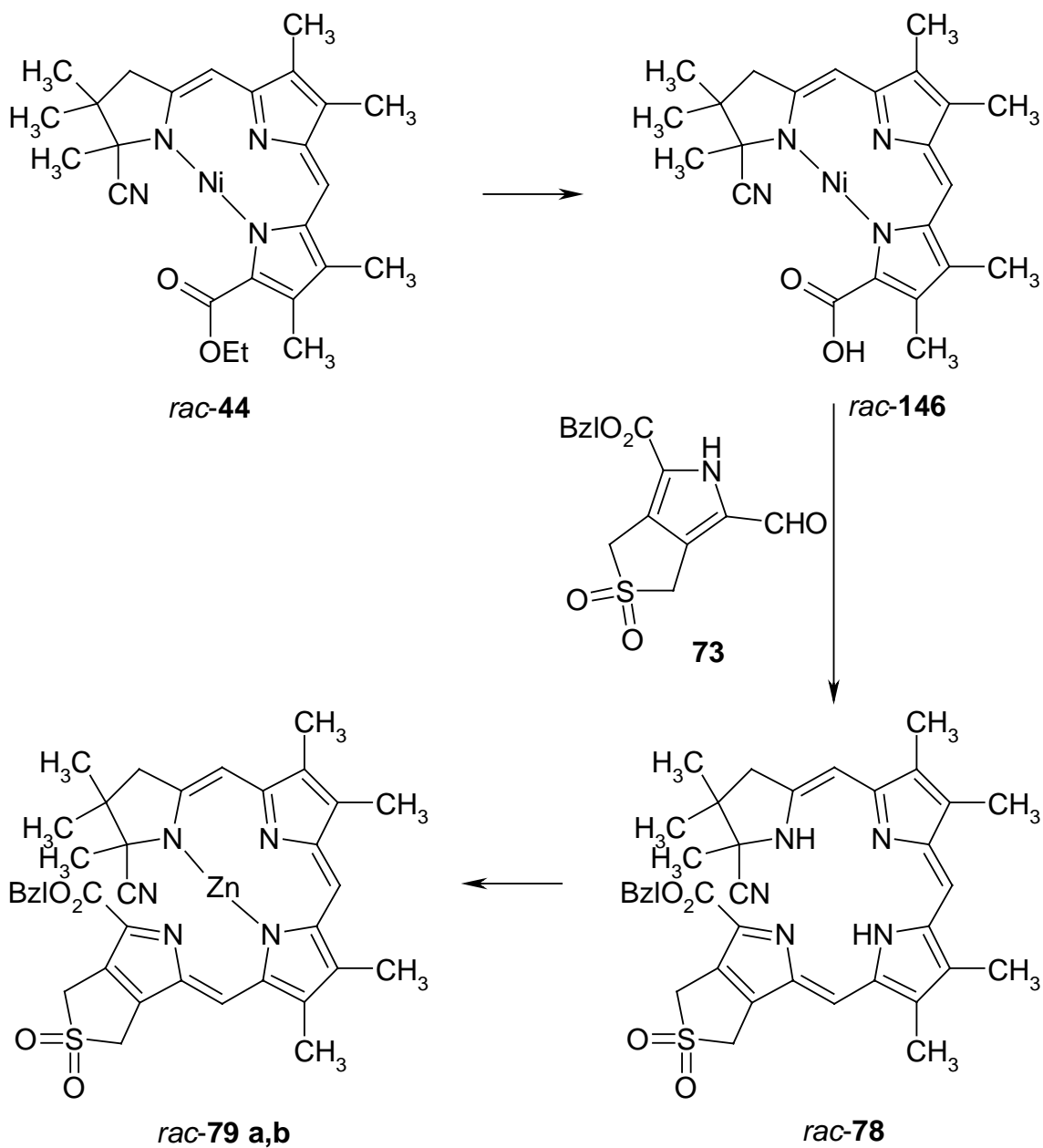
<sup>[a]</sup> 2cm-Chromatographiesäule.

<sup>[b]</sup> Die Ausbeute beträgt 17.10 % d. Th., bezogen auf den unter 6.3.1 eingesetzten Ni-Tricyclus *rac*-**44**.

<sup>[c]</sup> Im Heiζtischmikroskop war bei der Zersetzung ein „Springen“ der Kristalle zu beobachten, was auf eine Gasentwicklung hindeutet.

## 6.4 Darstellung der tetrapyrrolischen Metallkomplexe

### 6.4.1 Darstellung des Zink(II)-sulfoleno-hydrobilin-benzylesters *rac-79 a,b*



*rac-44*  
 $C_{25}H_{30}N_4O_2Ni$   
 (477.23)

*rac-79 a,b*  
 $C_{37}H_{37}N_5O_4SZn$   
 (713.19)

**73**  
 $C_{15}H_{13}NO_5S$   
 (319.34)

*rac-146*  
 $C_{23}H_{26}N_4O_2Ni$   
 (449.17)

*rac-78*  
 $C_{37}H_{39}N_5O_4S$   
 (649.81)

In einem 25 ml-Kolben wurden 15.8 mg (31.2  $\mu\text{mol}$ ) *rac*-**44**<sup>[a]</sup> in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend versetzte man mit 2.65 ml (13.25 mmol, 400.00 Äq.) einer 5 N KOH-Lösung in H<sub>2</sub>O/Methanol (9+1). Nach 45 Minuten Erhitzen unter Rückfluß und Argonschutz überführte man die Reaktionslösung in einen 100 ml-Scheidetrichter, in dem 15 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung vorgelegt wurden. Nach erschöpfender Extraktion mit Dichlormethan trocknete man die vereinigten organischen Phasen durch Filtration über Watte und befreite anschließend am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel. Nach kurzem Trocknen im Hochvakuum belüftete man mit Argon und injizierte eine Lösung von 20.6 mg (64.5  $\mu\text{mol}$ , 1.95 Äq.) Benzyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**73**) in 6 ml Chloroform\*. Dann wurden sofort 0.75 ml (300  $\mu\text{mol}$ , 9.06 Äq.) einer 0.4 N Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure<sup>[b]</sup> in Chloroform\* zugespritzt und anschließend unter Argonschutz 40 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die nun dunkelblaue Lösung überführte man mit Dichlormethan in einen 100 ml-Scheidetrichter, in dem 15 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung vorgelegt wurden. Nach erschöpfender Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen durch Wattefiltration getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach kurzem Trocknen im Hochvakuum löste man das Rohprodukt *rac*-**78** in 5 ml Dichlormethan und versetzte dann mit einer Lösung von 30.8 mg (167.8  $\mu\text{mol}$ , 5.07 Äq.) Zinkacetat\* und 17.8 mg (216.9  $\mu\text{mol}$ , 6.55 Äq.) Natriumacetat in 2 ml Methanol. Nach 35 Minuten Rühren bei Raumtemperatur unter Argonschutz gab man das Reaktionsgemisch auf 15 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und extrahierte erschöpfend mit Dichlormethan. Nach Filtration über Watte und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer chromatographierte man an 60 ml Aluminiumoxid<sup>[c]</sup> (neutral, Aktivität II-III) mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19+1) als Eluent. Nach isothermer Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhielt man 17.5 mg (24.5  $\mu\text{mol}$ , 74.02 % d. Th.) *rac*-**79 a,b** als grünen Feststoff.

**DC:** *rac*-**146**: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: R<sub>f</sub> = 0.00;

*rac*-**78**: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (3+1): R<sub>f</sub> = 0.73 (blau);

*rac*-**79 a,b**: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (19+1): R<sub>f</sub> = 0.43 (grün).-

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 200 °C.-

**UV/Vis (THF)**<sup>[A]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  (rel. Intensität) = 720 (0.36), 670 (0.24, sh), 506 (0.15, sh), 476 (0.19, sh), 378 (1), 314 (0.50, sh), 286 (0.85).-

<sup>[a]</sup> Hergestellt nach Lit.<sup>[68, 69, 148]</sup> in Zusammenarbeit mit K. Rischka und J. Duwenhorst.

<sup>[b]</sup> Zur Wasserentfernung löste man käufliche wasserhaltige *p*-Toluolsulfonsäure in Chloroform und refluxierte über Nacht in einem mit Molekularsieb 3 Å gefüllten Soxhlet-Extraktor und zog anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab. Diesen Vorgang wiederholte man noch zweimal.

<sup>[c]</sup> 2cm-Chromatographiesäule.

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>[A]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 717 (18486), 663 (13840, sh), 626 (12471, sh), 508 (10646, sh), 381 (41418), 310 (22022, sh), 302 (23117, sh), 286 (34548).-

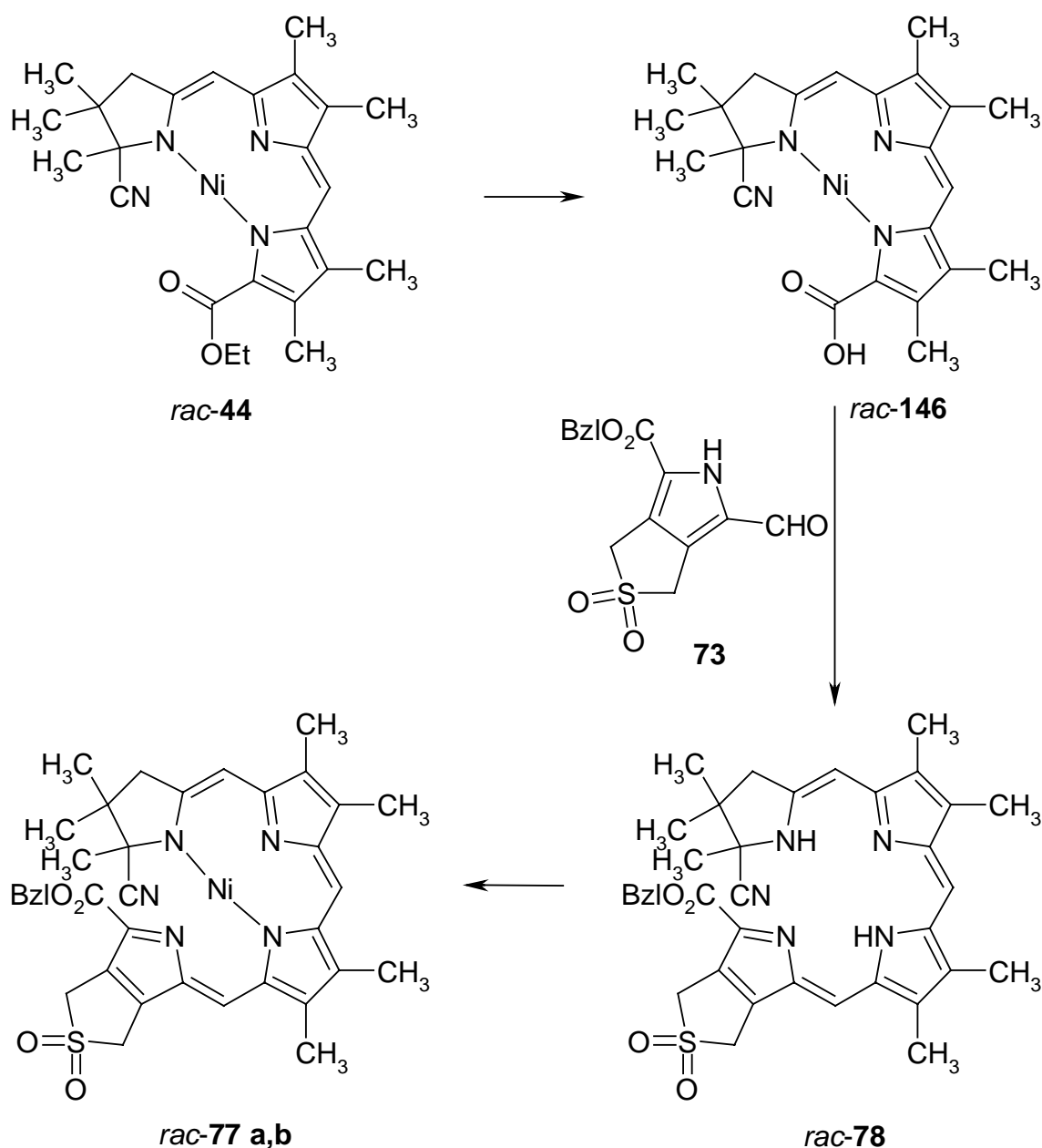
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.73, 0.79, 1.10, 1.14, 1.18, 1.45 (6 s, 6 \* 3H, 6 \*  $\text{CH}_3$  an C-1 und C-2 im Ring A), {2.02 (d,  $^5J$  = 0.80 Hz, 3H), 2.05-2.07 (3 s, 9H), 2.10 (d,  $^5J$  = 0.80 Hz, 3H), 2.11 (d,  $^5J$  = 1.07 Hz, 3H), 2.13 (d,  $^5J$  = 0.80 Hz, 3H), 2.18 (d,  $^5J$  = 0.80 Hz, 3H), 8  $\text{CH}_3$  in den Ringen B und C}, 2.51 (d, 1H,  $^2J_{\text{AB}}$  = 16.01 Hz, B-Teil des AB-Systems der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 3-Position, Diastereomer a), 2.57 (d, 1H,  $^2J_{\text{AB}}$  = 16.81 Hz, B-Teil des AB-Systems der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 3-Position, Diastereomer b), 2.83 (d, 1H,  $^2J_{\text{AB}}$  = 16.81 Hz, A-Teil des AB-Systems der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 3-Position, Diastereomer b), 2.88 (d, 1H,  $^2J_{\text{AB}}$  = 16.01 Hz, A-Teil des AB-Systems der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 3-Position, Diastereomer a), 4.32, 4.34, 4.35, 4.37 (4 s, 4 \* 2H, 4 \*  $-\text{CH}_2\text{-SO}_2$ ), 5.20, 5.22 (2 s, 2 \* 2H, 2 \*  $-\text{CH}_2\text{-Ph}$ ), 5.12, 5.52, 5.87, 6.01, 6.47, 6.56 (6 s, 6 \* 1H, 6 Methin-H), 7.26-7.36 (m, 10H, 2  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ).-

**MS** (DCI, negativ, 40 mA/s):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 716 (1), 715 (3) [ $\text{M}^-$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ], 714 (2) [ $\text{M}^-$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 713 (4) [ $\text{M}^-$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ], 712 (2) [ $\text{M}^-$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 711 (5) [ $\text{M}^-$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ].-

**MS** (FAB, negativ, NBA):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 714 (11), 713 (17), 712 (11) [ $\text{M}^-$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 711 (22) [ $\text{M}^-$ ], 684 (3) [ $\text{M}^-$  - HCN], 647 (2) [ $\text{M}^-$  -  $\text{SO}_2$ ], 620 (3) [ $\text{M}^-$  - Bzl].-

**MS** (FAB, positiv, NBA):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 716 (14), 715 (17), 714 (21), 713 (25), 712 (22) [ $\text{M} + \text{H}^+$ ], 711 (27) [ $\text{M}^+$ ], 652 (17), 651 (43), 650 (33), 649 (66), 648 (51) [ $\text{M} - \text{SO}_2 + \text{H}^+$ ], 647 (85) [ $\text{M}^+ - \text{SO}_2$ ], 621 (11) [ $\text{M} - \text{Bzl} + \text{H}^+$ ], 557 (6) [ $\text{M} - \text{Bzl} - \text{SO}_2 + \text{H}^+$ ].-

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2919  $\text{cm}^{-1}$  (s, C-H), 2850 (m, C-H), 1684 (w, C=O, Ester), 1604 (w), 1585 (s), 1540 (m), 1475 (s), 1414 (w), 1381 (w), 1378 (w), 1353 (w), 1332 (m,  $\text{SO}_2$ ), 1315 (m,  $\text{SO}_2$ ), 1279 (w), 1245 (s, C-O), 1209 (w), 1176 (w), 1130 (s,  $\text{SO}_2$ ), 1112 (s,  $\text{SO}_2$ ), 953 (w), 800 (w), 775 (w), 752 (w), 723 (w), 698 (w), 558 (m).

6.4.2 Darstellung des Nickel(II)-sulfoleno-hydrobilin-benzylesters *rac-77 a,b*

<i>rac-44</i>	<i>rac-77 a,b</i>	<b>73</b>	<i>rac-146</i>	<i>rac-78</i>
C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ni	C <sub>37</sub> H <sub>37</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> SNi	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> S	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Ni	C <sub>37</sub> H <sub>39</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> S
(477.23)	(706.49)	(319.34)	(449.17)	(649.81)

12.0 mg (25.1  $\mu\text{mol}$ ) *rac-44*<sup>[a]</sup> wurden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 2.00 ml (10.0 mmol, 398.00 Äq.) einer 5 N KOH-Lösung in H<sub>2</sub>O/Methanol (9+1) versetzt. Nach 45 Minuten Erhitzen unter Rückfluß und Argonschutz überführte man die Reaktionslösung in einen 100 ml-Scheidetrichter, in dem 15 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung vorgelegt wurden. Nach

<sup>[a]</sup> Hergestellt nach Lit.<sup>[68, 69, 148]</sup> in Zusammenarbeit mit K. Rischka und J. Duwenhorst.

erschöpfender Extraktion mit Dichlormethan trocknete man die vereinigten organischen Phasen durch Filtration über Watte und befreite anschließend am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel. Nach kurzem Trocknen im Hochvakuum belüftete man mit Argon und injizierte eine Lösung von 16.4 mg (51.3  $\mu\text{mol}$ , 2.04 Äq.) Benzyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**73**) in 6 ml Chloroform\*. Dann wurden sofort 0.57 ml (228  $\mu\text{mol}$ , 9.08 Äq.) einer 0.4 N Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure<sup>[a]</sup> in Chloroform\* zugespritzt und anschließend unter Argonschutz 40 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die nun dunkelblaue Lösung überführte man mit Dichlormethan in einen 100 ml-Scheidetrichter, in dem 15 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung vorgelegt wurden. Nach erschöpfender Extraktion mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen durch Wattefiltration getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach kurzem Trocknen im Hochvakuum löste man das Rohprodukt *rac*-**78** in 5 ml Dichlormethan und versetzte dann mit einer Lösung von 34.2 mg (137.4  $\mu\text{mol}$ , 5.47 Äq.) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat und 16.8 mg (204.7  $\mu\text{mol}$ , 8.16 Äq.) Natriumacetat in 2 ml Methanol. Nach 35 Minuten Rühren bei Raumtemperatur unter Argonschutz gab man das Reaktionsgemisch auf 15 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und extrahierte erschöpfend mit Dichlormethan. Nach Filtration über Watte und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer chromatographierte man an 60 ml Kieselgel<sup>[b]</sup> mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19+1) sowie 0.5 % Triethylamin\* als Eluent. Nach isothermer Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhielt man 6.9 mg (9.8  $\mu\text{mol}$ , 38.65 % d. Th.) *rac*-**77 a** in Form feiner türkiser Nadeln und 6.7 mg (9.5  $\mu\text{mol}$ , 37.45 % d. Th.) *rac*-**77 b** als türkise Plättchen. Insgesamt erhielt man 13.6 mg (19.3  $\mu\text{mol}$ , 76.49 % d. Th.) *rac*-**77 a,b**.

**DC:** *rac*-**146**: Aluminiumoxid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $R_f = 0.00$ ;

*rac*-**78**: Aluminiumoxid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester (19+1):  $R_f = 0.42$  (blau);

*rac*-**77 a**: Aluminiumoxid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester (19+1):  $R_f = 0.62$  (türkis);

*rac*-**77 b**: Aluminiumoxid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester (19+1):  $R_f = 0.36$  (türkis).-

spektroskopische Daten für *rac*-**77 a**:

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 180 °C.-

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>[B]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 682 (11749), 632 (7762, sh), 584 (5663, sh), 400 (28395), 380 (23367, sh), 288 (19306), 258 (19788).-

<sup>[a]</sup> Zur Wasserentfernung löste man käufliche wasserhaltige *p*-Toluolsulfonsäure in Chloroform, refluxierte über Nacht in einem mit Molekularsieb 3 Å gefüllten Soxhlet-Extraktor und zog anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab. Diesen Vorgang wiederholte man noch zweimal.

<sup>[b]</sup> 2cm-Chromatographiesäule.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.59, 0.79, 0.92 (3 s, 3 \* 3H, 3 \* CH<sub>3</sub> an C-1 und C-2 im Ring A), {2.26 (d, <sup>5</sup>J = 0.77 Hz, 3H), 2.28 (s, 6H), 2.40 (d, <sup>5</sup>J = 0.73 Hz, 3H), 4 CH<sub>3</sub> in den Ringen B und C}, 2.53 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16.72 Hz, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position), 2.63 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 16.72 Hz, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position), 4.33 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.77 Hz, 1H, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.88 Hz, 1H, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.88 Hz, 1H, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.77 Hz, 1H, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 5.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 12.37 Hz, 1H, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe im Benzylester), 5.27 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 12.37 Hz, 1H, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe im Benzylester), 6.30, 6.70, 7.08 (3 s, 3 \* 1H, 3 \* Methin-H), 7.30 (m, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-

**MS** (FAB, negativ, NBA):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 708 (13), 707 (18), 706 (19) [M<sup>-</sup>, <sup>13</sup>C], 705 (45) [M<sup>-</sup>], 641 (4) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>], 614 (8) [M<sup>-</sup> - Bzl].-

#### Isotopenverteilung des M<sup>-</sup> - Peaks:

	705	706	707	708	709
<b>Ber.:</b> [%]	100	44	53	23	13
<b>Gef.:</b> [%]	100	43	41	29	10

**MS** (FAB, positiv, NBA):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 709 (11), 708 (15), 707 (22), 706 (33) [M + H<sup>+</sup>], 705 (21) [M<sup>+</sup>], 645 (18), 644 (35), 643 (54), 642 (72) [M - SO<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>], 641 (85) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 615 (6) [M - Bzl + H<sup>+</sup>], 551 (6) [M - Bzl - SO<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>].-

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2919 cm<sup>-1</sup> (w, C-H), 2859 (w, C-H), 1685 (w, C=O, Ester), 1664 (w), 1618 (w), 1589 (w), 1550 (s), 1489 (s), 1382 (w), 1337 (w), 1309 (s, SO<sub>2</sub>), 1280 (m), 1246 (m, C-O), 1208 (w), 1174 (w), 1123 (s), 1103 (s, SO<sub>2</sub>), 958 (w), 808 (w), 748 (w), 698 (w), 567 (m).-

spektroskopische Daten für *rac*-**77 b**:

**Schmelzpunkt**: Zersetzung ab 155 °C.-

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>)<sup>[B]</sup>:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 692 (11624), 400 (31644), 286 (20761), 258 (21047).-



**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.56, 1.09, 1.42 (3 s, 3 \* 3H, 3 \* CH<sub>3</sub> an C-1 und C-2 im Ring A), {2.23 (d, <sup>5</sup>J = 0.85 Hz, 3H), 2.26 (s, 6H), 2.35 (d, <sup>5</sup>J = 0.71 Hz, 3H), 4 \* CH<sub>3</sub> in den Ringen B und C}, 2.35 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.66 Hz, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position), 2.77 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.66 Hz, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position), 4.32 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.71 Hz, 1H, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.39 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.84 Hz, 1H, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.46 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.71 Hz, 1H, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 14.84 Hz, 1H, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 5.14 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 12.44 Hz, 1H, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe im Benzylester), 5.26 (d, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 12.44 Hz, 1H, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe im Benzylester), 6.18, 6.62, 6.99 (3 s, 3 \* 1H, 3 \* Methin-H), 7.26-7.30 (m, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-

**MS** (FAB, negativ, NBA): *m/z* (% rel. Intensität) = 708 (15), 707 (24), 706 (24) [M<sup>-</sup>, <sup>13</sup>C], 705 (47) [M<sup>-</sup>], 641 (4) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>], 614 (5) [M<sup>-</sup> - Bzl].-

#### Isotopenverteilung des M<sup>-</sup> - Peaks:

	705	706	707	708	709
<b>Ber.:</b> [%]	100	44	53	23	13
<b>Gef.:</b> [%]	100	51	53	32	13

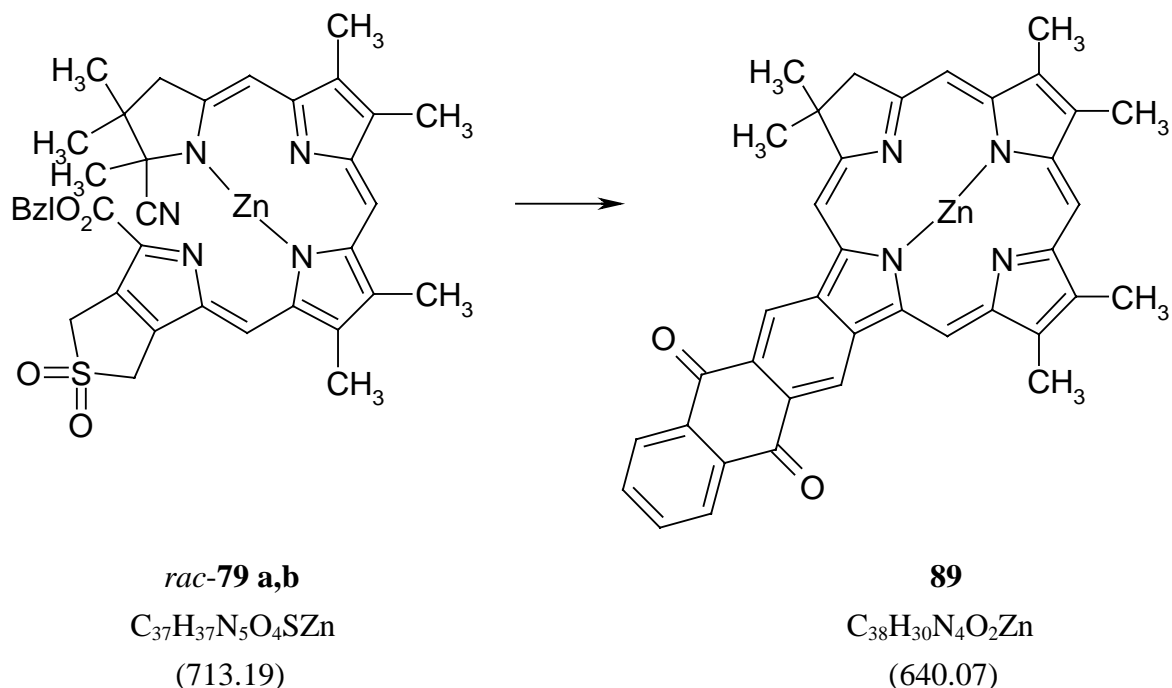
**MS** (FAB, positiv, NBA): *m/z* (% rel. Intensität) = 709 (11), 708 (15), 707 (22), 706 (33) [M + H<sup>+</sup>], 705 (21) [M<sup>+</sup>], 645 (18), 644 (35), 643 (54), 642 (72) [M - SO<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>], 641 (85) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 615 (6) [M - Bzl + H<sup>+</sup>], 551 (6) [M - Bzl - SO<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>].-

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2919 cm<sup>-1</sup> (w, C-H), 2859 (w, C-H), 1698 (w, C=O, Ester), 1686 (w), 1665 (w), 1618 (w), 1589 (w), 1550 (s), 1490 (s), 1455 (w), 1406 (w), 1392 (w), 1375 (w), 1349 (w), 1337 (w), 1310 (s, SO<sub>2</sub>), 1281 (w), 1247 (m, C-O), 1231 (w), 1208 (w), 1174 (w), 1155 (w), 1123 (s), 1103 (s, SO<sub>2</sub>), 1070 (m), 958 (w), 907 (w), 834 (w), 808 (w), 748 (w), 718 (w), 698 (w), 566 (m), 504 (w).





### 6.5.2 Darstellung von [12,12,17,18,22,23-Hexamethyl-2,7-dioxo-12,13-dihydro-28*H*,30*H*-anthraceno[*b*]porphyrinato]-zink(II) (**89**)<sup>[a]</sup>



In einem 5 ml-Kolben wurden 7.5 mg (10.5  $\mu$ mol) *rac*-**79 a,b** und 3.3 mg (20.8  $\mu$ mol, 1.98 Äq.) sublimiertes Naphthochinon in 4 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und zunächst 60 Minuten bei 130 °C unter Argonschutz erhitzt, bevor dann auf 225 °C Badtemperatur hochgeheizt und für weitere 70 Minuten refluxiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Kugelrohr bei 60 °C im Hochvakuum chromatographierte man an 60 ml Kieselgel<sup>[b]</sup> mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19+1) als Eluent. Zur Abtrennung eines Nebenprodukts mit ähnlichen Laufeigenschaften wurde die Produktfraktionen anschließend einer präparativen Dünnschichtchromatographie unterzogen. Nach isothermer Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhielt man 0.9 mg (1.40  $\mu$ mol, 13.37 % d. Th.) **89** als hellgrünen Feststoff.

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (19+1): R<sub>f</sub> = 0.64.-

**HPLC:** (LiChrosorb RP 18, Methanol, 1.5 ml/min, UV 405 nm): t<sub>R</sub> = 9.8 min.-

**Schmelzpunkt:** > 350 °C.-

<sup>[a]</sup> Durch den Anthracenrest am Ring-D ändert sich die sonst übliche Numerierung des porphyrinoiden Grundgerüsts.

<sup>[b]</sup> 2cm-Chromatographiesäule.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub> + 10 µl d<sub>5</sub>-Pyridin): δ = 1.90, 1.93 (2 s, 2 \* 3H, 2 \* 12-CH<sub>3</sub>), {3.18 (s, 3H), 3.29 (s, 6H), 3.33 (s, 3H), 4 CH<sub>3</sub> an C-17, C-18, C-22, C-23}, 4.42 (m, 2H, 13-CH<sub>2</sub>), 8.12, 8.15 (2 m, 2 \* 1H, 4-H und 5-H), 8.45, 8.49 (2 m, 2 \* 1H, 3-H und 6-H), 8.57 (m, 2H, 1-H und 8-H), 8.47, 9.27, 9.55, 9.64 (4 s, 4 \* 1H, 4 Methin-H an C-10, C-15, C-20 und C-25).-

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>)<sup>IB1</sup>: λ<sub>max</sub> (ε) = 693 (5853), 648 (1765, sh), 444 (3922, sh), 387 (8955), 276 (3885).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 414 °C): m/z (% rel. Intensität) = 643 (18), 642 (46), 641 (32), 640 (63) [M<sup>+</sup>, <sup>66</sup>Zn], 639 (41) [M<sup>+</sup>, <sup>13</sup>C, <sup>64</sup>Zn], 638 (100) [M<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn], 627 (20), 626 (21), 625 (32) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, <sup>66</sup>Zn], 624 (31), 623 (46) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, <sup>64</sup>Zn], 622 (18), 613 (15), 612 (42), 611 (37), 610 (61) [M<sup>+</sup> - 2 \* CH<sub>3</sub>, <sup>66</sup>Zn], 609 (48), 608 (86) [M<sup>+</sup> - 2 \* CH<sub>3</sub>, <sup>64</sup>Zn], 607 (25), 595 (11) [M<sup>+</sup> - 3 \* CH<sub>3</sub>, <sup>66</sup>Zn], 594 (11), 593 (13) [M<sup>+</sup> - 3 \* CH<sub>3</sub>, <sup>64</sup>Zn], die zweifach geladenen Peaks wurden bei Intensitäten bis 12 % gemessen.-

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2956 cm<sup>-1</sup> (m, C-H), 2925 (s, C-H), 2873 (w, C-H), 2855 (m, C-H), 1623 (m, C=O), 1595 (w, C=C), 1568 (m, C=C), 1505 (m, C=C), 1465 (m), 1378 (m), 1315 (w), 1266 (m), 1226 (w), 1174 (w), 1124 (w), 1070 (w), 1028 (w), 948 (w, δ(C-H)), 838 (w), 727 (w, δ(C-H)), 668 (w).-

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3054 cm<sup>-1</sup> (s, C-H), 2988 (m, C-H), 1686 (w), 1654 (m, C=O), 1648 (m, C=O), 1638 (w), 1617 (w), 1578 (w, C=C), 1560 (m, C=C), 1541 (m, C=C), 1508 (w), 1421 (m), 1376 (w), 982 (w), 896 (m), 727 (w, δ(C-H)), 668 (w).-

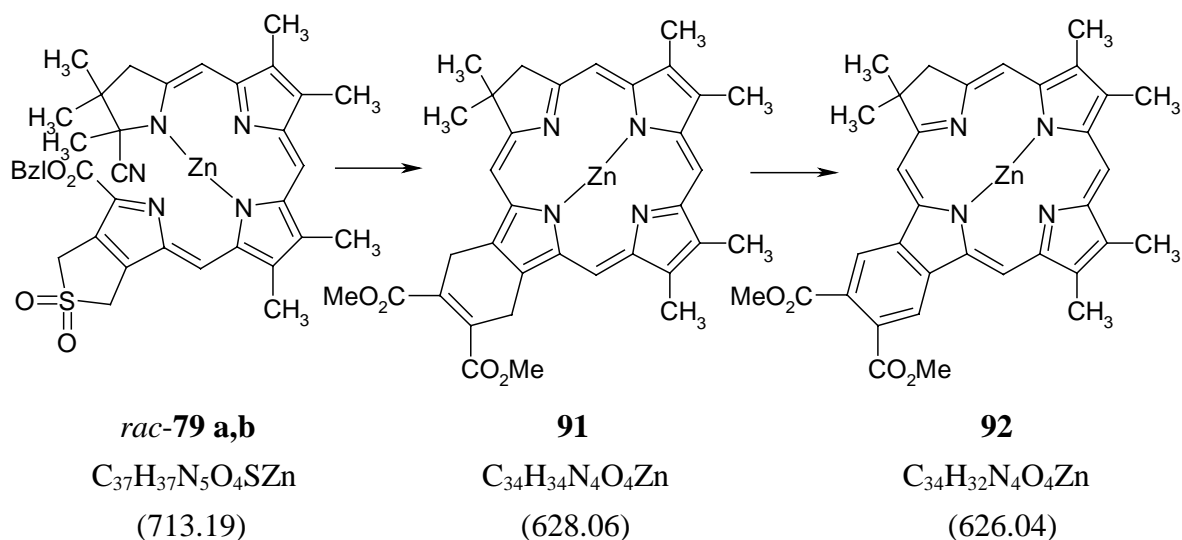
**Lumineszenzspektrum** (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 387 nm, c = 10<sup>-5</sup> M): keine Emission zu beobachten.-

**Präzisionsmasse:** C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn

ber. 638.16602

gef. 638.16695 (R = 8000).

**6.5.3 Darstellung von [Dimethyl-8,8,13,14,18,19-hexamethyl-1,4,8,9-tetrahydro-24*H*,26*H*-benzo[*b*]porphin-2,3-dicarboxylato]-zink(II) (**91**)<sup>[a]</sup> und [Dimethyl-8,8,13,14,18,19-hexamethyl-8,9-dihydro-24*H*,26*H*-benzo[*b*]porphin-2,3-dicarboxylato]-zink(II) (**92**)<sup>[a]</sup>**



In einem 10 ml-Kolben wurden 8.3 mg (11.6  $\mu\text{mol}$ ) *rac-79 a,b* und 2  $\mu\text{l}$  (16.2  $\mu\text{mol}$ , 1.40 Äq.) Acetylendicarbonsäuredimethylester in 4 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und zunächst 60 Minuten bei 130 °C unter Argonschutz erhitzt, bevor dann auf 225 °C Badtemperatur hochgeheizt und für weitere 60 Minuten refluxiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Kugelrohr bei 60 °C im Hochvakuum chromatographierte man an 60 ml Kieselgel<sup>[b]</sup> mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19+1) als Eluent. Nach isothermer Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhielt man 2.3 mg (3.67  $\mu\text{mol}$ , 31.57 % d. Th.) **91** als türkis-grünen Feststoff.<sup>[c]</sup>

spektroskopische Daten für **91**:

**DC:** Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester (19+1):  $R_f = 0.58$  (türkis).-

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 250 °C.-

<sup>[a]</sup> Durch den Cyclohexen- bzw. den Benzorest am Ring-D ändert sich die sonst übliche Numerierung des porphinoïden Grundgerüsts.

<sup>[b]</sup> 2cm-Chromatographiesäule.

<sup>[c]</sup> Das Benzochlorin **92** wurde zunächst nur im Massenspektrum von **91** detektiert, wo es vermutlich unter den Ionisierungsbedingungen entsteht. Bei längerem Stehenlassen von **91** konnte jedoch ein hellgrünes Produkt durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich vermutlich um das oxidierte Benzochlorin **92**, welches im UV/Vis-Spektrum eine rotverschobene Bande zeigt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.98 (s, 6H, 2 \* 8-CH<sub>3</sub>), 2.00, 2.33 (2 s, 2 \* 3H, 2 \* CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), {3.23 (s, 3H), 3.33 (s, 6H), 3.35 (s, 3H), 4 CH<sub>3</sub> an C-13, C-14, C-18, C-19}, 4.01, 4.02 (2 s, 2 \* 2H, 1-CH<sub>2</sub> und 4-CH<sub>2</sub>), 4.50 (m, 2H, 9-CH<sub>2</sub>), 8.40, 8.63, 9.40, 9.47 (4 s, 4 \* 1H, 4 Methin-H an C-6, C-11, C-16 und C-21).-

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>)<sup>[B]</sup>:  $\lambda_{\max}$  (rel. Intensität) = 648 (0.05, Plateau), 620 (0.32), 574 (0.06, Plateau), 504 (0.06), 400 (1), 282 (0.24).-

**IR** (NaCl):  $\tilde{\nu}$  = 2957 cm<sup>-1</sup> (m, C-H), 2921 (m, C-H), 2873 (w, C-H), 2850 (m, C-H), 1738 (s, C=O), 1732 (s, C=O), 1558 (m, C=C), 1540 (m, C=C), 1506 (m, C=C), 1464 (m), 1378 (w), 1286 (w), 1274 (w), 1260 (w), 1144 (w), 1127 (w), 1073 (w), 960 (w,  $\delta$ (C-H)), 817 (w), 795 (w), 736 (w), 721 (w,  $\delta$ (C-H)).-

spektroskopische Daten für **92**:

**DC**: Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (19+1): R<sub>f</sub> = 0.51 (grün).-

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>)<sup>[B]</sup>:  $\lambda_{\max}$  (rel. Intensität) = 670 (0.07, sh), 647 (0.28), 622 (0.06, sh), 596 (0.05), 548 (0.05), 520 (0.06), 496 (0.09), 392 (1), 277 (0.21).-

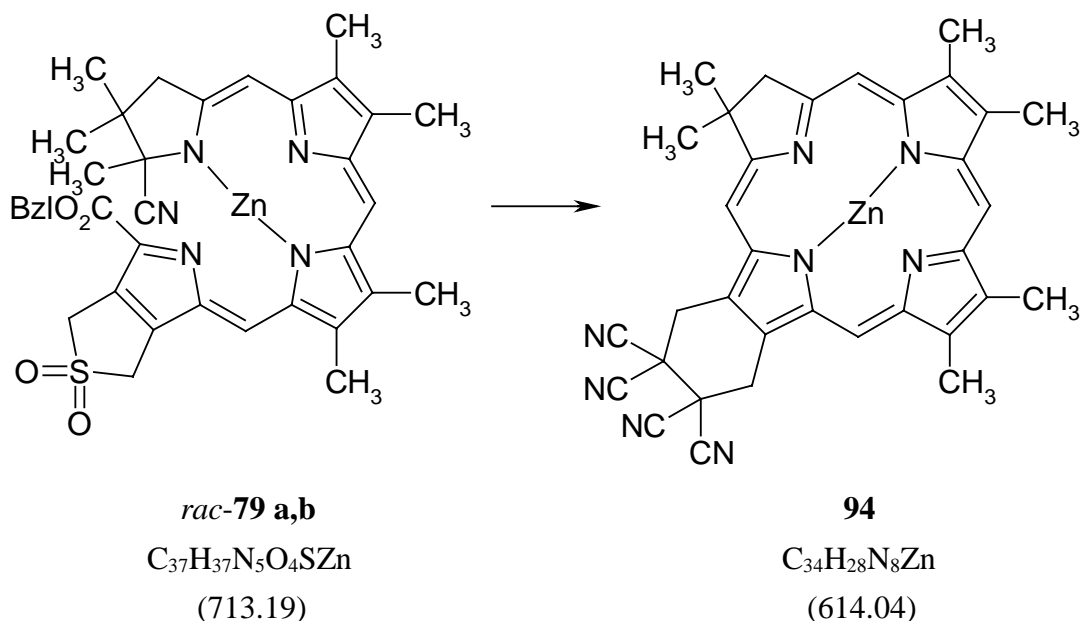
**MS** (EI, Direkteinlaß, 308 °C):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 629 (14), 628 (33), 627 (24), 626 (49) [M<sup>+</sup>, <sup>66</sup>Zn], 625 (32), 624 (77) [M<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn], 611 (7) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, <sup>66</sup>Zn], 609 (8) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, <sup>64</sup>Zn], 598 (11), 597 (9), 596 (13) [M<sup>+</sup> - 2 \* CH<sub>3</sub>, <sup>66</sup>Zn], 595 (11), 594 (19) [M<sup>+</sup> - 2 \* CH<sub>3</sub>, <sup>64</sup>Zn].-

**Präzisionsmasse**: C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Zn

ber. 624.17150

gef. 624.16636 (R = 10000).

### 6.5.4 Darstellung von [2,2,3,3-Tetracyano-8,8,13,14,18,19-hexamethyl-1,2,3,4,8,9-hexahydro-24H,26H-benzo[*b*]porphyrinato]-zink(II) (**94**)<sup>[a]</sup>



In einem 5 ml-Kolben wurden 7.6 mg (10.6  $\mu\text{mol}$ ) *rac-79 a,b* und 3.1 mg (24.2  $\mu\text{mol}$ , 2.27 Äq.) Tetracyanoethylen in 4 ml 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und zunächst 60 Minuten bei 130 °C unter Argonschutz erhitzt, bevor dann auf 225 °C Badtemperatur hochgeheizt und für weitere 70 Minuten refluxiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Kugelrohr bei 60 °C im Hochvakuum chromatographierte man an 60 ml Kieselgel<sup>[b]</sup> mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (19+1) als Eluent. Nach isothermer Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhielt man 1.2 mg (1.95  $\mu\text{mol}$ , 18.44 % d. Th.) **94**<sup>[c]</sup> als türkis-grünen Feststoff.

**DC:** Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester (19+1):  $R_f = 0.68$ .-

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>[B]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  (rel. Intensität) = 627 (0.38), 583 (0.04), 506 (0.02), 407 (1), 276 (0.49).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 289 °C):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 616 (3), 615 (3), 614 (4) [ $\text{M}^+$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ], 613 (3) [ $\text{M}^+$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 612 (7) [ $\text{M}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ].

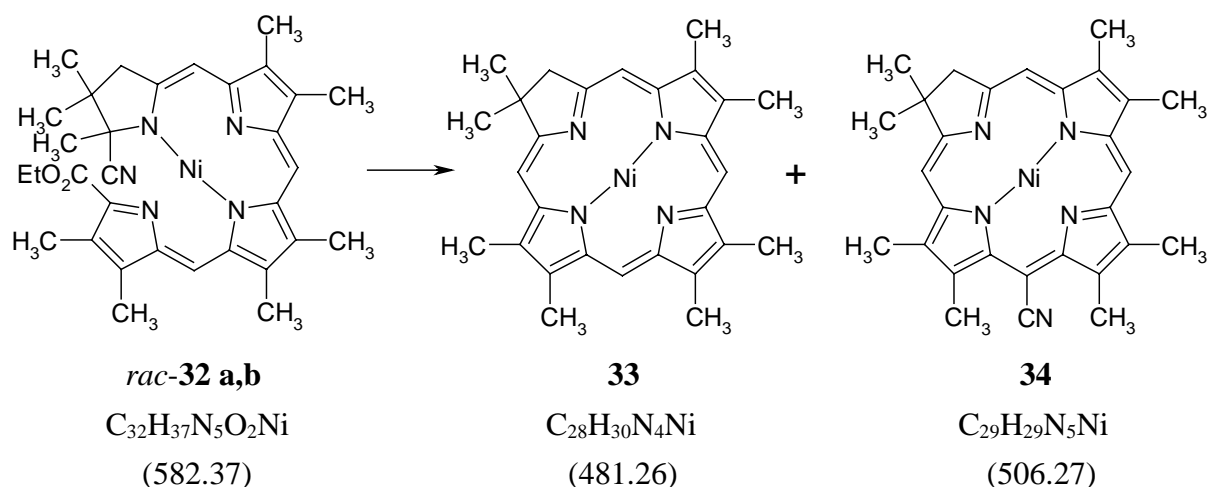
<sup>[a]</sup> Durch den Cyclohexanrest am Ring-D ändert sich die sonst übliche Numerierung des porphyrinoiden Grundgerüsts.

<sup>[b]</sup> 2cm-Chromatographiesäule.

<sup>[c]</sup> Das Tetracyanochlorin **94** konnte nur im Massenspektrum nachgewiesen werden. Eine vollständige Reinigung des Produktes zur Messung eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums gelang nicht.



### 6.5.5 Darstellung von [2,2,7,8,12,13,17,18-Octamethyl-2,3-dihydroporphyrinato]-nickel(II) (**33**) und [15-Cyano-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-2,3-dihydroporphyrinato]-nickel(II) (**34**)



Man löste 0.5 mg (0.8  $\mu\text{mol}$ ) *rac-32 a,b*<sup>[a]</sup> in 2 ml 1,2,4-Trichlorbenzol und erhitzte dann bei 250 °C Badtemperatur unter Rückfluß und Argonschutz 35 Minuten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Kugelrohr bei 60 °C im Hochvakuum chromatographierte man an 40 ml Kieselgel<sup>[b]</sup> mit Dichlormethan/Petrolether (2+1) als Eluent. Nach isothermer Umkristallisation aus Dichlormethan/n-Pentan erhielt man 0.1 mg (0.2  $\mu\text{mol}$ , 24.2 % d. Th.) **33** als türkis-grünen Feststoff.

spektroskopische Daten für **33**:<sup>[150]</sup>

**DC:** Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (2+1):  $R_f = 0.75$ .-

**Schmelzpunkt:** 110-112 °C.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.76$  (s, 6H, 2 \* 2- $\text{CH}_3$ ), {3.01 (s, 3H), 3.03 (s, 3H), 3.14 (s, 9H), 3.17 (s, 3H), 7-, 8-, 12-, 13-, 17-, 18- $\text{CH}_3$ }, 4.10 (s, 2H, 3- $\text{CH}_2$ ), 8.02, 8.15, 9.04, 9.05 (4 s, 4 \* 1H, Methinprotonen an C-5, C-10, C-15 und C-20).-

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>[B1]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  (rel. Intensität) = 615 (0.46), 574 (0.11, sh), 528 (0.08, sh) 396 (1), 386 (0.82, sh).-

<sup>[a]</sup> *rac-32 a,b* kann entsprechend Lit.<sup>[69, 71]</sup> erhalten werden.

<sup>[b]</sup> 2cm-Chromatographiesäule.

**MS (EI, Direkteinlaß, 279 °C):**  $m/z$  (% rel. Intensität) = 484 (8), 483 (15), 482 (43) [ $M^+$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ], 481 (33), 480 (100) [ $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ], 467 (6) [ $M^+ - \text{CH}_3$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ], 465 (13) [ $M^+ - \text{CH}_3$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ], 452 (14) [ $M^+ - 2 * \text{CH}_3$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ], 451 (12), 450 (33) [ $M^+ - 2 * \text{CH}_3$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ].-

spektroskopische Daten für **34**:

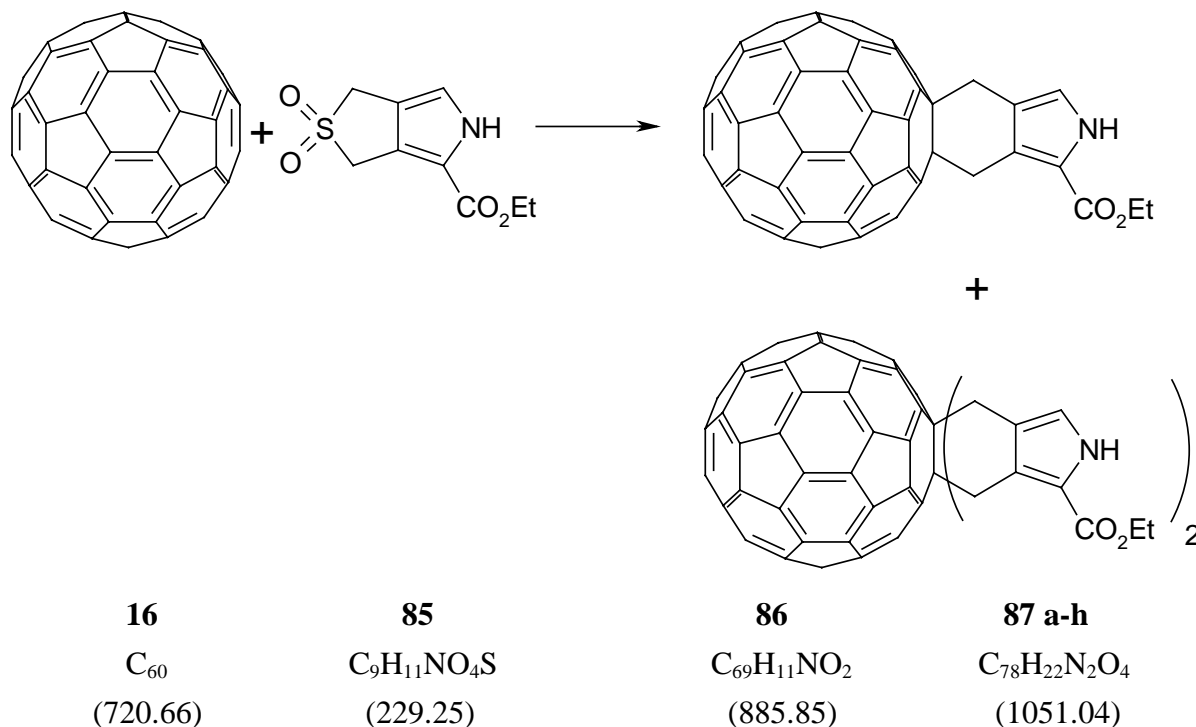
**DC:** Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (2+1):  $R_f = 0.45$  (grün).-

**UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>IB1</sup>:**  $\lambda_{\text{max}}$  (rel. Intensität) = 648 (0.31), 596 (0.16, sh), 524 (0.16, sh), 412 (1), 390 (0.88, sh).-

**MS (EI, Direkteinlaß, 281 °C):**  $m/z$  (% rel. Intensität) = 507 (8) [ $M^+$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ], 506 (7), 505 (18) [ $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ], 477 (5) [ $M^+ - 2 * \text{CH}_3$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ], 475 (10) [ $M^+ - 2 * \text{CH}_3$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ].

## 6.6 Diels-Alder-Addukte der Sulfolenpyrrole

### 6.6.1 Darstellung von 1'-Ethoxycarbonyl-4',5',6',7'-tetrahydro-2'H-isoindolo-[5',6':1,2] [60]fulleren (**86**) und (**87 a-h**)<sup>[76]</sup>



In einem 10 ml-Kolben wurden 12.9 mg (56.3  $\mu\text{mol}$ ) **85** und 40.5 mg (56.2  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) Fulleren C<sub>60</sub> in 7 ml 1,2,4-Trichlorbenzol im Ultraschallbad gelöst. Diese Lösung erhitze man anschließend fünf Stunden unter Rückfluß und Argonschutz bei 225 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Kugelrohr im Hochvakuum bei 60 °C chromatographierte man den verbleibenden braunen Rückstand an 40 ml Kieselgel zunächst mit Toluol und dann mit Chloroform als Eluent, wodurch 23.5 mg (26.53  $\mu\text{mol}$ , 47.14 % d. Th.) **86** erhalten wurden. Weiterhin konnte man 7.4 mg (7.04  $\mu\text{mol}$ , 25.10 % d. Th.) der Bisaddukte **87 a-h** isolieren.

spektroskopische Daten von **86**:

**DC**: Kieselgel, Chloroform: R<sub>f</sub> = 0.41.-

**Schmelzpunkt**: > 350 °C.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.22 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.39 (q, <sup>3</sup>J = 6.99 Hz, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.49, 4.84 (2 s, 2 \* 2H, 4'-CH<sub>2</sub> und 7'-CH<sub>2</sub>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J = 2.80 Hz, 1H,  $\alpha$ -H), 9.18 (s, br., 1H, NH).-

**MS (DCI, negativ, 8 mA/s):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 890 (1), 889 (4), 888 (7), 887 (34), 886 (72) [ $M^-$ ,  $^{13}C$ ], 885 (100) [ $M^-$ ], 722 (1), 721 (3), 720 (6) [ $C_{60}^-$ ].-

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3286  $cm^{-1}$  (s, N-H), 2990 (w, C-H), 2981 (w, C-H), 2918 (w, C-H), 1677 (s, C=O), 1560 (w), 1522 (w), 1464 (w), 1427 (m), 1368 (w), 1303 (m, C-O), 1171 (w), 1146 (w), 1091 (w), 1020 (w), 906 (w), 766 (w), 584 (w), 527 (s).-

**Präzisionsmasse:**  $C_{69}H_{11}NO_2$

ber. 885.07898

bestätigt innerhalb  $\pm 3$ ppm. (R = 4000).-

spektroskopische Daten von **87 a-h** :

**DC:** Kieselgel, Chloroform:  $R_f$  = 0.02-0.07.-

**Schmelzpunkt:** > 350 °C.-

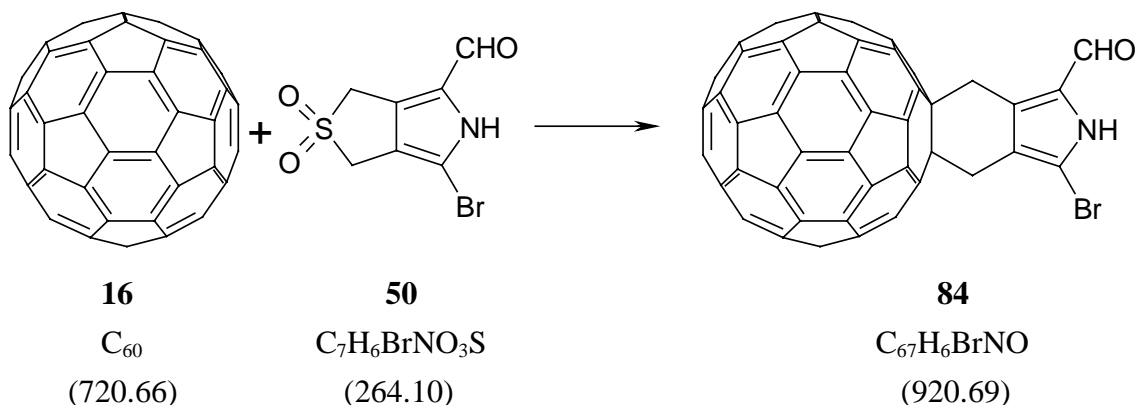
**MS (DCI, negativ, 8 mA/s):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 1055 (2), 1054 (4), 1053 (14), 1052 (40), 1051 (82) [ $M^-$ ,  $^{13}C$ ], 1050 (100) [ $M^-$ ], 888 (3), 887 (16), 886 (42), 885 (48) [ $M^-$  -  $C_9H_{11}NO_2$ ], 721 (3), 720 (6) [ $C_{60}^-$ ].-

**Präzisionsmasse:**  $C_{78}H_{22}N_2O_4$

ber. 1050.15796

bestätigt innerhalb  $\pm 3$ ppm. (R = 4000).

### 6.6.2 Darstellung von 1'-Formyl-3'-brom-4',5',6',7'-tetrahydro-2'H-isoindolo-[5',6':1,2] [60]fulleren (**84**)



10.9 mg (41.2  $\mu\text{mol}$ ) **50** und 31.0 mg (43.0  $\mu\text{mol}$ , 1.04 Äq.) Fulleren  $C_{60}$  wurden in 7 ml 1,2,4-Trichlorbenzol im Ultraschallbad gelöst. Diese Lösung erhitzte man anschließend 5.5 Stunden unter Rückfluß und Argonschutz bei 220 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Kugelrohr im Hochvakuum bei 60 °C chromatographierte man den verbleibenden braunen Rückstand an 40 ml Kieselgel zunächst mit Toluol und dann mit Chloroform als Eluent, wodurch 7.5 mg (8.15  $\mu\text{mol}$ , 19.66 % d. Th.) **84** erhalten wurden.<sup>[a]</sup>

**DC:** Kieselgel, Chloroform:  $R_f = 0.26$ .-

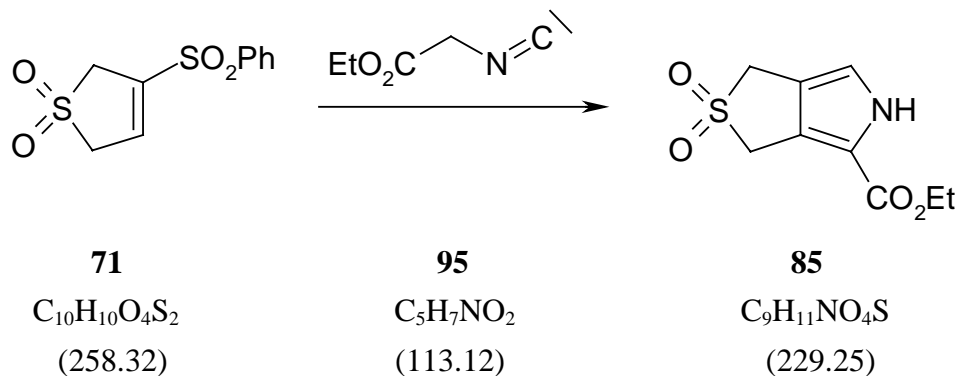
**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.73, 4.82$  (2 s, 2 \* 2H, 4'- $\text{CH}_2$  und 7'- $\text{CH}_2$ -), 9.44 (s, 1H, CHO), 12.07 (s, br., 1H, NH).-

**MS** (DCI, negativ, 8 mA/s):  $m/z$  (% relative Intensität) = 923 (19), 922 (37) [ $M^-$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 921 (53) [ $M^-$ ,  $^{81}\text{Br}$ ], 920 (33) [ $M^-$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 919 (39) [ $M^-$ ,  $^{79}\text{Br}$ ], 723 (16), 722 (38), 721 (76), 720 (100) [ $C_{60}$ ].

<sup>[a]</sup> Es konnten 13.1 mg (18.18  $\mu\text{mol}$ , 42.26 %) **50** wiedergewonnen werden.

## 6.7 Darstellung des Ring-C-Bausteins

### 6.7.1 Darstellung von Ethyl-(3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**85**)<sup>[116]</sup>



In einem 250 ml-Dreihalskolben wurden 1.77 g (15.77 mmol, 3.54 Äq.) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml Tetrahydrofuran\* suspendiert und unter Rühren und Argonschutz auf 0 °C gekühlt. Durch ein Septum spritzte man dann langsam 1.55 ml (14.18 mmol, 3.19 Äq.) Ethylisocyanacetat **95** hinzu und rührte die hellbraune Suspension noch weitere 10 Minuten bei 0 °C. Dann versetzte man mit 1.15 g (4.45 mmol) **71**, gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran\* und rührte noch weitere 30 Minuten bei 0 °C. Anschließend ließ man 17 Stunden bei Raumtemperatur Rühren, bevor die braune Reaktionslösung mit 50 ml 1 N HCl-Lösung gequenchet wurde. Die klare orange Lösung extrahierte man dann fünfmal mit Dichlormethan und viermal mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann noch einmal mit Wasser gewaschen bevor sie durch Wattefiltration getrocknet und eingedampft wurden. Das verbliebene orange-braune Öl chromatographierte man an 140 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) als Eluent, wodurch man 684 mg (2.98 mmol, 67.05 % d. Th.) Rohprodukt erhielt. Anschließende isotherme Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan ergab 482 mg (2.10 mmol, 47.25 % d. Th.) Ethyl-(3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**85**) in Form farbloser Kristalle.

**Schmelzpunkt:** 195 °C (Lit.<sup>[76]</sup>: 196-198 °C).-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (3+1): R<sub>f</sub> = 0.55.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.36 (t, <sup>3</sup>J = 7.20 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.20 (d, <sup>3</sup>J = 1.00 Hz, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.33 (q, <sup>3</sup>J = 7.22 Hz, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.36 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J = 2.97 Hz, 1H, α-H), 9.20 (s, br., 1H, NH).-

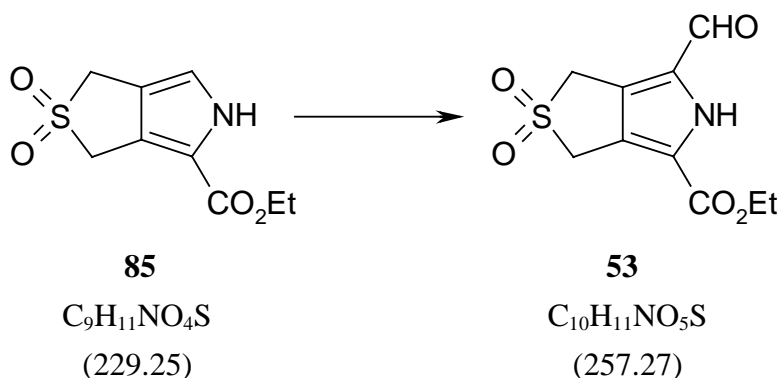
**MS (EI, Direkteinlaß, 191 °C):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 229 (21) [ $M^+$ ], 184 (8), 166 (20), 165 (95) [ $M^+ - SO_2$ ], 120 (25), 119 (100) [ $M^+ - SO_2 - HOEt$ ], 92 (11), 91 (53) [ $M^+ - H - SO_2 - CO_2Et$ ], 65 (12), 64 (13) [ $SO_2^+$ ], 39 (10).-

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3271  $cm^{-1}$  (s, N-H), 2990 (w, C-H), 2918 (w, C-H), 1685 (s, C=O), 1592 (w), 1508 (w), 1482 (w), 1466 (w), 1422 (m), 1385 (m), 1336 (w), 1311 (s,  $SO_2$ ), 1291 (s, C-O), 1236 (w), 1210 (w), 1178 (w), 1152 (s,  $SO_2$ ), 1125 (m), 1094 (w), 1020 (m), 906 (w), 888 (w), 871 (w), 808 (w), 776 (m), 688 (w), 606 (m), 586 (w), 532 (m), 466 (m).-

**CAS-Nr.:** 190449-12-8.-

**BRN:** 7762862.

### 6.7.2 Darstellung von Ethyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (53)<sup>[76]</sup>



In einem 50 ml-Kolben nach Loewenthal wurden zu 0.5 ml unter Argon rührendem  $DMF^*$  bei Raumtemperatur 210  $\mu l$  (2.94 mmol, 5.30 Äq.) Phosphoroxchlorid langsam injiziert. Nach 15 minütigem Rühren bei Raumtemperatur kühlte man das Vilsmeier-Komplexgemisch auf 0 °C und fügte dann 99.5 mg (0.43 mmol) **85**, gelöst in 2 ml  $DMF^*$ , hinzu. Diese Lösung wurde dann zwei Stunden am Rückfluß auf 90 °C erhitzt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von 5 ml ges. Natriumacetat-Lösung und 15 minütigem Rühren bei 90 °C ließ man das Reaktionsgemisch abkühlen. Nach Zugabe von 20 ml Wasser extrahierte man fünfmal mit Dichlormethan und zweimal mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man durch Filtration über heiße Watte und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Verbliebenes  $DMF$  destillierte man anschließend am Kugelrohr bei 50 °C im Hochvakuum ab. Eine Chromatographie an 140 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (6+1) als Eluent ergab einen hellgelben Feststoff, der aus

Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert wurde, wodurch man 59.1 mg (0.23 mmol, 52.93 % d. Th.) Ethyl-(6-formyl-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**53**) in Form farbloser Kristalle erhielt.

**Schmelzpunkt:** 160 °C.-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (6+1): R<sub>f</sub> = 0.38.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 1.34 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.03 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.33 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.05 Hz, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.39 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.47 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 9.78 (s, 1H, -CHO), 13.47 (s, br., 1H, NH).-

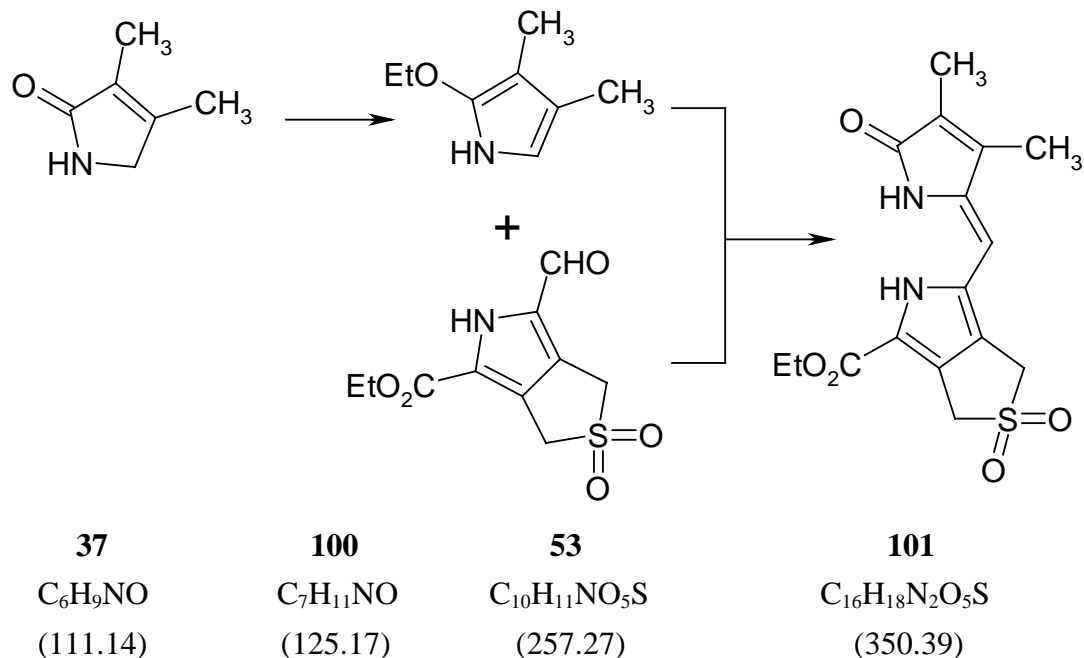
**MS** (EI, Direkteinlaß, 161 °C): *m/z* (% relative Intensität) = 257 (7) [M<sup>+</sup>], 194 (12), 193 (100) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 148 (15), 147 (87) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - OEt], 119 (35) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - OEt - CO], 91 (10), 64 (10) [SO<sub>2</sub><sup>+</sup>], 43 (10).-

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3117 cm<sup>-1</sup> (m, N-H), 3037 (m), 2992 (m, C-H), 2937 (m, C-H), 2866 (w, H-CO), 2839 (w, δ(H-CO)), 1717 (s, C=O, -CHO), 1708 (s, C=O, -CO<sub>2</sub>Et), 1640 (s), 1585 (s), 1492 (s), 1453 (w), 1396 (w), 1387 (w), 1365 (m), 1332 (s, SO<sub>2</sub>), 1258 (s, C-O), 1244 (s), 1199 (m), 1158 (m), 1142 (s, SO<sub>2</sub>), 1121 (w), 1104 (m), 1082 (w), 1018 (m), 934 (w), 875 (m), 776 (m), 751 (m), 699 (w), 668 (w), 624 (w), 602 (w), 548 (m).



## 6.8 Synthese der die Ringe A, B und C enthaltenen Tricyclen

### 6.8.1 Darstellung von Ethyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-oxo-1H-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (101)



In einem 10 ml-Kolben wurden 54.0 mg (0.49 mmol) **37**<sup>[a]</sup> und 132.6 mg (0.66 mmol, 1.36 Äq.) Triethyloxoniumtetrafluorborat (Meerwein-Reagenz) in 5 ml Dichlormethan\* gelöst. Unter Argonschutz ließ man 4 Stunden bei Raumtemperatur Rühren. Das tiefgelbe Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 5 ml 2 N NaOH-Lösung versetzt und zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über  $K_2CO_3$  und dampfte am Rotationsverdampfer ein. Das verbliebene gelbe Öl **100**<sup>[b]</sup> wurde unter Argonschutz in 2 ml Methanol gelöst und in einen 25 ml-Kolben zu einer vorbereiteten Lösung von 60.1 mg (0.23 mmol, 0.48 Äq.) **53** in 4 ml Methanol gegeben. Diese hellgelbe Lösung wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0.5 ml konzentrierter wässriger Salzsäure versetzt und dann über Nacht unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, wobei mit Methanol nachgewaschen wurde. Auf diese Weise erhielt man 73.3 mg (0.21 mmol, 89.55 % d. Th.) **101**.

**Schmelzpunkt:** Zersetzung bei 280 °C.-

**DC:** Kieselgel,  $CH_2Cl_2$ /Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1):  $R_f = 0.55$ .-

<sup>[a]</sup> Hergestellt nach Lit.<sup>[149]</sup>.

<sup>[b]</sup> Darstellung gemäß Lit.<sup>[118a]</sup>.

**UV/Vis (Methanol)<sup>[A]</sup>:**  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 392 nm (12642, sh), 356 (15927), 276 (15529, sh), 254 (17619).-

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.38 (t, <sup>3</sup>J = 6.97 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88, 2.13 (2 s, 2 \* 3H, 2 CH<sub>3</sub> im Ring B), 4.29 (q, <sup>3</sup>J = 7.01 Hz, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.43 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.46 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 6.04 (s, 1H, Methin-H), 10.20 (s, br., 1H, NH), 12.11 (s, br., 1H, NH).-

**MS (DCI, negativ, 8 mA/s):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 351 (16) [M<sup>-</sup>, <sup>13</sup>C], 350 (77) [M<sup>-</sup>], 287 (20) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C], 286 (100) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>].-

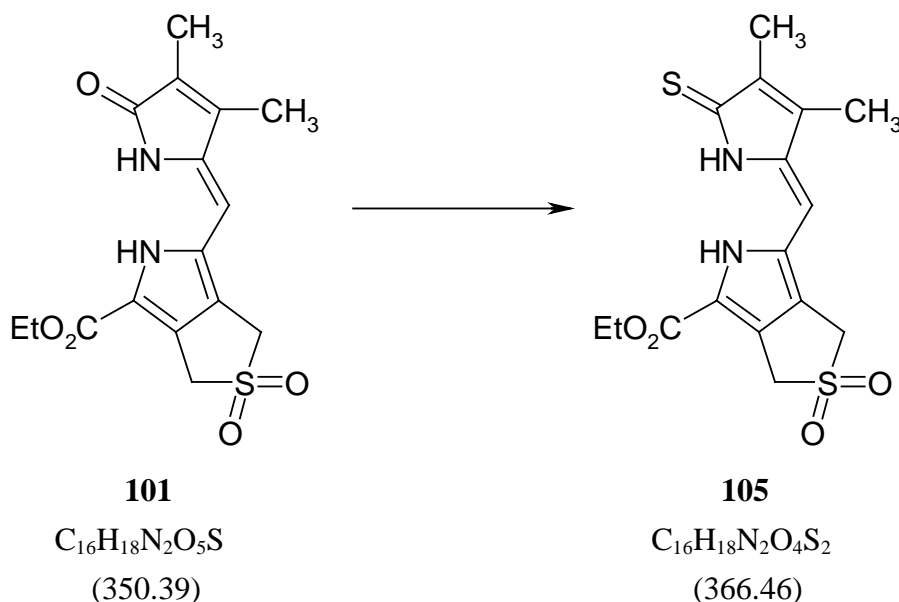
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3235 cm<sup>-1</sup> (m, N-H), 2978 (w, C-H), 2923 (w, C-H), 1720 (s, C=O, Ester), 1683 (s, C=O, Lactam), 1659 (m), 1559 (w), 1540 (w), 1508 (w), 1458 (m), 1400 (w), 1370 (w), 1350 (w), 1308 (s, SO<sub>2</sub>), 1281 (s, C-O), 1238 (m), 1184 (m), 1134 (s, SO<sub>2</sub>), 1074 (w), 1025 (w), 756 (w), 732 (w), 697 (w), 668 (w), 604 (w), 568 (w), 535 (w), 465 (w).-

**Präzisionsmasse:** C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S

ber. 350.09366

gef. 350.09430 (R = 4000).

### 6.8.2 Darstellung von Ethyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-thio-1H-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (105)



In einem 25 ml-Kolben wurden 16.0 mg (71.3  $\mu$ mol) **101** in 15 ml 1,4-Dioxan\* gelöst. Anschließend versetzte man mit 123.6 mg (305.5  $\mu$ mol, 6.70 Äq.) Lawesson-Reagenz und

rührte dann 6 Stunden bei 100 °C unter Argonschutz. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde chromatographierte man an 70 ml<sup>[a]</sup> Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II-III) mit Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1) als Eluent. Isotherme Umkristallisation des Rohproduktes aus Essigsäureethylester/*n*-Pentan ergab dann 8.6 mg (23.47 µmol, 51.46 % d. Th.) des Thiolactams **105**.

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 250 °C.-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1): R<sub>f</sub> = 0.81.-

**UV/Vis (Methanol)<sup>[A]</sup>:** λ<sub>max</sub> (ε) = 452 nm (23748, sh), 427 (28252), 400 (24055, sh), 276 (23851).-

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ = 1.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.07 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.87, 2.12 (2 s, 2 \* 3H, 2 CH<sub>3</sub> im Ring B), 4.31 (q, <sup>3</sup>J = 6.99 Hz, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.42 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.48 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 6.18 (s, 1H, Methin-H), 12.04 (s, br., 1H, NH), 12.41 (s, br., 1H, NH).-

**MS (DCI, negativ, 8 mA/s):** m/z (% relative Intensität) = 368 (12) [M<sup>-</sup>, 2 \* <sup>13</sup>C], 367 (20) [M<sup>-</sup>, <sup>13</sup>C], 366 (100) [M<sup>-</sup>], 303 (11) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C], 302 (58) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>], 223 (21).-

**IR (KBr):** ν̃ = 3350 cm<sup>-1</sup> (m, N-H), 2992 (w, C-H), 2943 (w, C-H), 2916 (w, C-H), 1706 (s, C=O, Ester), 1636 (w), 1510 (w), 1442 (s), 1407 (w), 1279 (s, C=S), 1235 (s, SO<sub>2</sub>), 1187 (w), 1138 (s, C-O), 1119 (s, SO<sub>2</sub>), 1074 (s, C-O), 1019 (w), 840 (w), 766 (w), 679 (w), 552 (w), 464 (w).-

**Präzisionsmasse:** C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

ber. 366.07080

gef. 366.07080 (R = 3000).

<sup>[a]</sup> 2cm-Chromatographiesäule



4-carboxylat)-2,2-dioxid (**105**) in 3 ml Acetonitril\* gegeben<sup>[a]</sup> und zwei Stunden unter Argon-schutz bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch mit 15 ml Dichlor-methan in 30 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben, die - nach Abtrennung der organischen Phase - noch dreimal mit je 15 ml Dichlormethan nachextrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen<sup>[b]</sup> wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand chromatographierte man an 30 ml Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II-III) mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1), wobei das gelbe Produkt zuerst eluiert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum erhielt man 15.0 mg (24.4  $\mu\text{mol}$ , 68.34 % d. Th.) des sulfidverbrückten Tricyclus *rac*-**147**, der roh weiter eingesetzt wurde.

Dieses Rohprodukt *rac*-**147** wurde in 15 ml Benzol\* und 0.52 ml (6.79 mmol, 279.40 Äq.) Trifluoressigsäure gelöst<sup>[c]</sup>, mit 41.0 mg (195.2  $\mu\text{mol}$ , 8.03 Äq.) Tris-(2-cyanoethyl)-phosphin versetzt und 30 Minuten unter Rühren und Argonschutz am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen überführte man das Gemisch mit 15 ml Dichlormethan in 40 ml Eiswasser und extrahierte die wäßrige Phase noch dreimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit 30 ml wäßriger ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen<sup>[d]</sup>, über Watte filtriert und am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt. Den Rückstand chromatographierte man an 30 ml Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II-III) mit Dichlor-methan/Essigsäureethylester (3+1) als Eluent. Die zuerst eluierten, gelben Fraktionen, die noch etwas  $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3]$  enthielten, wurden eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Den rohen, metallfreien Tricyclus *rac*-**148** aus der Entschwefelung nahm man in 5 ml Dichlor-methan auf und fügte unter Rühren und Argonschutz eine Lösung von 38.3 mg (153.9  $\mu\text{mol}$ , 6.31 Äq.) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat und 41.8 mg (509.5  $\mu\text{mol}$ , 20.88 Äq.) Natriumacetat in 2.5 ml Methanol zu, wodurch sich die Lösung hellrot färbte. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit 15 ml Dichlormethan in einen 40 ml Eiswasser enthaltenen Scheidetrichter überführt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wäßrige Phase noch zweimal mit je 10 ml Dichlormethan nachextrahiert. Die rot gefärbten vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde an 20 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) chromatographiert, wobei die rote Produktzone fast an der Lösungsmittelfront lief und die weißen Nickelsalze am Start verblieben. Kristallisation des Rohproduktes aus Dichlormethan/*n*-Pentan ergab 6.7 mg (12.42  $\mu\text{mol}$ , 34.80 % d. Th.)<sup>[e]</sup> *rac*-**54** in Form feiner roter Nadeln.

<sup>[a]</sup> Das Thiolactam **105** löst sich erst nach Zugabe von DBU\*.

<sup>[b]</sup> gelb gefärbt

<sup>[c]</sup> Die Lösung wird dunkelrot.

<sup>[d]</sup> Farbwechsel von orange zu gelb.

<sup>[e]</sup> Ausbeute bezogen auf **105**.

**DC:** *rac*-**147**: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (3+1): R<sub>f</sub> = 0.76;

*rac*-**148**: Aluminiumoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (3+1): R<sub>f</sub> = 0.60;

*rac*-**54**: Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (3+1): R<sub>f</sub> = 0.74.-

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 200 °C.-

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>)<sup>[Al]</sup>: λ<sub>max</sub> (ε) = 524 (34653), 488 (19992), 456 (14661, sh), 390 (14046, Plateau), 340 (31783), 293 (29630).-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 1.15, 1.72, 2.05 (3 m, 3 \* 3H, 3 CH<sub>3</sub> im Ring A), 1.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.09 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (m, 6H, 2 CH<sub>3</sub>, Ring B), 2.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>, Ring A), 4.39 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.41 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.60 (m, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.73 (s, 1H, Methin-H), 6.69 (s, 1H, Methin-H).-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.19, 1.26, 1.74 (3 s, 3 \* 3H, 3 \* CH<sub>3</sub> an C-1 und C-2 im Ring A), 1.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>AX</sub> = <sup>3</sup>J<sub>BX</sub> = 7.10 Hz, X-Teil des ABX<sub>3</sub>-Systems des Ethylesters, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.05 (d, <sup>5</sup>J = 0.64 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>, Ring B), 2.14 (d, <sup>5</sup>J = 0.85 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>, Ring B), 2.68 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.79 Hz, B-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position), 2.85 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 15.79 Hz, A-Teil des AB-Systems der CH<sub>2</sub>-Gruppe in 3-Position), 4.32 (s, 2H, CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.37 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.61 (m, <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> = 10.70 Hz, <sup>3</sup>J<sub>AX</sub> = <sup>3</sup>J<sub>BX</sub> = 7.10 Hz, 2H, AB-Teil des ABX<sub>3</sub>-Systems des Ethylesters, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.57 (s, 1H, Methin-H), 6.38 (s, 1H, Methin-H).-

**MS** (DCI, negativ, 8 mA/s): m/z (% rel. Intensität) = 542 (16), 541 (16), 540 (46), 539 (29), 538 (100) [M<sup>-</sup>], 476 (7), 474 (9) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>].-

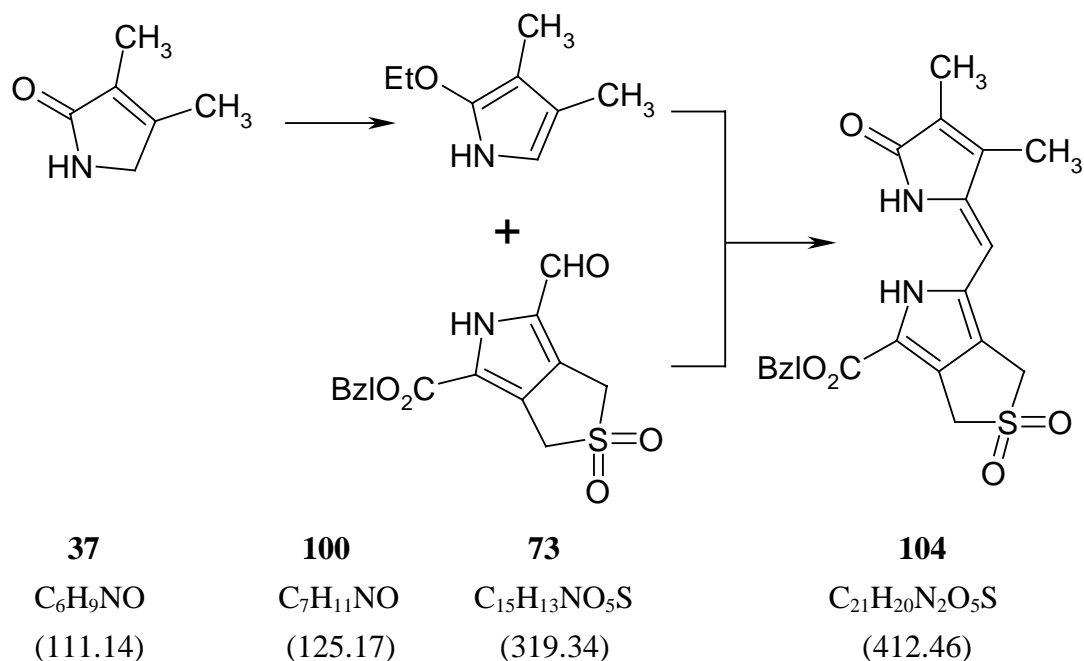
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup> (w, C-H), 2921 (m, C-H), 2874 (w, C-H), 2853 (w, C-H), 2246 (w, CN), 1582 (s, C=O, Ester), 1555 (w), 1502 (s), 1462 (w), 1426 (w), 1378 (m), 1351 (m), 1339 (m), 1311 (s, SO<sub>2</sub>), 1221 (m), 1193 (w), 1137 (s, SO<sub>2</sub>), 1107 (s, C-O), 1075 (w), 1024 (w), 1008 (w), 570 (m).-

**Präzisionsmasse:** C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>SNi

ber. 538.11847

gef. 538.11850 (R = 3000).

#### 6.8.4 Darstellung von Benzyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-oxo-1H-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**104**)



In einem 25 ml-Kolben wurden 151.5 mg (1.36 mmol) **37**<sup>[a]</sup> und 355.2 mg (1.78 mmol, 1.30 Äq.) Triethyloxoniumtetrafluorborat (Meerwein-Reagenz) in 13 ml Dichlormethan\* gelöst. Unter Argonschutz ließ man 4 Stunden bei Raumtemperatur Rühren<sup>[b]</sup>. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit 5 ml 2 N NaOH-Lösung versetzt und zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und dampfte am Rotationsverdampfer ein. Das verbliebene gelbe Öl **100**<sup>[c]</sup> wurde unter Argonschutz in 4 ml Methanol gelöst und in einen 50 ml-Kolben zu einer vorbereiteten Lösung von 215.8 mg (0.68 mmol, 0.50 Äq.) **73** in 15 ml Methanol gegeben. Diese hellgelbe Lösung wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0.5 ml konzentrierter wäßriger Salzsäure versetzt und dann über Nacht unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, wobei mit Methanol nachgewaschen wurde. Auf diese Weise erhielt man 156.5 mg (0.38 mmol, 55.80 % d. Th.) Benzyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-oxo-1H-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**104**).

**Schmelzpunkt:** 276 °C.-

<sup>[a]</sup> Hergestellt nach Lit.<sup>[149]</sup>.

<sup>[b]</sup> Die Lösung wird tiefgelb.

<sup>[c]</sup> Darstellung gemäß Lit.<sup>[118a]</sup>.

**UV/Vis (Methanol)<sup>[A]</sup>:**  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 392 nm (20287, sh), 367 (28651), 276 (19902, sh), 255 (24998), 250 (24132, sh).-

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  = 1.77 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.31 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.35 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 5.28 (s, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-Ph), 5.94 (s, 1H, Methin-H), 7.32-7.41 (m, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 10.08 (s, br., 1H, N-H), 12.06 (s, br., 1H, N-H).-

**MS (DCI, negativ, 8 mA/s):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 414 (9) [M<sup>-</sup>, 2 \* <sup>13</sup>C], 413 (25) [M<sup>-</sup>, <sup>13</sup>C], 412 (94) [M<sup>-</sup>], 349 (27) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C], 348 (100) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub>], 322 (15) [M<sup>-</sup> - Bzl, <sup>13</sup>C], 321 (94) [M<sup>-</sup> - Bzl], 258 (8) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub> - Bzl, <sup>13</sup>C], 257 (47) [M<sup>-</sup> - SO<sub>2</sub> - Bzl].-

**MS (EI, Direkteinlaß, 268 °C):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 412 (14) [M<sup>+</sup>], 349 (13) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C], 348 (53) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 258 (16) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - Bzl, <sup>13</sup>C], 257 (100) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - Bzl], 214 (9) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>Bzl, <sup>13</sup>C], 213 (46) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>Bzl], 91 (28) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].-

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3247 cm<sup>-1</sup> (m, N-H), 2986 (w, C-H), 2935 (w, C-H), 1721 (s, C=O, Ester), 1683 (s, C=O, Lactam), 1647 (m), 1500 (w), 1452 (m), 1401 (w), 1312 (s, SO<sub>2</sub>), 1280 (s, C-O), 1236 (m), 1172 (m), 1134 (s, SO<sub>2</sub>), 1070 (w), 998 (w), 847 (w), 756 (w), 742 (m), 693 (w), 610 (w), 566 (w), 533 (w), 485 (w).-

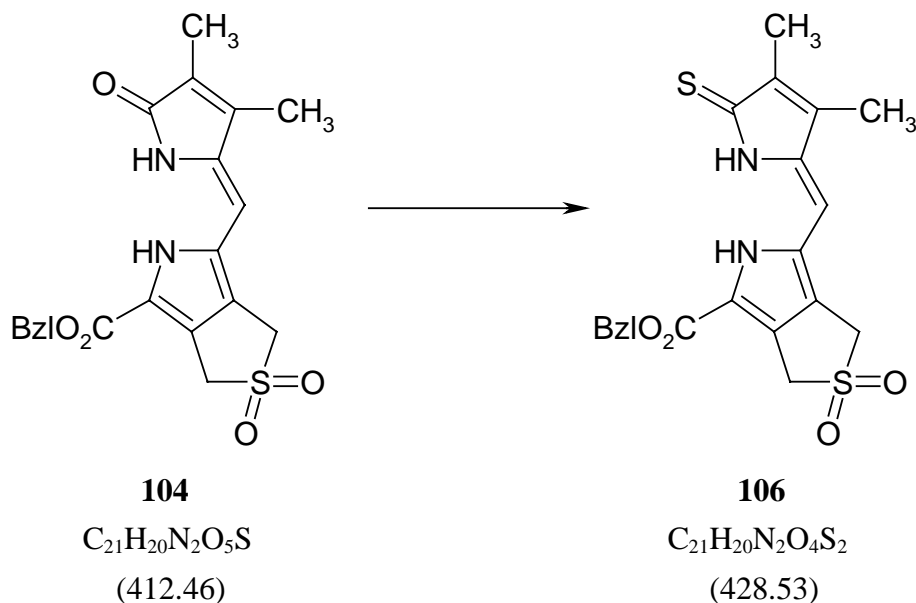
**Präzisionsmasse:** C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S

ber. 412.10930

gef. 412.10973 (R = 10000).



### 6.8.5 Darstellung von Benzyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-thio-1H-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (106)



In einem 25 ml-Kolben wurden 50.0 mg (121.2  $\mu\text{mol}$ ) **104** in 15 ml 1,4-Dioxan\* gelöst. Anschließend versetzte man mit 295.0 mg (729.4  $\mu\text{mol}$ , 6.02 Äq.) Lawesson-Reagenz und rührte 15 Stunden bei 100 °C unter Argonschutz. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, chromatographierte man an 70 ml<sup>[a]</sup> Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II-III) mit Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1) als Eluent. Isotherme Umkristallisation des Rohproduktes aus Essigsäureethylester/*n*-Pentan ergab 17.2 mg (40.1  $\mu\text{mol}$ , 33.17 % d. Th.) Benzyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-thio-1H-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**106**).

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 270 °C.-

**DC:** Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1):  $R_f = 0.69$ .-

**UV/Vis** (Methanol)<sup>[A]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 454 (20201, sh), 427 (23927), 276 (22162).-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.92$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.46 (s, 2H,  $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ -), 4.54 (s, 2H,  $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ -), 5.73 (s, 2H,  $-\text{O-CH}_2\text{-Ph}$ ), 6.24 (s, 1H, Methin-**H**), 7.33-7.42 (m, 5H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 11.86 (s, br., 1H, **NH**), 12.35 (s, br., 1H, **NH**).-

<sup>[a]</sup> 2cm-Chromatographiesäule

**MS (DCI, negativ, 8 mA/s):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 430 (12) [ $M^-$ , 2 \*  $^{13}C$ ], 429 (23) [ $M^-$ ,  $^{13}C$ ], 428 (89) [ $M^-$ ], 366 (24) [ $M^- - SO_2$ , 2 \*  $^{13}C$ ], 365 (24) [ $M^- - SO_2$ ,  $^{13}C$ ], 364 (100) [ $M^- - SO_2$ ], 338 (2) [ $M^- - Bzl$ ,  $^{13}C$ ], 337 (12) [ $M^- - Bzl$ ].-

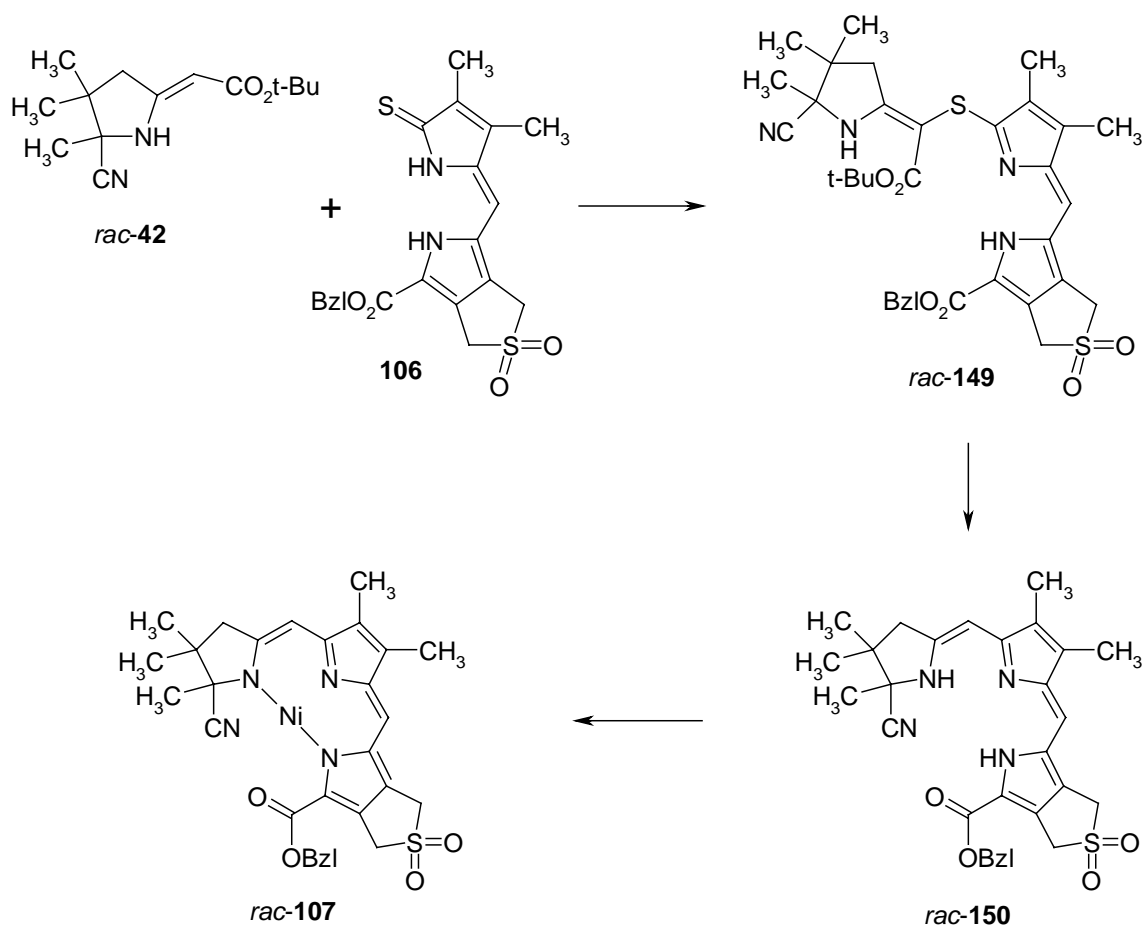
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3357  $cm^{-1}$  (s, N-H), 2986 (w, C-H), 2980 (w, C-H), 2936 (w, C-H), 2920 (w, C-H), 2854 (w, C-H), 1704 (s, C=O, Ester), 1634 (w), 1587 (w), 1510 (w), 1500 (w), 1440 (s), 1406 (w), 1277 (s, C=S), 1234 (s,  $SO_2$ ), 1188 (w), 1140 (s, C-O), 1121 (s,  $SO_2$ ), 1074 (s, C-O), 986 (w), 903 (w), 837 (w), 766 (w), 726 (w), 692 (w), 678 (w), 654 (w), 634 (w), 618 (w), 574 (w), 552 (w), 507 (w), 484 (w), 464 (w).-

**Präzisionsmasse:**  $C_{21}H_{20}N_2O_4S_2$

ber. 428.08645

gef. 428.08596 (R = 10000).

**6.8.6 Darstellung von (Benzyl-(6-{[5-[(5-cyano-4,4,5-trimethyl-pyrrolidin-2-yliden)methyl]-3,4-dimethyl-1*H*-pyrrol-2-yliden]methyl}-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid)-nickel(II) (*rac*-107)**



<i>rac</i> -42	106	<i>rac</i> -149	<i>rac</i> -150	<i>rac</i> -107
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> SNi
(250.34)	(428.53)	(676.86)	(544.67)	(601.35)

In einem 25 ml-Kolben wurde eine Lösung von 5.9 mg (23.5  $\mu$ mol) (*Z*)-(5-Cyan-4,5-dihydro-4,4,5-trimethyl-1*H*-pyrrol-2(3*H*)-yliden)essigsäure-*tert*-butylester (*rac*-42)<sup>[a]</sup> in 5 ml Dichlormethan\* unter Rühren, Argonschutz und Lichtausschluß mit 4.5 mg (24.4  $\mu$ mol, 1.04 Äq.) *N*-Bromsuccinimid versetzt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Diese farblose Lösung wurde mittels einer Spritze via Septum in einen 50 ml-Kolben nach Loewenthal zu einem roten Gemisch aus 14  $\mu$ l (93.7  $\mu$ mol, 3.99 Äq.) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)\* und 6.7 mg (15.6  $\mu$ mol, 0.66 Äq.) Benzyl-(6-[(*Z*)-2,5-Dihydro-3,4-dimethyl-5-thio-1*H*-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (106) in 5 ml

<sup>[a]</sup> Hergestellt von K. Rischka und J. Duwenhorst nach Lit.<sup>[69, 148]</sup>.

Acetonitril\* gegeben<sup>[a]</sup> und 70 Minuten unter Argonschutz bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch mit 15 ml Dichlormethan in 15 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben, die - nach Abtrennung der organischen Phase - noch dreimal mit je 15 ml Dichlormethan nachextrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen<sup>[b]</sup> wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand chromatographierte man an 30 ml Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II-III) mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) als Eluent, wobei das gelbe Produkt zuerst eluiert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen im Hochvakuum erhielt man 10.5 mg (15.5  $\mu\text{mol}$ , 99.36 % d. Th.)<sup>[c]</sup> des sulfidverbrückten Tricyclus *rac*-**149**, der roh weiter eingesetzt wurde.

Dieses Rohprodukt *rac*-**149** wurde in 15 ml Benzol\* und 0.36 ml (4.70 mmol, 303.23 Äq.) Trifluoressigsäure gelöst<sup>[d]</sup>, mit 29.7 mg (141.4  $\mu\text{mol}$ , 9.07 Äq.) Tris-(2-cyanoethyl)-phosphin versetzt und 25 Minuten unter Rühren und Argonschutz am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen überführte man das Gemisch mit 15 ml Dichlormethan in 30 ml Eiswasser und extrahierte die wäßrige Phase noch zweimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Auszüge wurden mit 40 ml wäßriger ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen<sup>[e]</sup>, über Watte filtriert und am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt. Den Rückstand chromatographierte man an 30 ml Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II-III) mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) als Eluent. Die zuerst eluierten, gelborangen Fraktionen, die noch etwas  $[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3]$  enthielten, wurden eingedampft und im Hochvakuum getrocknet. Den rohen, metallfreien Tricyclus *rac*-**150** aus der Entschwefelung nahm man in 3 ml Dichlormethan auf und fügte unter Rühren und Argonschutz eine Lösung von 22.0 mg (88.4  $\mu\text{mol}$ , 5.67 Äq.) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat sowie 26.6 mg (324.2  $\mu\text{mol}$ , 20.92 Äq.) Natriumacetat in 2 ml Methanol zu, wodurch sich die Lösung hellrot färbte. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch mit 15 ml Dichlormethan in einen 30 ml Eiswasser enthaltenen Scheidetrichter überführt. Die wäßrige Phase wurde nach Abtrennung der organischen Phase noch zweimal mit je 10 ml Dichlormethan nachextrahiert. Die roten vereinigten organischen Phasen wurden durch Filtration über Watte getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde an 20 ml Kieselgel, das mit 3 ml Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II-III) überschichtet war, mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) chromatographiert, wobei die rote Produktzone fast an der Lösungsmittelfront lief und die weißen Nickelsalze am Start verblieben. Isotherme

<sup>[a]</sup> Das Thiolactam **106** löst sich erst nach Zugabe von DBU\*.

<sup>[b]</sup> orange gefärbt

<sup>[c]</sup> Hierbei wurden auch Fraktionen verwendet, die kaum noch Produkt enthielten, da sich die Nebenprodukte spätestens bei der nächsten chromatographischen Aufarbeitung gut abtrennen lassen.

<sup>[d]</sup> Die Lösung wird orange.

<sup>[e]</sup> Farbwechsel von orange zu gelb.

Kristallisation des Rohproduktes aus Dichlormethan/*n*-Pentan ergab 1.6 mg (2.7  $\mu\text{mol}$ , 17.31 % d. Th.<sup>[a]</sup>) *rac*-**107** in Form feiner roter Nadeln.

**DC:** *rac*-**149**: Aluminiumoxid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester (3+1):  $R_f = 0.83$ ;

*rac*-**150**: Aluminiumoxid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester (3+1):  $R_f = 0.65$ ;

*rac*-**107**: Aluminiumoxid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester (3+1):  $R_f = 0.80$ .-

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 195 °C (unter  $\text{SO}_2$ -Extrusion)<sup>[b]</sup>.-

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>[b]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 526 (24211), 488 (11479), 458 (4873, sh), 342 (19725), 294 (16268), 258 (12536), 242 (15514).-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18, 1.27, 1.61$  (3 s, 3 \* 3H, 3 \*  $\text{CH}_3$  an C-1 und C-2 im Ring A), 2.05, 2.15 (2 s, 2 \* 3H, 2 \*  $\text{CH}_3$  im Ring B), 2.69 (d, 1H,  $^2J_{\text{AB}} = 15.74$  Hz, B-Teil des AB-Systems der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 3-Position), 2.84 (d, 1H,  $^2J_{\text{AB}} = 15.74$  Hz, A-Teil des AB-Systems der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in 3-Position), 4.32 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-SO}_2$ ), 4.36 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-SO}_2$ ), 5.58 (s, 1H, Methin-**H**), 5.59 (d,  $^2J_{\text{AB}} = 12.45$  Hz, 1H, B-Teil des AB-Systems der  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Benzylester), 5.63 (d,  $^2J_{\text{AB}} = 12.45$  Hz, 1H, A-Teil des AB-Systems der  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Benzylester), 6.71 (s, 1H, Methin-**H**), 7.36 (m, 5H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ).-

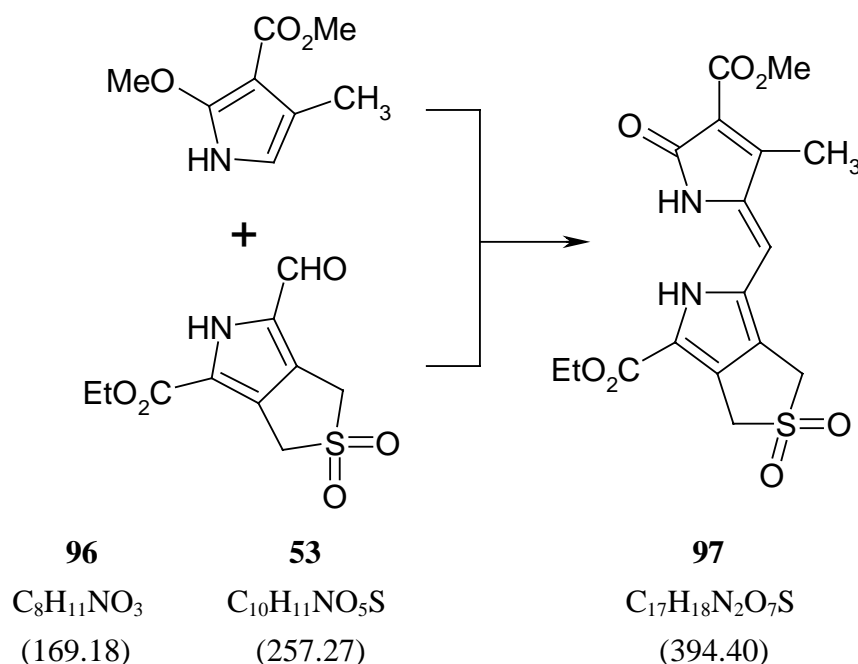
**MS** (FAB, negativ, NBA):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 601 (10) [ $\text{M}^-$ ,  $^{13}\text{C}$ ], 600 (21) [ $\text{M}^-$ ], 509 (7) [ $\text{M}^-$  - Bzl], 445 (7) [ $\text{M}^-$  - Bzl -  $\text{SO}_2$ ].-

**MS** (FAB, positiv, NBA):  $m/z$  (% rel. Intensität) = 601 (16) [ $\text{M} + \text{H}^+$ ], 600 (15) [ $\text{M}^+$ ], 538 (14), 537 (16), 536 (22) [ $\text{M}^+ - \text{SO}_2$ ], 447 (20), 446 (14), 445 (34) [ $\text{M}^+ - \text{Bzl} - \text{SO}_2$ ], 419 (12) [ $\text{M}^+ - \text{SO}_2 - \text{Bzl} - \text{CN}$ ].

<sup>[a]</sup> Ausbeute bezogen auf **106**.

<sup>[b]</sup> Im Heitischmikroskop war bei der Zersetzung ein „Springen“ der Kristalle zu beobachten, was auf eine Gasentwicklung hindeutet.

### 6.8.7 Darstellung von Ethyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-4-methoxycarbonyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (97)



In einem 50 ml-Kolben wurden 25.9 mg (0.10 mmol) **53** und 22.8 mg (0.14 mmol, 1.40 Äq.) **96**<sup>[a]</sup> eingewogen und in 8 ml Methanol gelöst. Diese gelbe Lösung wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0.5 ml 48 %iger wäßriger Bromwasserstoffsäure versetzt<sup>[b]</sup> und dann für 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von weiteren 1.0 ml 48 %iger wäßriger Bromwasserstoffsäure und 5 ml Methanol erhitze man 3 Stunden unter Rückfluß. Die tiefrote Reaktionslösung wurde dann auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wodurch etwas gelber Niederschlag ausfiel. Dieses Gemisch überführte man mit Dichlormethan in einen 250 ml Scheidetrichter, der 100 ml 1 %ige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung enthielt. Die wäßrige Phase extrahierte man anschließend noch viermal mit Dichlormethan und dreimal mit Essigsäureethylester, bevor die vereinigten organischen Phasen durch Wattefiltration getrocknet und eingedampft wurden. Der orangegelbe Rückstand wurde in wenig Methanol gelöst und an 140 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1) chromatographiert. Die anschließende isotherme Umkristallisation aus Essigsäureethylester/*n*-Pentan lieferte 39.3 mg (0.0996 mmol, 99.10 % d. Th.) orangegelbes **97**.

**Schmelzpunkt:** Zersetzung bei 265 °C.-

<sup>[a]</sup> Das 2-Methoxypyrrol **96** kann nach Lit.<sup>[117]</sup> erhalten werden.

<sup>[b]</sup> Die Lösung wird hellrot. Mit der Zeit bildet sich ein gelber Niederschlag.

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1): R<sub>f</sub> = 0.64.-

**UV/Vis (Methanol)<sup>[A]</sup>:** λ<sub>max</sub> (rel. Intensität) = 390 nm (1), 266 (0.31, sh), 254 (0.48).-

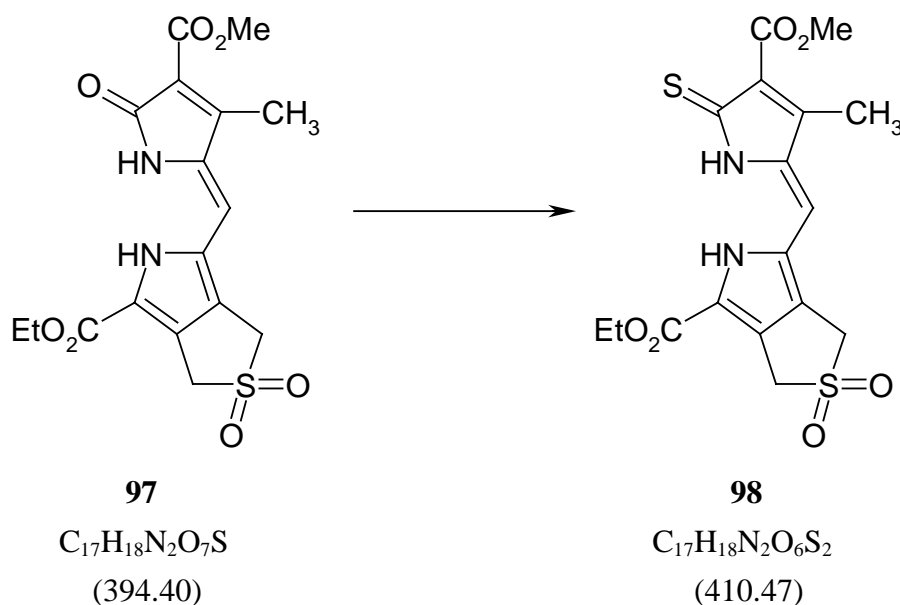
**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ = 1.30 (t, <sup>3</sup>J = 6.99 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.29 (q, <sup>3</sup>J = 7.07 Hz, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.27, 4.39 (2 s, 2 \* 2H, 2 SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 6.42 (s, 1H, Methin-H), 10.36 (s, br., 1H, NH), 12.36 (s, br., 1H, NH).-

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1.32 (t, <sup>3</sup>J = 7.09 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.97 (s, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.19 (q, <sup>3</sup>J = 7.17 Hz, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.31, 4.45 (2 s, 2 \* 2H, 2 SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 6.11 (s, 1H, Methin-H), 10.11 (s, br., 1H, NH), 12.57 (s, br., 1H, NH).-

**MS (DCI, negativ, 8 mA/s):** m/z (% relative Intensität) = 396 (8), 395 (21), 394 (100) [M], 331 (5), 330 (25) [M - SO<sub>2</sub>].-

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3339 cm<sup>-1</sup> (s, N-H), 2921 (w, C-H), 1737 (s, C=O, CO<sub>2</sub>Me), 1714 (s, C=O, CO<sub>2</sub>Et), 1694 (s, C=O, Lactam), 1643 (w), 1585 (w), 1440 (m), 1410 (w), 1371 (m), 1321 (s, SO<sub>2</sub>), 1292 (s, C-O), 1288 (s, C-O), 1240 (s, C-O), 1194 (w), 1137 (s, SO<sub>2</sub>), 1112 (w), 1089 (s), 1016 (w), 803 (w), 768 (w), 718 (w), 549 (w), 478 (w).

### 6.8.8 Darstellung von Ethyl-(6-[(Z)-2,5-Dihydro-4-methoxycarbonyl-3-methyl-5-thio-1H-pyrrol-2-yliden-methyl]-3,5-dihydro-1H-thieno[3,4-c]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (98)



15.8 mg (38.49  $\mu\text{mol}$ ) **97** wurden in 10 ml Toluol\* gelöst und mit 93.0 mg (229.93  $\mu\text{mol}$ , 5.97 Äq.) Lawesson-Reagenz versetzt. Anschließend rührte man 4 Stunden bei 100 °C unter Argonschutz. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, chromatographierte man an 80 ml<sup>[a]</sup> Kieselgel, welches mit 2 cm Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II-III) überschichtet war, mit Dichlormethan/Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1) als Eluent. Isotherme Umkristallisation des Rohproduktes aus Essigsäureethylester/*n*-Pentan ergab 7.0 mg (17.05  $\mu\text{mol}$ , 44.31 % d. Th.) des Thiolactams **98**.

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 230 °C.-

**DC:** Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester/Methanol (6+2+1):  $R_f = 0.71$ .-

**UV/Vis** (Methanol)<sup>[B]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  (rel. Intensität) = 463 (0.62, sh), 418 (0.98), 266 (1).-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 1.33$  (t,  $^3J = 7.03$  Hz, 3H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.78 (s, 3H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.29 (q,  $^3J = 7.09$  Hz, 2H,  $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.39, 4.46 (2 s, 2 \* 2H, 2  $\text{SO}_2\text{-CH}_2$ -), 6.40 (s, 1H, Methin-H), 10.70 (s, br., 1H, NH), 12.28 (s, br., 1H, NH).-

<sup>[a]</sup> 2cm-Chromatographiesäule

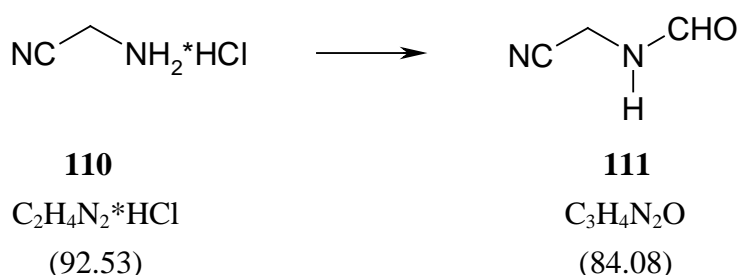


**MS (DCI, negativ, 8 mA/s):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 412 (14), 411 (21) [ $M^+$ ,  $^{13}C$ ], 410 (100) [ $M^+$ ], 348 (5), 347 (6), 346 (29) [ $M^+ - SO_2$ ], 64 (4) [ $SO_2$ ].-

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3311  $cm^{-1}$  (m, N-H), 2958 (m, C-H), 2925 (s, C-H), 2854 (w, C-H), 1706 (s, C=O, Ester), 1594 (w), 1522 (w), 1445 (m), 1366 (w), 1315 (s, C=S), 1260 (s,  $SO_2$ ), 1183 (w), 1134 (s,  $SO_2$ ), 1070 (s, C-O), 1021 (w), 967 (w), 769 (w), 554 (w).

## 6.9 Darstellung der weiteren Sulfolen-Pyrrole

### 6.9.1 Darstellung von N-Formylaminoacetonitril (N-Formylglycinnitril) (**111**)<sup>[130, 131]</sup>



Zu 9.03 g (97.60 mmol) Aminoacetonitril-hydrochlorid (**110**) wurden 53.4 ml (487.60 mmol, 5.00 Äq.) Trimethylorthoformiat unter einer Argonatmosphäre hinzugegeben. Die Suspension erhitzte man 30 Minuten am Rückfluß und dampfte anschließend am Rotationsverdampfer ein. Eine Kugelrohrdestillation im Hochvakuum bei 130-140 °C ergab 5.33 g (63.39 mmol, 64.95 % d. Th.) des fast farblosen Öls **111**.

**DC:** Kieselgel,  $CH_2Cl_2$ /Methanol (95+5):  $R_f$  = 0.38.-

**$^1H$ -NMR (200 MHz, DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  = 4.19 (d,  $^3J$  = 5.73 Hz, 2H,  $-CH_2-$ ), 8.16 (s, 1H, CHO), 8.69 (s, br., 1H, NH).-

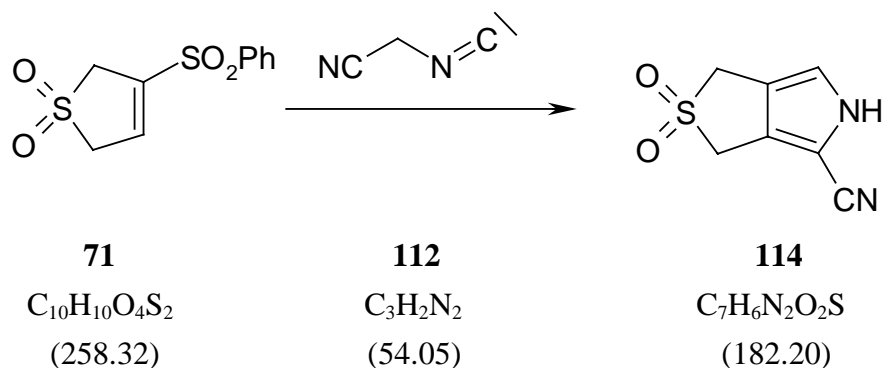
**MS (EI, Direkteinlaß, 28 °C):**  $m/z$  (% relative Intensität) = 85 (8), 84 (100) [ $M^+$ ], 56 (49) [ $M^+ - HCN$ ], 55 (90) [ $M^+ - CHO$ ], 53 (16), 41 (10), 40 (20) [ $M^+ - CHO - NH$ ], 29 (51) [ $CHO^+$ ], 28 (47).-

**IR (NaCl):**  $\tilde{\nu}$  = 3354  $cm^{-1}$  (s, N-H), 2998 (w), 2949 (w, H-CO), 2897 (w,  $\delta$ (H-CO)), 2258 (w, CN), 1674 (s, C=O), 1515 (s,  $\delta$ (N-H)), 1416 (w), 1387 (s), 1348 (w), 1227 (s), 1164 (w), 1106 (w), 1031 (w), 971 (m), 896 (m).-

CAS-Nr.: 5018-27-9.-

BRN: 2345827.

### 6.9.2 Darstellung von 3,5-Dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrol-4-carbonitril-2,2-dioxid (114)



In einem 50 ml-Kolben nach Loewenthal löste man 600 mg (7.14 mmol, 5.95 Äq.) N-Formylaminoacetonitril (**111**) in 20 ml Dichlormethan\*. Nach Zugabe von 2.50 ml (18.05 mmol, 15.04 Äq.) Triethylamin\* unter Rühren und Argonschutz wurde das Reaktionsgemisch auf -25 °C gekühlt, bevor man 660 µl (7.21 mmol, 6.01 Äq.) Phosphoroxychlorid langsam durch ein Septum hinzuspitzte. Nach weiteren 20 Minuten bei -25 °C ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, bevor die braune Lösung schnell einmal mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung sowie zweimal mit Eiswasser gewaschen wurde. Nach Trocknen der organischen Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel bei 0 °C am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach 5 Minuten im Ölpumpenvakuum bei 0 °C belüftete man den charakteristisch riechende Rückstand **112** mit Argon und versetzte mit 15 ml kaltem Tetrahydrofuran\*. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur in einen 100 ml Dreihalskolben zu einer vorbereiteten Suspension, bestehend aus 400 mg (3.56 mmol, 2.97 Äq.) Kalium-*tert*-butylat und 10 ml Tetrahydrofuran\*, unter Rühren und Argonschutz hinzupipettiert. Der resultierenden braun gefärbten Suspension wurden sofort 310 mg (1.20 mmol) **71**, gelöst in 25 ml Tetrahydrofuran\*, hinzugefügt. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur beendete man die Reaktion durch Zugabe von 20 ml 1 N HCl-Lösung und extrahierte dreimal mit Dichlormethan. Nach einmaligem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung trocknete man durch Wattfiltration und dampfte ein. Der Rückstand wurde an 140 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) chromatographiert und anschließend isotherm aus Dichlormethan/*n*-Pentan umkristallisiert. So erhielt man 16.3 mg

(0.089 mmol, 7.46 % d. Th.) 3,5-Dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]-pyrrol-4-carbonitril-2,2-dioxid (**114**) in Form eines farblosen Pulvers.

**Schmelzpunkt:** Zersetzung ab 218 °C.-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EE (3+1): R<sub>f</sub> = 0.45.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.27 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 4.37 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>), 7.02 (m, 1H, α-**H**), 9.05 (s, br., 1H, **NH**).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 150 °C): *m/z* (% relative Intensität) = 182 (7) [M<sup>+</sup>], 119 (9), 118 (100) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 91 (21).-

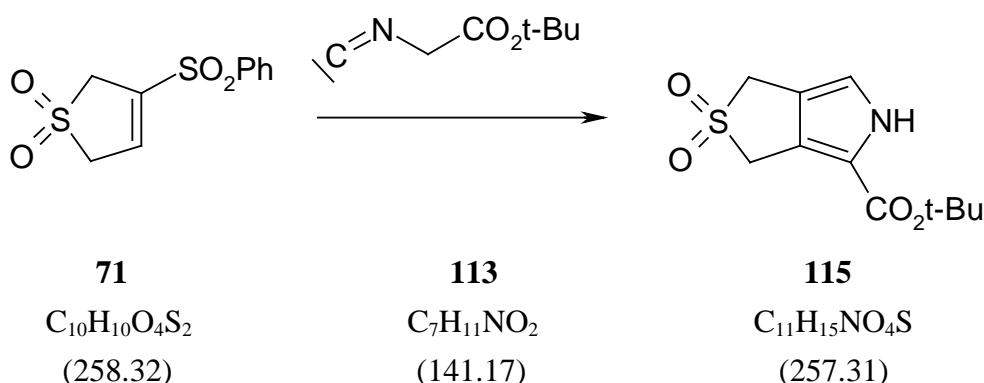
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3294 cm<sup>-1</sup> (s, N-H), 3150 (w), 2993 (w, C-H), 2922 (w, C-H), 2227 (s, CN), 1290 (s, SO<sub>2</sub>), 1235 (w), 1189 (w), 1111 (m, SO<sub>2</sub>), 1093 (m), 1024 (w), 720 (w), 596 (m), 553 (w), 484 (w), 460 (m).-

**Präzisionsmasse:** C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S

ber. 182.01500

gef. 182.01432 (R = 8000).

### 6.9.3 Darstellung von *tert*-Butyl-(3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**115**)<sup>[76, 116c]</sup>



In einem 250 ml-Dreihalskolben wurden 848.5 mg (7.56 mmol, 3.48 Äq.) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml Tetrahydrofuran\* suspendiert und unter Rühren und Argonschutz auf 0 °C gekühlt. Durch ein Septum spritzte man dann langsam 1.15 ml (7.90 mmol, 3.64 Äq.) *tert*-Butylisocynoacetat (**113**) hinzu und rührte die hellbraune Suspension noch weitere 10 Minuten bei 0 °C. Nun versetzte man mit 561.5 mg (2.17 mmol) **71**, gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran\* und

rührte noch weitere 30 Minuten bei 0 °C. Nach 17 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die orange Reaktionslösung mit 50 ml 1 N HCl-Lösung gequenchet. Die klare gelbe Lösung extrahierte man fünfmal mit Dichlormethan und viermal mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen wurden noch einmal mit Wasser gewaschen, bevor sie durch Wattefiltration getrocknet und eingedampft wurden. Den Rückstand chromatographierte man an 140 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (6+1) als Eluent. Anschließende isotherme Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan ergab 234.2 mg (0.91 mmol, 41.87 % d. Th.) *tert*-Butyl-(3,5-dihydro-1*H*-thieno[3,4-*c*]pyrrol-4-carboxylat)-2,2-dioxid (**115**) in Form hellgelber Kristalle.

**Schmelzpunkt:** 166-167 °C.-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäureethylester (6+1): R<sub>f</sub> = 0.51.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.53 (s, 9H, -CO<sub>2</sub>*t*-Bu), 4.16 (d, <sup>4</sup>J = 1.03 Hz, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.30 (s, 2H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 6.83 (d, <sup>3</sup>J = 2.84 Hz, 1H, α-H), 9.25 (s, br., 1H, NH).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 137 °C): *m/z* (% relative Intensität) = 257 (9) [M<sup>+</sup>], 193 (20) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub>], 184 (9) [M<sup>+</sup> - O-*t*-Bu], 138 (10), 137 (98) [M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub>-*t*-Bu], 120 (23), 119 (100) [M<sup>+</sup> - SO<sub>2</sub> - HO-*t*-Bu], 91 (15) [M<sup>+</sup> - H - SO<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>-*t*-Bu], 65 (11) [HSO<sub>2</sub><sup>+</sup>], 57 (19), 41 (12), 39 (10).-

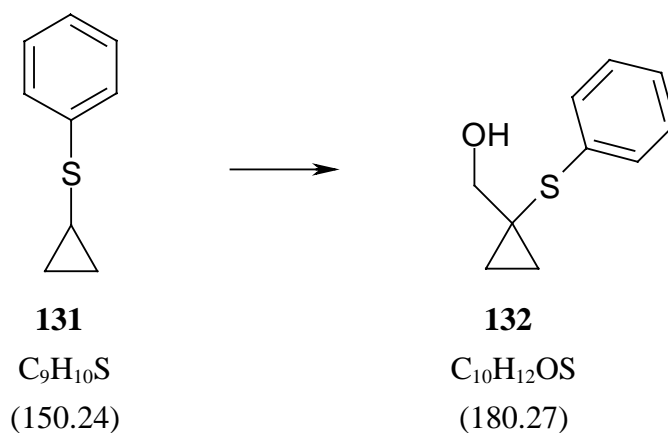
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3292 cm<sup>-1</sup> (s, N-H), 2994 (w, C-H), 2972 (m, C-H), 2934 (w, C-H), 1665 (s, C=O), 1595 (w), 1514 (w), 1478 (m), 1465 (m), 1426 (m), 1410 (m), 1402 (m), 1365 (m), 1317 (s, SO<sub>2</sub>), 1302 (s, C-O), 1219 (m), 1168 (w), 1145 (s, SO<sub>2</sub>), 1128 (s), 1096 (m), 1012 (m), 845 (m), 802 (m), 778 (m), 757 (m), 683 (w), 604 (m), 580 (w), 534 (m), 476 (w), 458 (m).-

**CAS-Nr.:** 190449-32-2.-

**BRN:** 7764681.

## 6.10 Darstellung des Cyclobuten-Sulfons

### 6.10.1 Darstellung von 1-Hydroxymethyl-1-phenylthio-cyclopropan (**132**)<sup>[139a-c]</sup>



In einem 100 ml-Kolben nach Loewenthal, bestückt mit Tropftrichter und Thermometer, löste man 2.45 g (16.31 mmol) Cyclopropylphenylsulfid (**131**) in 30 ml Tetrahydrofuran\* und kühlte unter Rühren und Argonschutz im Eisbad auf 0 °C. Dann ließ man innerhalb von 60 Minuten 12.0 ml einer 1.6 molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (19.20 mmol, 1.18 Äq.) zutropfen<sup>[a]</sup>. Nach weiteren 2 Stunden bei 0 °C ließ man 30 Minuten ohne Kühlung Rühren bis Raumtemperatur erreicht war. Nun wurden portionsweise innerhalb von 30 Minuten insgesamt 604 mg (20.11 mmol, 1.23 Äq.) Paraformaldehyd\* im Argongegenstrom zugegeben und anschließend noch 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann versetzte man mit 5 ml ges.  $NH_4Cl$ -Lösung und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit Essigsäureethylester. Die vereinigten organischen Phasen trocknete man über  $Na_2SO_4$  und engte am Rotationsverdampfer im Vakuum ein. Das auf diese Weise erhaltene gelbe Öl wurde dann an 130 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (3+1) als Eluent chromatographiert. Auf diese Weise erhielt man 1.68 g (9.32 mmol, 57.14 % d. Th.) 1-Hydroxymethyl-1-phenylthio-cyclopropan (**132**) in Form eines schwach gelben Öls.

**DC:** Kieselgel,  $CH_2Cl_2$ /Essigsäureethylester (3+1):  $R_f = 0.69$ .-

**$^1H$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.10$  (m, 4H,  $-CH_2-CH_2-$ ), 2.22 (t,  $^3J = 5.49$  Hz, 1H,  $CH_2OH$ ), 3.59 (d,  $^3J = 5.29$  Hz, 2H,  $-CH_2OH$ ), 7.20-7.50 (m, 5H,  $C_6H_5$ ).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 80 °C):  $m/z$  (% relative Intensität) = 181 (11) [ $M^+$ ,  $^{13}C$ ], 180 (91) [ $M^+$ ], 162 (30) [ $M^+ - H_2O$ ], 161 (14), 151 (10), 150 (13), 149 (100) [ $M^+ - CH_2OH$ ], 147 (51), 135

<sup>[a]</sup> Die Lösung wird tiefgelb.

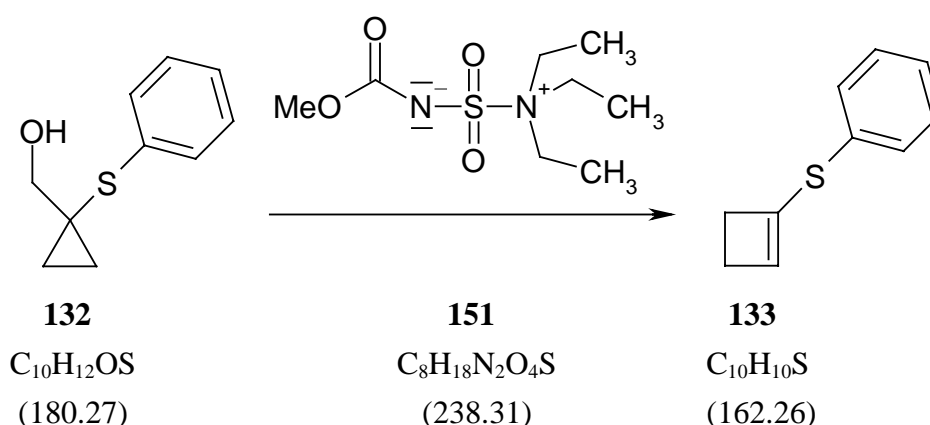
(15), 134 (27), 129 (68), 117 (14), 116 (25), 115 (34), 111 (12), 110 (94) [PhSH<sup>+</sup>], 109 (29) [PhS<sup>+</sup>], 107 (19), 105 (26), 91 (42), 78 (12), 77 (24), 73 (11), 71 (23), 66 (18), 65 (22), 51 (19), 45 (22), 41 (20), 39 (19), 31 (11), 27 (10).-

**IR (NaCl):**  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup> (s, br., O-H), 3077 (m, C-H), 3050 (m, C-H), 3001 (m, C-H), 2930 (m, C-H), 2873 (m, C-H), 1737 (s), 1726 (s), 1711 (s), 1584 (s), 1479 (s), 1440 (s), 1372 (w), 1246 (s), 1090 (m), 1041 (s), 738 (s), 691 (s).-

**CAS-Nr.:** 63048-66-8.-

**BRN:** 2326615.

### 6.10.2 Darstellung von 1-Phenylthio-cyclobut-1-en (**133**)<sup>[139d]</sup>



Man löste 54.2 mg (0.30 mmol) 1-Hydroxymethyl-1-phenylthio-cyclopropan (**132**) in 5 ml Benzol\* und versetzte dann mit 100.0 mg (0.42 mmol, 1.40 Äq.) (Methoxycarbonylsulfamoyl)triethylammoniumhydroxid (inneres Salz) (**151**, Burgess-Reagenz). Anschließend wurde 12 Stunden unter Argonschutz und Rückfluß Rühren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzte man mit 2 ml Wasser und wusch mit je 2 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ges. NaCl-Lösung. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden noch zweimal mit Benzol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer chromatographierte man an 60 ml Kieselgel mit Dichlormethan als Eluent. Auf diese Weise erhielt man 18.3 mg (0.11 mmol, 37.49 % d. Th.) 1-Phenylthio-cyclobut-1-en (**133**) als farbloses Öl.

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: R<sub>f</sub> = 0.79.-

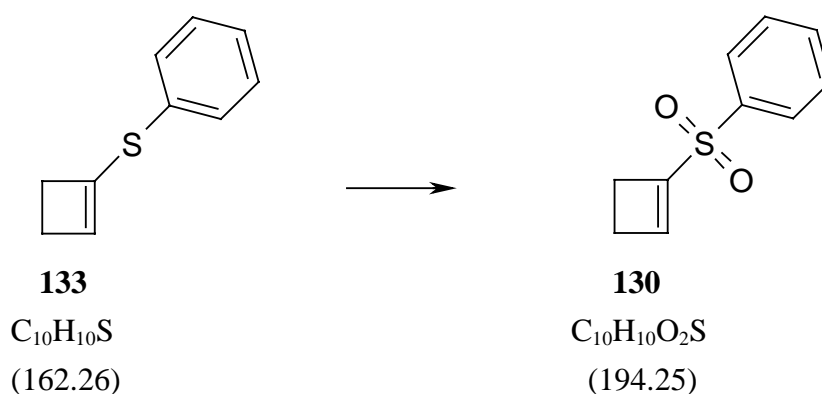
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.71 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.97 (t, <sup>3</sup>J = 1.08 Hz, 1H, -C=C-H), 7.30-7.60 (m, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**MS** (EI, Direkteinlaß, 26 °C): m/z (% relative Intensität) = 163 (72), 162 (100) [M<sup>+</sup>], 109 (48) [PhS<sup>+</sup>].-

**CAS-Nr.:** 63048-75-9.-

**BRN:** 2517643.

### 6.10.3 Darstellung von 1-Phenylsulfonyl-cyclobut-1-en (**130**)



82.4 mg (0.51 mmol) 1-Phenylthio-cyclobut-1-en (**133**) wurden in 10 ml Methanol unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung gab man dann eine Lösung von 695.4 mg (2.04 mmol aktiver Sauerstoff, 4 Äq.) Oxon (Kaliummonopersulfat Tripelsalz) in 40 ml Wasser. Nach Vervollständigung der Oxidation durch 2 Stunden Rühren bei 0 °C unter Argonschutz wurde die Reaktionslösung mit 20 ml Wasser in einen Scheidetrichter überführt und je dreimal mit Dichlormethan und Essigsäuremethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gewaschen<sup>[a]</sup> und anschließend durch Filtration über heiße Watte getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verblieb ein fast farbloses Öl, das im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. So erhielt man 93.7 mg (0.48 mmol, 94.99 % d. Th.) 1-Phenylsulfonyl-cyclobut-1-en (**130**), welches sofort roh weiter eingesetzt wurde.

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: R<sub>f</sub> = 0.39.-

<sup>[a]</sup> Bei Verwendung von ges. NaCl-Lösung kann Chlor freigesetzt werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.72 (m, 1H, C=C-H), 7.64-7.95 (m, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).-

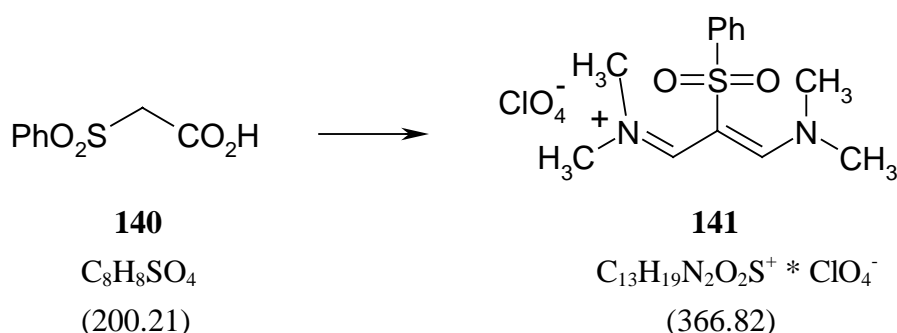
**MS** (EI, Direkteinlaß, 102 °C): *m/z* (% relative Intensität) = 194 (6) [M<sup>+</sup>], 141 (9) [PhSO<sub>2</sub><sup>+</sup>], 125 (100) [PhSO<sup>+</sup>], 117 (8) [M<sup>+</sup> - Ph], 77 (62) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 53 (51) [M<sup>+</sup> - PhSO<sub>2</sub>], 51 (38) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].-

**CAS-Nr.:** 163706-67-0.-

**BRN:** 7201663.

## 6.11 Darstellung des Phenylsulfonylpyrrols

### 6.11.1 Darstellung von (2-Phenylsulfonyl-3-dimethylamino-allyliden)-dimethylammonium-perchlorat (**141**)<sup>[143]</sup>



In einem 100 ml-Dreihalskolben wurden zu 2.4 ml unter Argon rührendem DMF\* bei Raumtemperatur 1.37 ml (14.97 mmol, 3.00 Äq.) Phosphoroxychlorid langsam injiziert. Nach 15 minütigem Rühren bei Raumtemperatur fügte man dann 1.00 g (4.50 mmol) **140** hinzu. Diese Lösung wurde 3 Stunden unter Argonschutz auf 91 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches<sup>[a]</sup> und Zugabe einer Lösung von 1.26 g (8.97 mmol, 1.80 Äq.) Natriumperchlorat-monohydrat in 17 ml Wasser wurde der hellgelbe Feststoff abgesaugt. Auf diese Weise erhielt man 1.47 mg (4.02 mmol, 80.40 % d. Th.) des Vinamidiniumsalzes **141**.

**Schmelzpunkt:** 190-192 °C (Lit.<sup>[143]</sup>: 180-183 °C).-

<sup>[a]</sup> Nach zu langem Abkühlen im Eisbad erhält man einen Feststoff, der sich erst im Ultraschallbad in der Natriumperchloratlösung unter Bildung des Vinamidiniumsalzes löst.



**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.95 (s, 6H, 2 \* CH<sub>3</sub>), 3.53 (s, 6H, 2 \* CH<sub>3</sub>), 7.55-7.72 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.87-7.95 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.43 (s, 2H, 2 \* C=C-H).-

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.3 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, <sup>1</sup>H-Breitband-Entkopplung): δ = 41.56 (2 \* CH<sub>3</sub>), 46.69 (2 \* CH<sub>3</sub>), 97.69 (C=C), 125.09 (1 \* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.56 (4 \* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132.02 (1 \* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 142.62 (C=C-SO<sub>2</sub>Ph), 161.10 (C=N).-

**MS** (FAB, positiv, NBA): *m/z* (% relative Intensität) = 269 (16), 268 (41), 267 (100) [C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sup>+</sup>], 180 (12), 136 (11), 127 (10), 126 (13), 125 (23) [PhSO<sup>+</sup>], 82 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>], 81 (14).-

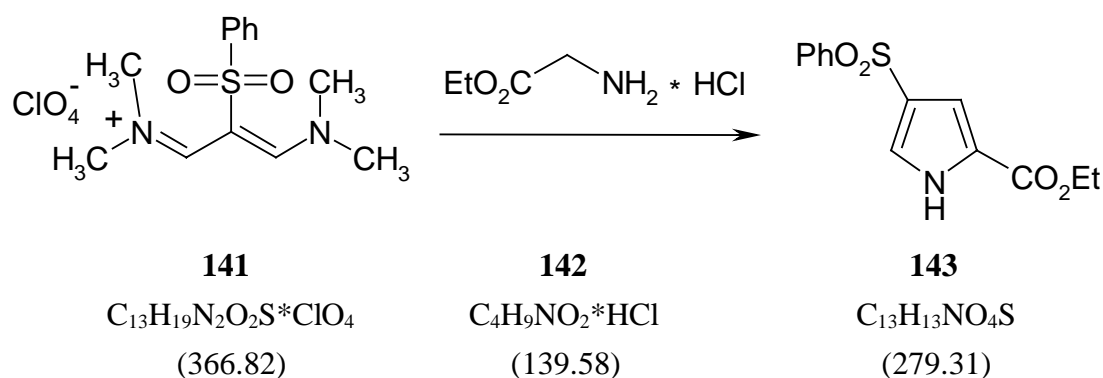
**MS** (FAB, negativ, NBA): *m/z* (% relative Intensität) = 465 (14), 252 (13), 101 (33), 99 (100) [ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>].-

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3062 cm<sup>-1</sup> (m, C-H, Ph), 3034 (w, C-H, Ph), 3018 (w, C-H, Ph), 2999 (w, C-H), 2945 (w, C-H), 2015 (w), 1810 (w), 1639 (s, C=N), 1610 (s, C=C), 1483 (m), 1449 (m), 1436 (m), 1422 (m), 1412 (m), 1381 (m, SO<sub>2</sub>), 1305 (m), 1236 (w), 1206 (w), 1172 (m), 1143 (s, SO<sub>2</sub>), 1090 (s), 969 (m), 942 (m), 923 (m), 842 (w), 815 (m), 754 (m), 723 (m), 688 (m), 625 (m), 599 (m), 555 (m), 461 (w).-

**CAS-Nr.:** 127572-47-8.-

**BRN:** 4225211.

### 6.11.2 Darstellung von 4-Phenylsulfonyl-1*H*-pyrrol-2-carbonsäureethylester (143)<sup>[143b]</sup>



172.4 mg (5.75 mmol, 4.19 Äq.) einer 80 %igen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl wurden in 35 ml DMF\* suspendiert und mit 0.33 ml (5.67 mmol, 4.13 Äq.) Ethanol\* versetzt.

Nach 5 Minuten Rühren unter Argonschutz bei Raumtemperatur gab man zunächst 288.7 mg (2.07 mmol, 1.51 Äq.) Glycinethylester-hydrochlorid (**142**) und anschließend 503.3 mg (1.37 mmol) des Vinamidinium-Salzes **141** hinzu. Nun erhitze man 24 Stunden unter Rückfluß, bevor das Lösungsmittel im Kugelrohr im Hochvakuum abgezogen wurde. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde an 140 ml Kieselgel mit Dichlormethan/Essigsäureethylester (6+1) als Eluent chromatographiert. Eine anschließende Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether lieferte 153.5 mg (0.55 mmol, 40.05 % d. Th.) des Phenylsulfonylpyrrols **143** in Form weißer Nadeln.

**Schmelzpunkt:** 100-102 °C (Lit.<sup>[143b]</sup>: 93-95°C).-

**DC:** Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigsäuremethylester (6+1): R<sub>f</sub> = 0.48.-

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.34 (t, <sup>3</sup>J = 7.22 Hz, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.32 (q, <sup>3</sup>J = 7.13 Hz, 2H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J = 2.58 Hz, <sup>4</sup>J = 1.55 Hz, 1H, α-H), 7.45-7.61 (m, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.91-7.98 (m, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.99 (d, <sup>4</sup>J = 1.55 Hz, 1H, β-H), 9.63 (s, br., 1H, NH).-

**MS** (EI, Direkteinlaß, 156 °C): m/z (% relative Intensität) = 281 (6), 280 (16) [M<sup>+</sup>, <sup>13</sup>C], 279 (100) [M<sup>+</sup>], 251 (11) [M<sup>+</sup> - CO], 235 (8), 234 (35) [M<sup>+</sup> - OEt], 207 (10) [M - CO<sub>2</sub>Et + H<sup>+</sup>], 186 (25), 169 (23), 158 (21), 156 (11), 141 (9) [PhSO<sub>2</sub><sup>+</sup>], 140 (58) [M<sup>2+</sup>], 126 (11), 125 (11) [PhSO<sup>+</sup>], 115 (10), 108 (18), 77 (46) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 65 (18) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 51 (24) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 38 (12), 29 (20), 27 (10).-

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3282 cm<sup>-1</sup> (s, N-H), 3137 (m, C-H, Ph), 3010 (w, C-H, Ph), 2982 (w, C-H), 2946 (w, C-H), 1687 (s, C=O), 1584 (w), 1552 (m, C=C), 1478 (w), 1446 (m), 1413 (w), 1389 (m), 1368 (w), 1337 (m), 1306 (s, SO<sub>2</sub>), 1291 (w), 1258 (s, C-O), 1205 (s), 1148 (s, SO<sub>2</sub>), 1120 (w), 1096 (m), 1074 (w), 1020 (m), 998 (w), 966 (m), 950 (w), 926 (w), 870 (w), 848 (m), 830 (w), 778 (m), 758 (w), 729 (m), 685 (m), 632 (m), 620 (m), 544 (m), 464 (w).-

**CAS-Nr.:** 127572-63-8.-

**BRN:** 4193931.

## 7 LITERATUR

- [1] a) *Photosynthese* (Hrsg.: D.-P. Häder), Thieme, Stuttgart, **1999**; b) G. Richter, *Biochemie der Pflanzen*, Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 65-137; c) B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molekularbiologie der Zelle*, 3. Auflage, VCH, Weinheim, **1995**, S. 808-831; d) D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH, Weinheim, **1992**, S. 586-618; e) *New Comprehensive Biochemistry* (Hrsg.: A. Neuberger, L. L. M. van Deenen), Vol. 15, *Photosynthesis* (Hrsg.: J. Ames), Elsevier, Amsterdam, **1987**; f) R. E. Dickerson, I. Geis, *Chemie*, VCH, Weinheim, **1986**, S. 555-581.
- [2] a) R. E. Blankenship, H. Hartman, *Trends Biochem. Sci.* **1998**, 23, 94-97; b) G. Renger, *Chem. unserer Zeit* **1994**, 28, 118-130; c) W. Mäntele, *Biol. unserer Zeit* **1990**, 20, 85-93; d) H. J. van Gorkom in *New Comprehensive Biochemistry* (Hrsg.: A. Neuberger, L. L. M. van Deenen), Vol. 15, *Photosynthesis* (Hrsg.: J. Ames), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 343-350; e) C. L. Bering, *J. Chem. Ed.* **1985**, 62, 659-664.
- [3] a) J. Kurreck, D. Niethammer, H. Kurreck, *Chem. unserer Zeit* **1999**, 33, 72-83; b) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 929-947.
- [4] R. E. Summons, L. L. Jahnke, J. M. Hope, G. A. Logan, *Nature* **1999**, 400, 554-557.
- [5] a) P. Mathis in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC Press, Boca Raton, **1995**, S. 1412-1422; b) J. Deisenhofer, J. R. Norris, *The Photosynthetic Reaction Center*, Academic Press, San Diego, **1993**; c) B. K. Pierson, J. M. Olson in *New Comprehensive Biochemistry* (Hrsg.: A. Neuberger, L. L. M. van Deenen), Vol. 15, *Photosynthesis* (Hrsg.: J. Ames), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 21-42; d) W. W. Parson in *New Comprehensive Biochemistry* (Hrsg.: A. Neuberger, L. L. M. van Deenen), Vol. 15, *Photosynthesis* (Hrsg.: J. Ames), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 43-61.
- [6] a) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849-871; b) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872-892; c) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, 318, 618-624; d) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, 180, 385-398; e) H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1982**, 158, 567-572.
- [7] R. van Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, V. Sundstrom, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, 1187, 1-65.
- [8] a) M. Orrit, *Science* **1999**, 285, 349-350; b) A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *Science* **1999**, 285, 400-402; c) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 374, 517-521.
- [9] a) M. Huber, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1125-1127; b) M. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch, G. Feher, *Science* **1997**, 276,

- 812-816; c) O. El-Kabbani, C.-H. Chang, D. Tiede, J. Norris, M. Schiffer, *Biochemistry* **1991**, *30*, 5361-5369; d) G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees, *Nature* **1989**, *339*, 111-116; e) J. Barber, *Nature* **1988**, *333*, 114; f) G. R. Fleming, J. L. Martin, J. Breton, *Nature* **1988**, *333*, 190-192.
- [10] a) P. D. Boyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2424-2436; b) J. E. Walker, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2438-2450; c) J. C. Skou, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2452-2461; d) P. Dimroth, *Chem. unserer Zeit* **1995**, *29*, 33-41; e) Lit. [1c], S. 770-807; f) Lit. [1d], S. 545-560.
- [11] a) B. A. Heller, D. Holten, C. Kirmaier, *Science* **1995**, *269*, 940-945; b) M. A. Steffen, K. Lao, S. G. Boxer, *Science* **1994**, *264*, 810-816.
- [12] A. C. Benniston, P. R. Mackie, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 376-378.
- [13] a) Y. Inoue in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC Press, Boca Raton, **1995**, S. 1436-1444; b) J. H. Golbeck in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC Press, Boca Raton, **1995**, S. 1423-1435; c) G. Forti in *New Comprehensive Biochemistry* (Hrsg.: A. Neuberger, L. L. M. van Deenen), Vol. 15, *Photosynthesis* (Hrsg.: J. Ames), Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 1-20; d) R. E. Blankenship, R. C. Prince, *Trends Biochem. Sci.* **1985**, *10*, 382-383.
- [14] W.-D. Schubert, O. Klukas, N. Krauß, W. Saenger, P. Fromme, H. T. Witt, *J. Mol. Biol.* **1997**, *272*, 741-769.
- [15] *Übersichtsartikel*: a) Lit. [3]; b) D. Gust, T. A. Moore in *The Photosynthetic Reaction Center* (Hrsg.: J. Deisenhofer, J. R. Norris), Academic Press, San Diego, **1993**, S. 419-464; c) M. R. Wasielewski in *The Photosynthetic Reaction Center* (Hrsg.: J. Deisenhofer, J. R. Norris), Academic Press, San Diego, **1993**, S. 465-511; d) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 198-205; e) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435-461; f) D. Gust, T. A. Moore in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: M. J. S. Dewar, J. D. Dunitz, K. Hafner, S. Ito, J.-M. Lehn, K. Niedenzu, K. N. Raymond, C. W. Rees, F. Vögtle), Bd. 159, *Photoinduced Electron Transfer III* (Hrsg.: J. Mattay), Springer, Berlin, Heidelberg, **1991**, S. 103-151; g) D. Gust, T. A. Moore in *Advances in Photochemistry* (Hrsg.: D. H. Volman, G. S. Hammond, D. C. Neckers), Bd. 16, Wiley, New York, **1991**, S. 1-65.
- [16] a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2189-2200; b) M. Huber, *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 149; c) G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239-241; d) P. Seta, E. Bienvenue, A. L. Moore, P. Mathis, R. V. Bensasson, P. Liddell, P. J. Pessiki, A. Joy, T. A. Moore, D. Gust, *Nature* **1985**, *316*, 653-655.

- [17] J. Kong, P. A. Loach in *Frontiers of biological energetics: From electrons to tissues* (Hrsg.: P. L. Dutton, J. S. Leigh, H. Scarpa), Vol. 1, Academic Press, New York, **1978**, Seite 73-82.
- [18] vgl. u. a. a) D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer, *Photochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 5-81;  
b) W. D. Stohrer, *Praxis der Naturwissenschaften (Chemie)* **1991**, 40, 15-22.
- [19] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of photoinduced electron transfer*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [20] a) R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161-1172; b) R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155-196; c) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966-978.
- [21] G. Grampp, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 724-726.
- [22] a) M. B. Zimmt, *Chimia* **1997**, 51, 82-89; b) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 18-25; c) K. D. Jordan, M. N. Paddon-Row, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 395-410; d) J. Kroon, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, A. M. Oliver, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1398-1401; e) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, 240, 440-446.
- [23] vgl. u. a. Lit. [15b], S. 430.
- [24] a) Y. Abel, *Dissertation*, Universität Bremen, **1998** und dort zitierte Literatur;  
b) Y. Abel, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1745-1748.
- [25] *Übersichtsartikel*: a) H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445-2457;  
b) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527-2547;  
c) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 537-546;  
d) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Res. Chem. Intermed.* **1997**, 23, 621-651.
- [26] *Übersichtsartikel*: M. Diekers, A. Hirsch, S. Pyo, J. Rivera, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1111-1121.
- [27] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [28] a) M. Wedel, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7071-7074; b) D. I. Schuster, P. Cheng, S. R. Wilson, V. Prokhorenko, M. Katterle, A. R. Holzwarth, S. E. Braslavsky, G. Klihm, R. M. Williams, C. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11599-11600; c) P. Cheng, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 89-90; d) K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, A. Shimomura, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1999**, 227-228; e) X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, B. Röder, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2362-2373; f) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Röder, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 1981-1982; g) E. Dietel, A. Hirsch, J. Zhou, A. Rieker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1357-1364; h) J.-F. Nierengarten, C. Schall, J.-F. Nicoud, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2037-2040; i) J.-P. Bourgeois, F. Diederich, L. Echegoyen, J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1835-1844; j) J.-F. Nierengarten,

- L. Oswald, J.-F. Nicoud, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 1545-1546;
- k) I. G. Safonov, P. S. Baran, D. I. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8133-8136.
- [29] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957-1959.
- [30] M. Wedel, *geplante Dissertation*, Universität Bremen.
- [31] a) D. Kuciauskas, P. A. Liddell, S. Lin, T. E. Johnson, S. J. Weghorn, J. S. Lindsey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8604-8614; b) R. Fong, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Org. Lett.* **1999**, 1, 729-732; c) H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 1165-1166; d) K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 625-626; e) H. Imahori, S. Ozawa, K. Ushida, M. Takahashi, T. Azuma, A. Ajavakom, T. Akiyama, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 485-502; f) K. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1999**, 895-896; g) M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, K. Yamada, H. Yamada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1999**, 721-722; h) S. Higashida, H. Imahori, T. Kaneda, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1998**, 605-606; i) D. Kuciauskas, P. A. Liddell, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10880-10886; j) D. Carbonera, M. Di Valentin, C. Corvaja, G. Agostini, G. Giacometti, P. A. Liddell, D. Kuciauskas, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4398-4405; k) H. Imahori, K. Yamada, M. Hasegawa, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2740-2742; l) P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1400-1405; m) Y. Sun, T. Drovetskaya, R. D. Bolskar, R. Bau, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3642-3649; n) D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15926-15932; o) T. Akiyama, H. Imahori, A. Ajavakom, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1996**, 907-908; p) H. Imahori, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1996**, 199-200; q) T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7971-7974.
- [32] a) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 519-526; b) M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798-9799.
- [33] a) M. Kawaguchi, A. Ikeda, I. Hamachi, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8245-8249; b) A. C. Tomé, R. F. Enes, J. P. C. Tomé, J. Rocha, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. Elguero, *Tetrahedron* **1998**, 54, 11141-11150; c) Y. Sakata, H. Imahori, H. Tsue, S. Higashida, T. Akiyama, E. Yoshizawa, M. Aoki, K. Yamada, K. Hagiwara, S. Taniguchi, T. Okada, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1951-1956; d) T. D. M. Bell, T. A. Smith, K. P. Ghiggino, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 223-228; e) H. Imahori, K. Hagiwara,

- T. Akiyama, M. Aoki, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 545-550; f) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11771-11782; g) M. G. Ranasinghe, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, A. Salek, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4797-4800; h) H. Imahori, K. Hagiwara, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1995**, 265-266; i) P. A. Liddell, J. P. Sumida, A. N. Macpherson, L. Noss, G. R. Seely, K. N. Clark, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537-541; j) P. Liddell, A. N. Macpherson, J. Sumida, L. Demanche, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1994**, *59S*, 365.
- [34] P. S. Baran, R. R. Monaco, A. U. Khan, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8363-8364.
- [35] a) G. Zheng, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 2469-2470; b) J. Helaja, A. Y. Tauber, Y. Abel, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, I. Kilpeläinen, P. H. Hynninen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2403-2408; c) N. V. Tkachenko, L. Rantala, A. Y. Tauber, J. Helaja, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9378-9387.
- [36] a) A. Sastre, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Doan, B. J. Schwartz, F. Wudl, L. Echegoyen, J. Rivera, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1807-1810; b) K. Dürr, S. Fiedler, T. Linßen, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1375-1378; c) T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 103-104.
- [37] H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G. R. Seely, L. Sereno, J. Chessa de Silber, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 1009-1014.
- [38] a) A. Polese, S. Mondini, A. Bianco, C. Toniolo, G. Scorrano, D. M. Guldi, M. Maggini, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3446-3452; b) D. Armspach, E. C. Constable, F. Diederich, C. E. Housecroft, J.-F. Nierengarten, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1996**, 2009-2010; c) M. Maggini, A. Donò, G. Scorrano, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 845-846; d) N. S. Sariciftci, F. Wudl, A. J. Heeger, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 510-514; e) M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, H. Butenschön, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 579-582.
- [39] a) D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974-980; b) M. Maggini, A. Karlsson, G. Scorrano, G. Sandonà, G. Farnia, M. Prato, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 589-590; c) Lit. [32b].
- [40] a) J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shephard,

- M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5032-5054; b) R. M. Williams, M. Koeberg, J. M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5055-5062; c) S. I. Khan, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4919-4920.
- [41] a) Lit. [38a]; b) Lit. [38b]; c) Lit. [40a]; d) Lit. [40b]; e) R. M. Williams, J. M. Zwieter, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4093-4099.
- [42] a) N. Martín, L. Sánchez, D. M. Guldi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2000**, 113-114; b) N. Martín, I. Perez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5690-5695; c) C. Boule, J. M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3909-3910; d) J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1997**, 659-660.
- [43] a) P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, N. Martín, M. Carmen Pérez, L. Sánchez, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3433-3436; b) B. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2015-2018; c) M. Iyoda, F. Sultana, S. Sasaki, M. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1929-1930.
- [44] *ct-Komplexe aus Porphyrinen und C<sub>60</sub>*: a) P. D. W. Boyd, M. C. Hodgson, C. E. F. Rickard, A. G. Oliver, L. Chaker, P. J. Brothers, R. D. Bolskar, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10487-10495; b) K. Tashiro, T. Aida, J.-Y. Zheng, K. Kinbara, K. Saigo, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9477-9478; c) D. R. Evans, N. L. P. Fackler, Z. Xie, C. E. F. Rickard, P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8466-8474; d) T. Da Ros, M. Prato, D. Guldi, E. Alessio, M. Ruzzi, L. Pasimeni, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 635-636; e) N. Armaroli, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.* **1999**, 77-83; f) M. M. Olmstead, D. A. Costa, K. Maitra, B. C. Noll, S. L. Phillips, P. M. Van Calcar, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7090-7097; g) T. Nojiri, A. Watanabe, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5215-5219.
- [45] *ct-Komplexe aus Phthalocyaninen und C<sub>60</sub>*: T. Nojiri, M. M. Alam, H. Konami, A. Watanabe, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7943-7947.  
*ct-Komplexe aus Tetrathiafulvalenen und C<sub>60</sub>*: M. M. Alam, A. Watanabe, O. Ito, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *104*, 59-64.  
*ct-Komplexe aus Carotinoiden und C<sub>60</sub>*: Y. Sasaki, M. Fujitsuka, A. Watanabe, O. Ito, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4275-4279.  
*ct-Komplexe aus Ferrocenen und C<sub>60</sub>*: J. D. Crane, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 1764-1765.



- [46] a) J. Dettmann, *Fullerene - die Bucky-Balls erobern die Chemie*, Birkhäuser, Basel, **1994**, S. 119-144; b) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Spekt. d. Wiss.* **1991**, *12*, 88-98; c) H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213-1235.
- [47] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3322-3330.
- [48] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [49] a) R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1636-1647; b) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1648-1664; c) R. E. Smalley, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1666-1673.
- [50] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-357.
- [51] a) G. Parthasarathy, R. Srinivasan, M. Vairamani, K. Ravikumar, A. C. Kunwar, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62*, 3541-3544; b) P. R. Buseck, S. J. Tsipursky, *Science* **1995**, *268*, 1635; c) T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. W. Hedenquist, C. E. J. de Ronde, A. Andersen, M. Often, V. A. Melezhik, *Science* **1995**, *268*, 1634-1635; d) P. R. Buseck, S. J. Tsipursky, R. Hettich, *Science* **1992**, *257*, 215-217.
- [52] a) Lit. [49b], S. 1656; b) Lit. [46a], S. 125-127 und 145-148.
- [53] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630-8633.
- [54] F. Diederich, C. Thilgen, *Science* **1996**, *271*, 317-323.
- [55] L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601.
- [56] *Übersichtsartikel*: a) F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537-545; b) Lit. [79a], S. 3222-3224.
- [57] a) L. Isaacs, F. Diederich, R. F. Haldimann, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 317-342; b) F. Cardullo, P. Seiler, L. Isaacs, J.-F. Nierengarten, R. F. Haldimann, F. Diederich, T. Mordasini-Denti, W. Thiel, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 343-371; c) L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434-2437.
- [58] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 170-177.
- [59] M. Taki, S. Sugita, Y. Nakamura, E. Kasashima, E. Yashima, Y. Okamoto, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 926-932.
- [60] I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755-1757.
- [61] a) R. Schwenniger, T. Müller, B. Kräutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9317-9318; b) B. Kräutler, T. Müller, J. Maynollo, K. Gruber, C. Kratky, P. Ochsenbein, D. Schwarzenbach, H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1294-1296; c) B. Kräutler, J. Maynollo, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 69-71.

- [62] a) F. Diederich, M. Gómez-López, *Chimia* **1998**, *52*, 551-556;  
b) Lit. [79a], S. 3236-3238.
- [63] Y. An, J. L. Anderson, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4799-4801.
- [64] E. Nakamura, H. Tokuyama, S. Yamago, T. Shiraki, Y. Sugiura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2143-2151.
- [65] *Übersichtsartikel*: a) F.-P. Montforts, M. Glasenapp-Breiling in *Progress in Heterocyclic Chemistry, Vol. 10* (Hrsg.: G. W. Gribble, T. L. Gilchrist), Pergamon, Oxford, **1998**, S. 1-24; b) F.-P. Montforts, M. Glasenapp-Breiling, D. Kusch in *Houben-Weyl-Methods of Organic Chemistry, Vol. E9d* (Hrsg.: E. Schaumann), Thieme, Stuttgart/New York, **1998**, S. 577-716; c) F.-P. Montforts, B. Gerlach, F. Höper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 327-347.
- [66] a) F.-P. Montforts, J. W. Bats, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 402-411; b) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 208-209; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 499-505;  
c) F.-P. Montforts, *Habilitationsschrift*, Universität Frankfurt am Main, **1982**.
- [67] L. Bore, *Dissertation*, Universität Bremen, **1997**.
- [68] G. Haake, *Dissertation*, Universität Bremen, **1994**.
- [69] a) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1228-1253; b) Lit. [66c];  
c) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 795-796.
- [70] Lit. [66c], S. 62 und 151.
- [71] F. Romanowski, *Diplomarbeit*, Universität Bremen, **1987**, S. 21-23.
- [72] a) K. Shiosaki in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Bd. 2, *Additions to C-X  $\pi$ -Bonds* (Hrsg.: C. H. Heathcock), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 865-892; b) M. Roth, P. Dubs, E. Götschi, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 3039; c) M. Roth, P. Dubs, E. Götschi, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 710-734.
- [73] a) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *17*, 519-547; b) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 283-304; c) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 145-177; d) A. Eschenmoser, *Naturwissenschaften* **1974**, *61*, 513-525.
- [74] a) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 709-725;  
b) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 767-768.
- [75] a) Lit. [66c], S. 45-46 und dort zitierte Literatur;  
b) V. Rasetti, *Dissertation*, ETH Zürich, **1979**.
- [76] A. Walter, *Dissertation*, Universität Bremen, **1997**.
- [77] M. J. Gunter, H. Tang, R. N. Warrener, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 803-804.
- [78] Y. Abel, E. Haake, G. Haake, W. Schmidt, D. Struve, A. Walter, F.-P. Montforts, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1978-1996.

- [79] *Übersichtsartikel*: a) J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3199-3246;  
b) N. Martín, C. Seoane, M. Hanack, *Org. Prep. Proc. Int.* **1991**, *23*, 237-272;  
c) J. L. Charlton, M. M. Alauddin, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2873-2889;  
d) W. Oppolzer, *Synthesis* **1978**, 793-802.
- [80] *Übersichtsartikel*: a) S. J. Collier, R. C. Storr in *Progress in Heterocyclic Chemistry, Vol. 10* (Hrsg.: G. W. Gribble, T. L. Gilchrist), Pergamon, Oxford, **1998**, S. 25-48;  
b) T.-S. Chou, *Rev. Heteroatom. Chem.* **1993**, *8*, 65-104.
- [81] P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 95-97.
- [82] a) G. Quinkert, W.-D. Weber, U. Schwartz, H. Stark, H. Baier, G. Dürner, G. Frank, F. Adam, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1999-2040; b) G. Quinkert, W.-D. Weber, U. Schwartz, H. Stark, H. Baier, G. Dürner, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2335-2371;  
c) P. G. Sammes, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 405-422;  
d) N. C. Yang, C. Rivas, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2213.
- [83] a) T. Suzuki, H. Ohyabu, H. Takayama, *Heterocycles* **1997**, *46*, 199-202; b) K. Ando, M. Kankake, T. Suzuki, H. Takayama, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 129-138; c) W.-S. Chung, W.-J. Lin, W.-D. Liu, L.-G. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 2537-2539;  
d) K. Ando, M. Kankake, T. Suzuki, H. Takayama, *Synlett* **1994**, 741-742; e) K. Ando, M. Kankake, T. Suzuki, H. Takayama, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 1100-1102.
- [84] a) Lit. [80] und dort zitierte Literatur; b) T. Suzuki, H. Fuchii, H. Takayama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, *22*, 2699-2704; c) K. Ando, H. Takayama, *Heterocycles* **1994**, *37*, 1417-1439.
- [85] F. Pont, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [86] a) K. Matsumoto, S. Goto, N. Hayashi, T. Uchida, *Heterocycles* **1997**, *46*, 115-118;  
b) P. J. Garratt, S. B. Neoh, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2667-2674;  
c) P. J. Garratt, S. B. Neoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3255-3257.
- [87] a) N. Münzel, A. Schweig, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 791-793;  
b) N. Münzel, A. Schweig, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 471-473.
- [88] a) Lit. [76]; b) O. Kutzki, *Diplomarbeit*, Universität Bremen, **1997**.
- [89] P. B. Hopkins, P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1208-1217.
- [90] W. H. Müller, P. E. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 2075-2081.
- [91] R. J. Kennedy, A. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1901-1906.
- [92] a) N. Ono, H. Katayama, S. Nisuiyama, T. Ogawa, *J. Heterocyclic Chem.* **1994**, *31*, 707-710; b) T. D. Lash, J. R. Bellettini, J. A. Bastian, K. B. Couch, *Synthesis* **1994**, 170-172.
- [93] a) Lit. [76]; b) W. Schmidt, *Dissertation*, Universität Bremen, **1997**.
- [94] *Übersichtsartikel*: a) M. Artico in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (Hrsg.: E. C. Taylor, A. Weissberger), Vol. 48, Band 1, *Pyrrroles* (Hrsg.: R. A. Jones), Wiley, New York, **1990**, S. 371-395; b) R. A. Jones, G. P. Bean in *Organic Chemistry* –

- A series of Monographs* (Hrsg.: A. T. Blomquist, H. H. Wasserman), Bd. 34, *The Chemistry of Pyrroles*, Academic Press, London, **1977**, S. 129-140.
- [95] a) G. M. Badger, R. L. N. Harris, R. A. Jones, *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 987-1001;  
b) R. Grigg, A. W. Johnson, J. W. F. Wasley, *J. Chem. Soc.* **1963**, 359-366;  
c) G. P. Arsenault, S. F. MacDonald, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2043-2055;  
d) A. H. Corwin, G. G. Kleinspehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2089-2095;  
e) G. G. Kleinspehn, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5295-5298.
- [96] Lit. [67], S. 72.
- [97] a) P. Bélanger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *27*, 2505-2508;  
b) J. R. Barnett, L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6129-6134;  
c) A. L. Henne, W. F. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1362-1363;  
d) R. N. Haszeldine, A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* **1952**, 993-1001.
- [98] R. Benhida, P. Blanchard, J.-L. Fourrey, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6849-6852.
- [99] a) Lit. [93b], S. 94; b) G. E. Heasley, J. McCall Bundy, V. L. Heasley, S. Arnold, A. Gipe, D. McKee, R. Orr, S. L. Rodgers, D. F. Shellhamer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2793-2799; c) C. Djerassi, C. R. Scholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 417-418.
- [100] a) F. Troxler, A. Hofmann, *Helv. Chim. Acta* **1957**, *40*, 2160-2170;  
b) F. L. Lambert, W. D. Ellis, R. J. Parry, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 304-306.
- [101] a) G. Cirrincione, A. M. Almerico, A. Passannanti, P. Diana, F. Mingoia, *Synthesis* **1997**, 1169-1173;  
b) R. H. Mitchell, Y.-H. Lai, R. V. Williams, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733-4735;  
c) S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4327-4330.
- [102] B. Masci, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4081-4087.
- [103] a) Lit. [24]; b) Lit. [76]; c) Lit. [93b]; d) Lit. [67]; e) Lit. [68].
- [104] Lit. [24], S. 66.
- [105] O. Kutzki, F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 612-614.
- [106] vgl. z. B. a) Lit. [67-68]; b) Lit. [93b]; c) Lit. [71].
- [107] J. Duwenhorst, *geplante Dissertation*, Universität Bremen.
- [108] a) R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, B. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauch, S. Iro, A. Langemann, E. LeGoff, W. Leimgruber, W. Luwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7599-7659; b) I. Fleming, *Selected Organic Syntheses*, Wiley, London, **1972**, S. 112-124; c) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1961**, *2*, 383-404; d) R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, B. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauch, S. Iro, A. Langemann, E. LeGoff, W. Leimgruber, W. Luwowski, J. Sauer, Z. Valenta,

- H. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3800-3802; e) R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 651-662.
- [109] a) W. Wang, Y. Kishi, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1129-1132; b) T. G. Minehan, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 972-975; c) T. G. Minehan, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6811-6814; d) F. Romanowski, G. Mai, D. Kusch, F.-P. Montforts, J. W. Bats, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1572-1586; e) F.-P. Montforts, G. Mai, F. Romanowski, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 765-768; f) F.-P. Montforts, F. Romanowski, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 471-473; g) F. Romanowski, *Dissertation*, Universität Bremen, **1989**, S. 32-35; h) R. Schwesinger, R. Waditschatka, J. Rigby, R. Nordmann, W. B. Schweizer, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 600-610.
- [110] a) H. H. Inhoffen, P. Jäger, R. Mähllhop, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *749*, 109-116; b) H. H. Inhoffen, P. Jäger, R. Mähllhop, C.-D. Mengler, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 188-207.
- [111] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Auflage, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 519-520.
- [112] M. G. H. Vicente, L. Jaquinod, R. G. Khoury, A. Y. Madrona, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8763-8766.
- [113] a) S. Mettath, G. Li, T. Srikrishnan, R. Mehta, Z. D. Grossman, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1961-1964; b) S. Mettath, M. Shibata, J. L. Alderfer, M. O. Senge, K. M. Smith, R. Rein, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1646-1656; c) A. Osuka, Y. Ikawa, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 3322-3330; d) A. R. Morgan, D. Skalkos, G. Maguire, A. Rampersaud, G. Garbo, R. Keck, S. H. Selman, *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 133-136; e) M. J. Gunter, B. C. Robinson, J. M. Gulbis, E. R. T. Tiekink, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 7853-7868; f) M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4407-4418; g) D. P. Arnold, R. G. Holmes, A. W. Johnson, A. R. P. Smith, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 1660-1670.
- [114] a) S. Ito, T. Murashima, H. Uno, N. Ono, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 1661-1662; b) A. Boudif, S. Giminez, B. Loock, M. Momenteau, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1215-1219; c) B. H. Novak, T. D. Lash, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3998-4010; d) Lit. [116c]; e) L. T. Nguyen, M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 998-1003; f) R. Bonnett, K. A. McManus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 2461-2466; g) R. Bonnett, K. A. McManus, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, 1129-1130; h) P. S. Clezy, C. W. F. Leung, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1705-1710; i) D. A. May, Jr., T. D. Lash, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4820-4828; j) P. Yon-Hin, T. P. Wijesekera, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6135-6138; k) A. R. Morgan, V. Scherrer

- Pangka, D. Dolphin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 1047-1048; l) P. S. Clezy, A. H. Mirza, *Aust. J. Chem.* **1982**, 35, 197-209; m) P. S. Clezy, C. J. R. Fookes, A. H. Mirza, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 1337-1347.
- [115] z. B. S. Kaur, M. I. Chicarelli, J. R. Maxwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1347-1348 und dort zitierte Literatur.
- [116] a) M. G. H. Vicente, M. T. Cancilla, C. B. Lebrilla, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1998**, 2355-2356; b) Lit. [76]; c) M. G. H. Vicente, A. C. Tomé, A. Walter, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3639-3642.
- [117] F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, P. Maib, G. Mai, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1037-1043.
- [118] a) H. Plieninger, H. Bauer, A. R. Katritzky, U. Lerch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 654, 165-180; b) H. Plieninger, H. Bauer, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 433.
- [119] H. Bauer, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1701-1703.
- [120] a) H. von Dobeneck, E. Brunner, H. Bunke, G. Metzner, R. Schmidt, E. Weil, J. Sonnenbichler, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 410-424 und dort zitierte Literatur; b) C. A. Grob, P. Ankli, *Helv. Chim. Acta* **1949**, 32, 2023-2038; c) W. Siedel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1943**, 554, 144-161.
- [121] a) K. Hartke, H.-D. Gerber, *J. prakt. Chem.* **1996**, 338, 763-765 und dort zitierte Literatur; b) J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, *Synthesis* **1973**, 149-151.
- [122] a) Lit. [66c], S. 107-115; b) Lit. [75b], S. 122-135.
- [123] Lit. [67], S. 70-73 und dort zitierte Literatur.
- [124] *Übersichtsartikel*: a) C. J. Salomon, E. G. Mata, O. A. Mascaretti, *Tetrahedron* **1993**, 49, 3691-3734; b) G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* **1982**, 38, 2225-2277; c) W. C. Groutas, D. Felker, *Synthesis* **1980**, 861-868.
- [125] a) G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. Balaram Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1247-1251; b) R. S. Lott, V. S. Chauhan, C. H. Stammer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 495-496; c) M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 968-969.
- [126] S. Ofner, *Dissertation*, ETH Zürich, **1981**, S. 276-279.
- [127] a) [Lit. 74a];  
b) U. M. Schwartz, *Dissertation*, Universität Frankfurt/Main, **1987**, S. 202-205.
- [128] a) P. Nesvadba, D. Ngoc-Phan, F. Nydegger, A. E. Ferao, A. Gossauer, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1837-1850; b) H. Falk, H. Marko, N. Müller, W. Schmitzberger, H. Stumpe, *Monatsh. Chem.* **1990**, 121, 893-901; c) A. Gossauer, M. Blacha-Puller, R. Zeisberg, V. Wray, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 342-346.
- [129] a) K. M. Smith, M. Miura, I. K. Morris, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4660-4667;  
b) K. M. Smith, R. K. Pandey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 1229-1236;

- c) K. Kohori, M. Hashimoto, H. Kinoshita, K. Inomata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 3088-3093.
- [130] a) F. Watjen, R. Baker, M. Engelstoff, R. Herbert, A. MacLeod, *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 2282-2291; b) U. Pfeiffer, M. T. Riccaboni, R. Erba, M. Pinza, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 993-995; c) R. S. Hosmane, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 831-834; d) R. S. Hosmane, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 363-366.
- [131] W. Schmidt, *Dissertation*, Universität Bremen, **1997** und dort zitierte Literatur.
- [132] G. Haake, D. Struve, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 9703-9704.
- [133] a) D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 878-893; b) U. Schöllkopf, P.-H. Porsch, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 478-479.
- [134] a) P. G. Baraldi, A. Barco, S. Benetti, S. Manfredini, G. P. Pollini, D. Simoni, V. Zanirato, *Tetrahedron* **1988**, 44, 6451-6454; b) P. G. Baraldi, G. P. Pollini, V. Zanirato, A. Barco, S. Benetti, *Synthesis* **1985**, 969-970.
- [135] a) B. Unterhalt, U. Dabringhaus, *Arch. Pharm.* **1991**, 324, 255-256; b) O. Hromatka, D. Binder, K. Eichinger, *Monatsh. Chem.* **1973**, 104, 1520-1525; c) H. Wynberg, A. Logothetis, D. Verploeg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1972-1975; d) R. B. Woodward, R. H. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2229-2235.
- [136] R. Manski, *Forschungspraktikum*, Universität Bremen, **1998**.
- [137] a) O. Fourets, P. Cauliez, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 565-566; b) J. Delaunay, A. Orliac, J. Simonet, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1997**, 324, IIb, 269-273; c) J. Delaunay, A. Orliac, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2083-2084; d) A. Orliac-LeMoing, J. Delaunay, J. Simonet, *New. J. Chem.* **1994**, 18, 901-906; e) J. Delaunay, G. Mabon, A. Orliac, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 667-668.
- [138] a) K. Tanaka, H. Uneme, S. Matsui, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 2965-2972; b) F. G. Mann, D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1549-1563.
- [139] a) L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, 2. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 220; b) B. M. Trost, W. C. Vladuchick, *Synthesis* **1978**, 821; c) B. M. Trost, D. E. Keeley, H. C. Arndt, J. H. Rigby, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3080-3087; d) B. M. Trost, D. E. Keeley, H. C. Arndt, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3088-3100; e) E. M. Burgess, H. R. Penton, Jr., E. A. Taylor, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 26-31.
- [140] a) Lit. [112]; b) S. Knapp, J. Vasudevan, T. J. Emge, B. H. Arison, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2537-2540; c) C. P. Gros, L. Jaquinod, R. G. Khoury, M. M. Olmstead, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, 1, 201-212; d) L. Jaquinod, C. P. Gros, M. M. Olmstead, M. Antolovich, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1996**, 1475-1476.

- [141] a) D. H. R. Barton, J. Kervagoret, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7587-7598;  
b) D. H. R. Barton, S. Z. Zard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1985**, 1098-1100.
- [142] a) A. Ruiz, *geplante Diplomarbeit*, Universität Barcelona und Universität Bremen;  
b) J. Ceron, *geplante Dissertation*, Universität Bremen.
- [143] a) J. T. Gupton, S. W. Riesinger, A. S. Shah, J. E. Gall, K. M. Bevirt, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 976-980; b) J. T. Gupton, D. A. Krolikowski, R. H. Yu, S. W. Riesinger, J. A. Sikorski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4735-4740.
- [144] vgl. u. a. a) Lit. [26]; b) Lit. [36b-c]; c) A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, P. Belik, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 601-603; d) B. Kräutler, M. Puchberger, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1626-1631.
- [145] vgl. u. a. a) Lit. [19]; b) Lit. [22]; c) Lit. [33a]; d) Lit. [3b].
- [146] a) „Hinweise für Autoren 1999“, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 22-32; b) „Instructions for Authors“, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, A III - A XV.
- [147] a) S.-S. P. Chou, C.-M. Sun, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1035-1038; b) T. S. Chou, S.-C. Hung, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3020-3027 und dort zitierte Literatur;  
c) T. S. Chou, S.-C. Hung, H.-H. Tso, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3394-3399 und dort zitierte Literatur.
- [148] D. Struve, *Dissertation*, Universität Bremen, **1994**.
- [149] a) Lit. [68]; b) Lit. [66c] und dort zitierte Literatur.
- [150] F. Löwer, *Dissertation*, Universität Bremen, **1998**,



# Lebenslauf:

## Persönliche Daten:

Olaf Kutzki

geb. am 27. Juli 1973 in Bremen

ledig

## Schulausbildung:

Sept. 1979 - Juli 1983	Grundschule Kirchhuchting, Bremen
Aug. 1983 - Juli 1985	Orientierungsstufe, Schulzentrum an der Hermannsburg, Bremen
Aug. 1985 - Juli 1989	Gymnasium, Sekundarstufe I, Schulzentrum an der Hermannsburg, Bremen
Aug. 1989 - Juni 1992	Gymnasium, Sekundarstufe II, Schulzentrum Huchting, Bremen
Juni 1992	Abitur

## Hochschulausbildung:

Okt. 1992 - Sept. 1994	Grundstudium Chemie, Universität Bremen
Okt. 1994	Vordiplom in Chemie, Universität Bremen
Okt. 1994 - Sept. 1996	Hauptstudium Chemie, Universität Bremen
Okt. 1996	Hauptprüfung zum Diplom in Chemie
Okt. 1996 - Mai 1997	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.-P. Montforts im Institut für Organische Chemie der Universität Bremen mit dem Thema: „Studien zur Synthese von Fulleren-Pyrrol-Addukten“
Mai 1997	Diplom in Chemie, Universität Bremen
Juli 1997 - Januar 2000	Anfertigung der Dissertation „Verwendung einer neuartigen Ringschlußreaktion zur Totalsynthese von Chlorin-Fulleren- und Chlorin-Chinon-Dyaden als Modellsysteme für die Photosynthese“ unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.-P. Montforts im Institut für Organische Chemie der Universität Bremen
Okt. 1997 – Sept. 1999	Promotionsstipendium des Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie (FCI)
seit Oktober 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter für Forschung und Lehre im FB 2 der Universität Bremen