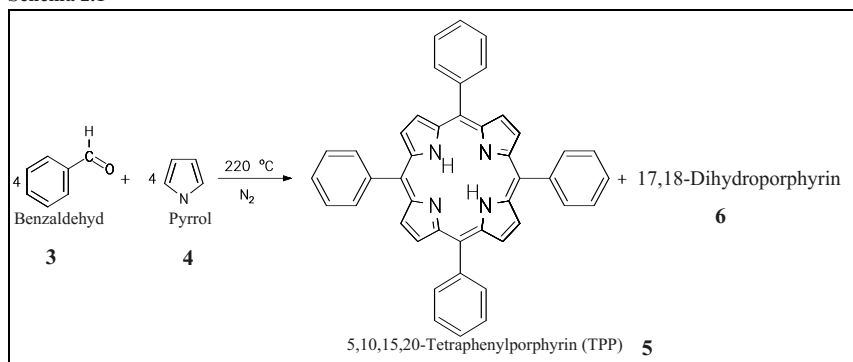


Synthesen *meso*-Aryl-substituierter Porphyrine

1939 berichtete Rothemund [73], dass er mehr als 25 verschiedene aliphatische, aromatische und heterozyklische Aldehyde mit Pyrrol (**4**) umgesetzt hatte, um daraus verschiedene Porphyrine zu erhalten.

Die Synthese von *meso*-Tetraphenylporphyrin (TPP) (**5**) wurde 1941 von Rothemund und Menotti [74] beschrieben. Sie erhitzen Benzaldehyd mit Pyrrol (**4**) unter Stickstoff auf 220 °C, wobei allerdings die Ausbeute weit unter 5 % blieb.

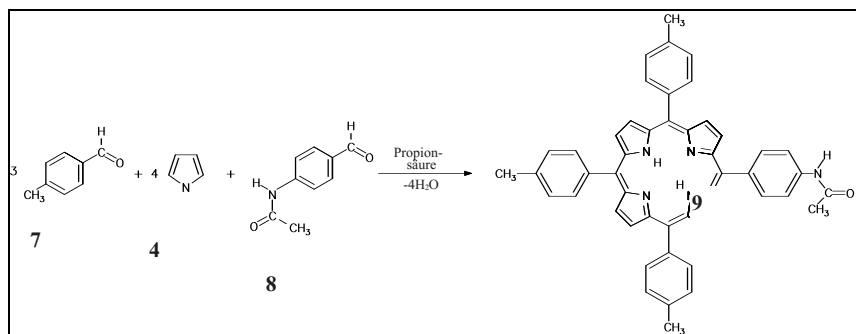
Schema 2.1



Außerdem entstand auch immer das korrespondierende Chlorin (17,18-Dihydroporphyrin) (**6**) als eines der Produkte. Durch Zusatz von Zinkacetat zur Reaktionsmischung konnte Ball [75] 1946 die Ausbeute des TPPs auf 10 % steigern. Adler, Longo und Shergalis [76] konnten 1964 zeigen, dass die Ausbeute an Porphyrinen noch weiter gesteigert werden kann, wenn man in saurem Medium und nicht unter Stickstoff arbeitet. 1967 verwendete Adler dann Propionsäure [77] und konnte damit die Ausbeute auf 20 % steigern.

Verwendet man statt Propionsäure Essigsäure, so kann die Ausbeute sogar auf 35 % bis 40 % gesteigert werden, allerdings ist die Reinigung der Produkte wesentlich aufwendiger als bei der Verwendung von Propionsäure. Mit dieser Methode wurde zum Beispiel das 5-(4'-Acetamidophenyl)-10,15,20-tri(4''-methylphenyl)porphyrin (**9**), das für die Synthese der in dieser Arbeit synthetisierten azobenzolsubstituierten Porphyrine benötigt wurde, hergestellt.

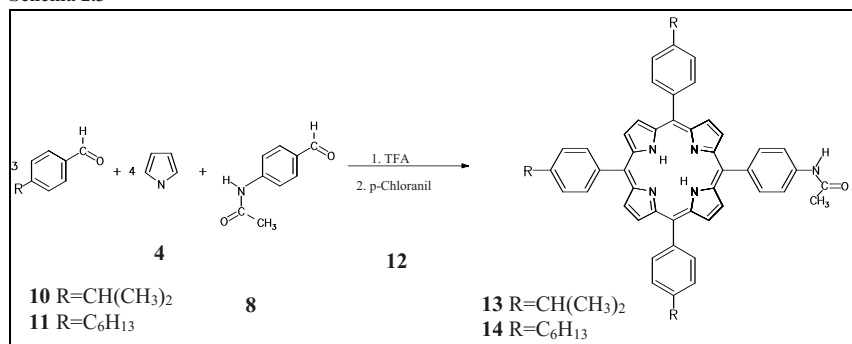
Schema 2.2



Eine weitere wichtige Methode Aryl-substituierte Porphyrine zu synthetisieren ist das von Lindsey [78-80] entwickelte Verfahren. Auch hier werden Aldehyde direkt mit Pyrrolen kondensiert. Die Reaktion wird in Dichlormethan bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Dabei entsteht zunächst ein Porphyrinogen, das durch Zugabe eines Oxidationsmittels, wie zum Beispiel p-Chloranil (**12**) oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon (DDQ), zum Porphyrin oxidiert wird.

Schema 2.3



Mit diesem Verfahren wurden das 5-(4'-Acetamidophenyl)-10,15,20-tri(4''-isopropylphenyl)porphyrin (**13**) und das 5-(4'-Acetamidophenyl)-10,15,20-tri(4''-hexylphenyl)porphyrin (**14**) hergestellt, die als Ausgangsverbindungen für die Synthese der verschiedenen Diporphyrine benötigt wurden.

Die letzte hier genannte Methode zur Synthese *meso*-Aryl-substituierter Porphyrine ist die Kondensation von Aldehyden mit Dipyrrromethanen. Die Reaktion kann in Methanol bei Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure durchgeführt werden, wobei zunächst das Porphyrinogen entsteht, dass durch DDQ zum Porphyrin oxidiert wird [81,82].

Azosubstituierte Porphyrine

Anwendungen in Technik und Medizin

Lüdtke-Buzug, K.

2017, XI, 211 S. 69 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-16312-9