

Expandierte Bakteriochlorine**

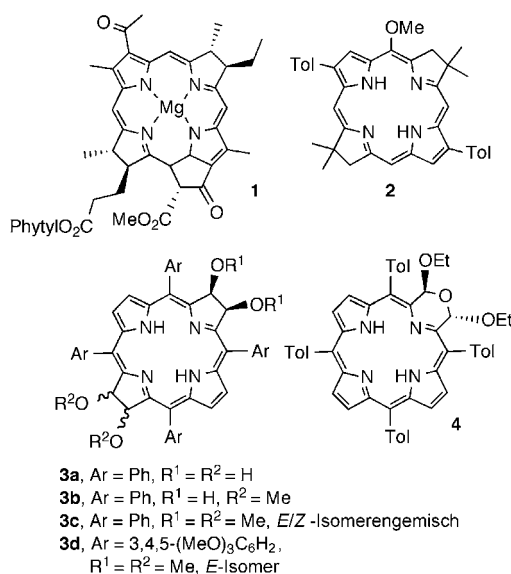
Lalith P. Samankumara, Sarah Wells, Matthias Zeller, Alonso M. Acuña, Beate Röder und Christian Brückner*

Die Mg^{2+} -Komplexe der Bakteriochlorine (7,8,17,18-Tetrahydroporphyrine), z. B. das Bakteriochlorophyll *a* (**1**), dienen bei phototrophen Purpurbakterien, Heliobacteriaceae und grünen Schwefelbakterien als Lichtsammelkomplexe in der anoxygenen Photosynthese.^[1] Bakteriochlorine absorbieren Licht in einem Wellenlängenbereich, in dem die bei grünen Pflanzen sowie Cyanobakterien vorkommenden Chlorophylle (Mg^{2+} -Komplexe der Chlorine, 7,8-Dihydroporphyrine) nicht absorbieren. Bakteriochlorine weisen eine starke Absorption im nahen IR-Bereich auf, weshalb die Photosynthese in größeren Wassertiefen stattfinden kann. Aufgrund der Absorptions- und Emissionseigenschaften im nahen IR-Bereich sowie der effektiven photosensibilisierten Erzeugung von Singulett-Sauerstoff sind synthetische Bakteriochlorine für den Einsatz als Markierungsfarbstoffe in der Photomedizin oder auch als künstliche Lichtsammelkomplexe gut geeignet.^[2,3]

Es sind nur wenige Methoden zur Herstellung synthetischer Bakteriochlorine bekannt. Ein Ansatz besteht in der Modifikation von natürlichen Bakteriochlorinen.^[4] Die Arbeitsgruppen von Lindsey, Holton und Bocian präsentierten neuerdings die Totalsynthese von stabilen Bakteriochlorinen wie **2**.^[5] Ihre Arbeit repräsentiert einen Quantensprung bezüglich der Synthese, des grundlegenden Verständnisses der photophysikalischen Eigenschaften sowie der Anwendungsmöglichkeiten von Bakteriochlorinen.^[3,6]

Von uns^[7] und von anderen vorgeschlagene alternative Ansätze beruhen auf der Überführung von synthetischen Porphyrinen, wie etwa *meso*-Tetraarylporphyrinen durch schrittweises Entfernen von β,β -Doppelbindungen^[8] in Bakteriochlorine. Ein Beispiel ist das Tetrahydroxybakteriochlorin

3a, das durch die OsO_4 -vermittelte Dihydroxylierung von *meso*-Tetraphenylporphyrin erhalten wird.^[7] Zudem haben wir gezeigt, dass durch die Expansion des Dihydropyrrolidin-Rings um ein Sauerstoffatom Chlorine in Morpholinobakteriochlorine **4** überführt werden können.^[9–12] Diese zeigen ein chlorinähnliches und im Vergleich zum ursprünglichen Diolchlorin bathochrom verschobenes Absorptionsspektrum.



Chlorin- und porphyrinähnliche Verbindungen mit nichtpyrrolischen Einheiten konnten zwar bereits von uns^[13] sowie anderen^[14,15] unter Anwendung mehrerer Modifikationsmethoden hergestellt werden, letztlich ist jedoch über die Herstellung derartiger Bakteriochlorine so gut wie nichts bekannt. In Fällen, bei denen die Expansion von zwei sich gegenüberstehenden Pyrrolringen innerhalb des Tetrapyrrol-Makrocyclus gelang, blieb die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome erhalten,^[15] weshalb diese Verbindungen keine für Bakteriochlorine typischen Spektren aufweisen.

Dies wirft die Frage auf, ob das Syntheseverfahren für *meso*-Tetraphenylchlorinen analoge Verbindungen auch für die Herstellung von entsprechenden Bakteriochlorinanaloge verwendet werden kann. Hier zeigen wir, dass dies möglich ist. Es werden *meso*-Tetraarylmorpholinobakteriochlorine vorgestellt, welche eine außergewöhnlich stark ausgeprägte Nichtplanarität aufweisen, über eine sehr interessante Stereostruktur verfügen und sich durch ein weit rotverschobenes, modulierbares Bakteriochlorinspektrum auszeichnen.

Das Dimethoxydihydroxybakteriochlorin **3b** ist vom Tetraol **3a** durch Schutz einer Diolgruppe abgeleitet.^[7] Dieses

[*] L. P. Samankumara, S. Wells, Prof. Dr. C. Brückner
University of Connecticut, Department of Chemistry, Unit 3060
Storrs, CT 06269-3060 (USA)
E-Mail: c.bruckner@uconn.edu
Homepage: <http://bruckner.chem.uconn.edu>

Dr. M. Zeller
Youngstown State University
One University Plaza, Youngstown, OH 44555-3663 (USA)

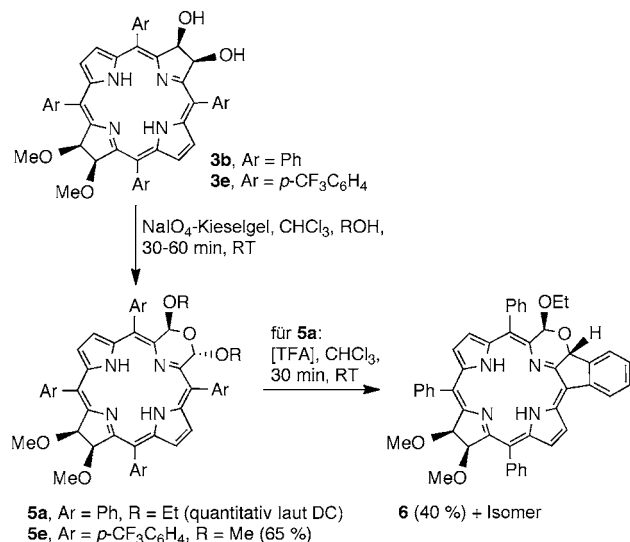
A. M. Acuña, Prof. Dr. B. Röder
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Physik, AG Photobiophysik
Newtonstraße 15, 12489 Berlin (Deutschland)

[**] Wir danken der NSF für die finanzielle Förderung (CHE-0517782 und CHE-1058846 für C.B. sowie ein REU-Stipendium für S.W.). Das Röntgendiffraktometer wurde mithilfe von NSF Grant 0087210, Ohio Board of Regents Grant CAP-491 und Mitteln der Youngstown State University erworben.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201124> zu finden.

Bakteriochlorindiol wurde unter mildesten Oxidationsbedingungen (auf Kieselgel heterogenisiertes NaIO_4 , CHCl_3 , Alkohol, bei Raumtemperatur), unter denen bekanntermaßen die Diolfunktion oxidativ gespalten wird, in ein Secochlorinbisaldehyd-Zwischenprodukt überführt, das unter Ringschluss in ein dialkoxysubstituiertes Morpholin übergeht. Auf diesem Weg wurde in zufriedenstellender Ausbeute ein einziges Produkt erhalten (Schema 1).^[10] Durch NMR-



Schema 1. Synthese der Morpholinobakteriochlorine **5** und **6** (siehe die Hintergrundinformationen für Details).

Analyse konnten die charakteristischen Signale des Morpholinrings nachgewiesen^[10] und die Verbindung als Morpholinobakteriochlorin **5** identifiziert werden. Diese Aussage konnte auch mithilfe von Röntgendiffraktometrie bestätigt werden.^[16]

Das UV/Vis-Spektrum des Morpholinobakteriochlorins **5e** entspricht zwar jenem eines Bakteriochlorins, ist aber im Vergleich zum Spektrum von **3** mehr als 40 nm bathochrom verschoben (bezogen auf λ_{max}), und seine Banden sind deutlich verbreitert (Abbildung 1 A).^[17] Eine mögliche Erklärung für die optischen Eigenschaften liefert die Konformation der Verbindung. Im Gegensatz zum nahezu planaren Makrocyclus des Dimethoxychlorins,^[7] des Morpholinochlorins^[10,11] und des Tetramethoxybakteriochlorins **3d** ist der des Morpholinobakteriochlorins **5e** stark verdreht. Das Bakteriochlorin ist offenbar flexibler als das entsprechende Chlorin, wodurch das Molekülgerüst stärker auf die Spannung reagiert, die das zwischen den sp^3 -hybridisierten pyrrolischen β -Kohlenstoffatomen eingeführte Sauerstoffatom verursacht.^[19]

Eine β - o -Phenyl-Bindung zwischen einem Phenylrest und einem benachbarten Pyrrolring kann durch eine säurekatalysierte Reaktion zustandekommen.^[11,12] Im Fall des Morpholinobakteriochlorins **5a** führt eine analoge Reaktion zu dem einfach anellierten Bakteriochlorin **6**. Die meisten Porphyrine, die diese Bindungen enthalten, weisen bathochrom verschobene Spektren auf.^[20] Dies lässt sich mit der Erweiterung des konjugierten π -Systems durch die idealisiert coplanare(n) *meso*-Arylgruppe(n) erklären. Dagegen zeigt **6** ein

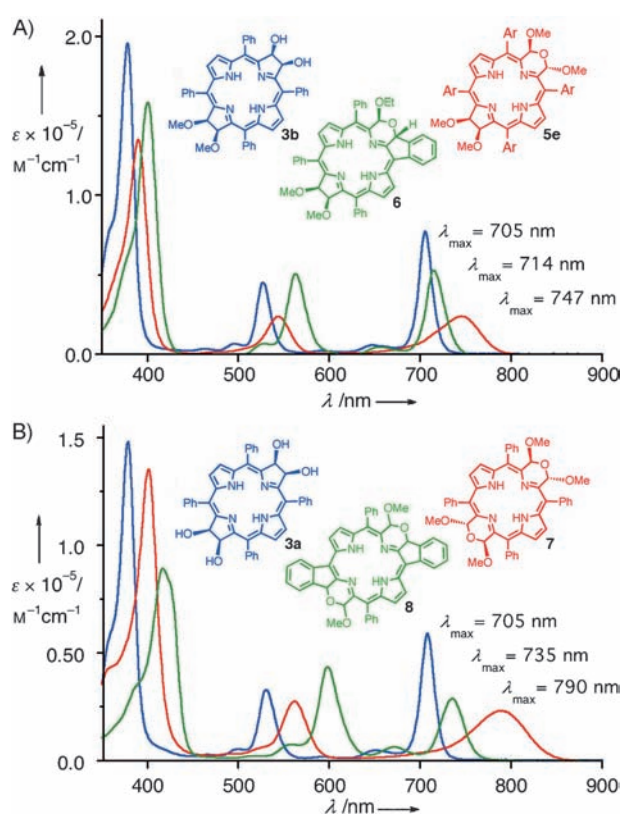


Abbildung 1. UV/Vis-Absorptionsspektren von: A) Dihydroxydimethoxybakteriochlorin **3b** (blau), Morpholinobakteriochlorin **5e** (rot) und dem β - o -Phenyl-verknüpften Morpholinobakteriochlorin **6** (grün); B) Tetrahydroxybakteriochlorin **3a** (blau), Bismorpholinobakteriochlorin **7** (rot) und dem doppelt β - o -Phenyl-verknüpften Bismorpholinobakteriochlorin **8** (grün), aufgenommen jeweils in entsäuertem CH_2Cl_2 .

im Vergleich zu **5a** um 32 nm hypsochrom verschobenes UV/Vis-Spektrum (Abbildung 1 A). Zusätzlich spricht die geringere Verbreiterung der Banden im Spektrum von **6** im Vergleich zu **5a** für ein starrereres Molekülgerüst.

Eine Kristallstrukturanalyse von **6** zeigt, dass die Verknüpfung der Phenylgruppe mit dem Morpholinring zu partieller Planarisierung und der Einführung nichtverdrillter Konformationsmodi („domed“, Sattelform) führt (Abbildung 2).^[21] Somit ist es naheliegend anzunehmen, dass die Veränderungen in den Bakteriochlorin-ähnlichen Spektren von **5** und **6** hauptsächlich auf Konformationseffekte zurückzuführen ist.^[22]

Andere photophysikalische Parameter stützen diese Interpretation.^[24] Beispielsweise zeigt die Standardverbindung Tetramethoxybakteriochlorin **3c** eine Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{F} von 17 % und eine Fluoreszenzlebensdauer τ_{F} von 5.13 ns (Tabelle 1). Die Interkombinationsquantenausbeute Φ_{ISC} beträgt 45 % mit einer Lebensdauer τ_{S} des ersten angeregten Singulettzustands von 5.40 ns. Das Einbinden des Morpholinrings in den Makrocyclus führt zu einer drastischen Reduzierung von Φ_{F} auf 3 %, einer Verkürzung von τ_{F} auf 3.73 ns und einem Anstieg der ISC-Quantenausbeute Φ_{ISC} auf 85 %, die jedoch mit einer Reduzierung von τ_{S} auf 3.77 ns einhergehen. Die Einführung einer β - o -Phenyl-Bindung in **6** führt zu einem geringfügig starrerem Chromophor, erhöht

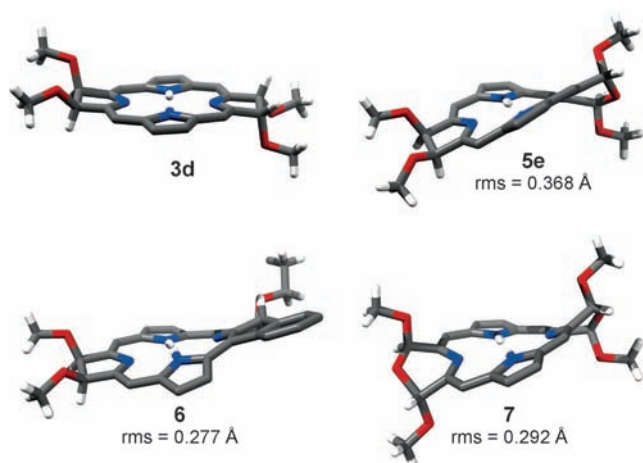


Abbildung 2. 3D-Visualisierung der Molekülstruktur von **3c**, **5e**, **6** und **7**.^[23] Die Blickwinkel sind so gewählt, dass der hintere Pyrrolring in derselben Position erscheint. Der Übersicht halber wurde auf die Darstellung von Lösungsmittelmolekülen sowie *meso*-Aryl- und sp^2 -CH-Wasserstoffatomen verzichtet. Die rms-Werte wurden aus der Abweichung des $C_{16}N_4$ -Makrocyclus (ohne die Pyrrolidin/Morpholin- β -C-Atome) von der Planarität berechnet.^[18]

Tabelle 1: Photophysikalische Parameter der Bakteriochlorin-ähnlichen Chromophore.^[a]

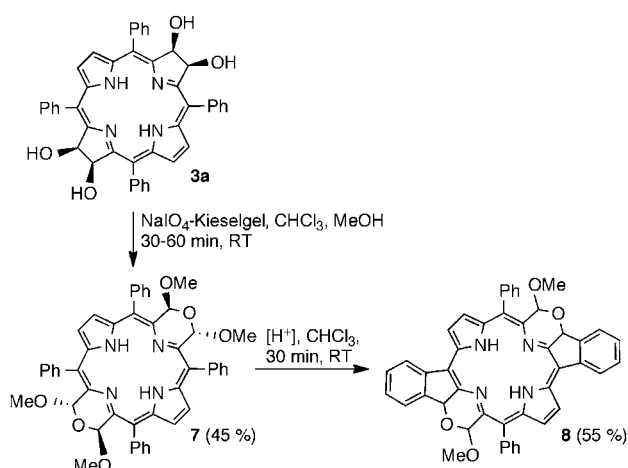
| Parameter | 3c | 5e | 6 | 7 | 8 |
|---------------------------------|-----------|-----------|----------|----------|----------|
| Φ_F (± 0.03) | 0.17 | 0.03 | 0.08 | < 0.01 | 0.18 |
| τ_F [ns] (± 0.02) | 5.13 | 3.73 | 3.90 | 0.32 | 3.45 |
| Φ_{ISC} ($\pm 3\%$) | 0.45 | 0.85 | 0.54 | 0.87 | 0.38 |
| τ_{SI} [ns] ($\pm 10\%$) | 5.40 | 3.77 | 3.99 | 0.45 | 4.07 |

[a] Für experimentelle Details siehe die Hintergrundinformationen.

jedoch nicht dessen Planarität. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F steigt ebenfalls auf 8 % mit einer nur wenig längeren τ_F von 3.90 ns. Die zugehörige Φ_{ISC} reduziert sich auf 54 %, wobei sich τ_{SI} geringfügig auf 3.99 ns verlängert.

Nach den Erfahrungen mit der Synthese von Monomorpholinobakteriochlorinen der Typen **5** und **6** wurde Tetrahydroxybakteriochlorin **3a** den in Schema 1 beschriebenen milden Oxidationsbedingungen in Gegenwart von Methanol unterzogen (Schema 2). Das Hauptprodukt zeigte drastisch vereinfachte 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (nur ein Signal in der β -Region bei $\delta = 7.78$ ppm (d, $^4J = 2.0$), eine Phenylgruppe, mit dem Morpholinring assoziierte H- und sp^3 -Kohlenstoffatome, bei $\delta = 6.14$ bzw. 95.8 ppm und eine Signal für Methoxygruppen), welche die hohe Symmetrie von **7** widerspiegeln. Eine Röntgenstrukturanalyse erbrachte den Beleg für die Bismorpholinobakteriochlorin-Struktur von **7** (Abbildung 2).

Die Konformation des Bismorpholinobakteriochlorins **7** ist im höchsten Maße nichtplanar. Die Effekte der beiden intrinsisch nichtplanaren Morpholinringe verstärken sich kooperativ und führen zu einer enormen Verdrillung des Chromophors. Ungeachtet des Auftretens von fünf stereochemischen Elementen in diesem Molekül (vier sp^3 -Kohlenstoff-Stereozentren in den Morpholinringen sowie die Helizität des Moleküls)^[11] wurden keine Anzeichen für die Bildung von Diastereomeren gefunden. Die Bindung der Ste-



Schema 2. Synthese von Bismorpholinobakteriochlorin **7** und **8** (siehe die Hintergrundinformationen für Details).

reozentren an die Helizität des Makrocyclus, wie sie für die Morpholinobakteriochlorine gefunden wurden, bleibt auch für die Morpholinobakteriochlorine erhalten.^[11] Auch dieser Komplex kristallisiert als Racemat.^[17]

Das UV/Vis-Spektrum von **7** ist aufgrund der starken Verdrillung im Vergleich zum Spektrum von **3a** um 85 nm bathochrom verschoben (bezogen auf λ_{max} ; Abbildung 1B). Außerdem sind die Banden signifikant verbreitert, was auf eine dynamische Konformation hindeutet. Als Konsequenz der nichtplanaren Konformation und der flexiblen Struktur verringert sich Φ_F auf unter 1 % mit einer sehr kurzen τ_F von 0.32 ns (Tabelle 1).^[24] Die Interkombinationsquantenausbeute Φ_{ISC} ist, wie für nichtplanare und flexible Chromophore erwartet, hoch (87 %), jedoch nicht sehr viel höher als für das Monomorpholinobakteriochlorin **5e**, aber mit einer Lebensdauer τ_{SI} von 0.45 ns um fast eine Größenordnung kürzer als für **5e**.

Die Behandlung von Bismorpholinobakteriochlorin **7** mit Spuren von TFA-Dämpfen erzeugte eine neue Verbindung (Schema 2). Hochaufgelöste Massenspektren dieser Verbindung **8** weisen auf eine aus **7** hervorgegangene Struktur hin, der jedoch zwei Äquivalente MeOH fehlen ($C_{46}H_{35}N_4O_4$ für MH^+). Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **8** zeigen die Bildung eines zweifach symmetrischen Moleküls (zwei Signale bei $\delta = 9.13$ und $\delta = 7.96$ ppm (jeweils dd, $^3J = 4.8$ und $^4J = 1.8$ Hz), in Verbindung gebracht mit β -H), das β -o-Phenyl-Bindungen enthält. Das Bakteriochlorin-ähnliche UV/Vis-Spektrum dieser Verbindung hat signifikant schärfere Banden und ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial **7** hypsochrom verschoben, jedoch noch immer gegenüber dem Spektrum von Tetraolbakteriochlorin **3a** um 30 nm bathochrom verschoben (bezogen auf λ_{max} ; Abbildung 1B). Anhand der spektroskopischen Veränderungen, die nach Einbringen der β -o-Phenyl-Bindung in **6** aufgetreten sind, wird der Schluss gezogen, dass **8** eine doppelt anellierte Bismorpholinobakteriochlorin-Struktur aufweist. Auf der Grundlage des Fehlens von Diastereomeren und der aus den NMR-Spektren abgeleiteten Symmetrie des Moleküls kann **8** als das Produkt zweier unidirektionaler β -o-Phenyl-Verknüpfungen angesehen werden.^[25] Die relativen Konfigurationen der Verknüp-

fung und der Methoxygruppe an jedem Morpholinring wurden nicht bestimmt. Während eine *trans*-Anordnung wie in Morpholinobakteriochlorin **6** (und in verwandten Morpholinochlorinen) wahrscheinlich ist, kann aufgrund der extremen Verdrillung und Flexibilität von **7** auch eine *cis*-Anordnung nicht ausgeschlossen werden.^[11]

Die Einführung von zwei β -*o*-Phenyl-Bindungen stabilisiert den (vermutlich nichtplanaren) Chromophor, womit Φ_{FI} auf 18 % ansteigt und sich τ_{FI} auf 3.90 ns verlängert (Tabelle 1).^[24] Die damit verbundene Φ_{ISC} (von 54 %) mit einer τ_{SI} von 3.99 ns liegt recht nahe an den Werten des Bakteriochlorins **3c**, was den stabilisierenden Effekt der β -*o*-Phenyl-Bindung und damit die große Ähnlichkeit der beiden Chromophore illustriert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ring-erweiterung von einem und zwei Pyrrolidinringen in meso-Tetraaryl-7,8,17,18-tetrahydroxybakteriochlorinen zu Morpholinen erfolgreich demonstriert wurde. Dies führte zur Synthese des ersten Bakteriochlorin-ähnlichen Porphyrino-ids, das zwei von Pyrrol verschiedene Heterocyclen enthält. Aufgrund ihrer Nichtplanarität zeigen sie im Vergleich zu den üblichen, planaren Bakteriochlorinen bathochrom verscho-bene optische Spektren mit drastisch verbreiterten Banden. Weiterhin führt das Einfügen einer β -*o*-Phenyl-Bindung in diesen Molekülen zu einer Feinabstimmung ihrer photophy-sikalischen Eigenschaften in Lösung, was den Zusammen-hang zwischen dem Bakteriochlorinchromophor, seiner Konformation und seiner Flexibilität hervorhebt.

Eingegangen am 10. Februar 2012

Online veröffentlicht am 26. April 2012

Stichwörter: Bakteriochlorine · Makrocyclen ·
Optische Eigenschaften · Porphyrinoide

- [1] H. Scheer in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls* (Hrsg.: B. Grimm, R. J. Porra, W. Rüdinger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 1.
- [2] a) Y. Chen, G. Li, R. K. Pandey, *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1105; b) J. S. Lindsey, O. Mass, C.-Y. Chen, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 511; c) Y.-Y. Huang, P. Mroz, T. Zhiyentayev, S. K. Sharma, T. Balasubramanian, C. Ruzie, M. Kraye, D. Fan, K. E. Borbas, E. Yang, H. L. Kee, C. Kirmaier, J. R. Diers, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, M. R. Hamblin, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 4018.
- [3] P. Mroz, Y.-Y. Huang, A. Szokalska, T. Zhiyentayev, S. Janjua, A.-P. Nifli, M. E. Sherwood, C. Ruzie, K. E. Borbas, D. Fan, M. Kraye, T. Balasubramanian, E. Yang, H. L. Kee, C. Kirmaier, J. R. Diers, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, M. R. Hamblin, *FASEB J.* **2010**, *24*, 3160.
- [4] A. S. Brandis, Y. Salomon, A. Scherz in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls* (Hrsg.: B. Grimm, R. J. Porra, W. Rüdinger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 485.
- [5] H.-J. Kim, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5475.
- [6] a) M. Kraye, E. Yang, H.-J. Kim, H. L. Kee, R. M. Deans, C. E. Sluder, J. R. Diers, C. Kirmaier, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4607; b) M. Ptasek, D. Lahaye, M. Kraye, C. Muthiah, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1659; c) M. Taniguchi, D. L. Cramer, A. D. Bhise, H. L. Kee, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 947.
- [7] L. P. Samankumara, M. Zeller, J. A. Krause, C. Brückner, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1951.
- [8] C. Brückner, L. Samankumara, J. Ogikubo, *Handbook of Porphyrin Science*, Band 17 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), World Scientific, River Edge, **2012**, 1–112.
- [9] a) C. Brückner, S. J. Rettig, D. Dolphin, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2094; b) J. R. McCarthy, P. J. Melfi, S. H. Capetta, C. Brückner, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9137.
- [10] J. R. McCarthy, H. A. Jenkins, C. Brückner, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 19.
- [11] C. Brückner, D. C. G. Götz, S. P. Fox, C. Ryppa, J. R. McCarthy, T. Bruhn, J. Akhigbe, S. Banerjee, P. Daddario, H. W. Daniell, M. Zeller, R. W. Boyle, G. Bringmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8740.
- [12] H. W. Daniell, C. Brückner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1688.
- [13] a) J. R. McCarthy, M. A. Hyland, C. Brückner, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1484; b) J. Akhigbe, C. Ryppa, M. Zeller, C. Brückner, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4927; c) S. Banerjee, M. A. Hyland, C. Brückner, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4505; d) J. Akhigbe, J. Haskoor, M. Zeller, C. Brückner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8599; e) J. Akhigbe, G. Peters, M. Zeller, C. Brückner, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2306.
- [14] a) M. J. Crossley, L. G. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 920; b) T. Köpke, M. Pink, J. M. Zaleski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15864.
- [15] a) M. Gouterman, R. J. Hall, G. E. Khalil, P. C. Martin, E. G. Shankland, R. L. Cerny, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3702; b) A. N. Kozyrev, J. L. Alderfer, T. J. Dougherty, R. K. Pandey, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 126; c) C. Ryppa, D. Niedzwiedzki, N. L. Morozowich, R. Srikanth, M. Zeller, H. A. Frank, C. Brückner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5749.
- [16] Spektroskopische Daten und eine Reproduktion der Spektren für alle neuen Komplexe sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst.
- [17] Die UV/Vis-Spektren der Tetrahydroxy-, Dimethoxydihydroxy- und Tetramethoxybakteriochlorine **3** sind faktisch identisch, siehe Lit. [7].
- [18] CCDC-855681 (**5e**), -855679 (**6**) und -855680 (**7**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [19] Die Zunahme der Flexibilität von porphyrinoiden Makrocyclen mit zunehmender Sättigung wurde detailliert beschrieben, siehe z. B.: C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1313.
- [20] a) S. Fox, R. W. Boyle, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10039; b) N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2124; c) N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 30.
- [21] J. A. Shelnutt, X.-Z. Song, J.-G. Ma, W. Jentzen, C. J. Medforth, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 31.
- [22] Diese Aussage ist unabhängig von der laufenden Diskussion zur Ursache der Rotverschiebung von nichtplanaren Porphyrinoiden, siehe z. B.: A. B. J. Parusel, T. Wondimagegn, A. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6371.
- [23] Graphische Abbildungen der Moleküle wurden mit UCSF Chimera (V. 1.5.3) erstellt, University of California, San Francisco, unterstützt von NIH P41 RR001081.
- [24] B. Röder, M. Büchner, I. Rückmann, M. O. Senge, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1152.
- [25] K. S. F. Lau, M. Sadilek, G. E. Khalil, M. Gouterman, C. Brückner, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 1306.