

Diss. ETH Nr. 8749

Untersuchungen über Nitrile der Porphyrinreihe

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

Ulrich Kämpfen

dipl. Chem. ETH

geboren am 1. November 1958

von Brig-Glis, Ried-Brig und Termen (VS)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Eschenmoser, Referent
Prof. Dr. D. Arigoni, Korreferent

Zentralstelle der Studentenschaft
Zürich 1988

Zusammenfassung

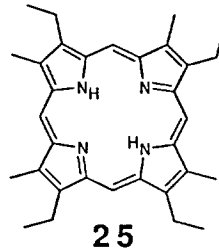
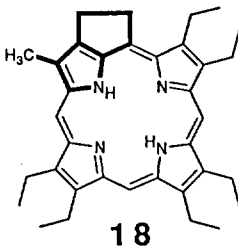
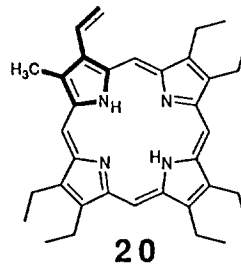
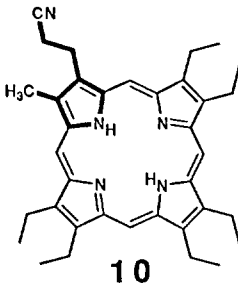
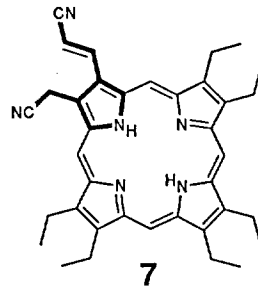
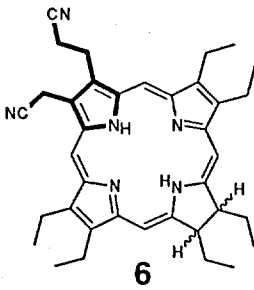
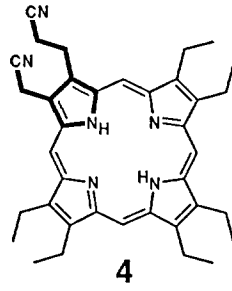
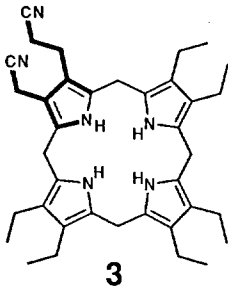
Im Rahmen von systematischen Untersuchungen zur potentiellen, präbiotischen Bildung von Biomolekülen, wurde versucht, an Hand einer Modellverbindung für Octanitriporphyrinogen-III einen rahmenvoraussetzungsgemässen Weg zu den Strukturelementen der Azaform von Chlorophyll a zu finden.

Dazu wurde Octaethylporphyrinogen durch die neuentwickelte "Transplantationsreaktion" in die Modellverbindung Porphyrinogen **3** umgewandelt; nachfolgende Oxidation mit DDQ (2,3-dichlor-5,6-dicyan-benzochinon) führte in hoher Ausbeute zum Porphyrin **4**. Disproportionierung von **4** in einer Schmelze von TBD (1,5,7-Triaza-bicyclo[2.2.0]-5-decen) bei 150° ergab als Hauptprodukte **3**, **6** und **7**. Trockenpyrolyse oder Reaktion von **4** unter basischen Bedingungen lieferte verschiedene Benzoporphyrine als Nebenprodukte.

Descyanidierung der Acetonitrilseitenkette von **3** in TBD bei 200° ergab nach Oxidation mit DDQ **10**; weitere Descyanidierung der Propionitrilseitenkette von **10** an KOH-angeätzten Glaskügelchen bei 400° führte zu Vinylporphyrin **20**. Durch Erhitzen in Chinolin in Gegenwart 3Å-Zeolith bei 250° konnte **20** in Dihydrocyclopenta[*a*]porphyrin **18** umgewandelt werden. In TBD reagiert **20** bei 200° zum an den Vinylgruppen reduzierten Produkt.

Protoporphyrin und Mesoporphyrin konnten mit TBD bei 200°/4h in hohen Ausbeuten zu Etioporphyrin **25** umgewandelt werden. Erhitzen von **25** in N-Deutero-TBD bei 200° führte zum Austausch aller H-Atome. Der H-D-Austausch und die Decarboxylierung verlief mit Metallkomplexen ca. 10mal langsamer.

Pyridin-Mg-protoporphyrinat-dinitril und Bis(pyridin)-Mg-mesoporphyrinat-dinitril konnten durch Partialsynthesen aus den entsprechenden Methylestern in guter Ausbeute hergestellt werden.



Summary

In the context of systematic investigation of potentially prebiotic formation of biomolecules, a way to the structure-elements of the azaform of chlorophyll a under the imposed framework of conditions with a model compound for octanitripleporphyrinogen-III was attempted.

For this purpose octaethylporphyrinogen was converted by the newly developed "transplantation reaction" to porphyrinogen **3** and oxidation with DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone) formed, in high yield, porphyrin **4**. Disproportionation of **4** in a melt of TBD (1,5,7-triazabicyclo [2.2.0]-5-decene) at 150° gave **3**, **6** and **7** as main products. Dry-pyrolysis or reaction of **4** under basic conditions gave **7** and several benzoporphyrins as byproducts.

HCN-elimination of the acetonitrile side-chain in TBD at 200° followed by oxidation with DDQ formed **10**. Further HCN-elimination of the propionitrile side chain of **10** on KOH-etched glass-beads at 400° formed vinyl-porphyrin **20**. Heating of **20** in quinoline in the presence of 3Å zeolite at 250° formed dihydrocyclopenta[*a*]porphyrin **18**. In TBD at 200° **20** formed the vinyl-reduced porphyrin.

In TBD at 200°/4h protoporphyrin and mesoporphyrin formed etioporphyrin **25** in high yield. Heating of **25** in N-deutero-TBD at 200° formed etioporphyrin with all hydrogens exchanged. The H-D-exchange and the decarboxylation was about 10 times slower with metal-complexes.

Bis(pyridine)-Mg-protoporphyrinate-dinitrile and pyridine-Mg-mesoporphyrinate-dinitrile were partially synthesized in good yield from the corresponding methylester.

