

**Synthese und Eigenschaften
peripher substituierter
Hemiporphyrazine**

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

1994

vorgelegt von

Klaus Haberroth

Meinen Eltern

I.	Allgemeiner Teil	
1.	<i>Einleitung</i>	1
2.	<i>Leiterpolymere</i>	1
3.	<i>Bandpolymere auf der Basis porphyrinartiger Metallchelate</i>	3
4.	<i>Hemiporphyrazine</i>	7
II.	Aufgabenstellung	10
III.	Ergebnisse	11
1.	<i>Vorbemerkung</i>	11
2.	<i>Synthese von 4-Alkoxy-2,6-diaminopyridinen</i>	12
3.	<i>Disubstituierte Hemiporphyrazine</i>	15
3.1	<i>Synthese und Eigenschaften</i>	15
3.2	<i>Spektroskopische Untersuchungen der Zwischenstufen</i>	19
3.3	<i>Spektroskopische Untersuchungen der Nickelhemiporphyrazine</i>	24
3.4	<i>Festkörper-NMR-Spektroskopie</i>	38
3.5	<i>Röntgenstrukturanalyse</i>	54
3.6	<i>Ionenspraymassenspektrometrie</i>	59
4.	<i>Tetra- und hexasubstituierte Hemiporphyrazine</i>	65
4.1	<i>Vorbemerkung</i>	65
4.2	<i>Synthese und Eigenschaften</i>	66
4.3	<i>Spektroskopische Untersuchungen</i>	71
5.	<i>Syn/Anti-Hemiporphyrazine</i>	80
5.1	<i>Vorbemerkung</i>	80
5.2	<i>Synthese und Eigenschaften von Syn/Anti-Nitrohëmiporphyrazinen</i>	82
5.2.1	<i>Synthese der Syn/Anti-Nitrohëmiporphyrazine</i>	83

5.2.2	<i>Untersuchungen an Syn/Anti-Nitrohemiporphyrzinen</i>	85	4.2	<i>Tetra- und hexasubstituierte Hemiporphyrzine</i>	126
5.3	<i>Synthese der Syn/Anti-Alkyl- und Alkylxyhemiporphyrzine</i>	88	4.3	<i>Syn/Anti-Hemiporphyrzine</i>	130
5.4	<i>Spektroskopische Untersuchungen der Zwischenstufen</i>	89	4.4	<i>Syn/Anti-Nitrohemiporphyrzine</i>	132
5.4	<i>Untersuchungen an löslichen Syn/Anti-Nickelhemiporphyrzinen</i>	93	4.5	<i>Bisaxial substituierte Hemiporphyrzine</i>	133
6.	Bisaxial substituierte Hemiporphyrzine	100	5.	Anhang	135
6.1	<i>Synthese und Untersuchungen</i>	100	VI.	Literatur	136
IV.	Zusammenfassung	109			
V.	Experimenteller Teil	111			
1.	Vorbemerkungen	111			
2.	Ausgangsverbindungen	112			
2.1	<i>2,6-Pyridindicarbonsäuredibutylester</i>	112			
2.2	<i>4-Alkoxy-2,6-pyridindicarbonsäuredibutylester</i>	113			
2.3	<i>4-Alkoxy-2,6-pyridindicarbonsäuredihydrazid</i>	114			
2.4	<i>Diethyl(4-alkoxy-2,6-pyridindiyl)bis(carbamat)</i>	116			
2.5	<i>4-Alkoxy-2,6-diaminopyridin</i>	117			
2.6	<i>2,4-Diamino-6-octylmercaptopyrimidin</i>	119			
2.7	<i>Substituierte 1,3-Dihydro-1,3-diiminoisindole</i>	119			
3.	Zwischenstufen	120			
3.1	<i>4-Butoxy-2,6-[bis(2,3-dihydro-3-imino-1H-isindol-1-ylidenamino)]pyridin</i>	120			
3.2	<i>1,3-(6'-amino-4'butoxy-2'-pyridylimino)-1,3-dihydroisindol</i>	120			
	<i>5-t-Butyl-(6'-amino-2'-pyridylimino)-1,3-dihydroisindol</i>	121			
	<i>5-Nitro-(6'-amino-2'-pyridylimino)-1,3-dihydroisindol</i>	121			
4.	Hemiporphyrzine	122			
4.1	<i>Disubstituierte Hemiporphyrzine</i>	122			