

Preliminary communication

FRAGMENTIERUNG MIT SUPERNUKLEOPHILEN

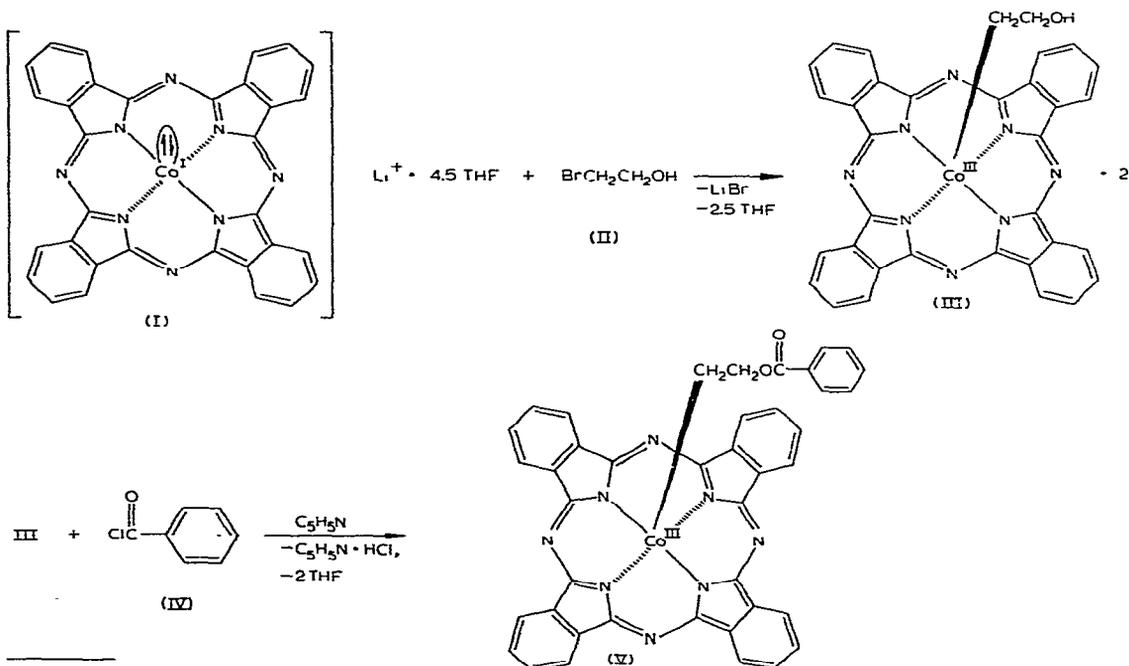
III*. DIE REDUKTIVE FRAGMENTIERUNG VON 2-BENZOYLOXY-ÄTHYL-KOBALT(III)-PHTHALOCYANIN ALS MODELLREAKTION FÜR EINE NEUE SCHUTZGRUPPENTECHNIK BEI PEPTIDSYNTHESEN

HEINER ECKERT und IVAR UGI*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstr. 21, D-8000 München 2 (B.R.D.)

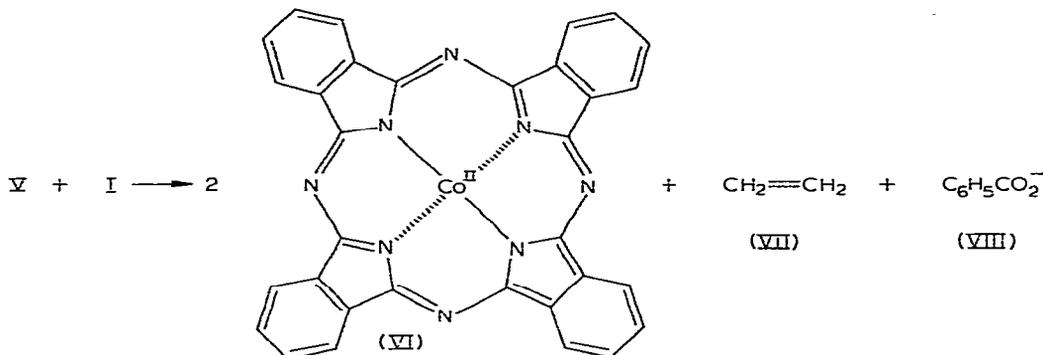
(Eingegangen den 8. Juli 1976)

Lithium-kobalt(I)-phthalocyanin (I) [2,3] wird in 0.1 M methanolischer Lösung bei 20°C innerhalb 1 h durch 2 Bromäthanol (II) zu 2-Hydroxyäthyl-kobalt(III)-phthalocyanin (III) mit 98% d. Th. Ausbeute alkyliert. Die O-Benzoylierung von III mittels Benzoylchlorid (IV) in Pyridin bei 20°C innerhalb 48 h ergibt 60% d. Th. 2-Benzoyloxy-äthyl-kobalt(III)-phthalocyanin (V) in violetten Kristallen.



*II. Mitt. siehe Ref. 1.

Beim Umsetzen mit weiterem I wird eine dazu äquimolare Menge V in 0.1 M acetonischer Lösung bei 20°C innerhalb 45 min unter Bildung von 93% d. Th. Kobalt(II)-phthalocyanin (VI) (IR-Vergleich), 100% d. Th. Äthylen (VII) (Massen-Spektrum) und 66% d. Th. Benzoesäure (VIII) (Mischschmelzpunkt) gespalten, wobei I gegenüber V als Reduktionsmittel wirkt.



Die reduktive Spaltung von V gelingt auch in 0.07 M Lösung in Tetrahydrofuran mit NaBH₄ in 10-fach molarem Überschuss bei 20°C innerhalb 6 min, wobei 87% d. Th. VI und 71% d. Th. VIII erhalten werden, gemäss:



Diese Umsetzungen wurden als Modell-Reaktionen für eine neue Schutzgruppentechnik bei Peptid-Synthesen durchgeführt [4].

Es ist bemerkenswert, dass die Spaltung von V, einem Kobalt(III)-Komplex, zu VI, einem wohldefinierten Kobalt(II)-Komplex führt, im Gegensatz zu analogen Spaltungen von Cobaloxim-Derivaten [5].

In den ¹H-NMR-Spektren von III und V fällt die starke Abschirmung der Methylen-Protonen auf, welche einer solchen von "inneren Ring-Protonen" an aromatischen Systemen entspricht und somit die Metall-Kohlenstoff-Bindung zum Ausdruck bringt.

I: ¹H-NMR(DMSO-*d*₆*, i-TMS): δ (ppm) 1.98 (quint, THF), 3.87 (t, THF), 8.33 (quart, Pc), 9.38 (quart., Pc)

III: ¹H-NMR (Pyridin-*d*₅, i-TMS): δ (ppm) - 3.05 (t, *J* 8 Hz, CH₂), - 0.85 (t, *J* 8 Hz, CH₂), 1.55 (quint, THF), 3.55 (THF), 8.00 (quart., Pc), 9.55 (quart., Pc). Analyse: Gef.: C, 65.90; H, 4.61; N, 14.93. C₄₂H₃₇CoN₈O₃ ber.: C, 66.31; H, 4.90; N, 14.73; Mol.-Gew., 760.74.

V: ¹H-NMR (CDCl₃, i-TMS): δ (ppm) - 3.70 (t, *J* 8 Hz, CH₂), - 1.00 (t, *J* 8 Hz, CH₂), 6.95 (m, C₆H₅), 7.95 (quart., Pc), 9.20 (quart., Pc). Analyse: Gef.: C, 68.46; H, 4.06; N, 15.33. C₄₁H₂₅CoN₈O₂ ber.: C, 68.34; H, 3.50; N, 15.55; Mol.-Gew., 720.64.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

*DMSO = Dimethylsulfoxid; THF = Tetrahydrofuran; Pc = Phthalocyanin.

Literatur

- 1 H. Eckert und I. Ugi, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) C55.
- 2 R. Taube, H. Dreys und T. Duc-Hiep, *Z. Chem.* **9** (1969) 115.
- 3 H. Eckert und I. Ugi, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 847; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14** (1975) 825
- 4 H. Eckert und I. Ugi, *Angew. Chem.*, im Erscheinen.
- 5 H. Eckert, G.N. Schrauzer und I. Ugi, *Tetrahedron*, **31** (1975) 1399.