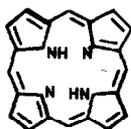


ELEKTROCHEMISCHE REDUKTIONEN AN PORPHYRINEN

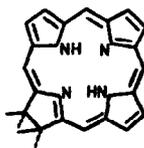
H.H. Inhoffen und P. Jäger
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Braunschweig

(Received 8 April 1964)

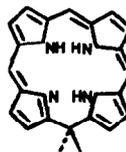
Chlorine (II) unterscheiden sich von Porphinen (I) in ihrem Grundgerüst wesentlich dadurch, daß die ersteren einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen (in 7,8-Stellung) gegenüber dem vollaromatischen Porphin aufweisen (1). Woodward entdeckte bei seiner Chlorophyllsynthese (2) eine andere Gruppe von Dihydro-porphyrinen, die den Mehrgehalt an Wasserstoff an einem Stickstoffatom und an einem Methinkohlenstoff tragen; sie wurden von ihm als Phlorine (III) bezeichnet.



(I) Porphin



(II) Chlorin



(III) Phlorin

Eine Synthese des Chlorophylls, die dem Weg seiner Biosynthese (3) parallel verläuft, könnte als einen der letzten Schritte eine Porphyrin-Chlorin-Umwandlung enthalten. Es ist denkbar, daß in diesem Schritt eine Porphyrin-Phlorin-

Reduktion, gefolgt von einer Phlorin-Chlorin-Isomerisation enthalten ist.

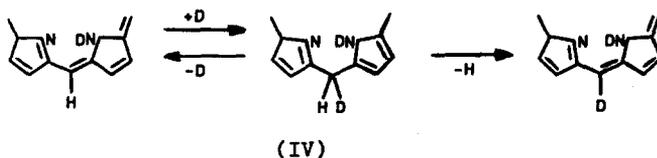
Eine solche Umwandlung wird an unserem Institut auf breiter Basis untersucht. Gängige Reduktionsmittel (z.B. $H_2/Pd-C/CH_3COOH$) führen in der Regel jedoch direkt zu den um 6 Wasserstoffatome reicheren Leuko-Verbindungen. Als ein geeigneter Weg zur partiellen Reduktion von Porphyrinen, die nur 2 Wasserstoffatome einführen sollte, erschien die elektrochemische Reduktion an einer Hg-Kathode bei kontrolliertem Potential, da die Polarogramme untersuchter Porphyrine mindestens 2 dem Übergang von je 2 Elektronen entsprechende Stufen aufweisen (4, 5, 6).

Die elektrochemische Reduktion der folgenden Porphyrine bei einem Potential entsprechend ihrer ersten polarographischen Stufe ergab Produkte, die labil waren und sich besonders in Gegenwart von Luftsauerstoff wieder in ihre Ausgangs-Verbindungen verwandelten, so daß sie nur in Lösung und spektroskopisch untersucht werden konnten.

Mesoporphyrindimethylester (= MPE)
MPE-Cu-Komplex
MPE-Zn-Komplex
MPE-Sn-Komplex
Mesoverdinmethylester (= MVE)
MVE-Cu-Komplex

Das Spektrum des Reduktionsproduktes des MPE ließ ein Phlorin vermuten, die Spektren der übrigen Produkte waren unbekannt. Für das Reduktionsprodukt des MPE konnte inzwischen mit Hilfe einer wiederholten Elektrolyse in rein deuteronenhaltiger Lösung durch anschließende NMR-Messung die Entstehung eines Gemisches von 4 isomeren Phlorinen nachgewiesen werden.

Im NMR-Spektrum der Porphyrine ist das Signal der Methinprotonen durch den "Ringstrom" weit nach niedrigen Feldstärken verschoben (7), so daß es von keinem anderen Signal überdeckt wird und die Integrationskurve sicher ausgewertet werden kann. Bei der Phlorinbildung in deuteriumhaltiger Lösung wird an einem Methinkohlenstoff ein Deuteriumatom aufgenommen, bei der anschließenden Oxydation werden (bei Vernachlässigung des Isotopeneffektes (8)) mit gleicher Wahrscheinlichkeit Wasserstoff wie Deuterium eliminiert. In den Formeln (IV) ist dieser Vorgang für ein Porphyrinmolekül dargestellt. Dabei soll den an den Stickstoffatomen beim Lösen und bei der Reduktion aufgenommenen Deuteriumatomen keine Beachtung geschenkt werden, da sich diese bei der Aufarbeitung wieder gegen Wasserstoff austauschen und für die Kernresonanz ohne Bedeutung sind.



Es läßt sich leicht einsehen, daß auf diese Weise, umgerechnet auf alle 4 Methinstellungen, bei jeder Elektrolyse mit anschließender Reoxydation ein Achtel der noch vorhandenen Methinwasserstoffatome gegen Deuterium ausgetauscht wird. Die Kurve (Abb. 1) gibt den theoretischen Deuteriumgehalt in Abhängigkeit von der Anzahl der Elektrolysen an. Das Signal im NMR-Spektrum sollte so zum allmählichen Verschwinden gebracht werden.

MPE wurde zweimal und fünfzehnmal in Phosphorsäure-Methanol (5 ml 85%ige D_3PO_4 werden mit CH_3OD (97% D-Gehalt) auf 100 ml aufgefüllt und die Mischung mit NaCl gesättigt) bei einer

Spannung etwas über dem Halbstufenpotential von $-0,51$ V (gegen eine Ag/AgCl, KCl ges.-Elektrode) elektrolysiert. Die nach der Aufarbeitung mit Hilfe der Kernresonanz gemessenen Werte von etwa 30% nach 2 Elektrolysen und 97% nach 15 Elektrolysen sind als Kreuze in die Kurve eingezeichnet. Für den Umstand, daß die gemessenen Werte über den berechneten liegen, kommt außer dem eine Wasserstoffvor einer Deuterium-Eliminierung begünstigenden Isotopeneffekt noch eine Disproportionierung des Phlorins während der Elektrolyse in Porphyrin und höhere Reduktionsstufen sowie ein mögliches Phlorin-Isophlorin-Gleichgewicht (9) als Erklärung infrage.

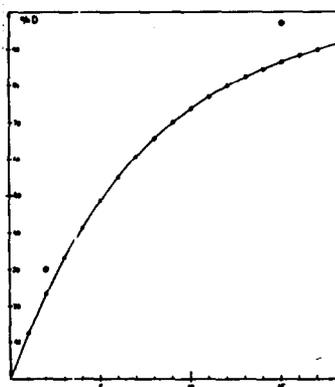
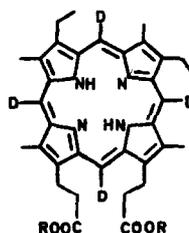


Abb. 1



(V)

Die Abb. 2 zeigt das NMR-Spektrum des 97%igen Tetradeutero-MPE (V), in dem die Signale bei $\delta = 9,75$ und $\delta = 9,83$ (ppm; TMS = 0) (10) praktisch verschwunden sind. In seinem IR-Spektrum ist bei 2275 cm^{-1} eine der C-D Schwingung zuzuordnende Bande zu finden.

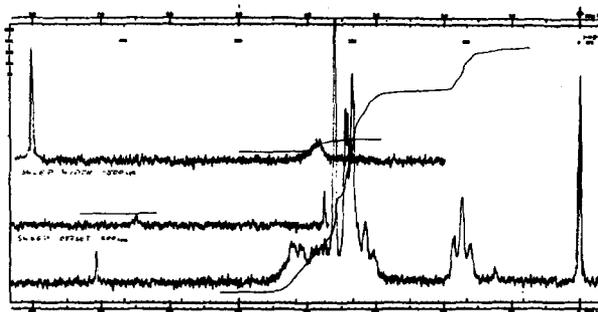


Abb. 2

Untersuchungen weiterer Porphyrin- sowie auch von Chlorin-Hydrierungen sind im Gange.

1. H. Fischer und A. Stern
Die Chemie des Pyrrols II/2, S. 41; AVG Leipzig 1940
2. R.B. Woodward
Angew. Chem. 72, 651 (1960)
3. W. Siedel
Angew. Chem. 66, 735 (1954)
4. J.J. Lingane, C.G. Swain und H. Fields
J. Amer. Chem. Soc. 65, 1348 (1943)
5. J.J. Lingane
J. Amer. Chem. Soc. 67, 1916 (1945)
6. A. Ricci, S. Pinamonti und S. Bellavita
La Ricerca Scientifica 30, 2497 (1960)
7. Edwin D. Becker und R.B. Bradley
Journ. Chem. Phys. 31, 1413 (1959)
8. F.H. Westheimer
Chem. Reviews 61, 265 (1961)
9. R.B. Woodward
Industrie Chimique Belge 11, 1293 (1962)
10. E.D. Becker, R.B. Bradley und C.J. Watson
J. Amer. Chem. Soc. 83, 3743 (1961)