

ELEKTROCHEMISCHE REDUKTIONEN AN PORPHYRINEN UND CHLORINEN II

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

(Received 29 July 1965)

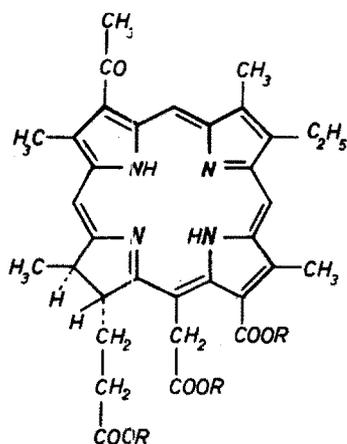
Reduziert man ein Porphyrin, z. B. Mesoporphyrindimethylester, elektrochemisch beim Potential seiner ersten polarographischen Stufe, so erhält man Phlorine (1, 2).

Unter ähnlichen Bedingungen lassen sich Chlorine, z. B. Chlorin e_6 -trimethylester, 2-Desvinyl-2-acetylchlorin e_6 -trimethylester (I), ebenfalls reduzieren. Die auf Grund der Analogie zur Porphyrin-Reduktion naheliegende Vermutung, daß dem Reduktionsprodukt die Struktur eines "Chlorin-Phlorins" zukommt, wird durch folgende experimentelle Befunde bestätigt:

- 1) Die coulombmetrische Elektrolyse beweist, daß das Reduktionsprodukt zwei Elektronen pro Molekül aufgenommen hat.
- 2) Im Kernresonanzspektrum des Reduktionsproduktes sind die Signale der Wasserstoffatome an den Brücken-Kohlenstoffatomen im Vergleich zu den entsprechenden Signalen der Chlorine stark nach höheren Feldstärken verschoben, so daß es denen von Dipyromethanen ähnelt. ⁺⁾

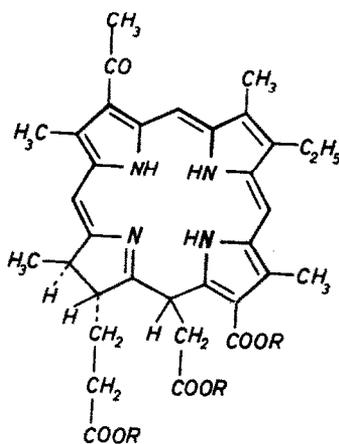
Vergleichende Stabilitätsuntersuchungen an Phlorinen und Chlorin-Phlorinen machen es darüberhinaus wahrscheinlich, daß bei den am Kohlenstoffatom γ substituierten Verbindungen (also den aus Phäophytin unter Erhalt des γ -Substituenten dargestellten Chlorinen) dieses Kohlenstoffatom zur Phlorinbildung herangezogen wird, so daß z. B. das Reduktionsprodukt des 2-Desvinyl-2-acetylchlorin e_6 -trimethylesters die Struktur (II) haben dürfte.

⁺⁾ Spektrum von Herrn Dipl. Chem. R. Mählich



I

$C_{37}H_{42}N_4O_7$, Mol.-Gew. 654

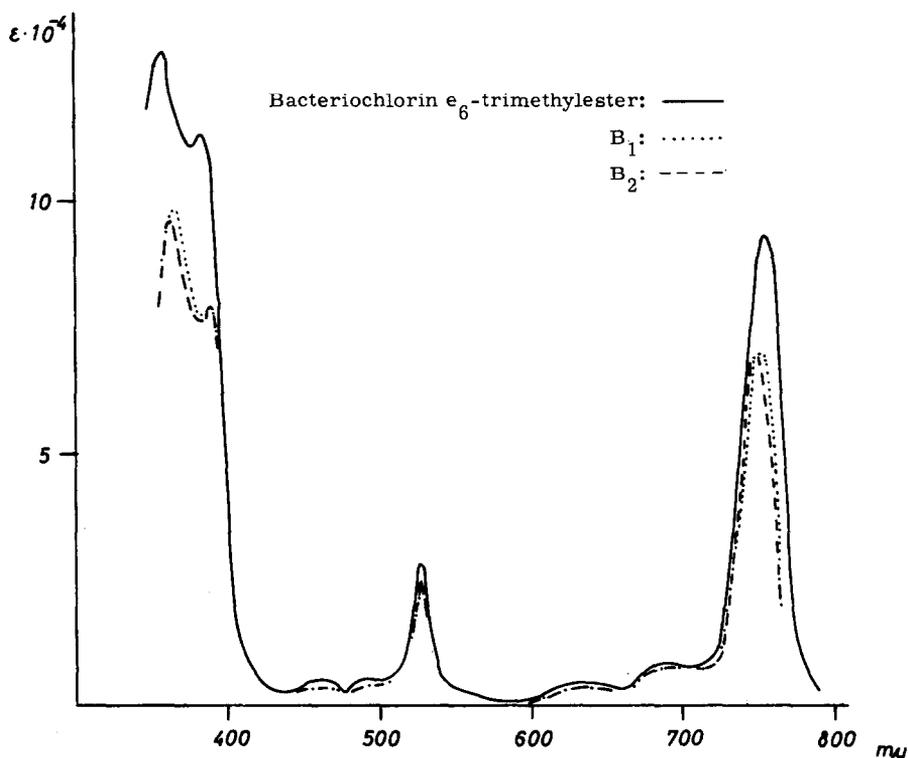


II

$C_{37}H_{44}N_4O_7$, Mol.-Gew. 656

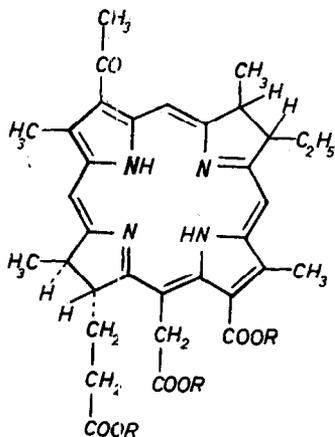
Da in diesen Verbindungen die Aromatizität des Chlorinsystems aufgehoben ist und sie verhältnismäßig stabil sind, erscheinen sie als Ausgangs-Verbindungen für Reaktionen in der Chlorin-Chemie von Interesse:

Bestrahlt man eine Lösung des Phlorins des 2-Desvinyl-2-acetylchlorin e_6 -trimethylesters (II) unter eng umschriebenen Bedingungen (Benzol-Methanol als Lösungsmittelgemisch, Borsäurezusatz) in Gegenwart von Luftsauerstoff mit sichtbarem Licht, so lassen sich nach Aufarbeitung chromatographisch zwei isomere Substanzen B_1 und B_2 abtrennen, deren Elektronenspektren dem Spektrum des Bacteriochlorin e_6 -trimethylesters $C_{37}H_{44}N_4O_7$ (III) stark ähneln (3, 4).



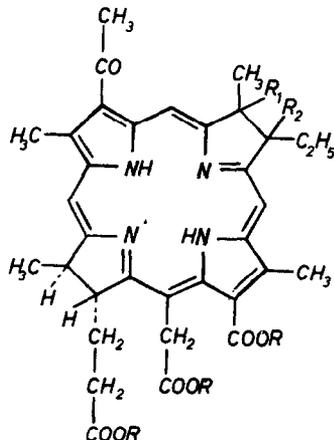
Danach ist in den Photooxydations-Produkten B_1 und B_2 die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 aufgehoben. Die massenspektrometrische Untersuchung⁺⁺) ergab - zunächst überraschenderweise - als Massenzahl des Molekülions für beide Substanzen 702. Die Molmasse des Molekülions wurde zu $702,3245 \pm 0,0035$ ME bestimmt. Die hieraus errechnete Summenformel lautet $C_{38}H_{46}N_4O_9$ und unterscheidet sich von der des Bacteriochlorin e_6 -trimethylesters (III) durch einen Mehrgehalt von CH_2O_2 . Unter weiterer Hinzuziehung des IR-Spektrums (OH-Bande bei 3520 cm^{-1} bzw. 3533 cm^{-1}) und des Massenspektrums (relativ intensives $M-H_2O$ -Fragment) ergeben sich für die beiden Photooxydations-Produkte die isomeren Formeln (IV).

⁺⁺) Durchgeführt von Herrn Dr. J. W. Buchler und Herrn Dipl. Chem. F. v. d. Haar an einem doppelfocussierenden Massenspektrometer MS 9 der AEI, Manchester.



III

$C_{37}H_{44}N_4O_7$, Mol.-Gew. 656



IV

$C_{38}H_{46}N_4O_9$, Mol.-Gew. 702

R_1 u. $R_2 = OCH_3$ oder OH ; $R_1 \neq R_2$

Die Reaktion verläuft vermutlich, ähnlich wie andere photosensibilisierte Oxydationen (5), über die Addition eines Moleküls Sauerstoff, wovon ein Atom zur Reoxydation des Chlorin-Phlorins zum Chlorin verbraucht wird, während das zweite ein 3,4-Epoxyd bildet, das in einer Solvolyse-Reaktion das Endprodukt (IV) entstehen läßt. Das Ausgangs-Chlorin geht unter diesen Bedingungen die neue Reaktion nicht ein.

Dieses Endprodukt (Ausbeute 10% neben Ausgangsmaterial) — Monomethyläther des 3,4-Dihydroxy-bacteriochlorin e_6 -trimethylesters, über deren Stereochemie zunächst nicht entschieden werden kann — stellt somit einen relativ bequemen Übergang vom Chlorin- zum Bacteriochlorin-System dar.

- 1) H. H. Inhoffen und P. Jäger, *Tetrahedron* L. **1964**, 1317
- 2) R. B. Woodward, *Angew. Chem.* **72**, 651 (1960)
- 3) J. H. Golden, R. P. Linstead und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1725
- 4) J. R. Barnard und L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1172
- 5) G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **64**, 12 (1952)