

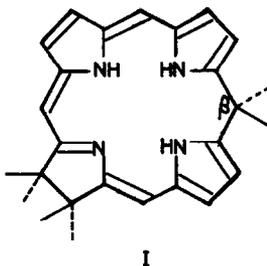
Zur weiteren Kenntnis des Chlorophylls und des Hämins IX

ELEKTROCHEMISCHE REDUKTIONEN
AN PORPHYRINEN UND CHLORINEN III

H. H. Inhoffen und R. Mählich
Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Braunschweig

(Received 5 July 1966)

Die Elektrolyse von Chlorinen beim Potential ihrer ersten polarographischen Stufe führt zu Dihydroprodukten von Chlorinphlorin-Struktur I (1).



Chlorinphlorine sind gegen Oxydationsmittel unbeständig. Sie werden in erster Linie zu den Ausgangschlorinen reoxydiert. Hinsichtlich der Stabilität verschiedener Chlorinphlorine gegen Luftsauerstoff bestehen charakteristische Abstufungen. Die folgende Tabelle, in der die Halbwertszeiten einiger Chlorinphlorine für die Sauerstoff-Reoxydation

(durchgeführt in etwa 10^{-4} molarer Lösung) zusammengestellt sind, möge das verdeutlichen.

	Ausgangschlorin	Halbwertszeit τ des Chlorinphlorins
A	Mesochlorin e ₆ -TME ^{†)}	3, 5 d
	Chlorin e ₆ -TME	6 d
	Rhodin g ₇ -TME	5 d
	Purpurin 7-TME	28 d
	Chlorin p ₆ -TME	35 d
B	Rhodochlorin-DME	1 h
	Isochlorin e ₄ -DME	5 min
C	Methylphäophorbid a	< 1 sec
	Pyromethylphäophorbid a	< 1 sec
	2-Desvinyl-2-acetylpyromethylphäophorbid a	< 1 sec
	Purpurin 18-ME	30 min

Die Stabilitätsunterschiede haben ihre Ursache offensichtlich in der unterschiedlichen Substitution der 6- und γ -Stellungen. Es läßt sich eine Einteilung der Chlorinphlorine in drei Gruppen vornehmen:

- A. Chlorinphlorine mit 6- und γ -Substituenten (ohne Ringbildung dieser Substituenten),
- B. Chlorinphlorine ohne 6- oder ohne γ -Substituenten,
- C. Chlorinphlorine mit Ringschluß zwischen 6- und γ -Substituenten.

†) Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

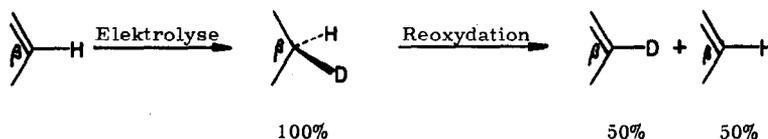
ME = (mono)methylester,
 DME = dimethylester,
 TME = trimethylester.

Der Einfluß der Substitution in 6- und γ -Stellung auf die Stabilität von Chlorinphlorinen gegen Luftsauerstoff läßt sich wie folgt erklären: Durch die Chlorinphlorin-Bildung ergeben sich weitgehende Veränderungen für die Molekülgeometrie. Sie führen bei 6, γ -substituierten Chlorinen, für die man nach Woodward eine gegenseitige Behinderung dieser in einer Ebene liegenden Substituenten anzunehmen hat (2), offensichtlich zu einer sterischen Entspannung (Heraustreten des 6- oder γ -Substituenten aus der gemeinsamen Ebene). Damit wäre die relativ hohe Beständigkeit der Chlorinphlorine der Gruppe A verständlich. Andererseits liegt in Chlorinen, denen entweder der 6- oder der γ -Substituent fehlt, keine derartige räumliche Behinderung vor, so daß einer Reoxydation der Chlorinphlorine der Gruppe B keine sterischen Schwierigkeiten entgegenstehen. Die bemerkenswert große Unbeständigkeit der Chlorinphlorine der Gruppe C läßt sich zwanglos dadurch erklären, daß in ihnen Verzerrungen von Bindungslängen und -winkeln im isocyclischen Ring zwischen den Positionen 6 und γ vorliegen. Diese Annahme wird gestützt durch das Ergebnis, daß das Chlorinphlorin des Purpurin 18-MEs wesentlich stabiler ist als die Phäophorbid-Chlorinphlorine. Im Purpurin 18 sind 6- und γ -Stellung über einen Sechsering miteinander verknüpft, in dem bei einer Chlorinphlorin-Bildung keine so großen Spannungen auftreten sollten wie in einem Fünfring.

Für den Fall 6, γ -substituierter Chlorine lag die Annahme einer γ -Chlorinphlorin-Bildung nahe, da durch den Übergang des γ -Brücken-Kohlenstoffatoms aus der trigonalen in die tetraedrische Konfiguration scheinbar eine wirkungsvolle sterische Entspannung erreicht wird. Elektrolysiert man jedoch Chlorin e_6 -TME in deuteriertem Lösungsmittel (CH_3OD) (3) und reoxydiert das Chlorinphlorin zum Ausgangsprodukt, so ergibt das gemessene NMR-Spektrum überraschenderweise die ausschließliche Bildung des β -Chlorinphlorins^{†)}. Diese folgt un-

^{†)} Die Zuordnung der Methinsignale des Chlorin e_6 -TMEs ist durch Deuteriums-Austausch (für das δ -Proton) und durch den Vergleich der unter standardisierten Bedingungen gemessenen NMR-Spektren verschieden substituierter Chlorine (für das α - und β -Proton) gesichert. (Dissertation Gisela Jeckel, Braunschweig).

mittelbar aus der Intensitätsabnahme des Signals des β -Methinprotons im NMR-Spektrum auf 50%:



Wären γ - oder δ -Chlorinphlorin^{+) neben dem β -Produkt gebildet worden, hätte die Intensitätsabnahme kleiner als 50% sein müssen.}

Wir nehmen an, daß im β -Chlorinphlorin des Chlorin e_6 -TMEs die Ringe II und III und damit auch der 6-Substituent aus der ursprünglichen Molekülebene herausgedreht sind, wodurch die sterische Behinderung von 6- und γ -Substituent beseitigt wäre. Für den Fall des γ -unsubstituierten Rhodochlorin-DMEs ergab die deuterierende Elektrolyse die gleichzeitige Entstehung aller vier strukturisomeren Chlorinphlorine nebeneinander.

^{+) Über die Beteiligung von γ - und δ -Brückenstellung an der Chlorinphlorin-Bildung ist auf diese Weise eine direkte Auskunft nicht zu erhalten. In die γ -Stellung eingeführtes Deuterium würde bei der Reoxydation wieder eliminiert, da diese Methinbrücke substituiert ist. Die δ -Stellung kann als Zentrum hoher Elektronendichte (4) bereits Wasserstoff gegen Deuterium austauschen, wenn das Chlorin in Deuteronen-haltigem Lösungsmittel gelöst wird.}

L I T E R A T U R

1. H. H. Inhoffen und P. Jäger, Tetrahedron Letters, 3387 (1965)
2. R. B. Woodward, Angew. Chem. 72, 651 (1960)
3. H. H. Inhoffen und P. Jäger, Tetrahedron Letters 1317 (1964)
4. R. B. Woodward, Ind. Chim. Belge, 11, 1293 (1962).