

ZUR WEITEREN KENNTNIS DES CHLOROPHYLLS UND DES HÄMINS, XXV (1)

3, 4, 7, 8-Tetrahydro-octaäthylporphin ("Bacterio-octaäthylchlorin")

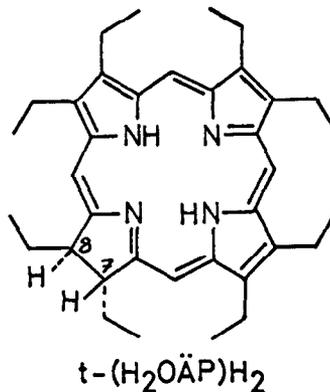
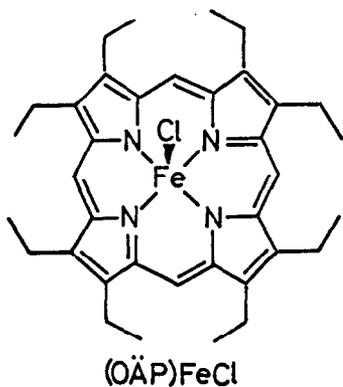
H.H. Inhoffen, J.W. Buchler und R. Thomas

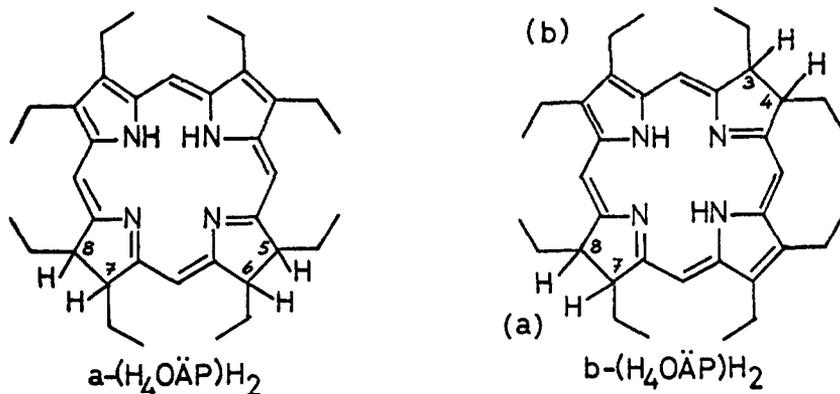
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Received in Germany 10 February 1969; received in UK for publication 20 February 1969)

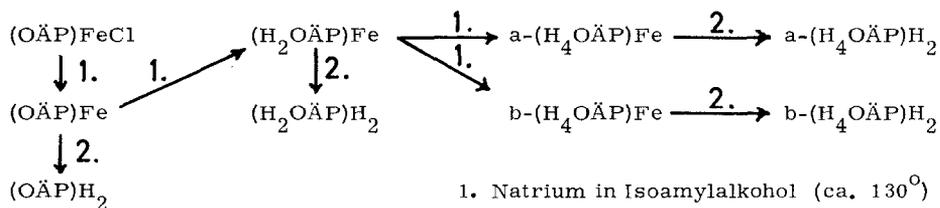
Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Hydrierung des Porphinsystems (2, 3) verwendeten wir erneut die Hydrierung des Octaäthylporphinato-eisen(III)-chlorids (OÄP)FeCl mit Natrium in Isoamylalkohol (4, 5), um Vergleichsmaterial für die Prüfung anderer Hydrierungsmittel zu bereiten (6).

Wir erhielten grünes trans-7, 8-Dihydro-octaäthylporphin t-(H₂OÄP)H₂ ("Octaäthylchlorin"), dessen neu eingetretene, "zusätzliche" H-Atome anticlinal zueinander stehen (6), blauviolette 5, 6, 7, 8-Tetrahydro-octaäthylporphin a-(H₄OÄP)H₂ (a-Tetrahydro-octaäthylporphin mit aneinander liegenden hydrierten Pyrrolringen) und grasgrünes 3, 4, 7, 8-Tetrahydro-octaäthylporphin b-(H₄OÄP)H₂ (b-Tetrahydro-octaäthylporphin, "Bacterio-octaäthylchlorin"), das hier kristallin gefaßt werden konnte. In Spuren wurde auch cis-7, 8-Octaäthylchlorin c-(H₂OÄP)H₂ (6) beobachtet.





Die Umsetzungen sind in nachfolgendem Schema dargestellt:



1. Natrium in Isoamylalkohol (ca. 130°)
2. konz. Salzsäure, dann Wasser

TABELLE 1

Hauptprodukte der Reduktion mit Natrium in Isoamylalkohol

	t-(H ₂ OÄP)H ₂	a-(H ₄ OÄP)H ₂	b-(H ₄ OÄP)H ₂
Ausbeute ^{a)}	18 %	15 %	max. 1,5 %
Schmp.	242°	142°	201°
Massenzahl ^{b)}	536	538	538
λ_{max} (nm) (log ϵ) ^{c)}	646 (5,02)	582 (4,50)	722 (5,32)
δ (>CH) (ppm) ^{d)}	8,91 (2 H)	6,74; 8,71 (je 1 H) ^{e)}	8,82 (4 H)
δ (>NH) (ppm) ^{d)}	9,87 (2 H)	7,58 (2 H) ^{e)}	- 1,88
	- 1,84	+ 1,77	

a) Bez. auf (OÄP)FeCl; 35..40 % (OÄP)H₂ wurden zurückgewonnen.

b) AEI-MS 9 (Direkteinlaß). - c) Intensivste Bande im sichtbaren Bereich (CARY 14, Cyclohexan). - d) VARIAN HA 100 (C₆D₆, 0,05 m, int. TMS). - e) Wie in (5) wird hier für jedes meso-Protonensignal ein Dublett beobachtet, von dem nur 1 Komponente angegeben ist.

Die Produkte wurden unter N_2 durch Chromatographie an Al_2O_3 (Stufe III, neutral; Gradientenelution mit Cyclohexan/Benzol) und Kristallisation rein dargestellt. $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ kristallisierte aus abs. Äther/abs. Methanol in Form hellgrüner Nadeln vom Schmp. 201° .

Die Summenformel des $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ ergab sich aus Elementaranalyse und Masse des Molekül-Ions zu $C_{36}H_{50}N_4$. Das IR-Spektrum zeigte die für Chlorine typische, starke Bande bei 1612 cm^{-1} (7), das Elektronenspektrum (s. Tab. 1) entsprach der Erwartung (4). Das Massenspektrum enthielt bei beiden isomeren Tetrahydroporphinen die sukzessive Abspaltung von 4 Äthylgruppen, die am $(O\ddot{A}P)H_2$ nicht beobachtet wurde. Daraus geht hervor, daß die 4 zusätzlichen H-Atome in beiden Fällen tatsächlich an periphere C-Atome addiert sind.

Die Isolierung des $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ ist insofern von Interesse, weil sie eine vom Elektronenspektrum unabhängige, direkte Charakterisierung des "Bacteriochlorin"-Chromophors gestattete. Die transversale Anordnung der hydrierten Pyrrolringe ging eindeutig aus dem 1H -Resonanzspektrum des $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ hervor, das neben den in Tab. 1 aufgeführten nur aus 5 weiteren charakteristischen Multipletts bestand (Tab. 2; s. auch 6).

TABELLE 2

1H -Resonanz-Signale (gesättigte C-Atome des $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$)

Zuordnung	$-CH_3$ (a)	$-CH_3$ (b)	$>CH_2$ (a)	$>CH_2$ (b)	>CH (a)
δ (ppm)	0, 97 (T)	1, 70 (T)	1, 9-2, 3 (M)	3, 73 (Q)	4, 2-4, 35 (M)

Die Konstitution des $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ erfordert nämlich - bei gleichsinniger Addition der H-Atome - 2 Sätze von Äthylprotonen und nur einen Satz von meso-Protonen (>CH), wie gefunden. Dagegen beobachtet man beim $a-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ in $CDCl_3$ 4 Sätze von Äthylprotonen und 3 Sätze von meso-Protonen (s. auch 5).

Die H-Atome sind in beiden Verbindungen sehr wahrscheinlich sämtlich "trans"-konfiguriert. $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ wird durch Luft in Cyclohexan oder Methanol ausschließlich zu $t-(H_2O\ddot{A}P)H_2$ dehydriert. Ebenso reagiert $a-(H_4O\ddot{A}P)H_2$, aber sehr viel rascher. Nimmt man den "Ringstromeffekt" als Maß für die Stabilität eines cyclischen π -Elektronensystems, so legt auch das 1H -Resonanzspektrum (Tab. 1) nahe, daß $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ stabiler als $a-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ ist.

Im Gegensatz dazu wird bei fast allen Porphyrin-Reduktionen (3) $a-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ bevorzugt vor $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ gebildet. Hier könnte es sich allerdings um kinetisch kontrollierte Reaktionen handeln. Erhitzte man nämlich $t-(H_2O\ddot{A}P)H_2$ (6) mit Hydrazin und Natrium-methylat in Pyridin im Einschlußrohr 6 Std. auf 185° , so erhielt man $b-(H_4O\ddot{A}P)H_2$ in spektrosko-

pisch bestimmten Ausbeuten bis zu 28 % neben Spuren a-(H₄OÄP)H₂, t-(H₂OÄP)H₂ (23 %) und dessen Dehydrierungsprodukt (OÄP)H₂ (49 %). Präparativ ließ sich so in 10 bis 20 % Ausbeute ein b-(H₄OÄP)H₂ gewinnen, das in allen Eigenschaften mit dem aus (OÄP)FeCl₃ bereiteten identisch war.

LITERATUR
=====

1. H. H. Inhoffen und W. Nolte, Tetrahedron Letters 1969, 613(1969).
2. H. H. Inhoffen, P. Jäger, R. Mählhop und C. D. Mengler, Liebigs Ann. Chem. 704, 188 (1967).
3. H. H. Inhoffen, J. W. Buchler und P. Jäger, Fortschritte d. Chem. org. Naturstoffe, Bd. XXVI, 284 (1968). Springer, Wien.
4. U. Eisner, J. Chem. Soc. 1957, 3461.
5. R. Bonnett, I. A. D. Gale and G. F. Stephenson, J. Chem. Soc. (C) 1967, 1168.
6. H. H. Inhoffen, J. W. Buchler und R. Thomas, Tetrahedron Letters 1969, nachstehend.
7. S. F. Mason, J. Chem. Soc. 1958, 976.