

ZUR WEITEREN KENNTNIS DES CHLOROPHYLLS UND DES HAEMINS, XXVIII¹⁾

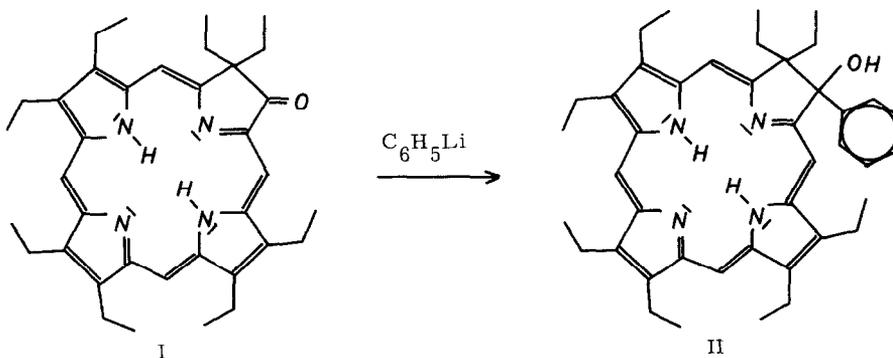
Tridehydro-corphin, ein neues Ligandensystem der Porphyrin-Chemie und dessen Überführung in Corphin-tetragemini-triketone.

H. H. Inhoffen und N. Müller
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig

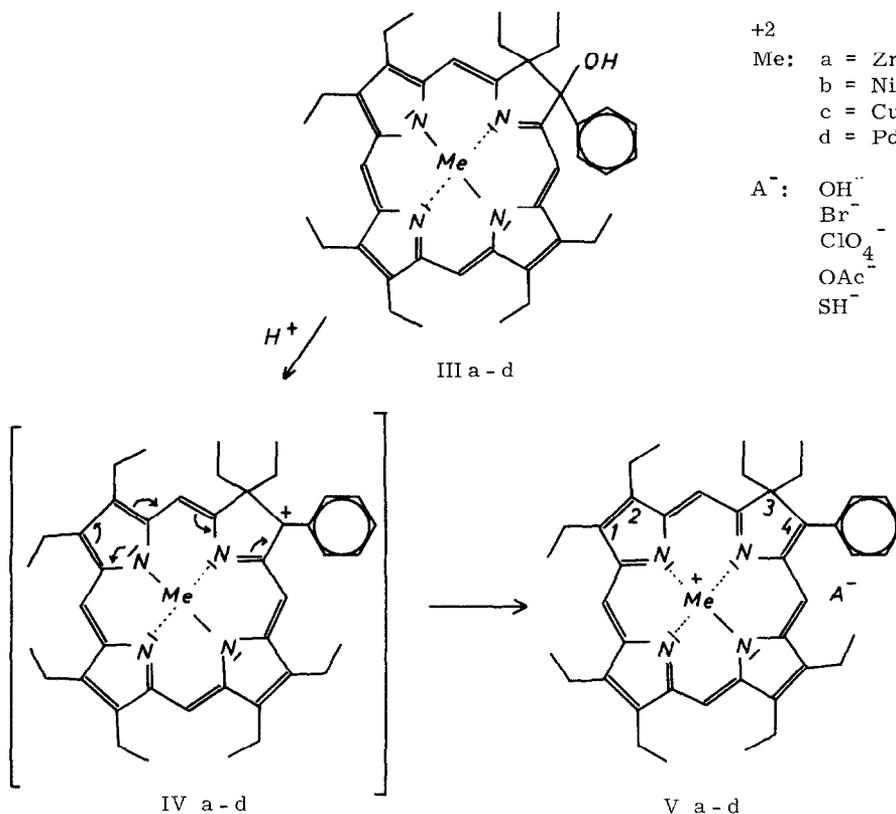
(Received in Germany 26 June 1969; received in UK for publication 8 July 1969)

Die Überführung des Porphins I in ein neues Ligandensystem, ein sogenanntes Tridehydro-corphin V, sowie dessen Umwandlung in die Corphin-Derivate (vergl. ²⁾) vom Typ VII und VIII gelang jetzt durch eine einfache Reaktionsfolge.

Ausgehend vom Octaäthylporphin-geminimonoketon I, erhält man durch Umsetzung mit Phenyllithium das Phenyl-carbinol II. Es zeigte sich auch hier, daß nur lithiorganische Verbindungen mit dieser Carbonylgruppe reagieren können.



Die Bedeutung dieser Reaktion wird bei der Behandlung der Phenylcarbinol-Metallkomplexe III a - d mit Säure erkennbar. Durch die Einführung des Phenylringes am C₄ anstelle einer aliphatischen Seitenkette erreichte man, daß sich die primär gebildeten Carboniumionen IV a - d weder durch eine Protonenabspaltung (insgesamt also Wasser) noch durch Umlagerung in der Seitenkette stabilisieren können. Dies gelingt erst durch Anlagerung eines Anions an das Zentralmetall zu V a - d.



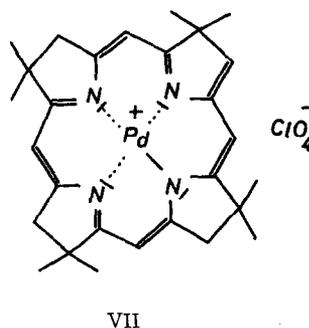
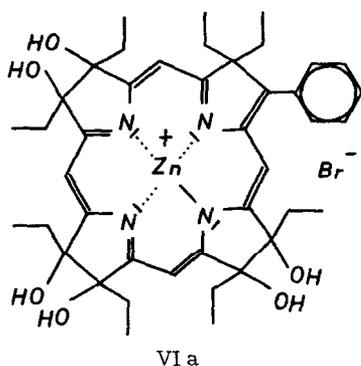
Die in V neu entstandene Doppelbindung zwischen C₁ und C₂ verhält sich wie die übrigen peripheren Doppelbindungen: Sie ist gleichfalls zu Additions-Reaktionen bereit wie ein Olefin.

Der Übergang von III a - d in V a - d verlief in MeOH / CHCl₃ / HOAc in kurzer Zeit quantitativ. Das Anion A⁻ konnte nach der Umlagerung ausgetauscht werden. (Wegen der Vorteile bei der präparativen Schichtchromatographie wurde A⁻ = Br⁻ gewählt).

Die Elektronen- und Kernresonanzspektren von V a - d weisen auf eine starke Herabsetzung der Aromatizität hin, was durch die Kreuzkonjugation, hervorgerufen durch den Phenylring am C₄, gedeutet werden kann, wodurch der "Ringstrom" zusätzlich unterbrochen wird. Die hohe Polarität von V a - d gegenüber III a - d lässt sich durch die Salzstruktur dieser Spezies erklären. Das Massenspektrum zeigt einen Molpeak bei M-HA.

Durch Reaktion der grüingefärbten Verbindung V a mit einem Überschuß an OsO_4 und anschließende Esterspaltung mit H_2S gelangt man zu einem rotviolettten Substanzgemisch, dessen Hauptprodukt VI a darstellt. (Der Ni-Komplex V b ergab bei der Hydroxylierung keine stabilen Verbindungen).

Das Elektronenspektrum von VI a ist vom Typ her identisch mit dem des von A. Eschenmoser²⁾ beschriebenen Octamethyl-corphins VII. Die Absorptionsmaxima sind gegenüber dem direkt-synthetisch dargestellten Corphin bathochrom verschoben, vermutlich wegen des konjugierten Phenylrings und des Zn anstelle von Pd als Zentralatom. Das Kernresonanzspektrum zeigt vier Methinprotonen bei δ : 5,97 ppm; 6,07 ppm; 6,12 ppm; 6,18 ppm (4s/4H) gem. in CDCl_3 7,21 ppm.

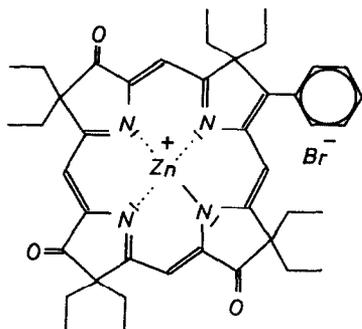


VI a läßt sich mit konz. H_2SO_4 unter Wasserabspaltung in ein Gemisch von grünen Substanzen umlagern, dessen Hauptprodukt zu etwa 20% und eine zweite, isomere Verbindung zu 5% isolierbar sind. Die Massenspektren zeigen einen Molpeak bei $m/e=800$ ME in Übereinstimmung mit der Summenformel $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_3\text{ZnBr}$ (VIII a, IX a).

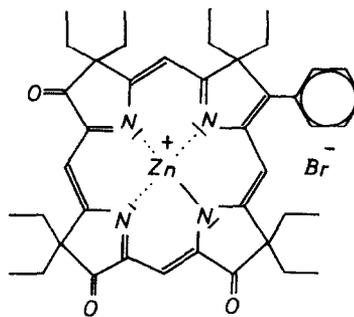
Im Kernresonanzspektrum gleichen sich die beiden gefundenen Isomeren in den Multipletts, die den Methylen- bzw. Methylgruppen der geminalen Äthylgruppen zugeordnet wurden. Im Methinprotonenbereich tritt ein erheblicher Unterschied auf. Das Hauptprodukt zeigt vier Singulets bei δ : 6,47 ppm; 6,63 ppm; 6,80 ppm; 7,14 ppm (4s/4H). Das Spektrum der zweiten Substanz weist Methinprotonen bei δ : 6,62 ppm; 6,64 ppm; 6,67 ppm; 7,04 ppm (4s/4H) gem. auf (beides in CD_2Cl_2 ; $\delta = 5,30$ ppm).

Die Analysen entsprechen den berechneten Werten für Octaäthyl-corphin-tetra-gemini-triketone (als Bromide der Zinkkomplexe).

Schmp.: 279°C (Hauptprodukt); Schmp.: 252°C (zweites Isomeres).



VIII a



IX a

Auf Grund dieser Tatsachen wird auf das Vorliegen von Octaäthyl-corphin-tetragemini-triketonen vom Typ VIII a und z. B. IX a (bei insgesamt acht möglichen Strukturisomeren) geschlossen.

L I T E R A T U R
 =====

1. H. Wolf, I. Richter und H.H. Inhoffen, XXVII. Mitt., Liebigs Ann. Chem., im Druck.
2. A. Eschenmoser, A.P. Johnson, P. Wehrli und R. Fletcher, Angew. Chem. 1968, 622.