

EIN CHLOROFORM-ADDUKT DES OCTAÄTHYLPORPHINATO-ZINN (IV)

DIHYDROXIDS UND SEINE UMWANDLUNG ZU

1-METHYL-2-HYDROOCTAÄTHYLPORPHIN

J. -H. Fuhrhop, T. Lumbantobing und J. Ullrich

Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik, 3301 Stöckheim, Germany

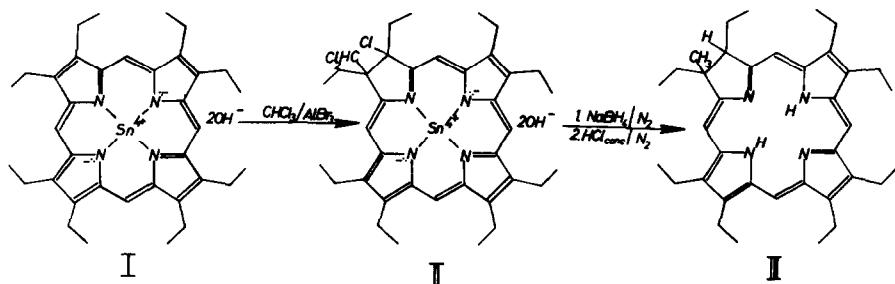
und Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Braunschweig,

33 Braunschweig, Germany

(Received in Germany 11 August 1970; received in UK for publication 17 August 1970)

Wenn Octaäthylporphinato-zinn (IV)-dihydroxid (I) mit einem Überschuß festen Aluminiumbromids und einigen Tropfen Chloroform zu einem Brei verrührt wird, färbt sich die anfangs leuchtend rote Mischung schnell grün. Die übliche Aufarbeitungsprozedur, sowie Chromatographie an Kieselgel ($\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} = 100 : 5$) ergeben in 30%iger Ausbeute eine Verbindung mit einem Metallochlorin-Elektronenspektrum¹ (λ max 621 und 412 nm), die nach der Elementaranalyse etwas mehr als 3 Chloratome pro Molekül enthält. Versuche, diesen amorphen Zinnkomplex zu kristallisieren, scheiterten; aufgrund des Elektronenspektrums, der Bildungsweise und vor allem der Struktur des im folgenden beschriebenen Reduktionsproduktes wird ihm die Struktur (II) zugeordnet.

Die Reduktion von (II) mit Natriumboranat in Äthanol : 35 % Ammoniaklösung = 10 : 1 unter Stickstoff und anschließende Entmetallierung mit konz. Salzsäure unter Stickstoff ergaben in 10%iger Ausbeute 1-Methyl-2-hydro-octaäthylporphin (III) als Hauptprodukt [Schmp. 190 - 193 °; Elektronenspektrum: λ max 644 nm (40.000) und 392 nm (176.000); Massenspektrum: Molmasse $\frac{m}{e}$ 550 (th. : 550); PMR-Spektrum: 1-CH₃ (= "extra-CH₃): 8,75 τ (3H, s); methin-H: 0,325 τ (2H, s), 1,16 τ (1H, s) und 1,31 τ (1H, s); chlorin-H: 5,30 τ (1H, m); 1"-CH₃: 9,07 τ (3H, t) und 9,57 (3H, t).] Wir rationalisieren den Verlauf der Reaktion folgendermaßen: die elektrophile Addition von CHCl₃ an (I) führt zu (II), in welchem mit Natriumboranat alle Chloratome in einer nucleophilen Substitutionsreaktion durch Wasserstoff ersetzt werden. Letzteres Reagenz reduziert gleichzeitig den Zinn (IV)- zu einem Zinn (II)-komplex, der dann mit Salzsäure zu der freien Chlorinbase (III) entmetalliert werden kann^{2,3}.



Friedel-Crafts-Additionsreaktionen oder die Einführung eines zusätzlichen kohlenstoffhaltigen Substituenten an peripherie Doppelbindungen des Porphyrin-Makrocyclus sind bisher nicht beobachtet worden⁴. Der Erfolg der Reaktion ist abhängig von der Natur des Zentralions: von etwa 20 verschiedenen Metallkomplexen³ des Octaäthylporphins gaben nur noch die Germanium- und Palladium-Komplexe eine analoge Reaktion. Die besondere Reaktivität dieser Komplexe führen wir auf ihre außergewöhnliche Stabilität gegenüber Säuren, sowie auf die ausgeprägte Neigung der entsprechenden Zentralionen zurück, die π -Elektronen des Porphyrins zum Ligandenzenrum zu ziehen (hohe Ladungszahl bei Sn^{4+} und Ge^{4+} , hohe Elektronegativität bei Pd^{2+} ; in allen drei Fällen günstiger Ionenradius). Das führt zu einer Bevorzugung des inneren Konjugationsweges⁵ und zu einer Isolierung der peripheren Doppelbindung vom aromatischen System des Makrocyclus, was Additionsreaktionen begünstigt. Weitere Untersuchungen im Hinblick auf Modellreaktionen für die biologische β -Methylierung des Corrinxkerns⁶ im Vit. B₁₂ und Corphinsynthesen⁷ sind im Gange.

References

1. J.-H. Fuhrhop, Z. Naturf. 25b, 255 (1970)
2. W. J. Kroenke und M. E. Kenney, Inorg. Chem. 3, 251 (1964)
3. J.-H. Fuhrhop und T. Lumbantobing, Tetr. Lett. 1970, 2815
4. H. H. Inhoffen, J. W. Buchler und P. Jäger, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe XXVI, 284 (1968)
5. E. B. Fleischer, Accts. Chem. Res. 3, 105 (1970)
6. B. C. Bray und D. Shemin, J. Biol. Chem. 238, 1501 (1963)
7. H. H. Inhoffen und N. Müller Tetr. Lett. 1969, 3209