

Schumm-Devinylierung

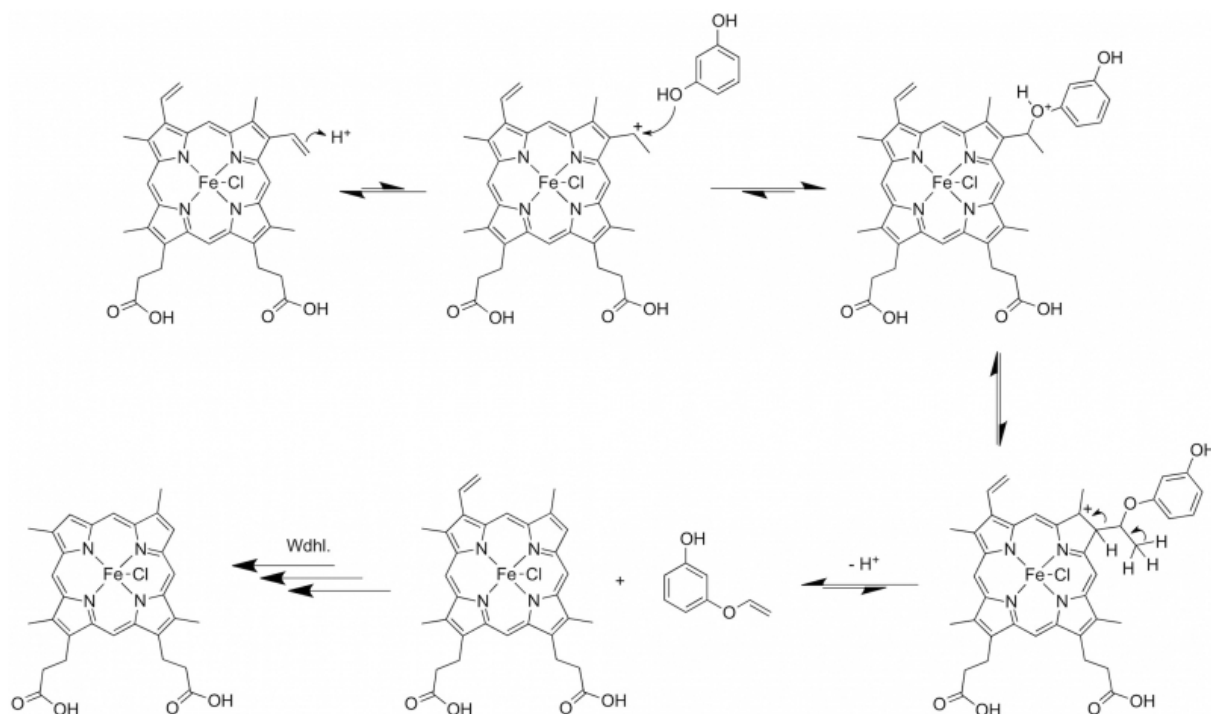
Die Schumm-Devinylierung ermöglicht den Ersatz von Vinylgruppen an Porphyrinen durch Wasserstoffatome durch Schmelzen von α -Vinylporphyrinen mit Resorcin. So ist es insbesondere möglich, die beiden Vinylgruppen des Hämins zu entfernen und dadurch Deuterohäm IX herzustellen, von dem aus durch elektrophile Substitution der beiden freien β -Positionen eine Vielzahl weiterer Porphyrine zugänglich ist. Insofern ist die Schumm-Devinylierung von großer Bedeutung in der Chemie natürlicher Porphyrine und ein gutes Beispiel für die ungewöhnlichen Reaktionen, die diese eingehen.

Benannt nach: Otto Schumm (D)

Entdeckung: 1928

Mechanismus:

Zunächst erfolgt eine O-Alkylierung des Resorcins durch eine Vinylgruppe des Vinylporphyrins. Der so gebildete Resorcinether zerfällt daraufhin wieder zu 3-(Vinyloxy)phenol und dem entsprechenden α -unsubstituierten Porphyrin.



Schumm-Devinylierung zur Herstellung von Deuteroporphyrin-IX-dimethylester aus Häm

Literatur:

1. Schumm, O. "Über die Gewinnung von Hämindervivaten durch Brenzreaktionen. 2. Mitteilung. I. Darstellung des Pyratins aus Häm durch die Resorcinschmelze. II. Darstellung und Eigenschaften des Pyroporphyrins. III. Eisenung von Porphyrinen in der „Eisen-Phenolschmelze“ und Umwandlung von Eisenporphyratinen durch Phenole und Phenolschwefelsäure."

Z. Physiol. Chem. **178**, 1 (1928).

2. DiNello, R. K., Dolphin, D. H. "Evidence for a fast (major) and slow (minor) pathway in the Schumm devinylation reaction of vinyl porphyrins." *J. Org. Chem.* **46**, 3498 (1981).