

Zur weiteren Kenntnis des Chlorophylls und des Hämins, VII¹⁾

Über Meso-oxo-porphinogene

von Hans Herloff Inhoffen*), Jürgen-Hinrich Fuhrhop und Friedrich von der Haar

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig

Eingegangen am 24. Mai 1966

H. Fischers Xanthoporphinogene werden als *meso*-Tetraoxo-porphinogene identifiziert. Die Reduktion von Octaäthyl-xanthoporphinogen (**3a**) mit Zink/Eisessig ergibt Tetrahydro- α - γ -dioxo-octaäthylporphinogen (**4**), das mit Luftsauerstoff zum Dihydro- α - γ -dioxo-octaäthylporphinogen (**5**) oxydiert wird. **5** läßt sich auch durch Reduktion von **3a** mit NaBH₄ erhalten. Die Einwirkung von HBr/Eisessig bei 150° auf **3a** führt zum α -Oxo-octaäthylporphinogen (**6**), das mit Acetylchlorid zum α -Acetoxy-octaäthylporphin (**7**) reagiert. Die Strukturen wurden mit Hilfe der UV-, IR-, NMR- und Massenspektren aufgeklärt.

Im Jahre 1927 war die Struktur des Porphin-Gerüsts noch nicht endgültig geklärt. Zur Diskussion stand neben der später durch verschiedene Porphyrin-Synthesen bewiesenen Küsterschen Formulierung als tetrapyrrolischer Macrocyclus noch die „indigoide“ Struktur der Tetrapyrroläthylene. *H. Fischer* erkannte zu dieser Zeit bereits die Richtigkeit des Küsterschen Vorschlages, suchte aber trotzdem nach einer experimentellen Methode, mit der sich die „indigoide“ Struktur beweisen oder ausschließen ließ. So übertrug er²⁾ Oxydationsversuche mit Bleidioxid, die beim Indigo erfolgreich gewesen waren, auf Ätioporphyrin-I und Mesoporphyrin. Bei dieser Oxydation in Chloroform/Eisessig (5:1) wurden in hohen Ausbeuten intensiv gelbe, kristalline Verbindungen erhalten, die um vier Sauerstoffatome reicher waren als die entsprechenden Porphyrine. Die eindeutige Strukturaufklärung dieser „Xanthoporphinogene“ gelang jedoch nicht.

Versuche mit diesen neuartigen Verbindungen zeigten deren interessante Eigenschaften: Reduktion mit Natriumamalgam führte zu den Ausgangsporphyrinen. Die Xanthoporphinogene zeigten keine Bande im sichtbaren Bereich; sie waren gegen konz. Schwefelsäure stabil, bildeten keine Metallkomplexe, enthielten vier aktive Wasserstoffatome, und bei der Reduktion mit Zink/Eisessig trat ein farbloser, luftempfindlicher Stoff auf, der nur noch zwei Sauerstoffatome enthielt. Alle Nachweisreaktionen für die möglichen Sauerstoff-haltigen funktionellen Gruppen versagten.

*) Prof. *Heinrich Ruschig* in freundschaftlicher Verbundenheit zum 60. Geburtstag gewidmet.

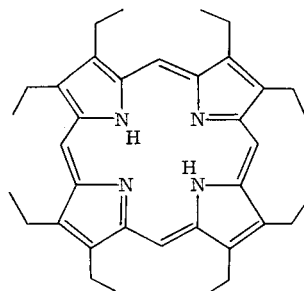
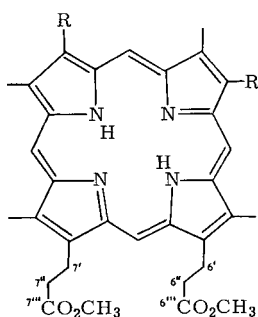
¹⁾ VI. Mitteilung: *H. H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop, H. Voigt und H. Brockmann jr.*, Liebigs Ann. Chem. **695**, 133 (1966).

²⁾ *H. Fischer* und *A. Treibs*, Liebigs Ann. Chem. **457**, 209 (1927).

Die Hauptschwierigkeit, eine befriedigende Formulierung für die Xanthoporphinogene zu finden, lag in der offenbar ungleichartigen Bindung der vier eingetretenen Sauerstoffatome, von denen sich nur zwei mit Zink/Eisessig eliminieren ließen. *H. Fischer* vermutete daher eine Struktur, bei der zwei Sauerstoffatome als Aminoxide am Stickstoff hafteten, während die beiden anderen in noch ungeklärter Weise als tertiäre Hydroxy-Gruppen vorliegen sollten. 1942 gelang die Reduktion der Xanthoporphinogene zu Monooxo-porphinogenen, bei denen der Sitz des Sauerstoffs in *meso*-Stellung durch Derivat-Bildung mit Benzoylchlorid nachgewiesen werden konnte³). Damit war eines der vier Sauerstoffatome lokalisiert worden.

Bildung und Struktur der Xanthoporphinogene

Wir interessierten uns für die *in-vitro*-Überführung von Porphyrinen in Gallenfarbstoffe⁴) und begannen unsere Versuche zur Oxydation der *meso*-Stellung von Porphyrinen mit der Aufklärung der Struktur der Xanthoporphinogene und ihrer Reduktionsprodukte. Nach den Fischerschen Vorschriften wurden Proto-, Meso- und Deutero-porphyrin (**1a**–**c**) sowie Octaäthylporphyrin (**2**) oxydiert. **1b**, **1c** und **2** ergaben dabei in 70-proz. Ausbeute die entsprechenden Xanthoporphinogene, während Protoporphyrin (**1a**) zu einem braunen Pyrrol-Gemisch abgebaut wurde. Bei allen dargestellten Xanthoporphinogenen gelang die Rückbildung der Ausgangsporphyrine mit Natriumamalgam zu wenigstens 60% d. Th.



- | | | |
|--|---|-------------------|
| <p>1a: R = CH=CH₂; Protoporphyrin
 b: R = C₂H₅; Mesoporphyrin
 c: R = H; Deutero-porphyrin</p> | } | als Dimethylester |
|--|---|-------------------|

2: Octaäthylporphyrin

Die Analysen der erhaltenen Xanthoporphinogene gaben befriedigende Werte für vierfach oxydiertes Porphyrin mit 2 Moll. Kristallwasser. Das UV-Spektrum bestand jeweils aus einer einzigen Bande bei 340 m μ . ($\epsilon = 4 - 5 \cdot 10^4$). Im IR-Spektrum zeigte sich eine intensive Carbonyl-Bande bei 1600–1615 cm⁻¹. *Kenner*⁵) gibt für Pyrrol-

³) Vgl. *E. Stier*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **272**, 239 (1942).

⁴) *R. Lemberg*, Rev. pure appl. Chem. **6**, 1 (1956).

⁵) *A. H. Jackson*, *G. W. Kenner*, *G. McGillivray* und *C. S. Sach*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 676 (1965).

ketone eine Carbonyl-Absorption bei 1582 cm^{-1} an. Aus dem *NMR-Spektrum* ließ sich ersehen, daß der Ringstrom des Porphin-Kerns⁶⁾ in den Xanthoporphinogenen nicht mehr existiert.

Die CH_2 -Protonen des Octaäthyl-xanthoporphinogens (**3a**) erzeugen ein einziges Quadruplett bei $7.02\ \tau$ (bei **2**: $5.88\ \tau$), die Methyl-Protonen ein Triplet bei $8.74\ \tau$ (**2**: $8.07\ \tau$); das NH-Protonen-Signal erschien bei $-1.9\ \tau$ (**2**: $13.77\ \tau$) (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. Kernresonanzsignale (τ -Werte) von Xanthoporphinogenen und entsprechenden Porphyrinen

Die Spektren, bis auf das erste, wurden in Deuteropyridin bei 80° aufgenommen. Es bedeuten: S = Singulett, T = Triplet, Q = Quadruplett. — Die *kursiv* gesetzten Zahlen geben die Stellung der C-Atome an.

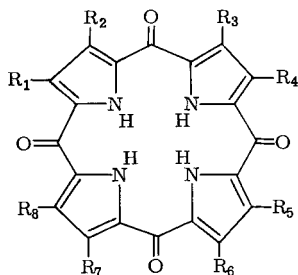
Verbindung	<i>meso</i> -H	$-\text{CH}_2-$	CH_3	NH (β -Pyrrol-H)
Octaäthylporphin (2) in CDCl_3	-0.18 (S)	5.86 (Q)	8.05 (T)	13.77
Octaäthylporphin (2)	-0.25 (S)	5.88 (Q)	8.07 (T)	?
Mesoporphyrin- dimethyl- ester (1b)	0.12 (S) 0.05 (S) 0.02 (S) -0.11 (S)	$5.72, 5.67$ (T; $6', 7'$) 6.08 (Q; $2', 4'$) $6.70, 6.73$ (T; $6'', 7''$)	$(2'', 4'')^*$ $6.64, 6.59, 6.53$ (S; $1,3,5,8$) 6.42 (S; $6''', 7'''$)	13.57
Deutero- porphyrindimethyl- ester (1c)	0.27 (S) 0.24 (S) 0.23 (S) 0.07 (S)	6.82 (T; $6'', 7''$) 5.78 (T; $6', 7'$)	$6.75, 6.70, 6.60$ (S; $1,3,5,8$) 6.49 (S; $6''', 7'''$)	? (1.20)
Octaäthyl-xantho- porphinogen (3a)	—	7.02 (Q)	8.74 (T)	-1.9
Meso-xantho- porphinogen- dimethylester (3b)	—	7.22^{**} ($2', 4'$) 6.92 (T; $6', 7'$) 6.78 (T; $6'', 7''$)	$7.55, 7.52$ (S; $1,3,5,8$) 6.45 (S; $6''', 7'''$)	-1.6
Deutero-xantho- porphinogen- dimethylester (3c)	—	$7.25, 7.19$ (T; $6', 7'$) $6.95, 6.88$ (T; $6'', 7''$)	$7.68, 7.63, 7.66$ (S; $1,3,5,8$) 6.52 (S; $6''', 7'''$)	? (2.97)

*) Nicht gemessen. — **) Unaufgelöstes Multiplet.

Zusammenfassend läßt sich über die Spektren im UV-, IR- und NMR-Bereich der Xanthoporphinogene sagen, daß sie sich sämtlich als von einfachen Pyrrolen herührend interpretieren lassen. Die Verwandtschaft zu den Porphyrinen ist trotz Erhaltung des tetrapyrrolischen Macrocyclus in diesen Spektren nicht zu erkennen (vgl. Tab. 1). Hierin liegt ein weiterer Hinweis darauf, daß die Eigenschaften des Porphin-Kerns wesentlich von seinem Ringstrom bestimmt werden.

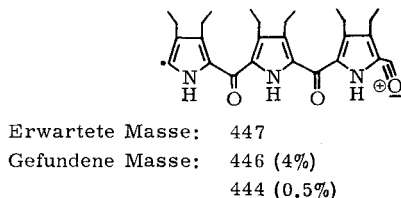
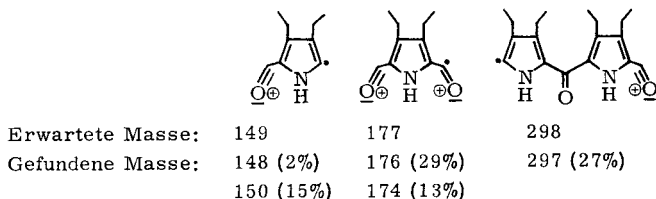
⁶⁾ E. D. Becker, R. B. Bradley und C. J. Watson, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3743 (1961).

Mit Hilfe des NMR-Spektrums, unterstützt von den Daten im UV- und IR-Bereich, konnte den Xanthoporphinogenen **3a–c** eindeutig die *meso*-Tetraoxoporphinogen-Struktur zugeordnet werden.

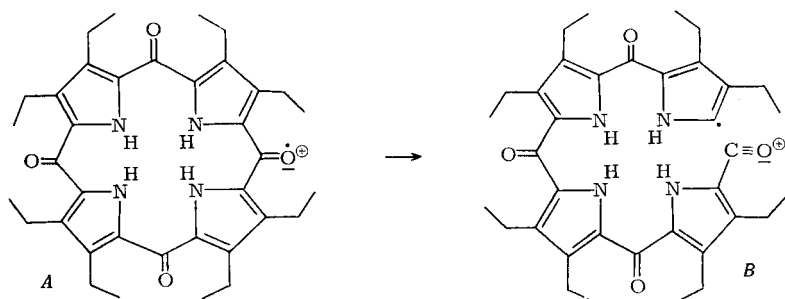


- 3a:** R₁-R₈ wie in **2**
(Octaäthylxanthoporphinogen)
b: R₁-R₈ wie in **1b**
(Mesoxanthoporphinogen)
c: R₁-R₈ wie in **1c**
(Deuterioxanthoporphinogen)

Das Massenspektrum des Octaäthyl-xanthoporphinogens stimmt mit dem Strukturvorschlag **3a** überein. Die wichtigsten Fragmente gehen aus folgendem Schema hervor:



Der Molekülpeak lag wie erwartet bei $m/e = 596$ (100%). Das übrige Spektrum deuten wir wie folgt: Im ersten Schritt wird eine α -Pyrrol-Bindung im Molekül-Ion *A* gespalten, wobei das Ion *B* entsteht. *B* spaltet nun 29 ME (9%) ab; die Massenmessung ergibt, daß diese Fragmentierung sowohl dem Verlust von C_2H_5 als auch von CHO entspricht ($M - C_2H_5 : M - CHO = 2:1$). Der Verlust von C_2H_5 wurde beim Octaäthylporphin selbst nicht beobachtet, was als Hinweis darauf angesehen werden kann, daß die hohe Stabilität des Porphin-Konjugationssystems im Xanthoporphinogen verloren gegangen ist. Das Ion $M - 29$ vermag nun zu decarboxylieren ($M - 57, C_2H_5 + CO; 5\%$). Von *B* aus bilden sich durch fortlaufende α -Spaltungen der Carbonyl-Brücken Bruchstücke geringerer Massenzahlen. Die durch einfache Homolyse entstehenden Fragmente sind jedoch von äußerst geringer Intensität, während Ionen, die durch Wasserstoffumlagerung entstanden sind, stark hervortreten. Bei Bruch-



stücken, die nur einen Pyrrol-Ring enthalten, handelt es sich sowohl um Abstraktion als auch um Anlagerung eines H-Atoms (vgl. das Schema auf S. 95); bei **4** und **5** (Formeln S. 98) liegen die Verhältnisse analog. Bei Fragmenten mit mehreren Pyrrol-Kernen sind nur die um ein H-Atom ärmeren Spezies von Bedeutung. Neben diesen charakteristischen Bruchstücken treten noch andere geringerer Intensität auf, die durch weiteren Verlust von 2 H-Atomen entstanden sind. Die Triebkraft dieser Wasserstoffumlagerungen dürfte die Ausbildung von stabilen Ionen mit gerader Elektronenzahl sein⁷⁾: So würde für eine einfache Pyrrol-Einheit mit einer Carbonyl-Brücke ein Peak $m/e = 149$ erwartet. Tatsächlich sind aber nur Peaks bei $m/e = 148$ und 150 (2 bzw. 15%) deutlich ausgeprägt. Daß jeweils ein um ein H-Atom reicheres bzw. ärmeres Bruchstück-Paar vorlag, wurde durch Massenmessungen bewiesen.

Auch die Massenspektren der Verbindungen **3b** und **3c** sprechen für die angegebene Struktur. Wie bei **3a** setzt, ausgehend vom Molekular-Ion M^{\oplus} [$m/e = 656$ (100%) bzw. 600 (100%)], eine lebhaftige Fragmentierung über den gesamten Bereich des Spektrums ein. Da die Intensitäten im unteren Massenbereich nur sehr gering sind, müssen zur Analyse der Spektren ausführliche Massenmessungen durchgeführt werden.

Eine genaue Analyse der gesamten Spektren soll erst erfolgen, wenn wir an weiteren Vergleichsproben das Verhalten der Seitenketten bei der Fragmentierung geprüft haben. Die Fragmentier-Freudigkeit des Xanthoporphinogen-Kerns im Gegensatz zum Porphin-Kern läßt uns die Xanthoporphinogene für massenspektrometrische Struktur-Untersuchungen unbekannter Porphyrine als besonders geeignet erscheinen.

Den Macrocyclus mit vier Carbonyl-Brücken kann man ohne Schwierigkeit sowohl im Dreiding- als auch im Stuart-Briegleb-Modell aufbauen. Beide Modelle zeigen, daß die Pyrrol-Ringe senkrecht zur Molekülebene sehr beweglich sind, was die Unfähigkeit der Xanthoporphinogene zur Komplexbildung erklären könnte, und daß die sterische Hinderung der *meso*-Sauerstoffatome durch die *peri*-ständigen Alkylgruppen so groß ist, daß z. B. die Unmöglichkeit einer Oxim-Bildung verständlich erscheint.

Die Bildungsweise der Xanthoporphinogene läßt sich nicht leicht verstehen. Immerhin weisen mehrere Arbeiten auf die besondere Reaktivität von Pyrrol-Derivaten gegen-

⁷⁾ Vgl. das analoge Verhalten bei Ipecacuanha-Alkaloiden: H. Budzikiewicz, S. C. Pakrashi und H. Vorbrüggen, Tetrahedron [London] **20**, 399 (1964).

über Bleidioxid bzw. Bleitetraacetat hin: *Siedel* und *Winkler*⁸⁾ beschrieben z. B. die Acetoxylierung von Pyrrol- α -methyl-Gruppen mit Bleitetraacetat, bei der β -Pyrrol-Substituenten nicht angegriffen wurden. *Kuhn* und *Kainer*⁹⁾ fanden, daß 2.3.4.5-Tetra-phenyl-pyrrol mit Bleidioxid zum roten Tetraphenylpyrrolyl-Radikal reagierte, dessen hervorragendste Eigenschaft eine kräftig dehydrierende Wirkung war. Die Xanthoporphinogen-Bildung aus Porphyrinen kann man danach vielleicht als radikalische Oxydation deuten, bei der nur die besonders aktivierten α -Pyrrol-Substituenten angegriffen werden.

Reduktionsreaktionen

Das Xanthoporphinogen **3a** wurde kurze Zeit mit *Zink/Eisessig* behandelt. Es resultierte bei schneller Aufarbeitung in 80-proz. Ausbeute ein Produkt, das aus Aceton in weißen, rautenförmigen Blättchen kristallisierte, einen Zersetzungspunkt von 256–260° aufwies und sich an der Luft allmählich braun färbte. Unter CO₂ bei –20° aufbewahrt, war die Verbindung monatelang haltbar. Das UV-Spektrum wies zwei Banden bei 326 und 302 m μ auf; im IR-Spektrum lag eine intensive Carbonyl-Bande bei 1600 cm⁻¹. Das NMR-Spektrum enthielt ein Singulett für vier Protonen bei 6.17 τ , zwei Quadrupletts für die Methylen-Protonen und zwei Triplets für die Methyl-Protonen (Tab. 2).

Tabelle 2. Kernresonanzdaten (τ -Werte) von Tetrahydro- α,γ -dioxo-octaäthylporphinogen (**4**) und Dihydro- α,γ -dioxo-octaäthylporphinogen (**5**) in CDCl₃

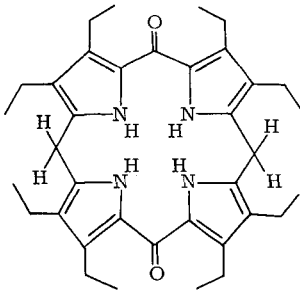
Es bedeuten: S = Singulett, T = Triplett, Q = Quadruplett. – Die *kursiv* gesetzten Zahlen geben die Intensität an.

Verbindung	<i>meso</i> -H (S)	–CH ₂ – (Q)	CH ₃ (T)	NH (S)
4	6.17 (4)	7.29	8.83	1.28
		7.58	8.94	
5	3.14 (1) 6.17 (2)	7.23	8.72	–0.33
		7.41	8.91 (?)	
		7.55		

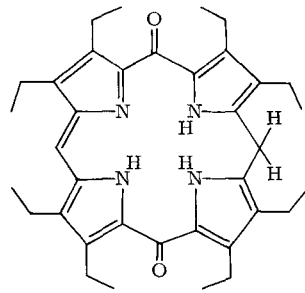
Auf Grund des IR- und NMR-Spektrums ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Struktur des Reduktionsproduktes: Tetrahydro- α,β - oder *Tetrahydro- α,γ -dioxo-octaäthylporphinogen* (**4**). Die Tatsache, daß im NMR-Spektrum nur je zwei gleich intensive Multipletts für die Methylen- bzw. Methyl-Protonen auftreten, spricht sehr für das Vorliegen der symmetrischen Struktur **4**. Ein Isomeren-Gemisch ist unwahrscheinlich, weil die Methylenbrücken-Protonen ein einziges, scharfes Signal geben. Wie

⁸⁾ *W. Siedel* und *F. Winkler*, Liebigs Ann. Chem. **554**, 162 (1943).

⁹⁾ *R. Kuhn* und *H. Kainer*, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **12**, 325 (1953).



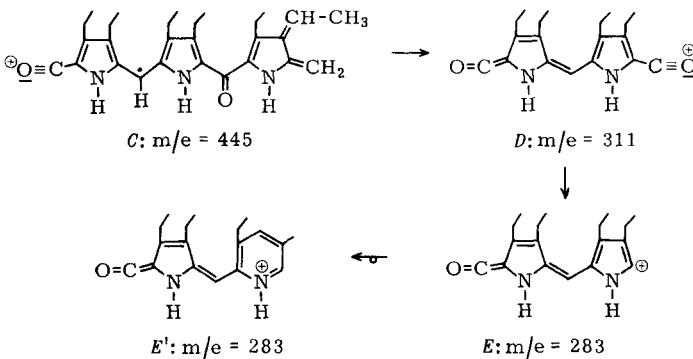
4: Tetrahydro- α,γ -dioxo-octaäthylporphino-gen



5: Dihydro- α,γ -dioxo-octaäthylporphino-gen

das NMR-Spektrum deutet auch das *Massenspektrum* darauf hin, daß es sich bei dem hier beschriebenen Reduktionsprodukt um die transversale Dioxo-Verbindung 4 und nicht um das vicinale Isomere handelt.

Vom Molekül-Ion ($m/e = 568$, 100%) aus setzt eine dem Octaäthyl-xanthoporphino-gen (3a) ähnliche Fragmentierung ein: Verlust von 15 ME (CH_3 , 6%), 17 ME (OH , 3%), 43 ME ($\text{CH}_3 + \text{CO}$, 2%) und 57 ME ($\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}$, 3%). Für den Übergang von M^{\oplus} auf $(\text{M}-29)^{\oplus}$ wurde ein metastabiler Peak bei 511.5 (theoret. 511.4) gefunden. Das nächste Fragment tritt bei $m/e = 445$ (metastabiler Peak für $\text{M}^{\oplus} \rightarrow m/e = 445$ bei 348.5; theoret. 348.6) auf und entsteht aus M^{\oplus} durch den Verlust eines Pyrrol-Ringes mit zwei zusätzlichen H-Atomen unter Ausbildung eines Ions, das z. B. als C formuliert werden kann. Von da aus setzt eine zu M^{\oplus} analoge Fragmentierung ein (C-15, C-29, C-43, C-57). Das erste Bruchstück mit nur zwei N-Atomen, dem wir die Struktur D zuordnen möchten, liegt bei $m/e = 311$. D vermag zu decarboxylieren, wobei E bzw. die umgelagerte Form E' ($m/e = 283$; 30%) entsteht. Es ist das intensivste Fragment-Ion des Spektrums, wenn man vom doppelt geladenen Ion $\text{M}-123$ ($m/e = 222$; 35%) absieht.



Würde man das Bruchstück bei $m/e=311$ von der vicinalen Struktur 4 ableiten, so müßte man in einer zweistufigen Fragmentierungsreaktion die Spaltung einer Methylen-Brücke direkt am Pyrrol-Ring fordern, während die wesentlich labilere Carbonyl-Brücke nicht angegriffen

wird. Nach den bisherigen Erfahrungen erscheint dies als sehr unwahrscheinlich. Deshalb ist auch aus massenspektrometrischen Erwägungen heraus die transversale Struktur **4** vorzuziehen.

4 wurde in Chloroform/Methanol so lange mit *Luftsauerstoff* oxydiert, bis in der Lösung kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar war. In 60-proz. Ausbeute konnten rote Kristalle vom Zers.-P. 269° erhalten werden, deren Elektronenspektrum in Chloroform aus drei Banden (538, 410 und 309 m μ in der Reihenfolge zunehmender Intensität) bestand. Das IR-Spektrum der Verbindung wies eine Carbonyl-Bande bei 1602 cm⁻¹ auf. Im NMR-Spektrum (Tab. 2, S. 97) trat ein Singulett für ein Methin-Proton bei 3.14 τ auf; bei 6.17 τ lag ein weiteres Singulett für zwei Methylen-Protonen. Offensichtlich war also nur eine der beiden Methylen-Brücken in **4** zur Methin-Brücke oxydiert worden; es war das *Dihydro- α - γ -dioxo-octaäthylporphinogen* (**5**) entstanden. Eine plausible Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der beiden Methylen-Brücken bei der Oxydation vermögen wir noch nicht zu geben.

Das gleiche Diketon **5** entstand auch bei der Reduktion des Xanthoporphinogens **3a** mit *Natriumborhydrid* in Methanol. Der Identitätsnachweis wurde durch UV-, IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch den Misch-Schmelzpunkt beider Produkte erbracht. Eine grüne Substanz, die sich zunächst chromatographisch abtrennen ließ, bestand wahrscheinlich aus einem Porphinogen-Gemisch mit Komponenten, die möglicherweise vier, drei oder zwei Sauerstoffatome enthielten. Beim Stehenlassen an der Luft ging dieses grüne Substanzgemisch vollständig in das Diketon **5** über. Es handelt sich hier wahrscheinlich um die primär entstehenden *meso*-Hydro-hydroxy-Verbindungen.

Das *Massenspektrum* des Diketons **5** zeigt, wie die Tetraoxo- und Tetrahydro-dioxo-Verbindungen **3a** und **4**, ausgehend von M[⊕] den Verlust von 15 ME (CH₃, 5%), 28 ME (CO, 8%), 29 ME (hier nur C₂H₅, 9%), 43 ME (CO + CH₃, 2%) und 57 ME (CO + C₂H₅, 11%). Unterschiedlich zur Tetrahydro-Verbindung **4** ist bei **5** die relativ starke Decarbonylierung des Molekular-Ions (M-28, 8%), die sich auch in der Ausbildung des zugehörigen metastabilen Peaks M[•] = 511.5 (theoret. 511.3) ausdrückt. Im unteren Massenbereich ist die Fragmentierung nur schwach und nicht sehr charakteristisch, wie es auch bei Porphyrinen beobachtet wird¹⁰⁾; dies ist durch die zunehmende Konjugation erklärlich.

Auffällig im Gesamtspektrum ist ein ausgeprägter Peak bei m/e = 283 (28%). Wie aus der Intensität des ¹³C-Peaks (m/e = 283.5) zu ersehen ist, entsprechen 13% dieses Peaks dem Molekül-Ion M^{2⊕}, während 15% durch die Fragmentierung (M-283)[⊕] entstehen. Auch mit 15% ist dies noch die stärkste Fragmentierung im Gesamtspektrum (M-57 = 11% entspricht dem nächst intensiven Fragment-Ion). Die Ausbildung eines genau halbzahligen Bruchstücks (566/2 = 283) läßt sich, ausgehend von der Struktur **5**, durch zweimalige Spaltung einer Carbonyl-Brücke und Übergang eines Wasserstoffatoms von der Wasserstoff-reicheren auf die Wasserstoff-ärmere Hälfte unter Bildung des Fragments *E* erklären (vgl. Schema auf S. 98). Während sich *E* aus **4** durch stufenweisen Abbau bildet und dabei in dessen Gesamt-

¹⁰⁾ F. von der Haar, Dissertation Techn. Hochschule Braunschweig 1966.

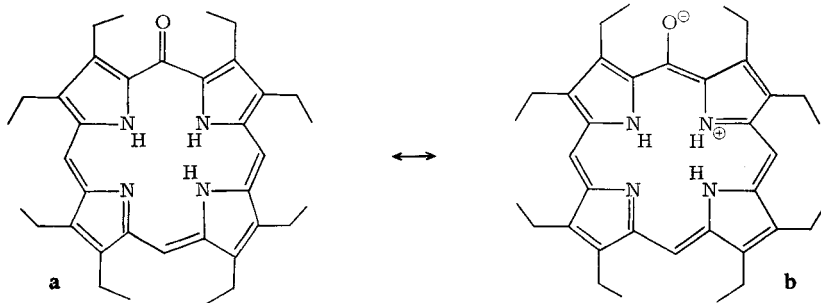
spektrum keine so bevorzugte Stellung einnimmt, entsteht es im Falle von **5** direkt aus dem Molekül-Ion, worin die Methin-Brücke bereits vorgebildet ist. Dieser Befund dient gleichzeitig als Hinweis für die Richtigkeit der Formulierung *E*.

Auch für **5** macht das Massenspektrum die transversale Dioxo-Struktur sehr wahrscheinlich, weil man zur Bildung des Fragments *E* (voranstehend) aus der vicinalen Struktur wieder die bevorzugte Spaltung einer Methylen-Brücke gegenüber einer Carbonyl-Brücke fordern müßte.

Die Reduktionen mit Zink/Eisessig bzw. Natriumborhydrid verlaufen also merkwürdigerweise so, daß im Tetraoxo-porphinogen **3a** mit vier gleichartigen Carbonyl-Funktionen zwei einander gegenüberliegende bis zur Sättigungsstufe der Kohlenwasserstoffe reduziert werden, während die beiden anderen unverändert bleiben. Man kann diesen Tatbestand verstehen, wenn man annimmt, daß zunächst alle vier Keto-Funktionen des Xanthoporphinogens **3a** zu sekundären Hydroxygruppen reduziert werden (s. S. 95), diese dann zweimal mit NH-Protonen Wasser abspalten, und schließlich die beiden übrigbleibenden Hydro-hydroxy-pyrromethan-Brücken durch Luftsauerstoff zum Keton oxydiert werden.

Die Reduktion mit *Lithiumalanat* in Tetrahydrofuran führte **3a** in Octaäthylporphin (**2**) über.

Schließlich wurde **3a** noch mit *Bromwasserstoff/Eisessig* bei 150° im Bombenrohr behandelt, wobei in 15–20-proz. Ausbeute eine blaue, in Prismen kristallisierende Verbindung vom Zers.-P. 253 — 256° entstand. Das Elektronenspektrum dieser Verbindung enthielt eine Soret-Bande bei 404 m μ ($\epsilon = 175000$) sowie vier weitere Banden bei 685, 586, 635 und 288 m μ (in der Reihenfolge zunehmender Intensität). *Kenner*⁵ erhielt von seinem vollsynthetischen β -Oxo-mesoporphyrin ein ähnliches Spektrum. Im IR-Spektrum trat eine Carbonyl-Bande bei 1600 cm⁻¹ auf. In Deutero-pyridin und Deutero-chloroform wurden nur wenig aufgelöste NMR-Spektren erhalten, während in Deutero-trifluoressigsäure zwei gut ausgebildete Methyl-Tripletts (bei 8.40 und 8.60 τ) sowie zwei scharfe Methinprotonen-Singulets (bei -0.05 und -0.33 τ) gemessen werden konnten. Unbefriedigend blieb hier lediglich die geringe Auflösung



6: α -Oxo-octaäthylporphinogen

der Methylenprotonen-Quadrupletts bei 5.91 und 5.98 τ . Es handelt sich bei der blauen Verbindung danach um das *α -Oxo-octaäthylporphinogen*, dessen „wahre“ Struktur möglicherweise der Grenzstruktur **6b** ähnelt. Durch eine derartige dipolare Struktur wäre das verwaschene Kernresonanzspektrum in Chloroform und in Pyridin erklärbar. Eine Keto-Enol-Tautomerie scheint in nennenswertem Maße nicht vorzuliegen, da im IR-Spektrum keine OH-Bande zu finden war und außerdem ein vierbandiges Porphyrin-Spektrum im sichtbaren Bereich wenigstens andeutungsweise vorhanden sein sollte, was gleichfalls nicht der Fall war.

Im *Massenspektrum* von **6** treten neben dem Molekular-Ion ($m/e=550$, 100%; M^{20} : $m/e=275$, 13%) Fragment-Ionen nur in geringer Intensität auf, was als Hinweis auf die Porphyrin-ähnliche Stabilität des Macrocyclus anzusehen ist. Ferner scheint das Spektrum von **6** darauf hinzudeuten, daß die Substanz vorwiegend in der Carbonyl-Form fragmentiert¹¹⁾.

Neben $M-15$ (CH_3 , 5%) und $M-17$ (OH , 4%), die sich von der Hydroxy-Struktur her erklären lassen, finden sich $M-29$ (C_2H_5 , 8%), $M-43$ ($CH_3 + CO$, 3%) und $M-57$ ($C_2H_5 + CO$, 4%), die der Fragmentierung einer Verbindung mit einer Carbonyl-Brücke entsprechen sollten. Für $M-29$ wird bei $m/e = 593.5$ (theoret. 593.5) ein metastabiler Peak gefunden. Das Spektrum ist im unteren Bereich sehr arm an Fragmenten und völlig uncharakteristisch. Dies ist zu erwarten, da nach der Öffnung der leicht spaltbaren Carbonyl-Brücke (vgl. **4** und **5**, S. 98) das Ringsystem an den anderen Brücken kaum weiter fragmentiert. Das Molekular-Ion kann sich nur durch den Verlust von Substituenten stabilisieren.

Die dipolare Grenzstruktur **6a** macht verständlich, daß das blaue Monoketon **6** mit Acetylchlorid in Pyridin zum roten *α -Acetoxy-octaäthyl-porphin* (**7**) reagiert. **7** weist den Schmp. 232° auf, hat ein Elektronenspektrum vom Phyllo-Typ sowie eine CO-Absorption im IR bei 1720 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum erscheint das Singulett der Acetoxy-Methylgruppe bei 7.17 τ . **7** zeigt gegenüber **6** ein völlig geändertes Fragmentierungsverhalten, da jetzt der gesamte Zerfall von der Acetoxy-Gruppe her induziert wird.

So bildet hier nicht mehr das Molekular-Ion ($m/e = 596$, 56%) den intensivsten Peak sondern das Fragment $M-42$ (CH_2CO , 100%). Für die Fragmentierung $M-42$ wird ein metastabiler Peak bei 511 (theoret. 510.9) gefunden¹²⁾. Der Peak $M-43$ (CH_3CO , 43%) und der Peak $M-58$ (CH_2CO_2 , 17%) entsprechen weiteren bemerkenswerten Fragmentierungen, an denen der übrige Spektralbereich sehr arm ist. Doppelt geladene Ionen treten nur in sehr geringer Intensität auf.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* sei für die Großgeräte MS 9 und Varian-A 100 nebst einer Anlage zur Erzeugung von flüssigem Stickstoff gedankt. Dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir sehr für

¹¹⁾ Vgl. hierzu das Verhalten von Phenol, das hauptsächlich als Cyclohexadienon fragmentiert: *J. H. Beynon, G. R. Lester und A. E. Williams, J. chem. Physics* **63**, 1861 (1959).

¹²⁾ Auch für Phenolacetate ist der Verlust von Keten eine der wichtigsten Abbaureaktionen: *H. Budzikiewicz und J. Swoboda, Chem. Ber.* **98**, 3264 (1965).

die konstante Förderung unserer Arbeiten über Chlorophyll und Hämin während der ersten Arbeitsperiode (1961–1966). Diese Förderung hat unter anderem den Aufbau der Abteilungen für Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie ermöglicht. — Den *Farbwerken Hoechst* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* verdanken wir die großen Mengen an Lösungsmitteln. — Ferner haben wir den Herren Prof. Dr. H. H. Perkampus, Dr. L. Pohl, Dr. H. Budzikiewicz und Dr. H. Brockmann jr. für ihre Mitwirkung bei der Erarbeitung der spektroskopischen Daten zu danken.

Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert; sie wurden auf einem Kofler-Mikroheiztisch (Reichert, Wien) durch schnelles Aufheizen bestimmt. — Das UV-Spektrum von **3a** wurde mit einem Zeiss-Absorptionsspektralphotometer PMQ gemessen, die übrigen *Elektronen-Spektren* mit dem Gerät Beckman DK2 (Fehlertoleranz der Extinktionskoeffizienten etwa $\pm 8\%$). Die IR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in CHCl_3 mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer Modell 221 aufgenommen. Die NMR-Spektren stammen von den Geräten Varian A-100 oder A-60 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Die Massenspektren wurden mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer MS 9 (AEI, Manchester) gemessen. — Die *Elementaranalysen* führte I. Beetz, Kronach/Obfr., aus. — Zur *Chromatographie* auf Säulen diente Aluminiumoxid III (Merck); für die *Dünnschichtchromatographie* (DC) wurde Kieselgel HF 254 + 366 (Merck) benutzt. — Übliche *Aufarbeitung* heißt: Ausschütteln oder Lösen mit einem organischen Lösungsmittel (meist Chloroform), Neutralwaschen der organischen Phase mit NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser bei sauren, nur mit Wasser bei alkalischen Reaktionsmischungen.

Porphyrine. — *Proto-, Meso- und Deuteroporphyrin* (Dimethylester **1a** bzw. **b** bzw. **c**) wurden nach herkömmlichen Verfahren¹³⁾ aus *Hämin* hergestellt. — *Octaäthylporphin* (**2**) wurde nach dem von uns¹⁾ bereits verwendeten Siedel-Winkler-Verfahren gewonnen.

*meso-Tetraoxo-octaäthylporphinogen*¹⁴⁾ (**3a**). — Eine Lösung von 3 g *Octaäthylporphin* (**2**) in einem Gemisch aus 300 ccm Chloroform und 60 ccm Eisessig wurde mit 12 g *Bleioxid* (p. a.) versetzt und 3–4 Stdn. heftig gerührt. Die Lösung färbte sich zunächst grün, dann braun; der schwarze Bodensatz von PbO_2 löste sich innerhalb etwa 2 Stdn. auf. Die DC einer Probe zeigte jetzt nur einen gelben, einheitlichen Fleck und wenig braunen Rückstand am Startpunkt. Das Lösungsmittelgemisch wurde abgezogen und restlicher Eisessig durch mehrmaliges Eindampfen mit trockenem Benzol entfernt. Das trockne Reaktionsprodukt wurde in wenig Aceton gelöst, von Bleisalzen abfiltriert und die Acetonlösung so oft mit Methanol verdünnt und wieder eingeeengt, bis nahezu alles Aceton durch Methanol ersetzt worden war, ohne daß entstandenes **3a** bei diesen Operationen ausfiel. Die klare methanol. Lösung kühlte man ab und ließ 12 Stdn. bei -10° stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und durch präparative DC gereinigt [Schichtdicke 1 mm, Laufmittel Benzol/Aceton = 4:1, Beladung pro Platte (20 x 100 cm) etwa 200–300 mg Substanz] und nochmals wie oben kristallisiert. Ausbeute 2.4 g zitronenfarbige, rautenförmige Blättchen vom Schmp. $272-276^\circ$. — *UV-Spektrum*

¹³⁾ J. E. Falk, *Porphyryns and Metalloporphyryns*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1964.

¹⁴⁾ H. Fischer und R. Bäumler, *Liebigs Ann. Chem.* **468**, 95 (1929).

(Benzol): $\lambda_{\max} = 340 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 50100$). — *IR-Spektrum* (KBr): 1602 (C=O), 3250 und 3410 (NH assoz. und frei). — *Molekülpeak*: $m/e = 596$ (ber. 596); Massenwerte S. 104. — Zur Analyse wurde 14 Stdn. bei 150° i. Hochvak. getrocknet; trotzdem weisen alle Werte auf ein *Dihydrat* von **3a** hin.

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (632.8) Ber. C 68.33 H 7.65 N 8.85
Gef. C 67.90, 68.06, 68.04 H 7.15, 7.67, 7.61 N 9.08

meso-Tetraoxo-deuteroporphinogen (3c). — Es wurde, analog **3a**, aus **1c** und PbO_2 in einer Ausbeute von 70% d. Th. gewonnen; kein Schmp. bis 310° . — *UV-Spektrum* (Benzol): $\lambda_{\max} = 340 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 39400$). — *IR-Spektrum*: 1615 (C=O), 3230 und 3410 cm^{-1} (NH assoz. und frei). — *Molekülpeak*: $m/e = 600$ (ber. 600). — *Dihydrat* noch nach 8 stdg. Trocknen bei 150° i. Hochvak.

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (636.6) Ber. C 60.37 H 5.70 N 8.80 Gef. C 60.95 H 5.94 N 8.59

meso-Tetraoxo-mesoporphinogen (3b). — Darstellung, analog **3a**, aus **1b** und PbO_2 . Ausbeute 70% d. Th. kleine zitronengelbe Prismen vom Schmp. $295\text{--}298^\circ$ (Zers.). — *UV-Spektrum* (Benzol): $\lambda_{\max} = 340 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 53800$). — *IR-Spektrum*: 1620 (C=O), 3410 und 3230 cm^{-1} (NH). — *Molekülpeak*: $m/e = 656$ (ber. 656). — *Dihydrat* noch nach 8 stdg. Trocknen bei 150° i. Hochvak.

$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (692.7) Ber. C 62.41 H 6.40 N 8.09 Gef. C 63.56 H 5.97 N 8.43

Oxydation von Protoporphyrin mit Bleidioxid: 1a wurde analog **2** \rightarrow **3a** (S. 102) umgesetzt; 60% d. Th. braunes Pulver ohne Schmp. bis 310° . — *UV-Spektrum* (Benzol): breite Bande mit Schwerpunkt bei $\lambda = 330 \text{ m}\mu$. — *IR-Spektrum*: 1615 cm^{-1} (C=O). — Das *Massenspektrum* weist auf ein Zersetzungsprodukt hin.

Reduktion der Xanthoporphinogene mit Natriumamalgam: Eine Lösung von 20 mg *meso-Tetraoxo-mesoporphinogen (3b)* in 10 ccm *Methanol* versetzte man mit 1 g frischem *Natriumamalgam*. Dann gab man einige Tropfen Eisessig zu und beließ 1 Stde. bei Raumtemperatur. Aufarbeitung (vgl. S. 102) und DC ergaben 13 mg *Mesoporphyrin*. IR-spektroskopischer Vergleich mit authent. Material.

Ebenso gelang die Reduktion von **3a** zu *Octäthylporphyrin* und von **3c** zu *Deuteroporphyrin*.

Tetrahydro-a.-dioxo-octaäthylporphinogen (4). — Eine Lösung von 500 mg **3a** in 10 ccm *Eisessig* kochte man 3 Min. mit 500 mg *Zink*-Staub. Dann wurde in 300 ccm ausgekochtes Wasser filtriert, der ausgeschiedene, farblose Niederschlag abgenutscht und 2mal aus Aceton umkristallisiert. Die Substanz stand dabei niemals länger als 30 Min. in Lösung. Ausbeute 400 mg (80%) farblose Blättchen vom Schmp. $256\text{--}260^\circ$ (Zers.). — *UV-Spektrum* (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 326 (36400) und $302 \text{ m}\mu$ (27900). — *IR-Spektrum*: 3425 und 3300 cm^{-1} (NH), 1600 cm^{-1} (C=O). — *Molekülpeak*: $m/e = 568$ (ber. 568); Massenwerte S. 104. — Das bei 60° i. Hochvak. 2 Stdn. getrocknete **4** enthielt nach dem NMR-Spektrum noch 2 Moll. Kristallaceton.

Dihydro-a.-dioxo-octaäthylporphinogen (5). — a) *Aus 3a mit Natriumborhydrid*: Zu der heißen Lösung von 50 mg **3a** in 30 ccm *Methanol* gab man innerhalb eines Tages in kleinen Portionen 3 g NaBH_4 . Die gelbe Lösung färbte sich erst grün, dann tiefrot. Man ließ 12 Stdn. stehen und arbeitete wie üblich (vgl. S. 102) auf. Die präparative DC ergab eine schnell laufende rote und eine langsamer laufende grüne Hauptfraktion. Die grüne Fraktion (nach dem Massenspektrum ein Gemisch aus wenigstens drei Substanzen) ging beim Stehenlassen

an Luft vollständig in das rote **5** über. Dieses wurde aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 35 mg (70%); Schmp. 269–271°. — *Elektronenspektrum* (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 530$ (8940), 415 (14100) und 305 m μ (27400). — *IR-Spektrum*: 3412 und 3330 cm⁻¹ (NH), 1602 cm⁻¹ (C=O). — *Molekülpeak*: m/e = 566 (ber. 566).

Massenwerte. — a) *meso*-Tetraoxo-octaäthylporphinogen (**3a**):

Bruttoformel	Masse		Bruttoformel	Masse	
	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
C ₃₆ H ₄₄ N ₄ O ₄	596.3382	596.3363	C ₂₅ H ₂₆ N ₃ O ₃	416.1973	416.1974
C ₃₆ H ₄₆ N ₄ O ₃	582.3564	582.3569	C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O ₂	416.2324	416.2337
C ₃₅ H ₄₂ N ₄ O ₄	582.3187	582.3206	C ₁₉ H ₂₁ N ₂ O ₃	325.1542	325.1552
C ₃₅ H ₄₄ N ₄ O ₃	568.3374	568.3413	C ₁₉ H ₁₉ N ₂ O ₃	323.1381	323.1395
C ₃₅ H ₄₃ N ₄ O ₃	567.3308	567.3335	C ₁₈ H ₂₁ N ₂ O ₂	297.1589	297.1603
C ₃₄ H ₃₃ N ₄ O ₄	567.2954	567.2971	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₂	269.1269	269.1290
C ₃₃ H ₃₉ N ₄ O ₃	539.3031	539.3022	C ₁₇ H ₂₁ N ₂ O	269.1660	269.1654
C ₂₇ H ₃₂ N ₃ O ₃	446.2427	446.2443	C ₉ H ₁₂ NO	150.0918	150.0919
C ₂₆ H ₂₆ N ₃ O ₄	444.1908	444.1923	C ₉ H ₁₀ NO	148.0761	148.0762
C ₂₇ H ₃₀ N ₃ O ₃	444.2264	444.2287	C ₈ H ₆ NO ₂	148.0396	148.0398

b) α -Oxo-octaäthylporphinogen (**6**):

Bruttoformel	Masse		Bruttoformel	Masse	
	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
C ₃₆ H ₄₆ N ₄ O	550.3636	550.3671	C ₃₆ H ₄₅ N ₄	533.3624	533.3644
C ₃₅ H ₄₃ N ₄ O	535.3412	535.3436	C ₃₄ H ₄₁ N ₄ O	521.3266	521.3280
C ₃₅ H ₄₁ N ₄ O	533.3252	533.3280	C ₃₄ H ₄₃ N ₄	507.3482	507.3487

c) Tetrahydro- α,γ -dioxo-octaäthylporphinogen (**4**):

Bruttoformel	Masse		Bruttoformel	Masse	
	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
C ₂₈ H ₃₅ N ₃ O ₂	445.2680	445.2729	C ₁₉ H ₂₃ N ₂ O ₂	311.1737	311.1759
C ₂₈ H ₃₄ N ₃ O ₂	444.2628	444.2651	C ₁₉ H ₂₅ N ₂ O	297.1964	297.1967
C ₂₇ H ₃₄ N ₃ O ₂	432.2630	432.2651	C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O	283.1794	283.1810
C ₂₇ H ₃₃ N ₃ O ₂	431.2544	431.2573	C ₁₇ H ₂₁ N ₂ O	269.1655	269.1654
C ₂₇ H ₃₂ N ₃ O ₂	430.2489	430.2494	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ O	267.1496	267.1497
C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O ₂	416.2345	416.2338	C ₈ H ₁₂ N	122.0969	122.0970

d) Dihydro- α,γ -dioxo-octaäthylporphinogen (**5**):

Bruttoformel	Masse		Bruttoformel	Masse	
	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
C ₃₆ H ₄₆ N ₄ O ₂	566.3640	566.3621	C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O	400.2386	400.2389
C ₃₅ H ₄₃ N ₄ O ₂	551.3405	551.3386	C ₂₅ H ₂₆ N ₃ O ₂	400.2006	400.2025
C ₃₄ H ₄₁ N ₄ O ₂	537.3254	537.3230	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ O	388.2384	388.2389
C ₃₄ H ₄₃ N ₄ O	523.3440	523.3437	C ₂₅ H ₂₈ N ₃ O	386.2235	386.2232
C ₂₆ H ₃₀ N ₃ O ₂	416.2339	416.2338	C ₁₈ H ₂₃ N ₂ O	283.1808	283.1810
C ₂₇ H ₃₄ N ₃ O	416.2689	416.2701	C ₁₈ H ₂₁ N ₂ O	281.1653	281.1654
C ₂₆ H ₂₈ N ₃ O ₂	414.2179	414.2181	C ₁₇ H ₂₁ N ₂ O	269.1663	269.1654
C ₂₆ H ₃₄ N ₃ O	404.2695	404.2702	C ₁₇ H ₁₉ N ₂ O	267.1494	267.1497
C ₂₆ H ₃₂ N ₃ O	402.2535	402.2545	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ O	265.1339	265.1341
C ₂₅ H ₂₈ N ₃ O ₂	402.2178	402.2181			

b) *Durch Oxydation von 4*: Die Lösung der Tetrahydroverbindung **4** in wenig Chloroform wurde mit viel Methanol verdünnt. Dann wurde bei Raumtemperatur 14 Stdn. lang *Luft* eingeleitet, wobei die farblose Lösung intensiv rot wurde. Es wurde wie üblich (vgl. S. 102) aufgearbeitet, durch präparative DC (Laufmittel CHCl_3) gereinigt und aus Chloroform/Petroläther kristallisiert. Ausbeute 55 % d. Th.; Schmp. 269° (Mischprobe mit voranstehendem **5**). — *Elektronenspektrum* (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 529 (8370), 415 (12850) und 308 $\text{m}\mu$ (29900). — *IR-Spektrum*: 3415 und 3330 (NH), 1602 cm^{-1} (C=O). — *Molekülpeak*: $m/e = 566$ (ber. 566).

α -Oxo-octaäthylporphinogen (6). — Eine Lösung von 1 g **3a** in 20 ccm eines Gemisches aus 76.6 g *Acetanhydrid* und 25 g konz. *Bromwasserstoffsäure* ($d = 1.50$) hielt man im Bombenrohr 4 Stdn. bei $140\text{--}160^\circ$. Die anfangs rote Lösung hatte sich blauschwarz gefärbt. Den Inhalt des Bombenrohrs goß man nach dem Abkühlen in viel Wasser, filtrierte schwarze Flitter ab und arbeitete wie üblich (vgl. S. 102) auf. Die präparative DC (Chloroform/Benzol = 1:1) und nachfolgende Kristallisation aus wenig Aceton ergaben **6** als blaue Prismen vom Schmp. $255\text{--}256^\circ$; Ausbeute 150–170 mg (16–18 %). — *Elektronenspektrum* (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 685 (3790), 635 (18000), 586 (9950), 404 (175 000) und 288 $\text{m}\mu$ (35 800). — *IR-Spektrum*: 3380 und 3330 (NH), 1600 cm^{-1} (C=O). — *Molekülpeak*: $m/e = 550$ (ber. 550); Massenwerte S. 104.

α -Acetoxy-octaäthylporphin (7). — Eine Lösung von 20 mg *Monoketon 6* in 3 ccm absol. *Pyridin* versetzte man mit 1 ccm *Acetylchlorid* (frisch dest.). Die blaue Lösung färbte sich sofort rot. Es wurde wie üblich (vgl. S. 102) aufgearbeitet, das Rohprodukt durch präparative DC gereinigt und aus Chloroform/Petroläther kristallisiert. Ausbeute 12 mg (60 %); Schmp. 232° . — *Elektronenspektrum* (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 625 (2000), 571 (5800), 534 (6100) und 504 $\text{m}\mu$ (13 900); Soret-Bande bei 405 $\text{m}\mu$ (146 000). — *IR-Spektrum*: 3 290 (NH), $1 725\text{ cm}^{-1}$ (C=O). — *Molekülpeak*: $m/e = 592$ (ber. 592).

[100/66]