

Zur weiteren Kenntnis des Chlorophylls und des Hämins, XX<sup>1)</sup>

## Formyl- und Acetyl-substituierte Deuteroporphyrine<sup>2)</sup>

von Hans Brockmann jr., Klaus-Michael Bliesener und Hans Herloff Inhoffen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

Eingegangen am 13. März 1968

Vilsmeier-Reaktion am Kupfer-Komplex des Deuteroporphyrin-IX-dimethylesters (**1**) liefert sechs Formyl-substituierte Deuteroporphyrin-dimethylester (**2**, **5**, **8**, **12**, **16**, **19**), die nach Entmetallisieren chromatographisch getrennt werden. Ihre Strukturaufklärung gelingt mit spektroskopischen Methoden, bei **16** durch Vergleich mit einem authent. Präparat aus Protoporphyrin-IX-dimethylester (**17**). Unter Friedel-Crafts-Bedingungen wird **1** nur an den peripheren Kohlenstoffatomen (C-2 und C-4) acetyliert, wobei je nach Reaktionsbedingungen ein oder zwei Acetyl-Reste in das Molekül eintreten.

Octaalkyl-substituierte Porphyrine lassen sich durch Vilsmeier-Reaktion an ihren Kupfer-Komplexen und anschließende Entmetallierung leicht und in guter Ausbeute in *meso*-Monoformyl-Derivate überführen<sup>3-5)</sup>. Dabei erhält man aus unsymmetrisch substituierten Porphyrinen erwartungsgemäß ein Isomerengemisch<sup>3,5)</sup>. Weil acht Alkyl-Substituenten am Porphyrin-Ring keine großen Unterschiede in der Reaktivität der verschiedenen *meso*-Positionen erwarten lassen, wandten wir diese Reaktion auf Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**1**) an<sup>2)</sup>.

Die Propionsäure-Seitenketten sollten einen ähnlichen Einfluß auf die Elektronendichteverteilung des Porphyrin-Ringsystems ausüben wie Alkylgruppen. Die H-Atome an C-2 und C-4 sollten aber 1) aus sterischen Gründen einen elektrophilen Angriff auf die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methin-Brücken erleichtern und 2) durch Formyl-Gruppen substituierbar sein.

Während bei einer elektrophilen aromatischen Substitution an einer Methin-Brücke vorübergehend die Konjugation des Ringsystems unterbrochen wird, ist das bei einem Angriff von C-2 und C-4 nicht der Fall. 2- und 4-Formyl-deuteroporphyrin-dimethylester (**12** und **8**) sollten also bevorzugt entstehen. Die Bildung von 2,4-Diformyl-deuteroporphyrin-dimethylester (**16**) sowie von Diformyl-Derivaten, deren eine Formyl-Gruppe sich an C-2 oder C-4 und deren zweite sich an einer Methin-Brücke befindet, war nicht so auszuschließen wie die Bildung von *Di-meso*-Substitutionsprodukten<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> XIX. Mitteilung: H. Budzikiewicz und F. v. d. Haar, Organic Mass Spectrometry 1, 323 (1968).

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteilung: H. H. Inhoffen, K.-M. Bliesener und H. Brockmann jr., Tetrahedron Letters [London] 1967, 727.

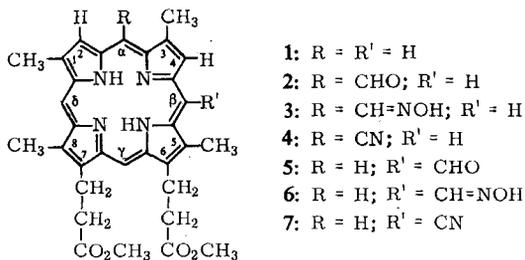
<sup>3)</sup> H. Voigt, Dissertation Techn. Hochschule Braunschweig 1964.

<sup>4)</sup> J.-H. Fuhrhop, Dissertation Techn. Hochschule Braunschweig 1966.

<sup>5)</sup> H. H. Inhoffen, J. -H. Fuhrhop, H. Voigt und H. Brockmann jr., Liebigs Ann. Chem. 695, 113 (1966).

Durch die Strukturaufklärung der Formylierungsprodukte von **1** wollten wir Einblick in die Reaktivität verschiedener C-Atome des Porphyrin-Systems gewinnen.

Wir wählten für unsere Versuche den *Kupfer-Komplex von 1*, weil eine elektrophile Substitution bevorzugt an Stellen höchster Elektronendichte im Molekül eintreten sollte.



Da Metall-freie Porphyrine im Reaktionsmilieu einer Vilsmeier-Reaktion als Kationen vorliegen, ist es verständlich, daß an ihnen keine elektrophile Substitution erfolgt. Die Ausbildung eines reaktionshemmenden Porphyrin-Kations kann jedoch durch Komplexierung mit einem Metall-Atom umgangen werden. Die abstoßende Wirkung, die die Elektronen in den d-Orbitalen komplex gebundener Übergangsmetalle auf die bindenden Stickstoff-Orbitale im Porphyrin-System ausüben, führt außerdem durch Verschiebung von Elektronen vom Zentrum zur Peripherie zu einer erhöhten Reaktionsfreudigkeit.

Ein Kriterium für die Elektronendichte an der Peripherie des Porphyrin-Gerüsts sind die Elektronenspektren: Mit zunehmender Elektronendichte verschieben sich die Absorptionsbanden zu längeren Wellen<sup>6)</sup>. Der Zink-Komplex des Deuteroporphyrin-IX-dimethylesters sollte nach seinem Absorptionsspektrum einer elektrophilen Substitution am leichtesten zugänglich sein, schied aber wegen seiner Säureempfindlichkeit aus. Die entsprechenden Kupfer- und Nickel-Komplexe<sup>7)</sup> erwiesen sich als genügend nucleophil und waren unter den Reaktionsbedingungen stabil. Beim Kobalt(II)-<sup>8)</sup> und Zinn(IV)-Komplex<sup>4)</sup>, deren Absorptionsmaxima bei kürzeren Wellen liegen, trat unter den angewandten Bedingungen keine Formylierung ein.

An den Kupfer-Komplexen von Di-, Tri- und Tetraäthoxycarbonyl-tetramethylporphyrinen wurde kürzlich auch eine *meso*-Formylierung beim Umsetzen mit Dichlormethyl-äthyl-äther und Zinntetrachlorid beobachtet<sup>9)</sup>. Dieses Reagenz wurde bereits für die Einführung von Formylgruppen an periphere Kohlenstoffatome von Porphyrinen<sup>10)</sup> und Chlorinen<sup>11)</sup> angewandt, lieferte aber beim Umsetzen mit dem Eisen(III)- und Kupfer(II)-Komplex von **1** nur 2- und 4-substituierte Verbindungen<sup>10, 12)</sup>.

<sup>6)</sup> J. E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, S. 72., Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1964.

<sup>7)</sup> A. W. Johnson und D. Oldfield, *J. chem. Soc. [London]* **1966**, 794.

<sup>8)</sup> K.-M. Bliesener, Dissertation Techn. Hochschule Braunschweig 1967.

<sup>9)</sup> G. V. Ponomarev, R. P. Evstigneeva und N. A. Preobrazhenskii, *Khim. Geterotsikl. Soed. [Chemie der Heterocyclen]* **1967**, 380 [C. A. **67**, 116 880 (1967)].

<sup>10)</sup> H. Fischer und L. Beer, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **244**, 31 (1936).

<sup>11)</sup> H. Fischer und F. Gerner, *Liebigs Ann. Chem.* **559**, 77 (1948).

<sup>12)</sup> K.-M. Bliesener, Diplomarbeit Techn. Hochschule Braunschweig 1965.

## Formylierung

Den als Ausgangsmaterial für unsere Versuche dienenden *Deuteroporphyrin-IX-dimethylester* (**1**) stellten wir aus Häminchlorid durch Resorcin-Schmelze<sup>13)</sup>, Entfernung des Eisens mit Hydrazin-hydrat<sup>14)</sup> und gleichzeitige Veresterung mit methanolischer Salzsäure dar. Aus **1** läßt sich mit *Kupferacetat* in Methanol/Chloroform quantitativ der *Kupfer-Komplex* gewinnen, der in siedendem Chloroform mit Dimethylformamid + Phosphoroxchlorid umgesetzt wurde.

Da die *chromatographische Trennung* von Porphyrin-Metallkomplexen häufig schwieriger ist als die der Metall-freien Porphyrine, entmetallierten wir mit konz. Schwefelsäure und chromatographierten an Aluminiumoxid (Abb. 1). Die Zonen wurden

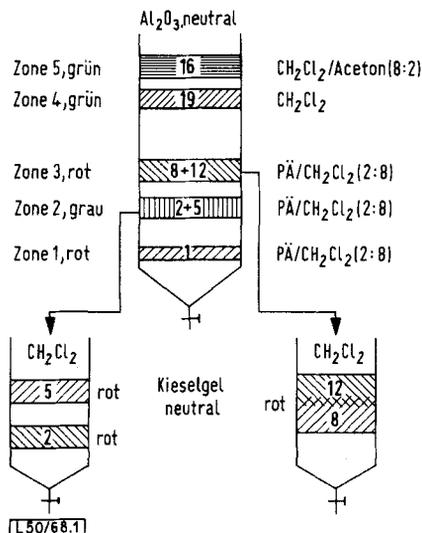


Abbildung 1

Chromatographische Trennung der Formyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester  
PÄ = Petroläther (40–60°).

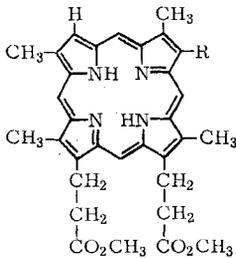
eluiert und spektroskopisch sowie dünnschichtchromatographisch untersucht. Elutionsmittel und Farbe der Zonen gehen aus Abb. 1 hervor. *Zone 1* enthielt nicht-umgesetztes **1**, während die Elektronenspektren vom Inhaltsstoff der *Zone 2* und von  $\alpha$ -Formyl-octaäthylporphyrin<sup>5)</sup> sehr ähnlich sind. Die Substanz von *Zone 2* ließ sich dünnschichtchromatographisch und präparativ an neutralem Kieselgel mit Methylchlorid in zwei Verbindungen zerlegen, die nach Kristallisation aus Chloroform/Methanol bei 225 bzw. 190° schmolzen. Nach ihrem Elektronenspektrum sollten beide Verbindungen *meso-Monoformyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester* sein. Dies wurde durch Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch die erhaltenen Oxime **3** und **6** bzw. Nitrile **4** und **7** bestätigt.

<sup>13)</sup> O. Schumm, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **178**, 1 (1928).

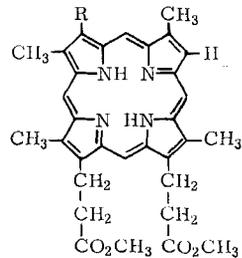
<sup>14)</sup> A. Papendieck und K. Bonath, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **144**, 60 (1925).

Der Inhaltsstoff von *Zone 3* lieferte nach Elution und Verdampfen des Lösungsmittels ein Produkt, dessen Elektronenspektrum demjenigen von 4-Formyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester<sup>10)</sup> (**8**) gleich. Chromatographie an Kieselgel trennte, wenn auch unvollständig, in zwei Substanzen. Aus den ersten Fraktionen erhielt man Kristalle vom Schmp. 266–267°, aus den letzten Kristalle vom Schmp. 230° (Mischprobe 224°). Da Elementaranalysen und Massenspektren diese Verbindungen ebenfalls als Monoformyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester charakterisierten, sollte es sich um die *isomeren 2- und 4-Formyl-Derivate* (**12** und **8**) handeln, wie auch IR- und NMR-Spektren bestätigen.

H. Fischer<sup>10)</sup> erhielt **8** (Schmp. 230°) durch Umsetzen von Deuterohäm in mit Dichlormethyl-äthyl-äther und fraktionierte Kristallisation der Dimethylester. Oxidation der Formyl-Gruppe mit Jodwasserstoffsäure/Luft und Methylierung der entstandenen Carbonsäure lieferte den 4-Methoxycarbonyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**9**) vom Schmp. 206°<sup>10)</sup>, der mit einem synthetisch dargestellten Präparat<sup>15)</sup> identisch gewesen sein soll.

**8-11**

- 8, 12:** R = CHO  
**9, 13:** R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
**10, 14:** R = COCH<sub>3</sub>  
**11, 15:** R = CH(OH)CH<sub>3</sub>

**12-15**

Die aus den Formyl-Verbindungen der *Zone 3* analog hergestellten Methoxycarbonyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (**13** und **9**) schmelzen bei 211–212° bzw. 213–215° (Mischprobe 205°). Wahrscheinlich hat also H. Fischer kein reines **8** sondern ein Gemisch aus **8** und **12** erhalten. Spätere Untersuchungen von Fischer und Wecker<sup>16)</sup> führten ebenfalls zu diesem Ergebnis; weiteres Fraktionieren und Reinigen des Formyl-Derivates lieferte schließlich ein Präparat vom Schmp. 260°, das offenbar ein vom Isomeren **12** nur unwesentlich verunreinigtes **8** war, wie die weiteren Umsetzungen zum Spirographisporphyrin-dimethylester ergaben. Daß sich beim Fraktionieren das höher schmelzende Isomere anreichert, ist auf Grund seiner geringeren Löslichkeit einzusehen.

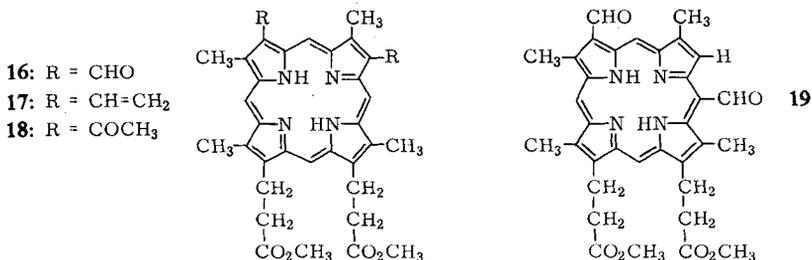
Der Vergleich unserer Schmelzpunkte mit den von Fischer und Wecker<sup>16)</sup> für **8** angegebenen, legt nahe, daß **8** das bei 266–267° und **12** das bei 230° schmelzende Isomere ist.

Die Eluate der *Zonen 4* und *5* von der Aluminiumoxid-Säule lieferten zwei weitere kristalline Formylierungsprodukte von **1**. Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung und die Kernresonanzspektren zeigten, daß beide Verbindungen zwei Formyl-Gruppen enthalten. Der Inhaltsstoff von *Zone 4* schmilzt bei 230–232° und hat ein ungewöhnliches Elektronenspektrum, das keinem der bekannten Typen

<sup>15)</sup> H. Fischer und A. Kirstahler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **198**, 43 (1931).

<sup>16)</sup> H. Fischer und G. Wecker, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **272**, 1 (1941).

entspricht<sup>17)</sup>. Aus seinem NMR-Spektrum ist zu folgern, daß eine Formyl-Gruppe an C-2 oder C-4, die zweite an einer Methin-Brücke eingetreten ist. Die Interpretation des NMR-Spektrums (S. 154) dieser Verbindung erlaubt, ihr die *Konstitution 19* zu zuschreiben.



Das zweite, stärker polare Diformyl-Derivat schmilzt *nicht* bis 330°. Sein Elektronenspektrum entspricht dem reinen „Ätio-Typ“<sup>17)</sup>. Im NMR-Spektrum finden sich keine für das 2- bzw. 4-ständige H-Atom charakteristischen Signale, wohl aber die Absorptionssignale von vier Methin-H-Atomen. Der Vergleich mit dem aus **17** hergestellten *2,4-Diformyl-deuterioporphyrin-IX-dimethylester*<sup>18)</sup> (**16**) beweist die Identität beider Verbindungen auf Grund von IR-, Elektronen-, NMR- und Massenspektren sowie gleicher  $R_F$ -Werte an Kieselgel und Aluminiumoxid mit verschiedenen Lösungsmitteln.

#### Diskussion der Spektren

Der spektroskopische Vergleich von Deuterioporphyrin-IX-dimethylester (**1**) und seinen Formyl-Substitutionsprodukten gestattet Konstitutions- und Konformationszuordnungen.

Monoformylierung von **1** bewirkt im *Elektronenspektrum* eine langwellige Verschiebung von Bande I um etwa 20 nm; die Einführung einer zweiten Formyl-Gruppe hat ebenfalls einen bathochromen Effekt, der allerdings nur etwa 10 nm beträgt. Entsprechend treten die *NMR-Signale* der vom Ringstrom<sup>19,20)</sup> beeinflussten Protonen von Formyl-Derivaten bei höheren Feldstärken auf als diejenigen vom unsubstituierten **1**. Die durch den induktiven Effekt einer Elektronen-ziehenden Gruppe hervorgerufene Verringerung des Ringstromes<sup>5,21)</sup> ist am besten an den Signalen der Ring-ständigen Propionsäure-Methylenprotonen zu erkennen, die relativ weit von den eingetretenen Aldehyd-Gruppen entfernt sind und durch deren magnetische Anisotropie wenig beeinflusst werden. Der Einfluß einer zweiten ins Molekül eingetretenen Formyl-Gruppe führt auch in den NMR-Spektren nur zu geringeren weiteren Verschiebungen.

<sup>17)</sup> Vgl. Lit.<sup>6)</sup>, dort S. 74.

<sup>18)</sup> F. Sparatore und D. Mauzerall, *J. org. Chemistry* **25**, 1073 (1960).

<sup>19)</sup> Die Löslichkeit der meisten in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen ist in CDCl<sub>3</sub> sehr gering; deshalb wurden alle NMR-Spektren in Deuterotrifluoressigsäure gemessen.

<sup>20)</sup> E. D. Becker und R. B. Bradley, *J. chem. Physics* **31**, 1413 (1959).

<sup>21)</sup> H. Wolf, H. Brockmann jr., H. Biere und H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann. Chem.* **704**, 208 (1967).

Während die *Carbonyl-Frequenzen* von  $1655\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$  für die Aldehyd-Gruppen an C-2 und C-4 der Verbindungen **8**, **12** und **16** schon den Doppelbindungscharakter der peripheren Porphyrin-C=C-Bindungen<sup>22)</sup> erkennen lassen, findet man für die *meso*-Formyl-Gruppen eine C=O-Bande bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zu dem für  $\alpha$ -Formyl-octaäthylporphin gemessenen Wert von  $1695\text{ cm}^{-1}$  erscheint diese Frequenz niedrig; man muß annehmen, daß in den *meso*-formylierten Deuteroporphyrin-IX-dimethylestern die Aldehyd-Gruppen stärker mit dem makrocyclischen  $\pi$ -Elektronensystem konjugiert sind, also leichter eine zur Ring-Ebene planare Konformation einnehmen können. Das ist in den sterisch am wenigsten behinderten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Positionen sicher der Fall.

In den *NMR-Spektren* der *meso*-Monoformyl-Verbindungen **2** und **5** sind erwartungsgemäß nur drei für *meso*-Methin-Protonen charakteristische Signale zu beobachten. Ferner treten die Resonanzabsorptionen der 2- und 4-ständigen H-Atome bei verschiedenen Frequenzen auf, während sie im Spektrum von **1** die gleiche chemische Verschiebung zeigen. Offenbar ist durch die magnetische Anisotropie der *meso*-Formyl-Gruppe jeweils eines der peripheren H-Atome paramagnetisch entschirmt, was nur der Fall sein kann, wenn sich die Aldehyd-Gruppen an C- $\alpha$  oder C- $\beta$  befinden.

Vergleicht man die *NMR-Spektren* der *meso*-Monoformyl-Verbindungen **2** und **5**, so fällt die magnetische Nichtäquivalenz der beiden Propionsäure-Seitenketten des bei  $190^\circ$  schmelzenden Isomeren auf. Sowohl die Ring-ständigen Methylen-Gruppen als auch besonders die Methylester-Gruppen absorbieren bei verschiedenen Feldstärken. Eine starke Wechselwirkung zwischen der Formyl-Gruppe und einer der Propionsäure-Seitenketten wäre bei  $\alpha$ -ständiger Aldehyd-Gruppe unerklärlich. Wir schreiben daher die Konstitution **5** dem bei  $190^\circ$ , die Konstitution **2** dem bei  $225^\circ$  schmelzenden Isomeren zu.

Die beträchtliche Wechselwirkung zwischen der  $\beta$ -Formyl-Gruppe und einer der Propionsäure-Seitenketten kommt auch im *massenspektroskopischen Fragmentierungsverhalten* von **5** zum Ausdruck. Im Gegensatz zu den 2- und 4-Monoformyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylestern (**12** und **8**), die im Massenspektrometer kein CO abspalten, entspricht das häufigste Fragment im Massenspektrum von **2** dem Verlust von CO ( $M-28$ ). Bei **5** dagegen wird der Basispeak durch den Verlust von 101 Masseneinheiten hervorgerufen, was nur durch eine kombinierte Abspaltung von CO und  $\text{CH}_2\text{--CO}_2\text{CH}_3$  erklärt werden kann. Das gleiche Fragmentierungsverhalten zeigt auch der Diformyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester, der eine Formyl-Gruppe an C-2 oder C-4 und die andere in einer *meso*-Stellung besitzt. Sein Massenspektrum spricht für eine  $\beta$ -Formyl-Gruppe, deren Anwesenheit ferner durch die magnetische Verschiedenheit der Propionsäure-Seitenketten wahrscheinlich gemacht wird. Daß eine  $\delta$ -Substitution nicht eingetreten und die zweite Formyl-Gruppe an C-2 gebunden ist (**19**), geht aus der chemischen Verschiebung des peripheren H-Atoms ( $\delta = 9.66\text{ ppm}$ ) hervor, die nur durch die starke paramagnetische Entschirmung einer *peri*-ständigen *meso*-Formyl-Gruppe bewirkt werden kann.

Die *Strukturaufklärung* der beiden *peripher substituierten Monoformyl-Verbindungen* **8** und **12** war auf Grund der Spektren nicht möglich, konnte aber chemisch erreicht werden. Die  $\beta$ -Formyl-Gruppe von **19** wurde in einer Resorcin-Schmelze ( $150^\circ$ ) eliminiert,

<sup>22)</sup> E. B. Fleischer, C. K. Miller und L. E. Webb, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2342 (1964).



und es entstand ein Monoformyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester, der mit dem auf S. 151 beschriebenen Ester vom Schmp. 230° identisch war (Mischprobe). Auf Grund seiner Entstehung kann er nur die Konstitution **12** haben.

Vorversuche mit **2**, **5**, **8** und **12** hatten ergeben, daß *meso*-Formyl-Gruppen in der Resorcin-Schmelze bereits bei 150° abgespalten werden, während **8** und **12** unter sonst gleichen Bedingungen erst bei > 160° entformyliert werden.

Unsere Vermutungen (S. 148) über die zu erwartenden Reaktionsprodukte wurden durch die bei der Vilsmeier-Reaktion entstehenden Formyl-Derivate von **1** bestätigt. Aus dem Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen und der Menge der entstehenden Verbindungen (Tab. 2) geht weiterhin hervor, daß Diformyl-Derivate erst bei erhöhten Temperaturen gebildet werden.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Formylierung von Kupfer(II)-deuteroporphyrin-IX-dimethylester in Chloroform

Die Ausbeuten geben Durchschnittswerte mehrerer 1-g-Ansätze an.

Reakt.- Temp.	<b>1</b> [mg]	<b>2 + 5</b> [mg]	<b>8 + 12</b> [mg]	<b>19</b> [mg]	<b>16</b> [mg]
0°	100	200	255	—	—
30°	110	330	210	—	—
61°	100	150	55	55	10
80° *)	50	180	50	70	10

\*) Dichloräthan als Lösungsmittel.

Daß nur zwei *meso*-Monoformyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester entstehen, ist auf Grund der sterischen Bevorzugung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methin-Brücken verständlich. Weniger einleuchtend ist dagegen, daß nur die Diformyl-Verbindungen **16** und **19** gebildet werden. Wird zuerst ein peripheres C-Atom substituiert, so kommt für die anschließende *meso*-Formylierung jeweils nur noch *eine* Methin-Brücke in Frage, da die anderen durch je zwei *peri*-Substituenten sterisch abgeschirmt sind. Danach könnte man ein 2, $\beta$ -Diformyl- und ein 4, $\alpha$ -Diformyl-Derivat erwarten. Die Anzahl der Bindungen zwischen C-2 und C- $\beta$  (7 C—C-Bindungen bzw. 4 C—C-Bindungen und 2 C—N-Bindungen) ist erheblich größer als zwischen C- $\alpha$  und C-4 (3 C—C-Bindungen); der induktive Effekt eines C-2-Substituenten vermindert die Elektronendichte an der  $\beta$ -Methin-Brücke weniger als der entsprechende Effekt eines C-4-Substituenten diejenige an der  $\alpha$ -Methin-Brücke. Das mag die ausschließliche Bildung von **19** erklären.

### Acetylierungen

Die Möglichkeit, isomere 2- und 4-Substitutionsprodukte von Deuteroporphyrin-IX chromatographisch zu trennen, hat uns veranlaßt, die Acetylierung von **1** unter Friedel-Crafts-Bedingungen<sup>23)</sup> nochmals zu studieren. Im Gegensatz zum Eisen(III)-

<sup>23)</sup> H. Fischer und K. Zeile, Liebigs Ann. Chem. **468**, 98 (1929).

Komplex, der früher verwendet wurde<sup>23</sup>), wählten wir den für elektrophile Substitutionen bewährten Kupfer(II)-Komplex von **1**. Die Ausbeute an *2,4-Diacetyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester* (**18**) ließ sich dadurch um 30% steigern.

Veränderte Reaktionsbedingungen (Suspendieren von Cu-**1** in Benzol/Acetanhydrid, rasches Eintropfen von SnCl<sub>4</sub> bei 0° und anschließendes Zersetzen des Friedel-Crafts-Komplexes mit Wasser) führten vornehmlich zu den isomeren 2- bzw. 4-Monoacetyl-Produkten. Diese ließen sich nach Entmetallieren durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid trennen, wobei **10** und **14** im Verhältnis 1 : 1 erhalten wurden; dies spricht für gleiche Reaktivität der peripheren C-Atome 2 und 4<sup>24</sup>). Der schneller wandernde *Monoacetyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester* kristallisierte aus Chloroform/Methanol in roten Blättchen vom Schmp. 240°, der langsamer laufende in roten Nadeln vom Schmp. 212°. Beide Verbindungen ließen sich mit Natriumboratan zu den entsprechenden Hydroxyäthyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylestern **11** und **15** reduzieren.

Es gelang bis jetzt nicht, die **11** und **15** entsprechenden Vinyl-Verbindungen herzustellen. Diese hätten es ermöglicht, die Monoacetyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester **10** und **14** strukturell mit den Monoformyl-Verbindungen **8** und **12** zu verknüpfen; denn durch Oxidation mit Osmiumtetroxid und anschließende Perjodat-Spaltung<sup>18</sup>) oder durch Photooxidation, Reduktion und Umlagerung mit Perjodsäure unter gleichzeitiger Glykolspaltung<sup>25</sup>) lassen sich Vinyl-Gruppen leicht und in guten Ausbeuten in Formyl-Gruppen überführen. Auch Versuche, die Acetyl-Gruppen mit Hypohalogenit abzubauen, scheiterten.

Tabelle 3.  $R_F$ -Werte und Schmelzpunkte von Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (DPE) und seinen Substitutionsprodukten

Träger: Kieselgel G; Laufmittel: A = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, B = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (9 : 1).

Nr.	Verbindung	$R_F$	Schmp.
<b>1</b>	DPE	0.48 (A)	222°
<b>2</b>	$\alpha$ -Formyl-DPE	0.37 (A)	225°
<b>5</b>	$\beta$ -Formyl-DPE	0.34 (A)	190°
<b>4</b>	$\alpha$ -Cyan-DPE	0.46 (A)	245°
<b>7</b>	$\beta$ -Cyan-DPE	0.41 (A)	252°
<b>12</b>	2-Formyl-DPE	0.31 (A)	230°
<b>8</b>	4-Formyl-DPE	0.33 (A)	266–267°
<b>13</b>	2-Methoxycarbonyl-DPE	0.42 (A)	211–212°
<b>9</b>	4-Methoxycarbonyl-DPE	0.44 (A)	213–215°
<b>14</b>	2-Acetyl-DPE	0.32 (A)	212°
<b>10</b>	4-Acetyl-DPE	0.34 (A)	240°
<b>16</b>	2,4-Diformyl-DPE	0.75 (B)	—
<b>19</b>	2, $\beta$ -Diformyl-DPE	0.86 (B)	230–232°
<b>18</b>	2,4-Diacetyl-DPE	0.88 (B)	240°

<sup>24</sup>) W. S. Caughey, J. O. Alben, W. Y. Fujimoto und J. L. York, J. org. Chemistry **31**, 2631 (1966).

<sup>25</sup>) H. H. Inhoffen, K.-M. Bliesener und H. Brockmann jr., Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3779.

Da in allen peripher monosubstituierten Deuteroporphyrinen bekannter Konfiguration das Resonanzsignal des C-2-Protons gegenüber dem Signal des C-4-Protons um 5–12 Hz nach höheren Feldstärken verschoben ist (Tab. 1, S. 154), sollte **10** das bei 240°, **14** das bei 212° schmelzende Isomere sein. **10** hat einen größeren  $R_F$ -Wert im Dünnschichtchromatogramm, was, neben dem höheren Schmelzpunkt, ebenfalls für 4-substituierte Verbindungen charakteristisch sein dürfte (Tab. 3).

Der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* wird für die Förderung der Arbeit gedankt. Gleichfalls sei den *Farbwerken Hoechst* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* für Lösungsmittel und Chemikalien unser Dank ausgesprochen.

### Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert und wurden mit einem Kofler-Mikroheitzmikroskop bestimmt. — Die *Elektronenspektren* wurden in Dioxan mit einem Cary-Spektrophotometer, Modell 14, die *IR-Spektren* in Chloroform mit einem Beckman-Spektrophotometer IR-5 oder einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer IR-221 aufgenommen. Zur Messung der NMR-Spektren diente ein Varian-Kernresonanzspektrometer HA-100. Als Lösungsmittel (0.05 *m* Lösung) verwendete man Deuterotrifluoressigsäure mit Tetramethylsilan als internem Standard. — Die *Massenspektren* wurden mit dem Massenspektrometer MS-9 der AEI gemessen. — Die *Elementaranalysen* wurden von I. Beetz, Kronach/Obrf., ausgeführt. Die Substanzen wurden jeweils 8 Stdn. i. Hochvak. bei 80° getrocknet. — Für die *Säulenchromatographie* benutzte man Aluminiumoxid (Aktiv.-Stufe IV, neutral, Woelm) und Kieselgel mit einer Korngröße unter 0.08 mm (Merck). — Zur *Dünnschichtchromatographie* diente Kieselgel G (Merck). — *Aufarbeitung* heißt: Ausschütteln mit einem nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, Neutralwaschen der organischen Phase mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser bei sauren, mit Wasser bei alkalischen Reaktionsmischungen.

*Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (1)*. — 5 g *Häminchlorid* wurden mit der dreifachen Menge *Resorcin* vermischt und 45 Min. auf 160° erhitzt. Die noch warme Schmelze wurde in Äthylacetat aufgenommen und filtriert. Das *Deuterohämin* wurde mit Äther gewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos war, und getrocknet. Man gab es anteilweise zu einer gut gerührten Mischung aus 3 ccm konz. Ammoniak + 20 ccm Wasser + 20 ccm Methanol und spülte den Reaktionskolben mit Stickstoff, bevor eine Lösung von 1.5 ccm *Hydrazinhydrat* in 50 ccm Methanol (mit Stickstoff gespült) zugetropft wurde. Man rührte die intensiv rote Mischung noch 10 Min., versetzte schnell mit 50 ccm konz. Salzsäure + 50 ccm *Methanol* (mit Stickstoff gespült), filtrierte nach 6 Stdn. ab, und fällte das Porphyrin mit gesätt. Natriumacetat-Lösung. **1** wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Chloroform/Methanol kristallisiert. Ausbeute 3 g rote Prismen vom Schmp. 222°. — *IR-Spektrum*: 3250 (N—H), 1725 cm<sup>-1</sup> (Estercarbonyl). — *Elektronenspektrum*:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 618 (4500), 565 (7000), 526 (8800), 497 (16100), 398 nm (172000). — *Massenspektrum*: MZ = 538 (Molekular-Ion).

C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (538.6) Ber. C 71.37 H 6.35 N 10.40 Gef. C 71.66 H 6.15 N 9.33

*Kupfer(II)-Komplex (Cu-1)*: 3 g **1** in 300 ccm Chloroform wurden in der Siedehitze mit einer heißen Lösung von 0.6 g *Kupfer(II)-acetat* in 600 ccm Methanol versetzt. Man ließ 1 Stde. unter Rückfluß kochen und arbeitete auf. Nach Kristallisation aus Chloroform/Methanol

erhielt man 3 g rote Nadeln vom Schmp. 236°. — *Elektronenspektrum*:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 561 (27400), 525 (13500), 398 nm (342000).

$C_{32}H_{32}N_4O_4Cu$  (600.2) Ber. C 64.04 H 5.37 N 9.34 Gef. C 64.44 H 5.33 N 9.08

*Formylierung des Cu-Deuteroporphyrin-IX-dimethylesters*: a) Zu einer siedenden Lösung von 1 g *Cu-Deuteroporphyrindimethylester* in Chloroform (Rückfluß) tropfte man langsam eine unter Eiskühlung hergestellte Mischung von 20.0 g *Dimethylformamid* + 40.6 g *Phosphoroxychlorid* und rührte 2 Stdn. (Farbumschlag von Rot nach Grün). Dann wurde unter Eiskühlung in 1 l gesättigte, wäßr. Natriumacetat-Lösung gegossen, 2 Stdn. bei 50° gerührt und nach Aufarbeitung mit Chloroform das Rohprodukt durch 30 min. Rühren in 50 ccm konz. Schwefelsäure entmetalliert. Die schwefelsaure Lösung goß man auf Eis, arbeitete mit Methylenchlorid auf und chromatographierte an der 500fachen Menge *Aluminiumoxid*. Beim Entwickeln mit Methylenchlorid/Petroläther (8 : 2) bildeten sich 5 Zonen, die in der Reihenfolge ihrer Elution numeriert wurden (vgl. Abb. 1); Zone 4 und 5 ließen sich erst mit reinem Methylenchlorid bzw. Methylenchlorid/Aceton (8 : 2) eluieren: *Zone 1* lieferte 100 mg *Deuteroporphyrin-IX-dimethylester* (1). — *Zone 2* ergab nach Kristallisation aus Chloroform/Methanol 150 mg Gemisch der *Isomeren 2 und 5*. Dieses wurde zur weiteren Trennung an der 1000fachen Menge *Kieselgel* chromatographiert. Beim Eluieren mit Methylenchlorid erhielt man beide Isomere im Verhältnis 1 : 1, die schneller wandernde Zone enthielt das Isomere 2. — *Zone 3* enthielt 55 mg Gemisch aus 8 und 12, das zur Trennung an der 1000fachen Menge *Kieselgel* chromatographiert wurde. Beim Entwickeln mit Methylenchlorid bildete sich eine breite, violett-rote Zone, die sich nicht weiter auftrennte. Von 100 aufgefangenen Fraktionen (je 50 ccm) enthielten *Frakt. 10–22* 5 mg 8, *Frakt. 75–90* 5 mg 12. — *Zone 4* ergab 55 mg 19; *Zone 5* lieferte 10 mg 16.

b) Die Reaktion wurde auch bei verschiedenen Temperaturen (0° und 30° in Chloroform sowie 80° in Dichloräthan) jeweils mit 1 g *Cu-1*, wie unter a) beschrieben, ausgeführt. Die Zonen 2 und 3 der Aluminiumoxid-Chromatographie wurden jedoch nicht weiter getrennt (Tab. 2, S. 155).

*$\alpha$ -Formyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester* (2). — 2 kristallisiert aus Chloroform/Methanol in roten Nadeln vom Schmp. 225°. — *IR-Spektrum*: 3300 (N–H), 1730 (Ester-carbonyl), 1670  $cm^{-1}$  (Aldehyd). — *Elektronenspektrum*:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 645 (8500), 585 (5400), 555 (9100), 512 (9000), 408 nm (156000). — *Massenspektrum*: MZ = 566 (Molekular-Ion).

$C_{33}H_{34}N_4O_5$  (566.3) Ber. C 69.95 H 6.05 N 9.89 Gef. C 69.89 H 6.14 N 10.05

*Oxim 3*: 100 mg 2, 1.0 g *Hydroxylamin-hydrochlorid*, 120 ccm *Pyridin* und 30 ccm *Wasser* wurden 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen und nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. mit Chloroform aufgearbeitet. Nach Chromatographie an *Aluminiumoxid* mit Methylenchlorid/Äthylacetat (8 : 2) und Kristallisation aus Chloroform/Methanol erhielt man 90 mg rote Nadeln vom Schmp. 225°. — *IR-Spektrum*: 3100 (N–H), 1730 (Ester-carbonyl), 1590 (*Oxim-C=N*), 3550  $cm^{-1}$  (OH). — *Elektronenspektrum*:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 627 (2950), 573 (5700), 534 (6500), 502 (14600), 405 nm (200000). *Massenspektrum*: MZ = 581 (Molekular-Ion).

$C_{33}H_{35}N_5O_5$  (581.7) Ber. C 68.13 H 6.07 N 12.04 Gef. C 68.19 H 6.28 N 11.67

*$\alpha$ -Cyan-deuteroporphyrin-IX-dimethylester* (4). — 100 mg 3 in 50 ccm *Acetanhydrid* wurden 30 Min. unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen in 600 ccm *Eis/Wasser* gegossen

und mit Chloroform aufgearbeitet. Kristallisation aus Chloroform/Methanol lieferte 85 mg **4** vom Schmp. 245°. — *IR-Spektrum*: 3280 (N—H), 2200 (C≡N), 1730 cm<sup>-1</sup> (Estercarbonyl). — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 634 (12900), 578 (6700), 545 (13100), 507 (12820), 405 nm (169000). — *Massenspektrum*: MZ = 563 (Molekular-Ion).

C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (563.6) Ber. C 70.32 H 5.90 N 12.43 Gef. C 69.74 H 5.93 N 12.02

*β-Formyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (5)*. — **5** kristallisiert aus Chloroform/Methanol in roten Nadeln vom Schmp. 190°. — *IR-Spektrum*: Es ist identisch mit demjenigen von **2**. — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 642 (6880), 583 (4900), 554 (8000), 512 (7900), 410 nm (135000). — *Massenspektrum*: MZ = 566 (Molekular-Ion).

C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (566.3) Ber. C 69.95 H 6.05 N 9.89 Gef. C 70.01 H 6.01 N 9.92

*Oxim 6*: Darstellung und *IR-Spektrum* wie bei **3**. Rote Nadeln vom Schmp. 223–225°. — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 626 (3040), 573 (6700), 534 (7550), 502 (14690), 405 nm (202000). — *Massenspektrum*: MZ = 581 (Molekular-Ion).

C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> (581.7) Ber. C 68.13 H 6.07 N 12.04 Gef. C 68.21 H 6.09 N 11.64

*β-Cyan-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (7)*. — **7** wurde analog **4** aus **6** dargestellt; Schmp. 252°. — *IR-Spektrum*: Es ist identisch mit demjenigen von **4**. — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 632 (12100), 577 (6600), 544 (13900), 507 (12820), 404 nm (165000). — *Massenspektrum*: MZ = 563 (Molekular-Ion).

C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (563.6) Ber. C 70.32 H 5.90 N 12.43 Gef. C 69.54 H 5.91 N 11.96

*4-Formyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (8)*. — Rote Prismen aus Chloroform/Methanol; Schmp. 266–267°. — *IR-Spektrum*: 3310 (N—H), 1730 (Estercarbonyl), 1655 cm<sup>-1</sup> (Aldehyd). — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 636 (2320), 577 (9030), 551 (16500), 512 (10300), 412 nm (192000). — *Massenspektrum*: MZ = 566 (Molekular-Ion).

C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (566.3) Ber. C 69.95 H 6.05 N 9.89 Gef. C 69.56 H 5.93 N 9.33

*4-Methoxycarbonyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (9)*. — Durch die Lösung von 100 mg **8** in 5 ccm Eisessig + 10 ccm Methylchlorid + 50 ccm Aceton wurde kräftig Luft geblasen und innerhalb von 5 Stdn. 1.5 ccm *Jodwasserstoffsäure* (*d* = 1.70) hinzugefügt. Nach Aufarbeiten mit Methylchlorid wurde mit ätherischer *Diazomethan*-Lösung verestert. Chromatographie an *Aluminiumoxid* und anschließende Kristallisation aus Chloroform/Methanol lieferte 45 mg **9** in roten Prismen vom Schmp. 213–215°. — *IR-Spektrum*: 3220 (N—H), 1730, 1675 cm<sup>-1</sup> (Estercarbonyl). — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 632 (2900), 573 (8150), 543 (13920), 505 (12200), 408 nm (205000). — *Massenspektrum*: MZ = 596 (Molekular-Ion).

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (596.7) Ber. C 68.44 H 6.08 N 9.39 Gef. C 66.95 H 5.98 N 9.18

*2-Formyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (12)*. — Rote Nadeln aus Chloroform/Methanol; Schmp. 230° (Misch-Schmp. mit **8** = 224°). — *IR-Spektrum*: Es ist identisch mit demjenigen von **8**. — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 636 (2320), 577 (9050), 551 (16800), 512 (10400), 412 nm (193000). — *Massenspektrum*: MZ = 566 (Molekular-Ion).

C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (566.3) Ber. C 69.95 H 6.05 N 9.89 Gef. C 69.36 H 5.94 N 9.27

*2-Methoxycarbonyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (13)*. — Aus **12** erhielt man, wie bei **9** beschrieben, **13** in roten Nadeln vom Schmp. 211–212° (Misch-Schmp. mit **9** = 205°). —

*IR-Spektrum*: Es ist identisch mit demjenigen von **9**. — *Elektronenspektrum*:  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 632$  (2650), 573 (8760), 544 (14150), 507 (12400), 408 nm (213000). — *Massenspektrum*: MZ = 596 (Molekular-Ion).

$C_{34}H_{36}N_4O_6$  (596.7) Ber. C 68.44 H 6.08 N 9.39 Gef. C 67.16 H 5.97 N 9.17

*2.β-Diformyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (19)*. — Rote Nadeln aus Chloroform/Methanol; Schmp. 230–232°. — *IR-Spektrum*: 3300 (N–H), 1730 (Estercarbonyl), 1650 bis 1670  $cm^{-1}$  (breit, Aldehyd). — *Elektronenspektrum*:  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 648$  (9300), 590 (16000), 566 (20600), 525 (15000), 422 nm (230000). — *Massenspektrum*: MZ = 594 (Molekular-Ion).

$C_{34}H_{34}N_4O_6$  (594.3) Ber. C 68.65 H 5.76 N 9.42 Gef. C 68.04 H 5.71 N 9.02

*Partielle Entformylierung von 19 zu 12*: 20 mg **19** und 60 mg *Resorcin* wurden 1 Stde. bei 150° gehalten und noch warm in Aceton/Methanol gelöst. Nach Zugabe von Methylenchlorid und Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und aus Methylenchlorid an *Aluminiumoxid* chromatographiert. Die Hauptzone lieferte nach Verdampfen **12**, das durch Elektronenspektrum, Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

*2.4-Diformyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (16)*. — Kein Schmelzpunkt. — *IR-Spektrum*: 3300 (N–H), 1750 (Estercarbonyl), 1660  $cm^{-1}$  (Aldehyd). — *Elektronenspektrum*:  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 649$  (3500), 596 (6550), 563 (8000), 527 (13000), 437 nm (140000). — *Massenspektrum*: MZ = 594 (Molekular-Ion).

$C_{34}H_{34}N_4O_6$  (594.3) Ber. C 68.65 H 5.76 N 9.42 Gef. C 68.61 H 5.87 N 9.26

*Protoporphyrin-IX-dimethylester (17)*. — **17** wurde aus 5 g *Häminchlorid* analog **1**, jedoch ohne Schmelzen mit *Resorcin*, dargestellt. Ausbeute 3.5 g **17** vom Schmp. 231°. — *IR-Spektrum*: 3320 (N–H), 1730  $cm^{-1}$  (Estercarbonyl). — *Elektronenspektrum*:  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 630$  (6000), 575 (7000), 538 (12000), 503 (15000), 408 nm (167000). — *Massenspektrum*: MZ = 590 (Molekular-Ion).

$C_{36}H_{38}N_4O_4$  (590.3) Ber. C 73.19 H 6.49 N 9.48 Gef. C 73.04 H 6.56 N 9.27

**16** aus *Protoporphyrin-IX-dimethylester (17)*: 500 mg **17** in 500 ccm Dioxan wurden mit 500 mg *Osmiumtetroxid* in 50 ccm absol. Äther und nach 24 Stdn. mit 2 g *Natriumsulfit* in 150 ccm Wasser versetzt. Man beließ 1 Stde. bei 100° und filtrierte den schwarzen Rückstand ab. Das Filtrat engte man ein und chromatographierte an *Aluminiumoxid*. Mit Methanol ließen sich 300 mg rote *Tetrahydroxy-Verbindung* eluieren, die nach Verdampfen des Methanols in 300 ccm Dioxan aufgenommen und mit 300 mg *Natriumperjodat* in 20 ccm Wasser oxidiert wurde. Nach 12 Stdn. bei 20° wurde in 500 ccm Wasser gegossen, das Porphyrin abfiltriert, getrocknet und mit äther. *Diazomethan*-Lösung nachverestert. Nach Chromatographie an *Aluminiumoxid* mit Methylenchlorid/Aceton (8 : 2) erhielt man aus der ersten roten Zone 52 mg **16** in kleinen Nadeln, das mit dem nach S. 152 hergestellten Produkt identisch war [Massenspektrum, IR-Spektrum und Elektronenspektrum sowie  $R_F$ -Wert auf Kieselgel G mit Methylenchlorid/Aceton (9 : 1)].

*2.4-Diacetyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (18)*. — 200 mg *Cu-I* in 100 ccm Methylenchlorid wurden unter Eiskühlung mit 20 ccm *Acetanhydrid* und danach mit 1.5 ccm *Zinn-tetrachlorid* versetzt. Man rührte 15 Min. bei 20°, goß die grüne Lösung auf Eis, arbeitete

mit Methylenchlorid auf, turbinierte das Rohprodukt in 25 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stde. bei 20°, goß auf Eis und arbeitete mit Methylenchlorid auf. Nachverestern mit äther. *Diazomethan*-Lösung, Chromatographie an *Aluminiumoxid* mit Methylenchlorid/Äthylacetat (9 : 1) und Kristallisation aus Chloroform/Methanol lieferten 120 mg **18** in roten Nadeln vom Schmp. 244°<sup>26)</sup>. — *IR-Spektrum*: 3250 (N—H), 1730 (Estercarbonyl), 1650 cm<sup>-1</sup> (Acetyl). — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 638 (3250), 585 (6220), 549 (7350), 515 (13900), 422 nm (144000). — *Massenspektrum*: MZ = 622 (Molekular-Ion).

C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (622.3) Ber. C 69.43 H 6.15 N 9.42 Gef. C 69.46 H 6.15 N 9.42

*2- und 4-Acetyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (14 und 10)*. — Zur Suspension von 1 g *Cu-1* in 250 ccm Benzol + 50 ccm *Acetanhydrid* gab man unter Eiskühlung rasch 6 ccm *Zinn-tetrachlorid* und zersetzte sofort mit Wasser. Aufgearbeitet und entmetalliert wurde wie bei **18** beschrieben. An der 200fachen Menge *Aluminiumoxid* ließ sich mit Methylenchlorid (vor einer kleinen, **18** enthaltenden Zone) eine Hauptzone abtrennen, die nach Elution und Verdampfen des Lösungsmittels 600 mg eines Gemisches aus **10** und **14** lieferte, das sich an der 1000fachen Menge *Kieselgel* mit Methylenchlorid trennen ließ. Die schneller wandernde Zone lieferte 290 mg **10**, die langsamer wandernde 280 mg **14**.

*4-Acetyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (10)*: Rote Blättchen vom Schmp. 240° (aus Chloroform/Methanol). — *IR-Spektrum*: 3300 (N—H), 1730 (Estercarbonyl), 1660 cm<sup>-1</sup> (Acetyl). — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 633 (2035), 575 (7580), 544 (12780), 505 (11580), 408 nm (197000). — *Massenspektrum*: MZ = 580 (Molekular-Ion).

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (580.7) Ber. C 70.32 H 6.25 N 9.65 Gef. C 69.95 H 6.17 N 10.19

*2-Acetyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (14)*: **14** kristallisiert aus Chloroform/Methanol in roten Nadeln vom Schmp. 212°. — *IR-Spektrum*: Es ist identisch mit demjenigen von **10**. — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 632 (1975), 575 (7590), 545 (13060), 506 (11880), 408 nm (199000). — *Massenspektrum*: MZ = 580 (Molekular-Ion).

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (580.7) Ber. C 70.32 H 6.25 N 9.65 Gef. C 70.50 H 6.25 N 10.82

*4-Hydroxyäthyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (11)*. — 100 mg **10** wurden in 100 ccm Methylenchlorid + 20 ccm Wasser mit 500 mg *Natriumborant* versetzt und 4 Stdn. kräftig gerührt. Der Überschuß an NaBH<sub>4</sub> wurde vorsichtig mit verd. Salzsäure zersetzt und mit Methylenchlorid aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus Chloroform/Methanol erhielt man 90 mg **11** in derben Prismen vom Schmp. 242–244°. — *IR-Spektrum*: 3550 (O—H), 3280 (N—H), 1730 cm<sup>-1</sup> (Estercarbonyl). — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 622 (5000), 568 (7000), 528 (9000), 498 (15000), 398 nm (193000). — *Massenspektrum*: MZ = 582 (Molekular-Ion).

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (582.7) Ber. C 70.08 H 6.57 N 9.62 Gef. C 69.58 H 6.59 N 10.05

*2-Hydroxyäthyl-deuteroporphyrin-IX-dimethylester (15)*. — **15** wurde analog **11** aus **14** dargestellt. Rote Nadeln vom Schmp. 233–234° (aus Chloroform/Methanol). — *IR-Spektrum*: Es ist identisch mit demjenigen von **11**. — *Elektronenspektrum*: λ<sub>max</sub> (ε) = 622 (5200), 568 (7200), 528 (9150), 498 (16100), 400 nm (195000). — *Massenspektrum*: MZ = 582 (Molekular-Ion).

C<sub>34</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (582.7) Ber. C 70.08 H 6.57 N 9.62 Gef. C 70.12 H 6.46 N 10.18

<sup>26)</sup> A. F. Mironov, R. P. Evstigneeva und N. A. Preobrazhensky, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 183; [J. allg. Chem.] **35**, 1945 (1965). [50/68]