

Zur weiteren Kenntnis des Chlorophylls und des Hämins, XXI¹⁾

Darstellung und Bestimmung der absoluten Konfiguration am C-10 diastereomerer 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide der a-Reihe und davon abgeleiteter enantiomerer Phäoporphyrine

von *Herbert Wolf, Hans Brockmann jr., Ingolf Richter, Claus-Dieter Mengler und Hans Herloff Inhoffen* *)

Aus dem Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik Braunschweig-Stöckheim und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

Eingegangen am 25. April 1968

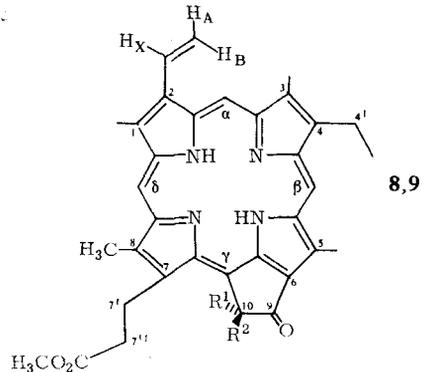
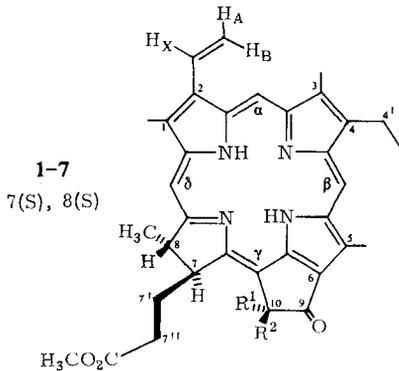
Aus Methylphäophorbid a (**2**) bzw. Phäophytin a wurden die am C-10 des isocyclischen Ringes epimeren 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide a (**5a, b**; **6a, b**; **7a, b**) dargestellt und chromatographisch in die optisch reinen Verbindungen zerlegt. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration am Chiralitätszentrum C-10 der 10(R,S)-Alkoxy-Verbindungen **5–7** erfolgte durch Konfigurationskorrelation mit den 10(R,S)-Methoxy-methylphäophorbiden a (**3a** und **b**) bekannter absoluter Konfiguration. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß die Konfigurationsbestimmung am C-10 von 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbiden der a-Reihe allein aufgrund einer der drei spektroskopischen Methoden (Optische Rotationsdispersion, Zirkulardichroismus, Kernmagnetische Resonanzspektroskopie) vorgenommen werden kann. — Aus **3a, b** und **6a, b** wurden durch Dehydrierung die entsprechenden enantiomeren Phäoporphyrine **8a, b** und **9a, b** bekannter absoluter Konfiguration dargestellt.

In einer früheren Arbeit²⁾ haben wir über Darstellung und Bestimmung der *relativen Konfiguration* am C-10 der beiden Diastereomerenpaare des 10-Methoxy-methylphäophorbids a (**3a, b**) und des 10-Methoxy-pyromethylphäophorbids a (**4a, b**) berichtet. Aus diesen Untersuchungen²⁾, die sich auf chemische und spektroskopische Befunde [Optische Rotationsdispersion (ORD), Zirkulardichroismus (ZD) und Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)] gründeten, folgte gleichfalls die relative Konfiguration der 10-Methoxycarbonyl-Gruppe im Methylphäophorbid a (**2**). Da die absolute Konfiguration der Chiralitätszentren C-7 und C-8 natürlich konfigurierter Chlorine bisher nicht bekannt war, ergab die von uns²⁾ durchgeführte Konfigurationsbestimmung der Substituenten am C-10 des isocyclischen Ringes der Phorbide **2, 3a, b** und **4a, b** deren relative Konfiguration.

*) Herrn Professor Dr. Dr. *H. Brockmann* zum 65. Geburtstag ergebenst gewidmet.

1) XX. Mitteilung: *H. Brockmann jr., K.-M. Bliesener und H. H. Inhoffen*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 148 (1968), voranstehend.

2) *H. Wolf, H. Brockmann jr., H. Biere und H. H. Inhoffen*, Liebigs Ann. Chem. **704**, 208 (1967).



Nr.	R ¹	R ²	Name
1	H	H	Pyromethylphäophorbid a
2	CO ₂ CH ₃	H	10(R)-Methylphäophorbid a
3a	CO ₂ CH ₃	OCH ₃	10(S)-Methoxy-methylphäophorbid a ^{a)}
3b	OCH ₃	CO ₂ CH ₃	10(R)-Methoxy-methylphäophorbid a ^{b)}
4a	H	OCH ₃	10(S)-Methoxy-pyromethylphäophorbid a ^{c)}
4b	OCH ₃	H	10(R)-Methoxy-pyromethylphäophorbid a ^{d)}
5a	CO ₂ CH ₃	OC ₂ H ₅	10(S)-Äthoxy-methylphäophorbid a
5b	OC ₂ H ₅	CO ₂ CH ₃	10(R)-Äthoxy-methylphäophorbid a
6a	CO ₂ CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	10(S)-Isopropoxy-methylphäophorbid a
6b	OCH(CH ₃) ₂	CO ₂ CH ₃	10(R)-Isopropoxy-methylphäophorbid a
7a	CO ₂ CH ₃		10(S)-(-)-Menthoxymethylphäophorbid a ^{c)}
7b		CO ₂ CH ₃	10(R)-(-)-Menthoxymethylphäophorbid a ^{c)}
8a	CO ₂ CH ₃	OCH ₃	10(S)-Methoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a ₅ -dimethylester
8b	OCH ₃	CO ₂ CH ₃	10(R)-Methoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a ₅ -dimethylester
9a	CO ₂ CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	10(S)-Isopropoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a ₅ -dimethylester
9b	OCH(CH ₃) ₂	CO ₂ CH ₃	10(R)-Isopropoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a ₅ -dimethylester

a) Bisher²⁾ bezeichnet als 10-Methoxy-methylphäophorbid a. — b) Bisher²⁾ bezeichnet als 10-Methoxy-*epi*-methylphäophorbid a. — c) Bisher²⁾ bezeichnet als *cis*-10-Methoxy-pyromethylphäophorbid a. — d) Bisher²⁾ bezeichnet als *trans*-10-Methoxy-pyromethylphäophorbid a. — e) (-)-Menthol = (1R: 3R: 4S)-*p*-Menthanol-(3).

Kürzlich wurde von Fleming³⁾ auf chemischem Wege die absolute Konfiguration der *threo*-Dihydrohämaminsäure bzw. deren Tri-*p*-bromphenacyl-ester ermittelt und daraus die *absolute Konfiguration* des Chlorophylls a als 7(S),8(S) abgeleitet. Kristallisierter (+)-*threo*-Dihydrohämaminsäure-tri-*p*-bromphenacyl-ester wurde durch oxydativen Abbau von Chlorophyll a erstmals von einem von uns⁴⁾ erhalten. Der Vergleich (Schmp., Misch-Schmp., R_F -Werte und optische Drehung) mit Flemings Präparaten bestätigte dessen Konfigurationszuordnung. Damit ergibt sich aufgrund unserer früheren Arbeiten²⁾ für Methylphäophorbid a (**2**) die 7(S),8(S), 10(R)-Konfiguration⁴⁾ und für die beiden Diastereomerenpaare **3a**, **b** und **4a**, **b** die in der Formeltabelle bezeichnete absolute Konfiguration.

In der vorliegenden Arbeit diskutieren wir für die diastereomeren 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide **5**–**7** der *a*-Reihe ihre Konfigurationskorrelation mit den 10(R,S)-Methoxy-methylphäophorbiden **a** (**3a** und **b**) bekannter absoluter Konfiguration²⁾. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß die Bestimmung der *absoluten Konfiguration* am Chiralitätszentrum C-10 *diastereomerer* Alkoxy-methylphäophorbide **a** bereits aufgrund von nur einer der drei spektroskopischen Methoden (ORD, ZD, NMR) vorgenommen werden kann.

Die Darstellung der diastereomeren 10-Alkoxy-methylphäophorbide **a** erfolgte nach dem für die 10(R,S)-Methoxy-Derivate beschriebenen²⁾ Verfahren. Da Chlorine nach verschiedenen Methoden⁵⁾ zu Porphyrin-Derivaten dehydriert werden können, ergibt sich somit die Möglichkeit zur *Darstellung chiraler Phäoporphyrine bekannter absoluter Konfiguration*. Vier Beispiele (**3a** → **8a**, **3b** → **8b** und **6a** → **9a**, **6b** → **9b**) werden auf S. 175 diskutiert.

Die Absorptionsbanden von Porphyrinen⁶⁾ und Chlorinen^{7, 8)} im Bereich von 800 bis 370 nm werden $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen eines Elektrons aus einem der beiden höchsten besetzten Orbitale (b_1 , b_2) in eines der beiden niedrigsten unbesetzten Orbitale (c_1 , c_2) zugeordnet. Sind die beiden unbesetzten Orbitale (c_1 , c_2) entartet, wie es bei den meisten Metallkomplexen von

³⁾ I. Fleming, Nature [London] **216**, 151 (1967).

⁴⁾ H. Brockmann jr., Angew. Chem. **80**, 233 (1968). Nach Ermittlung der absoluten Konfiguration der natürlichen Chlorine bevorzugen wir für die Konfigurationsbezeichnung am C-10 der Phorbide die Chiralitätssymbole (R) und (S) statt der bisher für C-10-Substituenten verwendeten Bezeichnung „*cis*“ bzw. „*trans*“ (zur Propionsäure-Seitenkette am C-7). Methylphäophorbid **a** (**2**) mit zur Propionsäure-Seitenkette am C-7 *trans*-ständiger²⁾ 10-Methoxycarbonyl-Gruppe ist 10(R)-konfiguriert. Die 10-Alkoxy-methylphäophorbide **a** (**3a**, **5a**, **6a**, **7a**) sind aber bei gleicher Konfiguration als 10(S)-Verbindungen zu benennen (Sequenzregel). — Nomenklatur nach R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413 (1966).

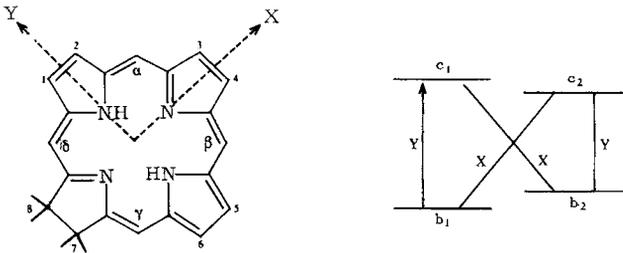
⁵⁾ H. H. Inhoffen, J. W. Buchler und P. Jäger, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **26** (1968), im Druck.

⁶⁾ H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector und J. R. Platt, J. chem. Physics **18**, 1174 (1950).

⁷⁾ G. R. Seely, J. chem. Physics **27**, 125 (1957).

⁸⁾ J. R. Platt, in A. Hollaender, Radiation Biology, Bd. 3, S. 71, McGraw-Hill Book Co., New York 1956.

Porphyrinen mit D_{4h} -Symmetrie der Fall ist, so zeigt das Spektrum im sichtbaren und nahen UV je eine Bande, die als Q bzw. B bezeichnet werden⁹⁾. Jede Bande entspricht demnach zwei energetisch gleichen Übergängen. Wird die D_{4h} -Symmetrie aufgehoben, wie es bei freien Porphyrin-Basen (aufgrund der beiden *N*-ständigen Wasserstoff-Atome) und bei Chlorinen (aufgrund der Hydrierung einer peripheren Doppelbindung) der Fall ist, so sind die beiden niedrigsten unbesetzten Orbitale (c_1 , c_2) nicht mehr entartet. Alle vier möglichen Übergänge sind also energetisch verschieden, und die Banden Q und B spalten in zwei Komponenten (Q_x , Q_y bzw. B_x , B_y) auf, die in der Molekül-Ebene in Richtung der *x*- bzw. *y*-Achse^{9, 10)} polarisiert sind. Während B_x - und B_y -Banden stark überlappen (und gemeinsam die als Soret-Bande bezeichnete Hauptabsorptionsbande bilden), sind Q_x - und Q_y -Banden durch Übergänge in benachbarte Schwingungsniveaus ($0 \rightarrow 0$; $0 \rightarrow 1$) nochmals aufgespalten.



Die Absorptionsspektren der diastereomeren 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide der *a*-Reihe bieten keine Möglichkeit zur Konfigurationsbestimmung am C-10, da nur geringfügige Unterschiede bei der spektralen Lage und Intensität einzelner Absorptionsbanden gefunden werden.

Diastereomere 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide der *a*-Reihe

Konfigurationsbestimmung durch ORD- und ZD-Spektren

Messungen der ORD- und ZD-Spektren von Chlorinen haben gezeigt^{2, 11)}, daß im Bereich von 700 bis 370 nm eine Serie von Cotton-Effekten auftritt, die den Übergängen B , $Q_x(0 \rightarrow 0)$, $Q_x(0 \rightarrow 1)$, $Q_y(0 \rightarrow 0)$ und $Q_y(0 \rightarrow 1)$ zugeordnet werden kann (Abb. 1). Quantitativ bestimmbare Änderungen der Amplitudenwerte bei Änderung der peripheren Substitution¹¹⁾ am Makrocyclus zeigen aber nur die der $Q_x(0 \rightarrow 0)$ -

⁹⁾ M. Gouterman, J. molecular Spectroscopy **6**, 138 (1961); M. Gouterman und G. H. Wagnière, ebenda **11**, 108 (1963); C. Weiss, H. Kobayashi und M. Gouterman, ebenda **16**, 415 (1965).

¹⁰⁾ B. G. Anex und R. S. Umans, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5026 (1964).

¹¹⁾ H. Wolf, Liebigs Ann. Chem. **695**, 98 (1966).

Bande entsprechende CE(III)-Kurve¹²⁾ und die der B-(Soret)-Bande entsprechende CE(S)-Kurve¹²⁻¹⁴⁾. Das gleiche gilt für alle hier diskutierten, am C-10 *epimeren* Alkoxy-methylphäophorbide der *a*-Reihe.

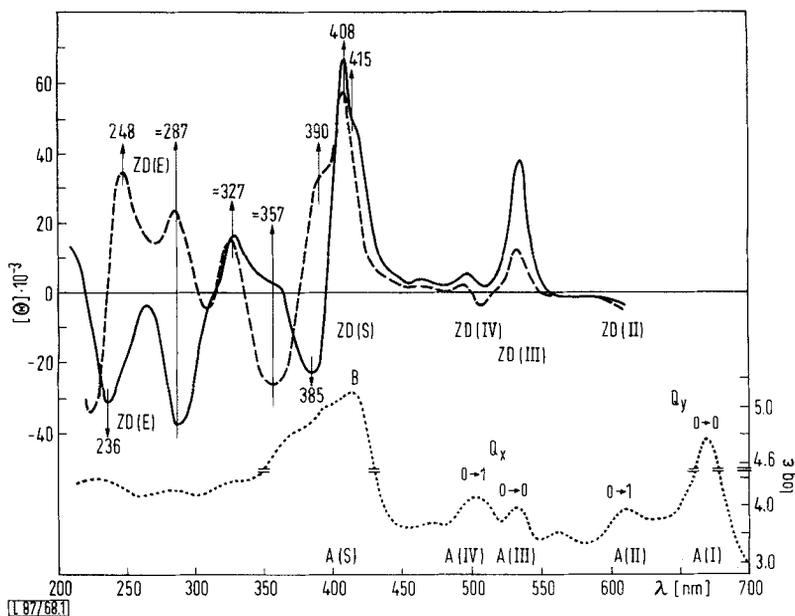


Abbildung 1. ZD-Spektren (Dioxan) von
 ----- 10(S)-Methoxy-methylphäophorbid a (**3a**), ——— 10(R)-Methoxy-methylphäophorbid a (**3b**)
 Absorptionsspektrum (Dioxan) von **3a**

Für die beiden Diastereomerenpaare 10(R,S)-Methoxy-methylphäophorbid a (**3a, b**) und 10(R,S)-Methoxy-pyromethylphäophorbid a (**4a, b**) konnte aufgrund der sehr unterschiedlichen Inkremente (vgl. Tab. 1 bei Lit.²⁾) der Substituenten am C-10 zur CE(III)- und CE(S)-Kurve die Konfiguration am C-10 bestimmt werden: Der

¹²⁾ In dieser und früheren Publikationen^{2, 11)} werden die Cotton-Effekt-Kurven des ORD-Spektrums als CE(I–IV) und CE(S) und die entsprechenden ZD-Banden als ZD (I–IV) und ZD(S) bezeichnet, entsprechend der gebräuchlichen Benennung¹³⁾ für die im sichtbaren Spektralbereich liegenden Absorptionsbanden A(I–IV) und A(S) (Abb. 1). Die ZD(I)-Bande kann aus apparativen Gründen nicht gemessen werden.

¹³⁾ J. E. Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier Publ. Co., New York 1964.

¹⁴⁾ Die ZD-Spektren dieser Arbeit wurden mit dem Dichrographe II gemessen und sind quantitativ auswertbar (für den Bereich der Soret-Bande vgl. jedoch Diskussion S. 170) im Gegensatz zu den qualitativen ZD-Spektren von Chlorinen früherer Publikationen^{2, 11)}. Daraus ergeben sich bei **3a** und **b** (Abb. 1) geringfügige Unterschiede in der spektralen Lage und den relativen Amplitudenwerten der einzelnen ZD-Banden gegenüber früheren²⁾ Angaben.

10-Methoxycarbonyl-Substituent liefert in beiden Konfigurationen ein größeres (negatives bzw. positives) Inkrement als der *10-Methoxy*-Substituent. Daraus resultiert für **3a** [10(S)] ein wesentlich kleinerer CE(III)-Amplitudenwert als für **3b** [10(R)]. Entsprechendes gilt für die Amplitudenwerte der ZD(III)-Banden von **3a** und **b** (Abb. 1 und Tab. 1).

Erachtet man die *positiven* Amplitudendifferenzen der CE(III)-Kurven bzw. ZD(III)-Banden von **3b/3a** als signifikant für die Konfiguration am C-10 von 10-Alkoxy-methylphäophorbiden der a-Reihe, so lassen sich die Konfigurationen der *10-Äthoxy*-Derivate **5a, b** zu 10(S) für **5a** bzw. 10(R) für **5b** und der *10-Isopropoxy*-Derivate **6a, b** zu 10(S) für **6a** bzw. 10(R) für **6b** bestimmen (Tab. 1). Bei den diastereomeren 10(R,S)-(-)-Menthoxo-Derivaten **7a, b** versagt diese Konfigurationszuordnung, da der 10-(-)-Menthoxo-Substituent ein Inkrement von der Größe der 10-Methoxycarbonyl-Gruppe liefert, und damit die CE(III)- und ZD(III)-Amplitudendifferenzen der beiden C-10-Epimeren **7a, b** sehr klein werden (Tab. 1). Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß zunehmende Größe des 10-Alkoxy-Substituenten [$\text{CH}_3\text{O} < \text{C}_2\text{H}_5\text{O} < (\text{CH}_3)_2 = \text{CHO} < (-)\text{-Menthoxo}$] die CE(III)- und ZD(III)-Amplitudendifferenzen zweier diastereomerer 10(R,S)-Alkoxy-Derivate sukzessiv verringert.

Tabelle 1. ORD- und ZD-Daten (Dioxan) der diastereomeren 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide der a-Reihe

$a_{\text{CE(III)}}$ und $a_{\text{CE(S)}}$: Molare Amplitudenwerte¹⁵⁾ der Cotton-Effekt-Kurven CE(III) und CE(S). — $\Delta a_{\text{CE(III)}}$: Differenz der molaren Amplitudenwerte¹⁵⁾ der CE(III)-Kurven eines Diastereomerenpaares. — $[\Theta]_{\text{ZD(III)}}^{\text{max}}$: Maximale molare Elliptizität der ZD(III)-Banden. — $\Delta[\Theta]_{\text{ZD(III)}}^{\text{max}}$: Differenz der maximalen molaren Elliptizitäten der ZD(III)-Banden eines Diastereomerenpaares. — In Klammern λ [nm] des 1. und 2. Extremums der CE-Kurven bzw. des Maximums der ZD-Banden.

Nr.	Konfiguration	$a_{\text{CE(III)}}(\lambda)$	$\Delta a_{\text{CE(III)}}$	$a_{\text{CE(S)}}(\lambda)$	$[\Theta]_{\text{ZD(III)}}^{\text{max}} \cdot 10^{-3}(\lambda)$	$\Delta[\Theta]_{\text{ZD(III)}}^{\text{max}} \cdot 10^{-3}$
3a	10(S)	+148 (538, 525) ²⁾	—	+563 (415, 399) ²⁾	+12.0 (533)	—
5a	10(S)	+169 (539, 524)	—	+603 (416, 403)	+14.0 (534)	—
6a	10(S)	+160 (538, 523)	—	+548 (416, 402)	+13.6 (534)	—
7a	10(S)	+242 (539, 523)	—	+543 (417, 403)	+20.5 (536)	—
3b	10(R)	+438 (539, 526) ²⁾	+290 (3b/3a) ²⁾	+1440 (420, 402) ²⁾	+38.0 (536)	+26.0 (3b/3a)
5b	10(R)	+327 (541, 527)	+158 (5b/5a)	+1140 (423, 402)	+26.8 (536)	+12.8 (5b/5a)
6b	10(R)	+274 (540, 527)	+114 (6b/6a)	+1233 (423, 405)	+24.5 (536)	+10.9 (6b/6a)
7b	10(R)	+203 (544, 528)	-39 (7b/7a)	+1144 (425, 406)	+19.5 (539)	-1.0 (7b/7a)

Die Konfigurationsbestimmung am C-10 der *10-(-)-Menthoxo*-Derivate **7a, b** ist aufgrund der CE(S)-Kurven möglich. Zu diesem Zwecke sollen zunächst wiederum die ZD- und ORD-Spektren (im Bereich der Soret-Bande) der beiden diastereomeren 10(R,S)-Methoxy-Derivate **3a** und **b** diskutiert werden. **3a** wie **3b** (Abb. 1) haben ein

¹⁵⁾ Zur Definition s. C. Djerassi und W. Klyne, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4929, und Lit.²⁾.

positives ZD-Maximum bei 408 nm; **3b** hat außerdem eine als Schulter bei 415 nm erkennbare, längerwellige, positive ZD-Bande, die bei **3a** nicht ermittelt werden konnte. Um 385–390 nm treten bei **3a** und **b** dagegen ZD-Banden entgegengesetzten Vorzeichens auf, und zwar eine *positive* um 390 nm (Schulter) bei **3a** [10(S)] und eine *negative* mit Maximum bei 385 nm bei **3b** [10(R)]. Diesen ZD-Banden¹⁶⁾ entsprechen bei den ORD-Spektren Cotton-Effekt-Kurven, aus deren teilweiser Superposition CE(S)-Kurven stark unterschiedlicher Amplitudenwerte resultieren (Abb. 2). Die drei hier in Frage kommenden Fälle der Superposition je zweier CE-Kurven sind in Abb. 3 gesondert dargestellt und erläutert.

Beim 10(S)-Methoxy-Derivat **3a** (Abb. 2a) bewirkt die Superposition der beiden, den positiven ZD-Banden bei ≈ 390 und 408 nm entsprechenden Cotton-Effekt-Kurven eine Verringerung des Amplitudenwertes der CE(S)-Kurve des ORD-Spektrums ($a_{CE(S)} = +563$). Dieser Fall ist schematisch in Abb. 3a dargestellt. – Beim 10(R)-Methoxy-Derivat **3b** (Abb. 2b) führt dagegen die Superposition der negativen Cotton-Effekt-Kurve (ZD-Maximum ≈ 385 nm) mit der positiven Cotton-Effekt-Kurve (ZD-Maximum bei 408 nm) zu einer Amplitudenerhöhung der CE(S)-Kurve

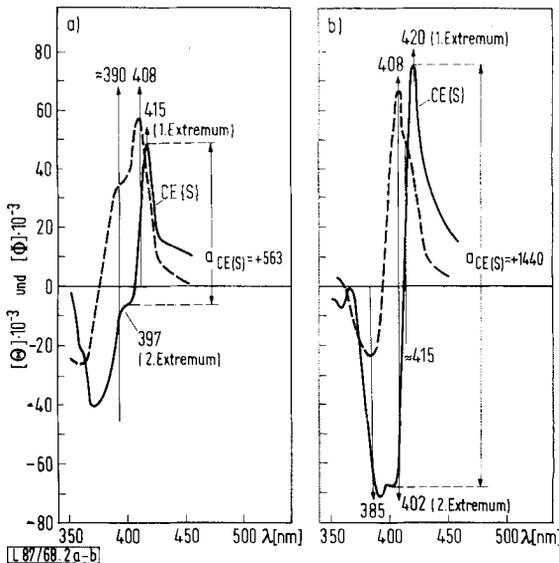


Abbildung 2. ZD-(-----) und ORD-Spektren (—) in Dioxan von
 a) 10(S)-Methoxy-methylphäophorbid a (**3a**)
 b) 10(R)-Methoxy-methylphäophorbid a (**3b**)

¹⁶⁾ Die ZD-Spektren in Abb. 1 und 2 wurden im Bereich der Soret-Bande mit $4 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen gemessen; Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit s. S. 170.

des ORD-Spektrums. Dieser Fall ist schematisch in Abb. 3b dargestellt. — Die nochmalige weitgehende Überlagerung der CE(S)-Kurve durch die (im ZD-Spektrum als Schulter bei 415 nm erkennbare) längerwellige, positive Cotton-Effekt-Kurve bewirkt eine erneute Amplitudenerhöhung der CE(S)-Kurve ($a_{CE(S)} = +1440$). Aus dieser Superposition resultiert ebenfalls die Verschiebung des 1. Extremums der CE(S)-Kurve von **3b** nach längeren Wellen (im Vergleich zu **3a**). Dieser Fall ist schematisch in Abb. 3c dargestellt.

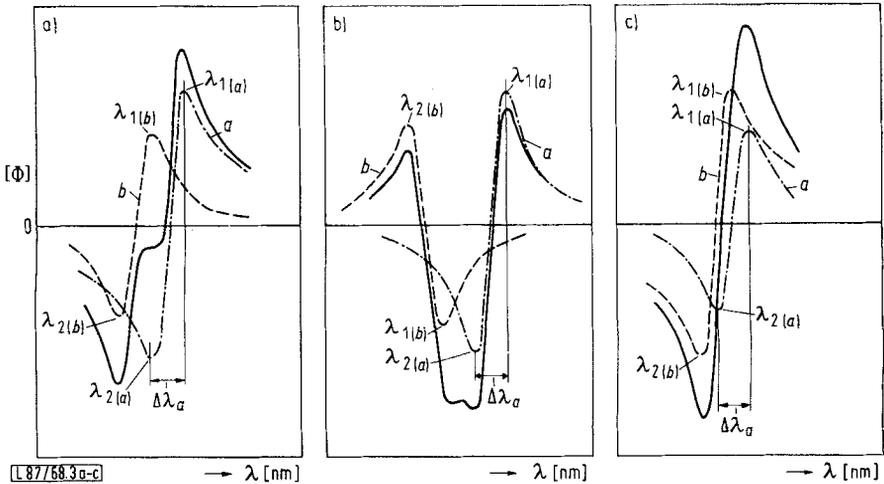


Abbildung 3. Schematische Darstellung der bei teilweiser Superposition zweier Cotton-Effekt-(CE)-Kurven *a* (---) und *b* (---) resultierenden ORD-Spektren (—) $\lambda_{1(a)}$, $\lambda_{2(a)}$, $\lambda_{1(b)}$, $\lambda_{2(b)}$: spektrale Lage (nm) des 1. bzw. 2. Extremums der CE-Kurven *a* und *b*; $\Delta\lambda_a = \lambda_{1(a)} - \lambda_{2(a)}$.

- CE-Kurven *a* und *b* positiv. — $\lambda_{1(b)} \approx \lambda_{2(a)}$. Die Schulter im ORD-Spektrum entspricht dem 2. Extremum von *a* und dem 1. Extremum von *b*; es werden für beide CE-Kurven verringerte Amplitudenwerte gemessen.
- CE-Kurve *a* positiv, CE-Kurve *b* negativ. — $\lambda_{2(a)} - \lambda_{1(a)} \approx \Delta\lambda_a$. Im ORD-Spektrum treten beide CE-Kurven mit erhöhtem Amplitudenwert auf.
- CE-Kurven *a* und *b* positiv; $\lambda_{1(a)} - \lambda_{1(b)} \leq \Delta\lambda_a/2$. Im ORD-Spektrum tritt nur eine CE-Kurve erhöhten Amplitudenwertes auf.

Im Bereich der Soret-Bande wurden für alle 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide der *a*-Reihe ZD- und ORD-Spektren vom Typ¹⁶⁾ der in Abb. 2 dargestellten Spektren gemessen: CE(S)-Amplitudenwerte von $a = +540$ bis $+600$ für die 10(S)-konfigurierten Alkoxy-Derivate **3a**, **5a**, **6a** und CE(S)-Amplitudenwerte von $a = +1140$ bis $+1440$ für die 10(R)-Alkoxy-Derivate **3b**, **5b**, **6b** (Tab. 1). Die *diastereomeren* 10(R,S)-(-)-Menthoxymethylphäophorbide **a** (**7a**, **b**) ordnen sich in dieses Schema ein, so daß aufgrund ihrer CE(S)-Amplitudenwerte die Konfiguration am C-10 zu 10(S) für

7a und **10(R)** für **7b** bestimmt werden kann. — Alle **10(R)**-Alkoxy-Derivate zeigen gegenüber den **10(S)**-konfigurierten Verbindungen eine geringe, für die Konfiguration am C-10 aber signifikante bathochrome Verschiebung (um 5 bis 8 nm) des 1. Extremums der CE(S)-Kurve.

Bei allen **10(R,S)**-Alkoxy-methylphäophorbiden der α -Reihe liegt das Absorptionsmaximum der Soret-Bande um 415 nm (Abb. 1); an der kurzwelligen Flanke treten Schultern bei 395 und 375 nm auf, wie sie z. T. auch bei anderen Chlorinen¹¹⁾ gefunden werden. Von *Briat* und *Djerassi*¹⁷⁾ wurde (aufgrund der Magneto-Zirkulardichroismus-Spektren einiger Chlorine der α -Reihe) der Cotton-Effekt bei 415 nm der $B_y(0 \rightarrow 0)$ -Komponente und der Cotton-Effekt bei 408 nm (405 nm¹⁷⁾) der $B_x(0 \rightarrow 0)$ -Komponente der Soret-Bande zugeordnet. Messungen der ZD-Spektren¹⁶⁾ bei Variation der Konzentration (0.06–0.14 mg/3 ccm Dioxan \approx 3 bis $7 \cdot 10^{-5} m$) zeigen jedoch, daß die Amplitudenwerte der ZD-Banden bei 415, 408 und 385 bis 390 nm (Abb. 1) in unterschiedlichem Maße konzentrationsabhängig sind, woraus spektrale Verschiebungen der ZD-Maxima und -Inflektionen (im Bereich der Soret-Bande) resultieren können. Dieser Konzentrationseffekt tritt auch auf bei Verdünnung der Meßlösung auf die Hälfte der ursprünglichen Konzentration und Messung bei doppelter Schichtdicke. Konzentrationseffekte sind bei Porphyrinen, Chlorinen und ihren Metallkomplexen durch NMR-^{18–20)}, IR-^{20–22)} und ESR-Spektren²³⁾ nachgewiesen und werden unter anderem auf intermolekulare Wechselwirkung der π -Elektronensysteme^{18,23)} zurückgeführt. Es erscheint daher um so überraschender, daß derartige Konzentrationseffekte bei der Registrierung der ORD-Spektren (mit $3–7 \cdot 10^{-5} m$ Lösungen) *nicht* beobachtet werden. Die Frage, ob die konzentrationsabhängigen Änderungen der Amplitudenwerte der ZD-Banden auf Änderungen der Rotationsstärken²⁴⁾ der Cotton-Effekte bei 415, 408 und 385 bis 390 nm zurückgeführt werden können, kann bisher nicht beantwortet werden. Hierfür wäre die Berechnung der Rotationsstärken nach sorgfältiger Kurvenresolution notwendig, die wegen der starken Bandenüberlappung nicht durchgeführt werden kann.

Die Konfigurationskorrelation der diastereomeren **10(R bzw. S)**-Alkoxy-methylphäophorbide **a (5a–7a bzw. 5b–7b)** mit den **10(R,S)**-Methoxy-Derivaten **3a bzw. b** bekannter absoluter Konfiguration kann weiterhin über die im Bereich von 370 bis 220 nm liegenden Cotton-Effekte erfolgen.

- ¹⁷⁾ *B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, E. Bunnenberg und C. Djerassi*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6170 (1967).
¹⁸⁾ *G. L. Closs, J. J. Katz, F. C. Pennington, M. R. Thomas und H. H. Strain*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3809 (1963).
¹⁹⁾ *R. J. Abraham, P. A. Burbridge, A. H. Jackson und G. W. Kenner*, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 134.
²⁰⁾ *F. C. Pennington, H. H. Strain, W. A. Svec und J. J. Katz*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3875 (1967).
²¹⁾ *J. J. Katz, G. L. Closs, F. C. Pennington, M. R. Thomas und H. H. Strain*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3801 (1963).
²²⁾ *L. J. Boucher, H. H. Strain und J. J. Katz*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1341 (1966).
²³⁾ *A. MacCragh, C. B. Storm und W. S. Koski*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1470 (1965).
²⁴⁾ *W. Moffit und A. Moscowitz*, J. chem. Physics **30**, 648 (1959); *A. Moscowitz*, in *C. Djerassi*, Optical Rotatory Dispersion: Applications to Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Co., New York 1960.

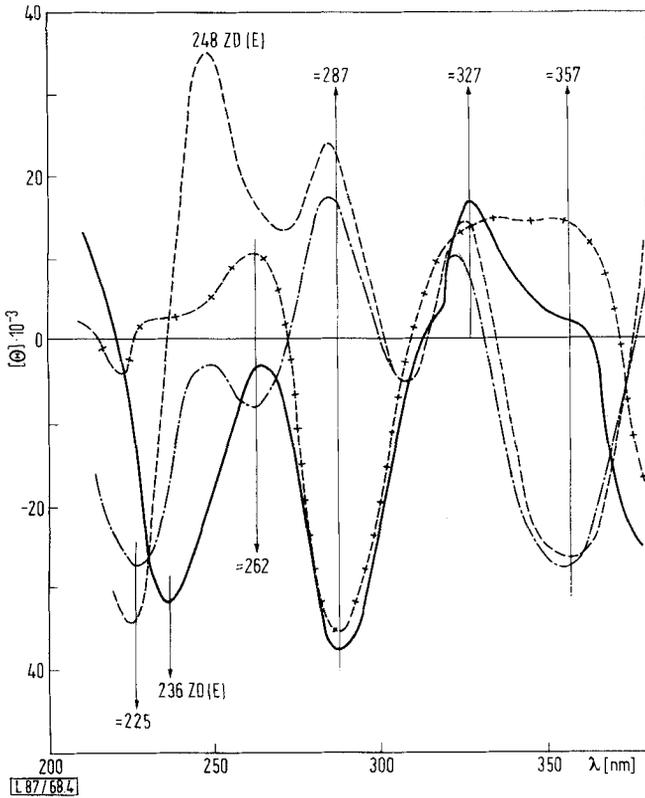


Abbildung 4. ZD-Spektren (Dioxan) von

- — — 10(S)-Methoxy-methylphäophorbid a (**3a**)
- — — 10(R)-Methoxy-methylphäophorbid a (**3b**)
- · · · · 10(S)-Methoxy-pyromethylphäophorbid a (**4a**)
- + - 10(R)-Methoxy-pyromethylphäophorbid a (**4b**)

Bei **3a** und **3b** wird das Vorzeichen der ZD-Banden bei ≈ 357 und ≈ 287 nm durch die Konfiguration der 10-Methoxy-Gruppe determiniert, wie der Vergleich von **3a** mit **4a** und von **3b** mit **4b** zeigt (Abb. 4). Die kürzerwelligen ZD(E)-Banden bei 248 bzw. 236 nm von **3a** und **3b** müssen dagegen auf die 10-Methoxycarbonyl-Gruppe zurückgeführt werden, da sie bei den Pyrophäophorbiden **4** nicht auftreten; die Konfiguration der 10-Methoxycarbonyl-Gruppe determiniert wiederum das Vorzeichen dieser ZD(E)-Banden [ZD(E)- = ZD-Bande des 10-Carbonsäureesters²⁾]. Die positive ZD-Bande bei ≈ 327 nm von **3a**, **b** und **4a**, **b** ist dagegen für die Substitution am C-10 des isocyclischen Ringes ohne Bedeutung, da sie auch bei **1** und **2** gefunden wurde¹⁴⁾. — Die ZD-Spektren (Abb. 4) zeigen außerdem für **4a** und **4b** je eine Bande

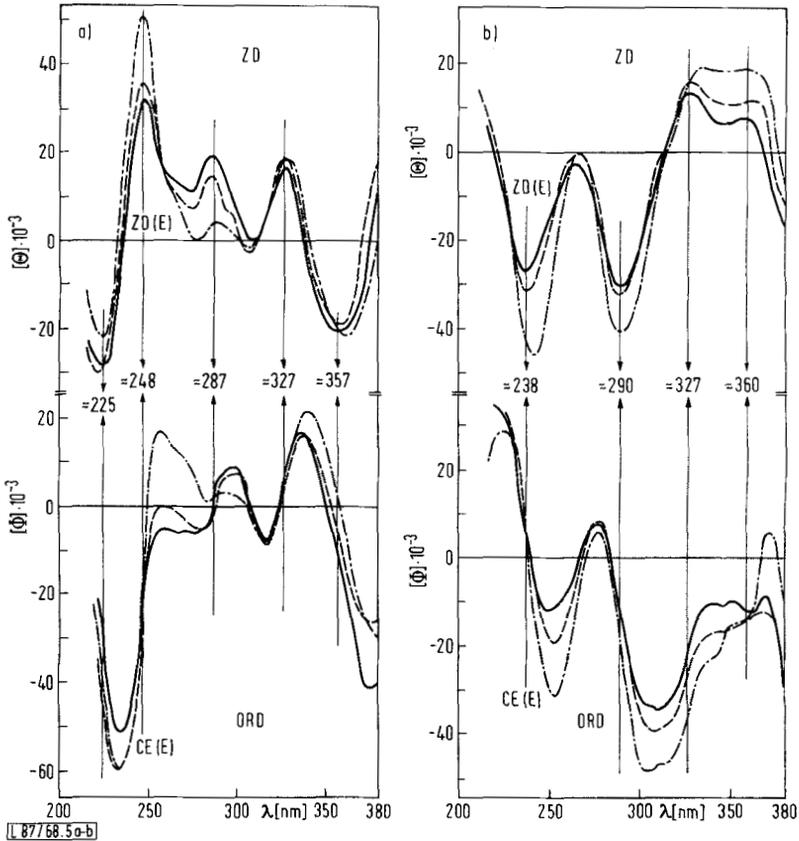


Abbildung 5. ZD- und ORD-Spektren von

a) 10(S)-Äthoxy-(**5a**; —), 10(S)-Isopropoxy-(**6a**; ---) und 10(S)-(-)-Methoxy-methylphäophorbid a (**7a**; -·-·)

b) entspr. 10(R)-Verbindungen **5b** (—), **6b** (---) und **7b** (-·-·)

geringerer Intensität bei ≈ 262 nm, deren Vorzeichen die Konfiguration der 10-Methoxy-Gruppe in den Pyrophäophorbiden **4** angibt. Bei **3a** und **4a** tritt schließlich noch je eine *negative* ZD-Bande bei ≈ 225 nm auf, die wiederum für die Konfigurationsbestimmung der 10-Methoxy-Gruppe dieser beiden Verbindungen herangezogen werden kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die ZD-Spektren des 10(S)-Methoxy-(**3a**) und des 10(R)-Methoxy-methylphäophorbids a (**3b**) im Spektralbereich von 370 bis 220 nm eine Serie von Banden zeigen, deren Vorzeichen durch die Konfiguration am C-10 des isocyclischen Ringes determiniert wird. Für die übrigen 10(R,S)-

Alkoxy-Derivate **5a–7a** und **5b–7b** wurden analoge *ZD-Spektren* (bez. auf spektrale Lage und Vorzeichen einzelner Banden) gemessen (Abb. 5), so daß ihre Konfiguration am C-10 aus dem Vergleich mit den Spektren von **3a** bzw. **3b** abgeleitet werden kann:

10(S)-Konfiguration	10(R)-Konfiguration
≈ 357 nm: negative ZD-Bande	≈ 360 nm: positive ZD-Bande
≈ 287 nm: positive ZD-Bande	≈ 290 nm: negative ZD-Bande
≈ 248 nm: positive ZD(E)-Bande	≈ 238 nm: negative ZD(E)-Bande
≈ 225 nm: negative ZD-Bande	

Die $[\Theta]_{\max}$ -Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus der Superposition mehrerer Cotton-Effekte verschiedenen Vorzeichens resultieren erwartungsgemäß stark unterschiedliche *ORD-Spektren* (Abb. 5), die ebenfalls eine Konfigurationsbestimmung am C-10 ermöglichen:

10(S)-Konfiguration	10(R)-Konfiguration
≈ 357 nm: negative CE-Kurve	
≈ 287 nm: positive CE-Kurve	≈ 290 nm: negative CE-Kurve
≈ 248 nm: positive CE(E)-Kurve	≈ 238 nm: negative CE(E)-Kurve

Tabelle 2. Maximale molare Elliptizitäten ($[\Theta]_{\max} \cdot 10^{-3}$) der ZD-Banden (im Spektralbereich 365–220 nm; Dioxan) der diastereomeren 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide a

Nr.	Konfiguration	$[\Theta]_{\max} \cdot 10^{-3} (\lambda)$				
3a	10(S)	–26.0 (357)	+14.4 (327)	+24.0 (285)	+35.0 (248)	–34.4 (225)
5a	10(S)	–20.2 (357)	+17.0 (328)	+20.0 (287)	+32.4 (248)	–29.0 (224)
6a	10(S)	–18.6 (358)	+19.6 (326)	+15.0 (286)	+36.0 (247)	–31.0 (221)
7a	10(S)	–21.2 (362)	+19.3 (329)	+5.0 (288)	+51.5 (247)	–21.6 (223)
3b	10(R)	+2.0 (358)	+16.8 (328)	–38.0 (288)	–32.0 (236)	–
5b	10(R)	+7.6 (358)	+13.0 (327)	–30.4 (290)	–27.6 (237)	–
6b	10(R)	+11.6 (363)	+15.0 (328)	–32.0 (290)	–32.0 (237)	–
7b	10(R)	+18.0 (358)	+18.4 (333)	–40.6 (290)	–45.6 (241)	–

Die $[\Phi]$ -Werte sind im experimentellen Teil angegeben. Die ORD-Spektren von **3a** und **b** sind bei Lit.²⁾ abgebildet und entsprechen den hier diskutierten beiden Typen.

Konfigurationsbestimmung durch NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide a sind in Tabelle 3 aufgeführt²⁵⁾. Die Spektren von **3a** und **3b** sowie deren Interpretation wurden bereits diskutiert²⁾. Durch Korrelation mit **3a** und **3b** ist, wie Tab. 3 zeigt, die Zuordnung der Kernresonanz-Absorptionen zu den verschiedenen Wasserstoff-Atomen der 10(R,S)-Alkoxy-Verbindungen **5a**, **6a**, **7a** und **5b**, **6b**, **7b** möglich.

²⁵⁾ Irrtümlicherweise wurden in Tab. 2 bei Lit.²⁾ H_A und H_B vertauscht.

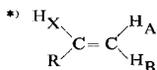
Die Konfiguration am C-10 wurde für **3a**, **b** und **4a**, **b** aus der unterschiedlichen paramagnetischen Entschirmung, die das 7- und 8-Wasserstoffatom sowie die 8-Methyl-Gruppe durch die 10-Methoxy-Gruppe erfahren²⁾, abgeleitet. Der Einfluß der 10-Methoxycarbonyl-Gruppe auf die chemische Verschiebung dieser Protonensignale erwies sich als gering. Vergleicht man die Lagen dieser drei für die Konfigurationszuordnung charakteristischen Absorptionen bei **5a**, **6a** und **7a** mit denen von **3a** und bei **5b**, **6b** und **7b** mit denen von **3b** (Tab. 3), so müssen analog zu **3a** und **3b** die Verbindungen **5a**, **6a** und **7a** 10(S)-, die Verbindungen **5b**, **6b** und **7b** 10(R)-konfiguriert⁴⁾ sein.

Einflüsse der 10(R,S)-Alkoxy-Substituenten auf die Lage weiterer Signale (7'- und 10-Methoxycarbonyl-Signale) sowie die chemische Verschiebung der 10-Alkoxy-Gruppe, die für die Konfigurationsbestimmung von **3a**, **b** und **4a**, **b** ebenfalls herangezogen wurden²⁾, waren von untergeordneter Bedeutung und sind offenbar in ihrer Größe von der bisher unbekanntem räumlichen Lage der 10-Alkoxy-Substituenten zum Makrocyclus abhängig.

In den Spektren von **5a** und **b** findet man für die 10-Äthoxy-Gruppe nur das Methyl-Signal bei $\delta = 1.32$ bzw. 1.30 ppm, während die Absorptionen der Methylen-Protonen von anderen Signalen verdeckt sind. Die 10-Isopropoxy-Gruppe in **6a** und **b** ruft ein Methin-Multiplett bei $\delta = 4.88$ bzw. 3.89 ppm (Schwerpunkte) hervor sowie jeweils zwei Dubletts für die gem-Dimethylgruppe bei $\delta = 1.59$ und 1.19 ppm bzw. bei $\delta = 1.26$ und 0.96 ppm.

Tabelle 3. NMR-Spektren der 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide a in CDCl_3 (Tetramethylsilan als interner Standard; Angabe der chemischen Verschiebung in δ [ppm])

Protonen	3a	5a	6a	7a	3b	5b	6b	7b
Methin β	9.53	9.53	9.51	9.53	9.53	9.53	9.54	9.56
α	9.36	9.35	9.32	9.32	9.35	9.35	9.35	9.38
δ	8.56	8.59	8.59	8.59	8.58	8.60	8.63	8.63
Vinyl*) H_X	7.92	7.92 ⁴⁾	7.90	7.90	7.92	7.93	7.92	7.93
H_B	6.23	6.23	6.21	6.21	6.23	6.23	6.22	6.23
H_A	6.12	6.12	6.10	6.10	6.12	6.12	6.11	6.12
C-8—H	4.49	4.50	4.51	4.48	4.46	4.47	4.46	4.47
C-7—H	4.29	4.29	4.29	4.34	4.54	4.61	4.66	4.78
C-10— CO_2CH_3	3.63	3.62	3.64	3.64	3.68	3.67	3.64	3.59
C-7''— CO_2CH_3	3.55	3.56	3.60	3.55	3.50	3.50	3.48	3.47
C-5— CH_3	3.72	3.71	3.71	3.70	3.72	3.71	3.73	3.74
C-1— CH_3	3.37	3.37	3.37	3.36	3.37	3.37	3.37	3.39
C-3— CH_3	3.15	3.15	3.14	3.13	3.15	3.14	3.13	3.15
C-4— CH_2	3.61	3.59	3.58	3.59	3.61	3.60	3.58	3.60
C-4'— CH_3	1.66	1.65	1.64	1.65	1.66	1.64	1.64	1.64
C-8— CH_3	1.57	1.56	1.59	1.61	1.66	1.64	1.73	1.74
NH	-1.80	-1.80	-1.86	-1.88	-1.72	-1.72	-1.84	-1.84



Bei den 10-(–)-Menthoxy-Verbindungen **7a** und **b** sind erwartungsgemäß je drei Dubletts für aliphatische Methylgruppen zu erkennen; die übrigen Signale der 10-Menthoxy-Reste sind stark aufgespalten und bisher nicht analysierbar. Eine Zuordnung der (–)-Menthoxy-Methyl-Signale sowie Aussagen über die räumliche Lage aller 10-Alkoxy-Substituenten zum Makrocyclus sollen durch Messungen des intramolekularen nuclearen Overhauser-Effektes (NOE)^{26–30} erhalten werden.

Enantiomere 10(R,S)-Alkoxy-phäoporphyrine

Die diastereomeren 10(R,S)-Alkoxy-methylphäophorbide der *a*-Reihe sollten geeignete Ausgangsverbindungen sein zur *Darstellung* enantiomerer 10(R,S)-Alkoxy-phäoporphyrine *bekannter absoluter Konfiguration*.

Die klassischen Methoden der Dehydrierung von Chlorinen zu Porphyrinen mit Jodwasserstoff/Eisessig^{31,32} bzw. Eisen/Ameisensäure³³ oder durch katalytische Hydrierung mit Platinmetallen in Eisessig zur Leuko-Verbindung und nachfolgende Oxydation^{32,34} finden unter drastischen Bedingungen statt und bewirken gleichzeitig Hydrierung der 2-Vinyl-Gruppe. Dagegen konnte erwartet werden, daß Chinone, die für die Dehydrierung von Chlorinen^{35–38} mehrfach unter recht milden Bedingungen verwendet wurden, nicht mit Vinyl-Gruppen reagieren.

Bei der Dehydrierung der 10-Methoxy-methylphäophorbide **a** **3a** und **b** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon erhielten wir die entsprechenden Porphyrine in 8proz. (**8a**) bzw. 10proz. Ausbeute (**8b**). Da bekannt war^{35–38}, daß Metall-Komplexe von Chlorinen sich leichter und in besserer Ausbeute dehydrieren lassen, setzten wir für die Darstellung der *enantiomeren 10(R,S)-Isopropoxy-phäoporphyrine* die Zink-Komplexe der Chlorine ein und erhielten nach Entmetallierung **9a** in 14proz. und **9b** in 20proz. Ausbeute. Die Reaktion wurde spektrophotometrisch (Intensitätsverminderung der

²⁶ M. C. Woods, H.-C. Chiang, Y. Nakadaira und K. Nakanishi, J. Amer. chem. Soc. **90**, 522 (1968).

²⁷ M. C. Woods, I. Miura, Y. Nakadaira, A. Terehara, M. Maruyama und K. Nakanishi, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 321.

²⁸ F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5250 (1965).

²⁹ J. G. Colson, P. T. Lansbury und F. D. Sava, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4987 (1967).

³⁰ J. C. Nouls, G. van Binst und R. H. Martin, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4065.

³¹ H. Fischer, O. Moldenhauer und O. Süs, Liebigs Ann. Chem. **486**, 107 (1931); H. Fischer und A. Henschel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **206**, 255 (1932).

³² H. Fischer und W. Lautenschlager, Liebigs Ann. Chem. **528**, 9 (1937).

³³ Nach R. Samblebe, Dissertation Techn. Hochschule Braunschweig 1966, führt Dehydrierung von Chlorin-*e*₆-trimethylester mit Eisen/Ameisensäure zu einem Gemisch von Chloroporphyrin-*e*₆-trimethylester und 2-Desäthyl-2-vinyl-chloroporphyrin-*e*₆-trimethylester. Frühere Autoren [vgl. H. Fischer, H. Mittenzwei und A. Oestreicher, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **257**, IV (1939)] beschreiben als Dehydrierungsprodukte des Methylphäophorbids *a* und des Pyrophäophorbids *a* ausschließlich die entspr. 2-Vinylporphyrine.

³⁴ H. Fischer und K. Bub, Liebigs Ann. Chem. **530**, 213 (1937).

³⁵ U. Eisner und R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3749.

³⁶ U. Eisner, R. P. Linstead, E. A. Parkes und E. Stephen, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1655.

³⁷ U. Eisner, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3461.

³⁸ J. H. Golden, R. P. Linstead und G. H. Whitham, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1725.

ersten Rot-Bande des Chlorins) und dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Statt der in der Literatur zumeist benutzten Kupfer-Komplexe^{35,37,38)} wählten wir die Zn-Komplexe, die sich besonders leicht wieder entmetallieren lassen.

Für die auch hier im Vergleich zu Literaturwerten geringen Ausbeuten lassen sich zwei Gründe anführen: 1) sind die 10(R,S)-Isopropoxy-phäoporphyrine recht empfindliche Verbindungen, die sich in Lösung leicht zu grünen, bisher nicht weiter untersuchten Produkten zersetzen, 2) sind vom Chlorophyll abgeleitete Chlorine mit 6- und γ -Substituenten aus sterischen Gründen besonders stabil³⁹⁻⁴¹⁾. Auch kernkonjugierte Carbonyl-Gruppen stabilisieren die Chlorin-Struktur beträchtlich^{40,41)}, wie uns bisher nicht veröffentlichte Dehydrierungsversuche mit den Substanzenpaaren Phäophytin b/Phäophytin a und Pyromethylphäophorbid-a-Ni-Komplex/9-Desoxo-pyromethylphäophorbid-a-Ni-Komplex bestätigt haben.

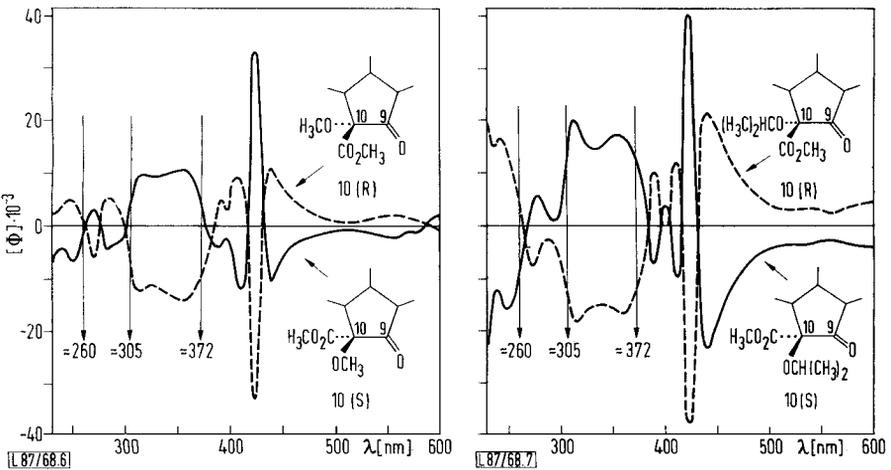


Abbildung 6. ORD-Spektren (Dioxan) von
 ——— 10(S)- bzw. - - - 10(R)-Methoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a₅-dimethylester (**8a** bzw. **8b**)

Abbildung 7. ORD-Spektren (Dioxan) von
 ——— 10(S)- bzw. - - - 10(R)-Isopropoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a₅-dimethylester (**9a** bzw. **9b**)

Die *enantiomeren* Phäoporphyrin-Paare **8a/8b** und **9a/9b** ergeben erwartungsgemäß *spiegelbildliche* ORD-Spektren (Abb. 6 und 7). Die bei 550–580 nm zu erwartende, der $Q_x(0 \rightarrow 0)$ -Bande ($\lambda_{max} = 567$ nm) zuzuordnende CE(III)-Kurve tritt nur noch als Inflektion im ORD-Spektrum auf. Die gleiche Beobachtung war bereits früher²⁾ beim Übergang von Meso-pyromethylphäophorbid a zum 9-Desoxo-meso-pyromethylphäophorbid a gemacht worden.

39) R. B. Woodward, Angew. Chem. **72**, 651 (1960).

40) H. Fischer, K. Herrle und H. Kellermann, Liebigs Ann. Chem. **524**, 222 (1936).

41) H. Fischer und K. Herrle, Liebigs Ann. Chem. **527**, 138 (1937).

Der Einfluß kernkonjugierter Carbonyl-Gruppen auf den Cotton-Effekt der $Q_x(0 \rightarrow 0)$ -Bande soll in einer in Vorbereitung befindlichen Publikation über Chlorine der b-Reihe diskutiert werden.

Im UV-Bereich zeigen die Phäoporphyrine dagegen drei ausgeprägte Cotton-Effekt-Kurven desselben Vorzeichens wie die am C-10 *gleich*konfigurierten Chlorine. Wegen der zusätzlichen, konjugierten C-7/C-8-Doppelbindung sind diese drei CE-Kurven der Phäoporphyrine um etwa 15 nm bathochrom im Vergleich zu den entsprechenden CE-Kurven der Chlorine verschoben (vgl. Abb. 6 und 7 mit 5a und b). Aus Vorzeichen und spektraler Lage des Wendepunktes der für die Konfiguration am C-10 des isocyclischen Ringes charakteristischen Cotton-Effekt-Kurven (im Bereich von 390 bis 230 nm) von *enantiomeren 10(R,S)-Alkoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a₅-dimethylestern* (Abb. 6 und 7) lassen sich die Konfigurationen bestimmen:

10(S)-Konfiguration	10(R)-Konfiguration
≈ 372 nm: negative CE-Kurve	≈ 372 nm: positive CE-Kurve
≈ 305 nm: positive CE-Kurve	≈ 305 nm: negative CE-Kurve
≈ 260 nm: positive CE-Kurve	≈ 260 nm: negative CE-Kurve

Für die Analyse der Phäoporphyrin-ORD-Spektren im Bereich der Soret-Bande sind Messungen der ZD-Spektren erforderlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für das zur Verfügung gestellte Phäophytin, der *Stiftung Volkswagenwerk* für das HA-100-Kernresonanzspektrometer der Fa. Varian, den *Farbwerken Hoechst* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* für Chemikalien und Lösungsmittel. H. Wolf dankt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Leihgabe des Cary-Spektralphotometers und Herrn Professor Dr. H. Musso, Marburg, für die freundlich gewährte Benutzung des Dichrographe II der Fa. Roussel-Jouan.

Beschreibung der Versuche

Mitbearbeitet von H. Biere

Die *Schmelzpunkte* wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. — Die *Absorptionsspektren* sind mit dem Cary-Spektralphotometer, Modell 14, und die *IR-Spektren* mit dem Spektrographen IR 221 der Fa. Perkin-Elmer gemessen worden. — Die *Rotationsdispersions-Spektren* (ORD) wurden mit dem Cary Recording Spektropolarimeter, Modell 60, der Applied Physics Corporation, Monrovia (USA), und die *Zirkulardichroismus-Spektren* (ZD) mit dem Dichrographe II der Fa. Roussel-Jouan, Paris, unter Standardbedingungen, wie früher²⁾ angegeben, gemessen. Die Messung der Absorptions-, ORD- und ZD-Spektren erfolgte in Dioxan (Uvasol; Fa. Merck). — Die *Massenspektren* wurden mit dem doppelfokussierenden Gerät MS 9 der AEI, Manchester, aufgenommen, die *NMR-Spektren* mit einem Varian-Spektrometer HA 100 (0.05 m Lösungen in CDCl₃, TMS als innerer Standard). — Zur *Säulenchromatographie* wurde, wenn nicht anders vermerkt,

neutrales Kieselgel (Merck, Korngröße < 0.08 mm) oder neutrales Al_2O_3 (Woelm) verwendet. Für die *Dünnschichtchromatographie* (DSC; 0.25 mm, Aktivierung 2 Stdn. bei 100°) und die *präparative Schichtchromatographie* (*präparative SC*; 20×100 cm, 0.5 mm, Aktivierung 2 Stdn. bei 100° , Beladung pro Platte mit ca. 150 mg) diente Kieselgel H (Merck). — Die *Elementaranalysen* wurden von I. Beetz, Kronach/Obfr., bzw. von A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, ausgeführt.

Diastereomere 10(R,S)-Äthoxy-methylphäophorbide a (5a und 5b). — Die Lösung von 200 mg *Phäophytin a* in 10 ccm absol. Methylenchlorid wurde mit 200 mg *Chloranil* in 100 ccm absol. Äthanol versetzt und 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ (96:4) aufgenommen und an 50 g *Kieselgel* vorchromatographiert. Das Eluat der grünen Hauptzone wurde eingedampft, in 5 ccm Methylenchlorid gelöst und mit 100 ccm Methanol + 2 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde in 1 l Wasser gegossen, das Reaktionsprodukt abfiltriert, nach Trocknen über NaOH in $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ (97:3) gelöst und an 500 g *Kieselgel* chromatographiert. Nach einer schmalen Zone, die **2** enthielt, wurden zwei Hauptzonen eluiert: 1) reines **5a**, Ausbeute 64 mg ($43\% \triangleq 65\%$ des Diastereomerengemisches); 2) reines **5b**, Ausbeute 34 mg ($23\% \triangleq 35\%$ des Diastereomerengemisches). — **5a** und **b** wurden aus Chloroform/Methanol kristallisiert und i. Hochvak. ($40^\circ/6$ Stdn.) getrocknet. — *IR-Spektren* (CHCl_3): 3405 (NH), 1755 (Estercarbonyl), 1710 (Ketocarbonyl), 1620 cm^{-1} („Chlorin-Bande“^{38,42}), für beide Diastereomere sehr ähnlich. — *Massenspektren*: $M^\oplus = 650$ (87%); charakteristische Fragmente: $(M-29)^\ominus = 9\%$, $(M-59)^\oplus = 100\%$ für **5a**; **5b** wird analog fragmentiert.

10(S)-Äthoxy-methylphäophorbid a (Diastereomeres **5a**): Kleine Plättchen, kein Schmp. bis 320° . — *Absorptionsspektrum*: $\lambda_{\text{max}} (\epsilon \cdot 10^{-3}) = 669$ (41.8), 611 (6.1), 563 (2.3), 533 (6.5), 506 (10.0), 466 (3.3), 411 (111.5), 280 nm (12.4). — *ORD-Spektrum*: $\lambda ([\Phi] \cdot 10^{-3}) = 573$ (+8.4), 539 (+15.1), 528 (0), 524 (-1.8), 515 (0), 500 (+9.0), 489 (+5.4), 430 (+14.0), 416 (+42.0), 410 (0), 403 (-18.3), 375 (-41.8), 351 (0), 336 (+17.5), 324 (0), 317 (-8.0), 309 (0), 298 (+9.0), 286 (0), 260 (-5.6), 236 nm (-51.5). — *ZD-Daten* in Tab. 1 (S. 167) und 2 (S. 173).

10(R)-Äthoxy-methylphäophorbid a (Diastereomeres **5b**): Tafelförmige Kristalle, kein Schmp. bis 320° . — *Absorptionsspektrum*: $\lambda_{\text{max}} (\epsilon \cdot 10^{-3}) = 670$ (42.6), 611 (6.4), 565 (3.7), 535 (7.6), 507 (10.5), 470 (3.7), 415 (109.4), 280 nm (27.7). — *ORD-Spektrum*: $\lambda ([\Phi] \cdot 10^{-3}) = 670$ (-18.0), 663 (0), 655 (+14.8), 610 (+9.0), 541 (+24.7), 532 (0), 527 (-8.0), 509 (0), 500 (+6.0), 491 (+3.6), 423 (+51.0), 415 (0), 402 (-63.0), 391 (-65.0), 370 (-8.0), 340 (-10.0), 310 (-34.8), 285 (0), 277 (+8.4), 267 (0), 251 (-12.4), 240 (0), 220 nm (+34.0). — *ZD-Daten* in Tab. 1 (S. 167) und 2 (S. 173).

$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6$ (650.7) Ber. C 70.13 H 6.51 N 8.61 Gef. C 69.94 H 6.56 N 8.32

Diastereomere 10(R,S)-Isopropoxy-methylphäophorbide a (6a und 6b). — Die Lösung von 6 g *Phäophytin a* in 200 ccm absol. Methylenchlorid, 800 ccm absol. *Isopropylalkohol* und 10 ccm konz. Schwefelsäure wurde mit 6 g *Chloranil* versetzt und 60 Stdn. unter Rückfluß gekocht.

⁴² H. R. Wetherell, M. J. Hendrickson und A. R. McIntyre, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4517 (1959).

Nach dem Einengen der Lösung auf 300 ccm wurde Chloroform (400 ccm) zugegeben, mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen, bis die wäßrige Phase nahezu farblos blieb, und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Na_2SO_4 wurde eingedampft, der Rückstand in 100 ccm absol. Chloroform, 200 ccm absol. Methanol und 6 ccm konz. Schwefelsäure aufgenommen und durch 1stdg. Kochen zu den Propionsäuremethyl-ester-Derivaten umgeestert. Nach Aufarbeitung wie bei **5** wurde das Reaktionsprodukt in 20 ccm dest. Methylenechlorid gelöst und an einer Säule (4×35 cm) von Al_2O_3 (Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Elution mit dest. Methylenechlorid ergab als erste Hauptfraktion **6a**, Ausbeute 1.4 g (31% \cong 64% des Diastereomergemisches), als zweite Hauptfraktion **6b**, Ausbeute 0.8 g (17% \cong 36% des Diastereomergemisches). Für die Analysen und spektroskopischen Untersuchungen wurden die Diastereomere durch präparative SC mit dem Laufmittel $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ (92 : 8) nachgereinigt. **6a** und **6b** wurden aus Methylenechlorid/Petroläther ($40-60^\circ$) kristallisiert und i. Hochvak. ($40^\circ/6$ Std.) getrocknet. — *IR-Spektrum* (CHCl_3): 3400 (N—H), 1750 (Estercarbonyl), 1705 (Ketocarbonyl), 1615 cm^{-1} („Chlorin-Bande“^{38, 42}), für beide Diastereomere sehr ähnlich. — *Massenspektren*: $M^{\oplus} = 664$ (72%); charakteristische Fragmente: $(M-43)^{\oplus} = 94\%$, $(M-101)^{\oplus} = 100\%$ für **6a**; **6b** wird analog fragmentiert.

10(S)-Isopropoxy-methylphäophorbid a (Diastereomeres **6a**): Rhombische Plättchen, kein Schmp. bis 320° . — *Absorptionsspektrum*: λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) = 669 (59.4), 611 (8.2), 562 (3.0), 533 (8.5), 505 (13.9), 468 (4.5), 413 (121.9), 280 (8.5), 230 nm (13.9). — *ORD-Spektrum*: λ ($[\Phi] \cdot 10^{-3}$) = 675 (−20.0), 664 (0), 655 (+19.0), 538 (+14.0), 528 (0), 523 (−2.0), 512 (0), 500 (+9.4), 487 (+4.5), 432 (+7.6), 416 (+42.0), 407 (0), 402 (−12.8), 397 (−8.4), 377 (−26.5), 353 (0), 337 (+16.4), 324 (0), 317 (−8.0), 307 (0), 300 (+7.6), 287 (0), 280 (−6.0), 259 (0), 234 nm (−60.0). — *ZD-Daten* in Tab. 1 (S. 167) und 2 (S. 173).

$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_6$ (664.7) Ber. C 70.46 H 6.67 N 8.43 Gef. C 70.65 H 6.90 N 8.48

10(R)-Isopropoxy-methylphäophorbid a (Diastereomeres **6b**): Lanzenförmige Kristalle, kein Schmp. bis 320° . — *Absorptionsspektrum*: λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) = 670 (51.2), 611 (7.0), 561 (3.2), 534 (8.0), 507 (11.8), 468 (4.1), 413 (114.0), 281 (14.8), 230 nm (22.2). — *ORD-Spektrum*: λ ($[\Phi] \cdot 10^{-3}$) = 600 (+9.0), 540 (+22.2), 531 (0), 527 (−5.2), 515 (0), 500 (+8.0), 490 (+5.6), 423 (+61.3), 415 (0), 405 (−62.0), 394 (−66.0), 370 (−11.6), 345 (−15.6), 307 (−39.0), 285 (0), 278 (+8.6), 269 (0), 253 (−19.0), 240 (0), 225 nm (+33.0). — *ZD-Daten* in Tab. 1 (S. 167) und 2 (S. 173). — Gef. C 69.76 H 6.79 N 8.52.

Diastereomere 10(R,S)-(−)-Menthoxy-methylphäophorbide a (7a und 7b). — Die Lösung von 5 g *Methylphäophorbid a* (**2**) in 100 ccm absol. Methylenechlorid wurde mit 100 g (−)-*Menthol*⁴³ und 10 g *Chloranil* versetzt und 12 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Methylenechlorids wurde die Hauptmenge des nicht-umgesetzten *Menthols* i. Vak. (< 1 Torr, 5 Std., 70°) abdestilliert, der Rückstand in 60 ccm dest. Methylenechlorid aufgenommen und an 150 g *Kieselgel* (eingeschlämmt mit CCl_4 ; Säulendurchmesser 6.2 cm) chromatographiert. Es wurde mit $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ (98 : 2) bis zur Elution aller im Vergleich zum Ausgangsmaterial weniger polaren Reaktionsprodukte chromatographiert. Zur weiteren Ab-

⁴³ Es wurde verwendet: (−)-*Menthol*, puriss. $> 99\%$, Schmp. $42-43^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.5^\circ \pm 0.5^\circ$ (Äthanol) der Fa. Fluka AG, Buchs (Schweiz); Lit.-Wert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +49.5^\circ$ (95 proz. Äthanol) für den rechtsdrehenden Antipoden; *A. W. Ingersoll*, *Org. Reactions* **2**, 399 (1944).

trennung von noch verbliebenem Menthol wurde mehrfach wie folgt verfahren: Das Rohprodukt wurde in 50 ccm Methylenchlorid gelöst, die Lösung filtriert (gelber Rückstand), eingedampft und aus dem Eindampfrückstand noch verbliebenes Menthol i. Vak. (< 1 Torr, 3 Stdn., 70°) absublimiert. Das Diastereomergemisch **7a/7b** wurde durch präparative SC mit dem Laufmittel $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ (96 : 4) getrennt. Die Hauptzone höheren R_F -Wertes bestand aus reinem **7a**, Ausbeute 230 mg (3.7% \cong 27% des Diastereomergemisches), die Hauptzone niederen R_F -Wertes aus reinem **7b**, Ausbeute 630 mg (10% \cong 73% des Diastereomergemisches). **7a** wurde aus Methylenchlorid/Methanol kristallisiert, **7b** aus Petroläther ($40-60^\circ$) ausgefällt. **7a** wie **7b** wurden i. Hochvak. ($50^\circ/6$ Stdn.) getrocknet. — *IR-Spektren* (CHCl_3): 3395 (N—H), 1750 und 1730 (Estercarbonyl), 1695 (Ketocarbonyl), 1615 cm^{-1} („Chlorin-Bande“^{38,42}), für beide Diastereomere sehr ähnlich. — *Massenspektren*: $M^{\oplus} = 760$ (70%); charakteristische Fragmente: $(M-139)^{\oplus} = 100\%$, $(M-197)^{\oplus} = 40\%$ für **7a**; **7b** wird analog fragmentiert.

10(S)-(-)-Menthoxymethylphäophorbid a (Diastereomeres **7a**): Rhombische Plättchen, Schmp. 260° . — *Absorptionsspektrum*: λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) = 670 (56.0), 612 (8.3), 562 (2.9), 535 (8.6), 507 (13.0), 468 (4.4), 413 (110.8), 281 (16.7), 230 nm (27.6). — *ORD-Spektrum*: λ ($[\Phi] \cdot 10^{-3}$) = 668 (-25.0), 661 (0), 654 (+24.0), 575 (+13.6), 539 (+19.0), 529 (0), 523 (-5.2), 509 (0), 500 (+8.4), 488 (+2.8), 430 (+6.0), 417 (+36.0), 409 (0), 403 (-18.3), 396 (-15.4), 380 (-30.0), 358 (0), 340 (+22.0), 325 (0), 317 (-9.0), 305 (0), 292 (+3.5), 283 (+1.0), 256 (+17.0), 249 (0), 235 (-60.0), 215 nm (-21.0). — *ZD-Daten* in Tab. 1 (S. 167) und 2 (S. 173).

$\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_6$ (760.9) Ber. C 72.60 H 7.42 N 7.36 Gef. C 71.90 H 7.43 N 7.30

10(R)-(-)-Menthoxymethylphäophorbid a (Diastereomeres **7b**): Amorph, Schmp. 265° . — *Absorptionsspektrum*: λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) = 672 (56.8), 612 (7.9), 563 (2.8), 536 (8.7), 507 (12.4), 470 (4.2), 416 (110.4), 281 (16.2), 232 nm (23.7). — *ORD-Spektrum*: λ ($[\Phi] \cdot 10^{-3}$) = 600 (+6.4), 544 (+18.0), 533 (0), 528 (-2.3), 522 (0), 503 (+8.0), 491 (+6.4), 425 (+63.0), 417 (0), 406 (-51.4), 396 (-59.0), 376 (0), 371 (+6.4), 366 (0), 305 (-48.0), 283 (0), 277 (+6.2), 270 (0), 253 (-31.6), 238 (0), 225 nm (+29.0). — *ZD-Daten* in Tab. 1 (S. 167) und 2 (S. 173). — Gef. C 72.16 H 7.31 N 7.34.

Enantiomere 10(R,S)-Methoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin- α_5 -dimethylester (8a und 8b). — Die Lösung von 50 mg **3a** in 30 ccm absol. Methylenchlorid/Aceton (1 : 2) wurde mit 80 mg Tetrachlor-*o*-benzochinon versetzt 8 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 5 ccm Methylenchlorid aufgenommen und an einer Säule (2×30 cm) von Kieselgel⁴⁴) chromatographiert. Durch Elution mit $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ (96 : 4) wurde zunächst nicht-umgesetztes **3a** abgetrennt. Von der nachlaufenden grünen Zone wurden nach spektroskopischer und DSC-Kontrolle die reinen **8a** enthaltenden Fraktionen i. Vak. eingedampft. **8a** wurde aus Methylenchlorid/Methanol kristallisiert und i. Hochvak. ($60^\circ/5$ Stdn.) getrocknet. Ausbeute 4 mg (8%) (*10*)*S*-Methoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin- α_5 -dimethylester (**8a**).

⁴⁴) Kieselgel der Fa. Gebr. Herrmann, Köln/Ehrenfeld, wurde mit 20proz. Salzsäure durchgerührt, danach durch wiederholtes Aufschlänmen mit Wasser und Dekantieren von feinkörnigen Anteilen befreit. Anschließend wurde filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für die Darstellung des *Enantiomeren 8b* wurden die Reaktionsbedingungen variiert: Die Lösung von 50 mg **3b** und 100 mg *Tetrachlor-o-benzochinon* in 100 ccm absol. Aceton wurde zunächst 38 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen, danach 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **8a**; Ausbeute 5 mg (10%) *10(R)-Methoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a₅-dimethylester (8b)*.

Beide Enantiomere kristallisierten in rotvioletten Nadeln; kein Schmp. bis 320°. — *IR-Spektren* (KBr): 1765 und 1730 (Estercarbonyl), 1700 (Ketocarbonyl), 1110 cm⁻¹ (C—O—CH₃), keine „Chlorin-Bande“^{38, 42}; für **8a** und **8b** identisch. — *Massenspektren*: M[⊕] = 634 (30%); charakteristische Fragmente: (M—31)[⊕] = 3%, (M—59)[⊕] = 100%, für **8a** und **8b** identisch. — *Absorptionsspektren*: λ_{max} (ε · 10⁻³): 637 (1.45), 586 (14.9), 567 (16.3), 522 (7.7), 421 (184.3), 274 nm (36.3); für **8a** und **8b** identisch. — *ORD-Spektren*: λ ([Φ] · 10⁻³) = 440 (—10.6), 424 (+33.0), 412 (—12.0), 357 (+10.4), 313 (+9.5), 282 (—4.3), 268 (+3.0), 250 nm (—6.6) für **8a**; 440 (+11.2), 423 (—33.0), 405 (+9.2), 355 (—14.0), 314 (—12.4), 285 (+5.2), 270 (—6.0), 245 nm (+5.0) für **8b**.

Enantiomere 10(R,S)-Isopropoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a₅-dimethylester (9a und 9b). — Die Lösung von 1.4 g **6a** in 50 ccm Chloroform wurde mit 3 g *Zinkacetat* in 40 ccm Methanol gemischt und 30 Min. gekocht. Nach Abkühlen und Zugabe von weiteren 100 ccm Chloroform wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methylchlorid an einer Säule (4 × 30 cm) von Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Elution der Hauptzone ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 1.1 g *Zink-Komplex von 10(S)-Isopropoxy-methylphäophorbida*. Dieser wurde in 80 ccm absol. Aceton gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 900 mg *Dichlordicyan-p-benzochinon* in 50 ccm absol. Aceton zugetropft. Nach 2½ Stdn. wurde in ca. 300 ccm Chloroform gegossen und mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, bis die wäßrige Phase nahezu farblos blieb; dann wurde die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methylchlorid an einer Säule (2.5 × 20 cm) von Al₂O₃ (Aktiv.-Stufe III) chromatographiert. Elution der Hauptzone ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 400 mg *Zn-Komplex von 10(S)-Isopropoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a₅-dimethylester*. Die *Entmetallierung* erfolgte durch Aufnehmen des Zink-Komplexes in 50 ccm 2proz. methanol. Schwefelsäure und kurzes Schwenken im Wasserbade. Dann wurde in 200 ccm Chloroform gegossen, die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde durch *präparative SC* (durch mehrmaliges Aufsteigen des Laufmittels CCl₄/Aceton = 94 : 6) gereinigt und ergab nach Kristallisation aus Methylchlorid/Petroläther (40—60°) 198 mg (14%) *10(S)-Isopropoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a₅-dimethylester (9a)* in rotbraunen Plättchen mit unscharfem Schmp. bei 250° (Zers.).

Die Darstellung des *Enantiomeren 9b* aus 600 mg **6b** erfolgte entsprechend dem bei **9a** beschriebenen Verfahren. Ausbeute 120 mg (20%) *10(R)-Isopropoxy-2-desäthyl-2-vinyl-phäoporphyrin-a₅-dimethylester (9b)*; rotbraune Plättchen mit unscharfem Schmp. bei 250° (Zers.).

IR-Spektren (CHCl₃): 3280 (NH), 1760 (Estercarbonyl), 1705 cm⁻¹ (Ketocarbonyl), keine „Chlorinbande“^{38, 42}; für **9a** und **9b** identisch. — *Massenspektren*: M[⊕] = 662 (31%);

charakteristische Fragmente: $(M-43)^{\oplus} \equiv 100\%$; für **9a** und **9b** identisch. — *NMR-Spektren* (CDCl_3): $\delta = 9.96$ (s), 9.79 (s), 9.50 (s) [α, β, δ -Methin]; 7.85 [H_X], 6.08 [H_B], 6.00 [H_A] (ABX, $J_{AB} = 2$ Hz, $J_{AX} = 11$ Hz, $J_{BX} = 17$ Hz); 3.92 (s), 3.91 (s), 3.78 (s), 3.72 (s), 3.43 (s), 3.11 (s) [Kernmethyl- und Estermethyl-Gruppen], 3.49 (q), 1.60 (t) [4-Äthyl-Gruppe], 5.10 (m), 1.32 (d), 0.71 (d) [Isopropoxy-Gruppe], -3.7 ppm [NH]; für **9a** und **9b** identisch. — *Absorptionsspektren*: $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon \cdot 10^{-3}) = 635$ (1.6), 584 (17.5), 567 (19.5), 524 (9.0), 420 (215.0), 307 (20.4), 276 (22.0), 238 nm (18.0); für **9a** und **9b** identisch. — *ORD-Spektren*: $\lambda ([\Phi] \cdot 10^{-3}) = 440$ (-24.0), 423 ($+41.0$), 412 (-10.5), 354 ($+17.5$), 332 ($+14.5$), 312 ($+20.5$), 293 ($+1.0$), 277 ($+5.7$), 247 nm (-16.0) für **9a**; 441 ($+21.5$), 423 (-38.5), 412 ($+12.0$), 360 (-17.0), 340 (-15.0), 314 (-18.5), 288 (-2.5), 272 (-7.8), 243 nm ($+16.8$) für **9b**.

$\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6$ (662.8) Ber. C 70.67 H 6.39 N 8.45

9a Gef. 70.89 6.34 8.54

9b Gef. 70.67 6.28 8.50

[87/68]