

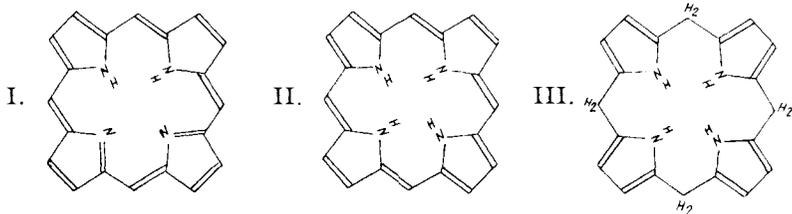
64. E. Clar und F. Haurowitz: Die Konstitution der Porphyrine¹⁾.

[Aus d. Istituto di Chimica Ronzoni, Mailand u. d. Medizin.-chem. Institut d. Deutsch. Universität in Prag.]

(Eingegangen am 16. Januar 1933.)

Durch die synthetischen Arbeiten H. Fischers und seiner Mitarbeiter ist die Anordnung der Pyrrolringe und Methingruppen im Gerüst der Porphyrine im Sinne der Formel I endgültig gesichert. Dagegen bestehen Zweifel hinsichtlich der Zahl und Lage der Doppelbindungen im Porphyrinring. Formel I enthält 11 Doppelbindungen, davon zwei in gekreuzter Konjugation, sollte also ein ungesättigtes Verhalten erwarten lassen. Tatsächlich vermögen jedoch Porphyrine Halogen nicht zu addieren; Brom tritt nach H. Fischer³⁾ substituierend in das Molekül ein. Auch durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ oder durch Pd-Asbest und Wasserstoff in alkalischer Lösung werden Porphyrine im Gegensatz zu den meisten organischen Farbstoffen und zu den Chlorinen und Gallen-Farbstoffen nicht reduziert, wie Conant⁴⁾ hervorgehoben hat. Wegen dieses gesättigten Verhaltens, das an aromatische Verbindungen erinnert, haben Haurowitz und Zirm⁵⁾ für die Porphyrine einen geschlossenen Ring konjugierter Doppelbindungen nach Formel II vorgeschlagen.

Formel II enthält nur 10 Doppelbindungen, ist also um 2 H-Atome reicher als Formel I. Die Entscheidung zwischen beiden Formeln läßt sich nicht durch Elementaranalyse herbeiführen, da diese in ähnlichen Fällen wegen der geringen Differenz der H-Werte stets versagt hat. Auch die energische katalytische Hydrierung mit Pt-Oxyd und quantitative Messung der H_2 -Aufnahme liefert kein eindeutiges Ergebnis, denn bei dieser Hydrierung treten Nebenreaktionen auf; die Leukoverbindung III (Porphyrinogen) läßt sich durch Oxydation nur zum Teil in Porphyrin rückverwandeln.



Fischer und Helberger⁶⁾, sowie Conant⁴⁾ fanden bei Hydrierung mit Pt-Oxyd in Eisessig Aufnahme von 3 Mol. H_2 , wie dies Formel I verlangt. Der eine von uns (Haurowitz) hat diese Versuche mit Mesoporphyrin-dimethylester wiederholt und bestätigt; bei Entfärbung des Porphyrins waren etwa 3 Mol. H_2 aufgenommen. Bei weiterer Hydrierung

¹⁾ Die Anregung zu einem Vergleich der Porphyrine mit den Diylen von Clar²⁾ geht von Haurowitz aus. Die spektrographische Untersuchung und die Deutung ihres Ergebnisses stammt von Clar.

²⁾ B. **62**, 3021 [1929], **63**, 2967 [1930], **64**, 981, 1676, 2194 [1931], **65**, 503, 1521 [1932].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **91**, 177 [1914].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1233 [1930].

⁵⁾ B. **62**, 165 [1929].

⁶⁾ A. **480**, 249 [1930].

erfolgt die H_2 -Aufnahme langsamer, offenbar unter Spaltung des Porphinringes, denn bei Einleiten von Luft entstehen nun braune Farbstoffe mit urobilin-artigem Spektrum. Daß solche Spaltung auch im ersten Stadium der Hydrierung erfolgt, zeigt der folgende Versuch: 0.208 g Mesoporphyrin-dimethylester wurden bis zur Aufnahme von 3 Mol. H_2 (26.1 ccm) hydriert, dann CO_2 eingeleitet, unter CO_2 vom Platin abfiltriert und die nur leicht gefärbte Lösung erschöpfend mit Sauerstoff geschüttelt. O_2 -Aufnahme gef. 6.0 ccm; für 26.1 ccm H_2 ber. 13.0 ccm O_2 . Die Lösung färbte sich dabei braunrot und enthielt, wie die fraktionierte Ausschüttelung mit HCl ergab, noch braune, urobilin-artige Farbstoffe. Dies zeigt, daß bei Aufnahme von 3 Mol. H_2 nicht nur Umwandlung des Porphyrins in seine Leukoverbindung stattgefunden hatte, sondern z. T. auch Spaltung des Porphinringes der Leukoverbindung. Über ähnliche Ergebnisse am Ätioporphyrin haben kürzlich Fischer und Neumann⁷⁾ berichtet.

Zur Entscheidung zwischen Formel I und II und anderen möglichen Formeln wurde die eigenartige Extinktionskurve der Porphyrine herangezogen. Die Absorption im Sichtbaren und im Ultraviolett läßt sich weder mit I, noch auch mit II gut vereinigen. Als besten Ausdruck für die Konstitution der Porphyrine sehen wir die radikalische Formel IV an. Sie enthält die geschlossene Konjugation der 10 Doppelbindungen wie Formel II, ist jedoch um 2 H-Atome ärmer, also isomer mit Fischers Formel I.

Vor uns sind spektrographische Untersuchungen an Porphyrinen zumeist zur genauen Lagebestimmung der Bandenmaxima durchgeführt worden; quantitative Messungen im Ultraviolett hat Friedli⁸⁾ durchgeführt. Unsere Extinktionskurve stimmt mit der seinen gut überein. Eine Diskussion des Kurvenverlaufs hinsichtlich des Baues der Porphyrine finden wir bei Hellström⁹⁾. Allerdings zieht Hellström von vornherein nur Formel I in Betracht, ohne andere Möglichkeiten zu erwägen. Er sieht als Ursache der 5 typischen Absorptionsbanden verschiedene Valenz-Betätigungen der N-Atome an.

Unsere Untersuchungen wurden am Tetramethyl-hämatoporphyrin (Hämatoporphyrin-dimethyläther-dimethylester) in Methylalkohol und am Mesoporphyrin in ammoniakalischer und salzsaurer alkoholischer Lösung durchgeführt. In der letzteren liegt Mesoporphyrin zum Teil wohl als Äthylester vor. Die Kurve (Fig. 1) liefert ein überaus klares Bild. Sie setzt sich aus 3 Absorptions-elementen zusammen, von denen je 2 eine Serie von Banden hervorzubringen vermögen. Ihre Deutung ist nach den Anschauungen, die der eine von uns (Clar)¹⁰⁾ vor kurzem mitgeteilt hat, nicht schwer. Die beiden radikalischen N-Atome sind als Ursache der Serie von 4 Banden im Sichtbaren¹¹⁾ anzusehen. Dabei bleibt zunächst

⁷⁾ A. 494, 243 [1932]. Der dort angegebene Versuch der Einwirkung von Kalium auf Ätioporphyrin, wobei 3 Kalium-Atome unter Entstehung eines unpaarigen Körpers aufgenommen werden, zeigt deutlich, daß in der Porphyrinreihe sich auch einwertige Radikale zu bilden vermögen. ⁸⁾ Bull. Soc. Chim. Biol. 6, 908 [1924].

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 353 [1931]. ¹⁰⁾ B. 66, 202 [1933].

¹¹⁾ Diphenylstickstoff und seine Abkömmlinge zeigen kein ausgesprochenes Bandenspektrum: Wieland, A. 381, 200 [1911], 392, 130, 148, 156 [1912]; B. 44, 2550 [1911], 45, 2600 [1912]. Dies mag wohl damit zusammenhängen, daß sie optisch nicht nur als N-Radikale, sondern auch als o- und p-C-Radikale wirksam sind, worauf der Verlauf der Disproportionierung hinweist. Die Diphenylstickoxyde dagegen haben ein solches Bandenspektrum: Wieland, B. 47, 2113 [1914], 53, 210 [1920], 55, 1798 [1922].

unentschieden, welche der 4 N-Atome als zweiwertig anzunehmen sind. Formel IV ist in dieser Hinsicht willkürlich. Daß die zwei zweiwertigen

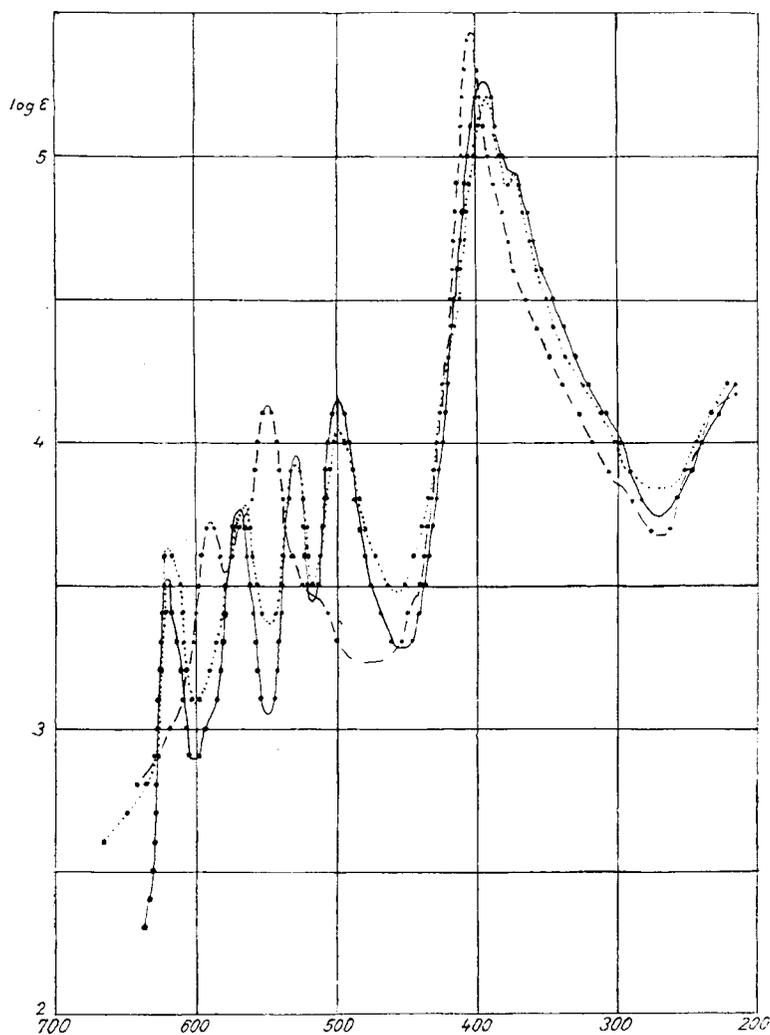


Fig. 1.

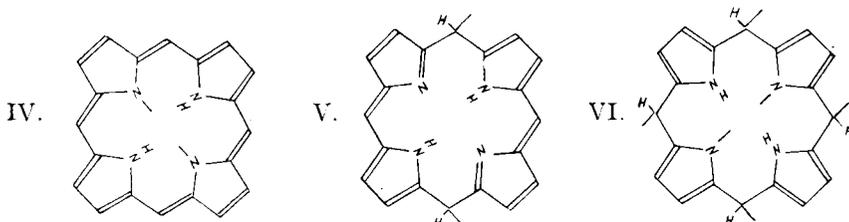
- Hämatoporphyrin-dimethyläther-dimethylester in Methylalkohol.
- - - ● — ● Mesoporphyrin in Alkohol + 2% konz. HCl,
- ···· ● ···· ● Mesoporphyrin-di-NH₄-Salz in Alkohol.

N-Atome die Absorption im Sichtbaren hervorrufen, beweist die Extinktionskurve des Mesoporphyrins in alkohol. Salzsäure. Da die beiden zweiwertigen N-Atome vermutlich an der Salzbildung teilnehmen, wird die Absorption im Sichtbaren vollkommen verändert. Die ammoniakalische Lösung zeigt dagegen keine wesentlichen Unterschiede.

Allen Porphyrinen und auch ihren Metallkomplexen ist eine intensive Absorption bei ca. 400 μm gemeinsam. Diese Erscheinung läßt sich wohl

kaum anders als durch die Annahme eines in sich geschlossenen Dekaens erklären. Die davon herrührende, sehr intensive Absorption mit dem Maximum bei ca. $400 \mu\mu$ besteht aus einer Serie von Banden, die durch den polarisierenden Einfluß der substituierenden Carboxyl- und Carbmethoxygruppen stark verwischt ist. Sie kommt offenbar durch Aktivierung sämtlicher Doppelbindungen des in sich geschlossenen Dekaen-Systems der Formel IV zustande. Die Absorption im äußersten Ultraviolett ist zweifellos auf die Carboxyle und Carbmethoxyle der untersuchten Porphyrine zu beziehen. Wir haben es auf Grund dieser Deutung bei den Porphyrinen mit Diradikalen zu tun, wie sie in der Chemie der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch E. Clar und Mitarbeiter²⁾ bekannt geworden sind.

Mit der Undecaen-Formel I läßt sich die Extinktionskurve nur schlecht vereinigen, denn gekreuzte Konjugationen von Doppelbindungen liefern im allgemeinen kompliziertere Spektren. Insbesondere wenn Stickstoff-Atome an der Konjugation teilnehmen, sind die einzelnen Banden meist ganz verschwommen¹²⁾. Die mit IV isomere Dicarbyl-Formel V zeigt keine geschlossene Konjugation der Doppelbindungen; ihr Substrat sollte daher gegen oxydierende Eingriffe empfindlicher sein; weshalb die Diazyl-Formel IV den Vorzug verdient.



Eine monoradikalische Formel hat vor längerer Zeit schon Küster¹³⁾ für die Porphyrine angenommen. Für eine solche besteht jedoch chemisch kein Anhaltspunkt. Hingegen dürfte sich entsprechend den Anschauungen des einen von uns (Clar) in geringer Konzentration der Hexayl-Zustand VI ausbilden; denn das Porphyrin-Gerüst besteht nach IV aus 2 Pyrrolringen und 2 pyrrolo-chinoiden Kernen bzw. 2 Pyrrolo-chinon-dimethiden. Nach den Erfahrungen in der Anthracen-Reihe¹⁴⁾ muß die Konzentration des Hexayl-Zustandes VI vom Reduktionspotential des ihm zugrundeliegenden Chinons, d. i. des Maleinimids, bestimmt werden. Dessen Reduktionspotential dürfte sehr klein sein, wahrscheinlich kleiner als das des Anthrachinons. Deshalb ist nur eine geringe Konzentration von VI zu erwarten, die sich optisch nicht auffallend dokumentieren müßte. Immerhin dürfte der Zustand bei der Hydrierung zu III eine gewisse Rolle spielen.

Bei Annahme der Formel IV ergaben sich neuartige Ausblicke auf die Konstitution anderer Porphyrin-Derivate. Auch die eigenartigen Erscheinungen beim Eintritt von Metall in Porphyrine (Fischer und Neumann⁷⁾, Haurowitz und Zirm⁵⁾) werden leichter verständlich, wenn man Wechselwirkungen zwischen Metall und Radikalstellen annimmt. Beide Fragen sollen näher untersucht werden.

¹²⁾ D. Radulescu u. V. Alexa, B. **64**, 2230 [1931].

¹³⁾ B. **58**, 2851 [1925].

¹⁴⁾ E. Clar, B. **65**, 503 [1932].