

230. Felix Haurowitz: Absorption und Fluorescenz der Porphyrine in verschiedenen Lösungsmitteln und Feinbau des Porphinrings*). (Unter Mitarbeit von Franz Kraus und Gustav Appel.)

[Aus d. Med.-chem. Institut d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 21. Mai 1938.)

Porphyrinlösungen eignen sich infolge ihrer ungewöhnlich intensiven und schmalen sichtbaren Absorptionsbanden ganz besonders zur Untersuchung des Einflusses von Lösungsmitteln auf das Absorptionsspektrum. Vor ähnlichen Untersuchungen, die an anderen Substanzen im Ultraviolett durchgeführt wurden, hat man hier den Vorteil, daß auch jene Lösungsmittel angewandt werden können, die im Ultraviolett absorbieren, z. B. Benzol, Anilin u.a.m. — Wir haben aus diesen Gründen die Absorption von Dimethyl-mesoporphyrin und von Tetramethyl-hämatoporphyrin in 31 verschiedenen Lösungsmitteln und in einigen Säuren untersucht; bei dieser Gelegenheit wurde auch die Fluorescenz geprüft. Das Verhalten der beiden Porphyrine war stets gleich, so daß die Ergebnisse gemeinsam erörtert werden können.

1) Verschiebung der Absorptionsmaxima durch verschiedene Lösungsmittel.

Das Normalspektrum der Porphyrine in Hexan zeigt die schon oft beschriebenen¹⁾ Banden I, II, III und IV und die Nebenbande Ia (A.Stern²⁾). Ersetzt man Hexan durch polare Lösungsmittel, so wird das Maximum der Bande I (im Rot) regelmäßig nach kürzeren Wellen verschoben, das Maximum der Bande IV (im Blau) regelmäßig nach längeren Wellen. Dadurch sinkt in allen polaren Lösungsmitteln die Distanz zwischen Bande I und IV von etwa 130 m μ in Hexan auf wesentlich niedrigere Werte, in Anilin bis auf 115 m μ (s. Tafel 1). Der Typus des Absorptionsspektrums bleibt gewahrt, da die Banden Ia, II und III nur geringere Verschiebungen erleiden.

In den apolaren Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff werden alle sichtbaren Absorptionsbanden nach Rot verschoben (Tafel 1). Einen ähnlichen Befund hat bereits Scheibe³⁾ beim Aceton erhoben; dessen CO-Bande wird durch alle polaren Lösungsmittel nach dem kurzwelligen Spektralende verschoben, nur durch CCl₄ nach dem langwelligen Gebiet. Tafel 1 zeigt, daß das Dipolmoment des Lösungsmittels nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist; denn Benzol und Dioxan bewirken trotz geringen Dipolmoments die gleiche Verschiebung wie polare Lösungsmittel. Wahrscheinlich beruht dies auf den beträchtlichen Teilmomenten ihrer starren cyclischen Moleküle (vergl. Lauer⁴⁾). Dagegen sind die Moleküle des Tetrachlorkohlenstoffs und des Schwefelkohlenstoffs deformierbar (Scheibe, a. a. O. S. 180), so daß ihre polaren Atome keine wesentliche induzierende Wirkung ausüben.

*) V. Mitteil über Porphyrine u. ihre Metallsalze. — IV. Mitteil. s. B. 68, 1795 [1935].

¹⁾ Clar u. Haurowitz, B. 66, 331 [1933].

²⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) 170, 337 [1934]; 174, 81, 321 [1935]; 175, 405; 176, 81; 177, 40, 165, 365, 387; 178, 161; 179, 275; 180, 131 [1937].

³⁾ Handb. d. chem. Physik 9, Abt. III, 175 [1936].

⁴⁾ Lauer u. Horio, B. 69, 130 [1936].

Tafel 1.

Absorptionsmaxima der Porphyrine in verschiedenen Lösungsmitteln (in m μ).

Lösungs- mittel	D. K.	$\mu \cdot 10^{18}$	Tetramethyl-hämatoporphyrin						Dimethyl-mesoporphyrin					
			I	Ia	II	III	IV	Fluor.	I	Ia	II	III	IV	Fluor.
Hexan	1.89	0	626.5	599.5	571	530	495	+	624	—	570	528	494	+
Benzol	2.4	0	624	598	571	533	499	+	623	597	569	533.5	499.5	+
Toluol	2.35	0.4	625	598	570	531	499	+	623.5	597	569	531	499.5	+
Diäthyläther	4.37	1.14	624	598	570	527	498	+	622	595	568	527	494	+
Dioxan		0.4	621.5	595	567	530	500	+	620	593	566	529	498.5	+
Essigester	6.11	1.81	622	596	568	529	497	+	620.5	594	568	529	496	+
Methanol	33.2	1.67	621	—	568.5	531	497	+	—	—	—	—	—	+
Äthanol	25.8	1.70	622	—	569	531	498	+	620	—	567	530	496	+
Propanol	22.2	1.66	622	—	569	531	500	+	620	—	567	530	497	+
n-Butanol	19.2	1.66	621.5	—	569	532	500	+	620.5	—	567.5	531.5	498.5	+
i-Amylalkohol	16.7	1.80	622	596	569	532.5	499	+	619	—	566	530	498.5	+
Acetaldehyd	18.5	2.7	620	596	573	531	498	+	621	594	573	534	499	+
Aceton	25	2.7	622	596	568	529	497	+	620	594	566	528	496	+
Benzylchlorid	6.9	1.8	624	—	570	535	507	+	622.5	598.5	568	534	501	+
CHCl ₃ , CHCl ₂	2.46	1.9	621	596	569	536	504	+	619	593	566	534	500	+
Chloroform	5.1	1.15	620	593	567	532	501	+	620	594	567	533	503	+
CCl ₄	2.2	0	626	600.5	572	534	502	+	625	599	570	533	499	+
Brombenzol	9.82	1.5	624.5	598	570	534	505	+	623	597	569	534	504	+
Äthylen- bromid	4.86	1.5	620.5	593	567	533	504	schw.	620.5	596	567	533	501	schw.
Bromoform	4.51	1.0	624.5	600	570	539	508	0	623	598	569	538	507	0
Methyljodid	7.1	1.6	624	598	569	535	505	0	623	597	568	533	505	0
Acetonitril	36.4	3.4	620	592	565	530	502	+	619	591	564	530	501	+
Benzonitril	26.0	3.5	623	598	569	532	499	+	620	595	566	530	499	+
Anilin	7.3	1.5	621	595.5	567	538	505	schw.	620	595	566	538	505	schw.
Pyridin	12.4	2.2	622.5	597	568.5	532.5	498	+	621	596	567.5	532	497.5	+
Chinolin	8.8	2.2	624	598	568	533	502	+	623	596	569	535	502	+
Piperidin	5.8	—	625	597	570	532	500	+	622	596	569	531	497	+
Nitrobenzol	34.0	3.9	624.5	598.5	570	536	503	0	623	597.5	569	534	500	0
Nitrotoluol	23.6	4.2	624	598	569	534	503	0	623	597	569	535	505	0
CS ₂	2.62	0	628.5	602	573.5	539	507	schw.	627	601	573	539	507	schw.

Die gegenseitige Verschiebung der Banden I und IV durch polare Lösungsmittel ist bemerkenswert, weil die Banden I, II, III und IV auf einen gemeinsamen Chromophor zurückzuführen sind.

Hellström⁵⁾, der als erster versucht hat, das Porphyrinspektrum zu deuten, hat mehrere verschiedene Absorptionselemente als Ursache der Hauptbanden angenommen. Gemeinsam mit Clar¹⁾ haben wir später festgestellt, daß die Banden I—IV bei Salzbildung der basischen Pyrrol-N-Atome oder bei koordinativer Bindung von Metall an die Pyrrol-N-Atome gemeinsam verschwinden und durch neue Banden eines anderen Typus ersetzt werden. Wir beziehen daher die Banden I—IV auf ein gemeinsames Absorptionselement,

⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **12**, 353 [1931].

das die Pyrrol-N-Atome des Porphinkerns enthält. Diese Anschauung wurde wesentlich gestützt, als Hausser, Kuhn u. a.⁶⁾ fanden, daß die Abstände der Banden I, II, III und IV annähernd den Abständen 1570 und 1230 cm^{-1} entsprechen, die sie bei Polyenbanden gefunden hatten; Hausser und Kuhn⁶⁾ beziehen die Banden II, III und IV auf überlagerte Schwingungen der Bande I. Bande I (im Rot) wird als Grundbande angesehen, weil dort Absorption und Emission bei gleichen Wellenlängen erfolgen.

Wir sehen die Bande I im Rot mit Hausser und Kuhn⁶⁾ als Grundbande der Porphyrine an und führen nach den von Scheibe (a. a. O.³⁾ S. 178) entwickelten Vorstellungen deren Blauverschiebung durch polare Lösungsmittel auf eine Deformation der absorbierenden Atomgruppen durch die Moleküle des Lösungsmittels zurück. Die Blauverschiebung von Bande I müßte bei unveränderten Kernabständen von einer Blauverschiebung der Banden II, III und IV begleitet sein. Es scheint jedoch, daß durch die induzierende Wirkung polarer Lösungsmittel die Bindungen bzw. die Kernabstände der beteiligten Atome verändert werden, so daß die Abstände der überlagerten Schwingungsfrequenzen abnehmen; dies geht deutlich aus folgendem Vergleich hervor:

Dimethyl-mesoporphyrin-Banden:	I	II	III	IV
in Hexan	$\nu = 16000$	17600	18900	20200 cm^{-1}
	$\Delta\nu =$	1600	1300	1300
in Chloroform	$\nu = 16100$	17650	18750	19800 cm^{-1}
	$\Delta\nu =$	1550	1100	1050

Durch die Abnahme der Frequenzabstände von 1600 auf etwa 1500 und von 1300 auf 1000—1100 cm^{-1} rücken die Banden II, III und IV näher an Bande I heran; dadurch werden sie nach Rot verschoben; die Verschiebung ist bei Bande II naturgemäß gering, bei Bande III stärker und bei Bande IV so stark, daß sie die oben erwähnte Blauverschiebung übertrifft und sich als Rotverschiebung äußert.

2) Solvatation, Salzbildung und Lichtabsorption der Porphyrine.

Die Verschiebung der Absorptionsmaxima durch polare Lösungsmittel ist von keiner wesentlichen Verbreiterung oder Erniedrigung der Absorptionsmaxima begleitet (s. Abbild. 1). Nur in Lösungen der Alkohole CH_3OH bis $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ werden die Banden weniger scharf, so daß sich das Maximum der schwachen Bande Ia nicht mehr deutlich messen ließ (Tafel 1). Aus der Schärfe der Absorptionsbanden in polaren Lösungsmitteln muß man schließen, daß die farbgebenden Gruppen der Porphyrine den Lösungsmittelmolekülen nicht unmittelbar zugänglich, daß sie nicht solvatisiert sind; darauf haben bereits Weyl und Kreidl⁷⁾ beim Chlorophyll hingewiesen. Wir beziehen daher die Verschiebung der Absorptionsmaxima nicht auf Stöße zwischen den farbgebenden Gruppen und Lösungsmittelmolekülen (Lorentzsche Stoßdämpfung), sondern auf eine reine Feldwirkung der Lösungsmittelmoleküle (Stark-Effekt) (vergl. hierzu Briegleb⁸⁾).

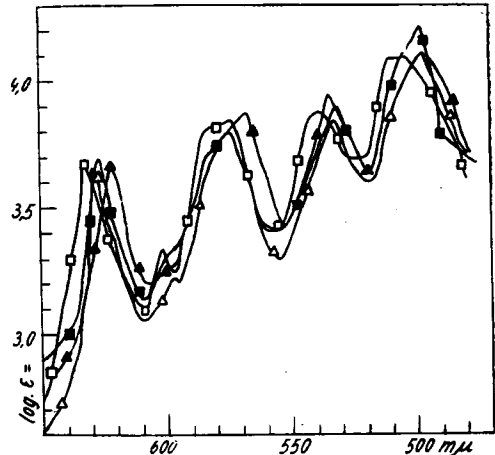
⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **29**, 363 ff. [1935].

⁷⁾ Naturwiss. **21**, 478 [1933].

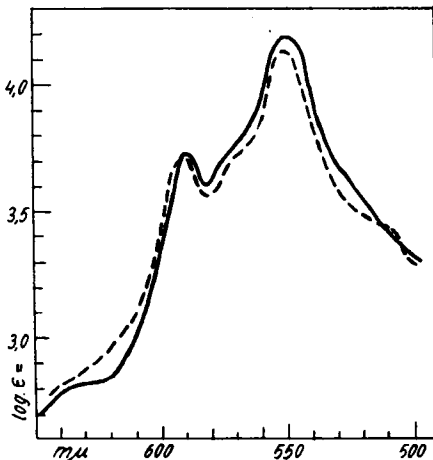
⁸⁾ „Zwischenmolekulare Kräfte“, Stuttgart 1937, S. 159.

Aus der Löslichkeit der Porphyrine darf man nicht auf eine Solvation ihrer farbgebenden Gruppen schließen; die Löslichkeit beruht fast ausschließlich auf einer Solvation polarer β -ständiger Seitenketten; denn Porphyrine, denen polare Seitenketten fehlen, zum Beispiel Oktamethylporphin, sind nahezu unlöslich. In den beiden von uns untersuchten Porphyrinen haben die polaren Seitenketten die Konstitution $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ und $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$; aus Beobachtungen von Schumm⁹⁾, H. Fischer¹⁰⁾, Stern²⁾ und aus eigenen Beobachtungen geht hervor, daß derartige Seitenketten keinen wesentlichen Einfluß auf den Typus des Absorptionsspektrums haben; denn ihre polaren Gruppen $-\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2\text{OH}$ sind durch Methylengruppen vom Porphinkern getrennt.

Daher gleicht das Absorptionsspektrum der von uns untersuchten Porphyrine sehr weitgehend jenem des Ätioporphyrins, dem die polaren Seitenketten fehlen.



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des Tetramethylhämatorphyrins in Benzol ($-\Delta-$), Schwefelkohlenstoff ($-\square-$), Chloroform ($-\triangle-$) und Tetrachlorkohlenstoff ($-\blacksquare-$).



Abbild. 2. Absorptionsspektrum des Dimethylmesoporphyrins in Methanol-HCl (----); dasselbe nach Einwirkung von Maleinsäureanhydrid (—).

ein Mischspektrum beobachtet (Tafel 2). Durch Überführungsversuche konnten wir bestätigen, daß in mineralaurer Lösung die Porphyrine als Kationen vorliegen, z. B. in HCl als Porphyrinium-chloride; daraus

In Mineralsäuren sind die Porphyrine, wie schon aus Willstätters grundlegenden Untersuchungen hervorgeht, verhältnismäßig leicht löslich. Hier ist Salzbildung und echte Solvation der farbgebenden basischen N-haltigen Gruppen anzunehmen. Dem entspricht ein vollkommen verändertes Absorptionsspektrum, das an Stelle der 4 scharfen sichtbaren Banden 2 weniger scharfe Banden im Grün aufweist (vergl. Abbild. 2 und Tafel 2). Ein ähnliches Spektrum haben wir auch in Ameisensäure, in Milchsäure und in Phosphorsäure beobachtet, während in der schwachen Valeriansäure das typische 4-bandige Spektrum der undissoziierten Porphyrine auftritt; in Eisessig wurde

⁹⁾ Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmeth. 4, 1439 [1927].

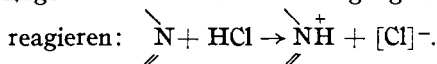
¹⁰⁾ Zahlreiche Arbeiten in A. 426 ff.

Tafel 2.

Absorptionsmaxima der Porphyrine in verschiedenen Säuren.

Lösungsmittel	Tetramethyl-hämatoporphyrin	Dimethyl-meso-porphyrin
Konz. Schwefelsäure	601, 556	594, 550
83-proz. Phosphorsäure	594 (575), 551	593, 550
Ameisensäure	593 (572), 551	590 (571), 548
Milchsäure	592 (572), 551	590 (570), 549
Essigsäure	622, 595 (571), 553, 529, 495	592 (572), 549
Valeriansäure	624, 597, 570, 529, 500	622, 561, 526, 497

geht hervor, daß die farbgebenden Gruppen trotz ihrer räumlich geschützten Lage den kleinen H -Ionen zugänglich sind und mit ihnen unter Salzbildung



3) Fluorescenz der Porphyrine und Fluorescenzlöschung.

In den meisten Lösungsmitteln zeigten die beiden untersuchten Porphyrine intensiv rote Fluorescenz und die von Dhéré¹¹⁾ und von Stern¹²⁾ beschriebenen Emissionsbanden. Die Fluorescenz wird durch Methyljodid und durch Bromoform gelöscht, durch Äthylenbromid wesentlich abgeschwächt. Dabei handelt es sich um echte Löschung der Fluorescenz durch zwischenmolekulare Wechselwirkung, nicht etwa um Absorption der erregenden ultravioletten Strahlung. Die stark löschende Wirkung der Jodverbindung, die schwächere Wirkung der Bromverbindungen und die Unwirksamkeit von Chlorverbindungen (s. Tafel 1) sind offenbar darauf zurückzuführen, daß die Deformierbarkeit der Halogenatome in der angeführten Reihenfolge abnimmt, und damit auch die Wechselwirkung zwischen ihren Molekülen und den angeregten Farbzentren der Porphyrine.

Auch durch Nitrobenzol und Nitrotoluol wird die Fluorescenz der Porphyrine gelöscht, durch Anilin und durch Schwefelkohlenstoff wesentlich abgeschwächt. Es läßt sich leicht nachweisen, daß diese Lösungsmittel die Fluorescenz erregende Strahlung absorbieren; ob neben dieser Behinderung der Fluorescenz auch noch Löschung durch zwischenmolekulare Wechselwirkung anzunehmen ist, bleibt unentschieden.

4) Farbgebende Gruppen und Feinbau der Porphyrine.

Porphyrine verhalten sich trotz ihrer zahlreichen Doppelbindungen wie aromatische und nicht wie ungesättigte olefinische Verbindungen. Sie werden weder durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ noch durch Pd-Asbest und Wasserstoff in alkalischer Lösung hydriert (Conant¹³⁾); durch Brom entstehen Perbromide, welche unter Abspaltung von Brom leicht wieder in Porphyrine übergehen (H. Fischer¹⁴⁾). Mit dem aromatischen Charakter der Porphyrine¹⁵⁾ stimmt es

¹¹⁾ Dhéré u. a., Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 351 [1924]; **190**, 1499 [1930]; **202**, 442 [1936].

¹²⁾ Stern u. Molvig, Ztschr. physik. Chem. (A) **175**, 38 [1935]; **176**, 209 [1936].

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1233 [1930].

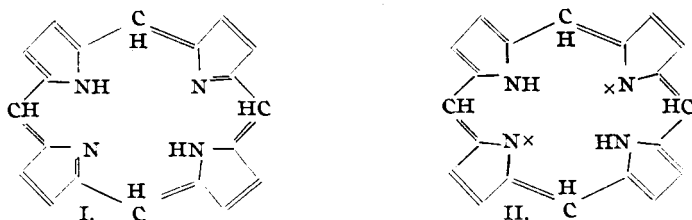
¹⁴⁾ H. Fischer u. P. Halbig, A. **450**, 151 [1926].

¹⁵⁾ Haurowitz, Clar, Hermann, Kittel u. Münzberg, B. **68**, 1795 [1935].

überein, daß das Absorptions-Spektrum des salzsauren Mesoporphyrin-esters in Chloroform auf Zusatz von Antimontrichlorid nicht wesentlich verändert wird; wir haben weiter festgestellt, daß Dimethyl-mesoporphyrin beim Schmelzen mit Maleinsäure-anhydrid unverändert bleibt. Diese geringe Beeinflussung des Elektronensprunges durch chemische Agenzien und die Schärfe der Absorptionsbanden in polaren Lösungsmitteln zeigen, daß die farbgebenden Gruppen der Porphyrine räumlich geschützt sind (H. Fischer¹⁶); dies geht auch daraus hervor, daß bei Öffnung des Porphinrings und Übergang des Porphins in ein „Bilin“ die scharfen Absorptions- und Emissionsbanden verloren gehen (Stern¹⁷).

Während die 4 sichtbaren Absorptionsbanden der Porphyrine bei Salzbildung oder bei koordinativer Bindung von Metallatomen vollkommen verändert werden, bleibt die bei 400—410 m μ gelegene intensive Absorptionsbande bei diesen Reaktionen nahezu unverändert erhalten. Aus diesem Grunde hatten wir mit Clar¹) in den Porphyrinen 2 verschiedene Chromophore angenommen: 1) das N-haltige basische System inmitten des Porphinringes als Ursache der Banden I—IV und 2) die geschlossene Konjugation von 10 aromatischen Doppelbindungen als Ursache von Bande V. Nun geht aus älteren Versuchen von Dhéré¹⁸) und aus unseren oben beschriebenen Versuchen hervor, daß die rote Fluoreszenz, welche zweifellos dem Chromophor der Bande I zuzuschreiben ist⁶), auch durch Absorption ultravioletter Strahlung herbeigeführt werden kann. Man muß daraus schließen, daß die beiden von uns angenommenen absorbierenden Systeme miteinander gekoppelt sind; offenbar kann das System der aromatischen Doppelbindungen das aufgenommene Quant kurzwelliger Strahlung an den basischen N-haltigen Chromophor weitergeben und auf diese Weise einen Elektronensprung mit Emission roter Strahlung herbeiführen. Die Kopplung der beiden absorbierenden Systeme ist chemisch begründet; denn sie sind ohne Zwischenschaltung von CH₂-Brücken unmittelbar miteinander verbunden (vergl. hierzu Kremann¹⁹).

Will man aus diesen Ergebnissen Rückschlüsse auf den Feinbau des Porphinkernes ziehen, so muß man von der durch H. Fischer gesicherten Formel I des Porphingerüstes ausgehen; in dieser Formel, deren Gehalt an H-Atomen durch calorimetrische Messungen A. Sterns²⁰) gestützt wurde,



blieb zunächst die Lage der Doppelbindungen und der Imino-N-Atome ungeklärt. Auf Grund des aromatischen Verhaltens der Porphyrine haben wir mit Clar¹) Formel I, welche 11 Doppelbindungen enthält, durch Formel II mit 10 konjugierten Doppelbindungen und 2 Radikalstellen (x) ersetzt.

¹⁶) H. Fischer, Oppenheimers Handb. d. Biochem., Erg.-Bd. I, 253 [1933].

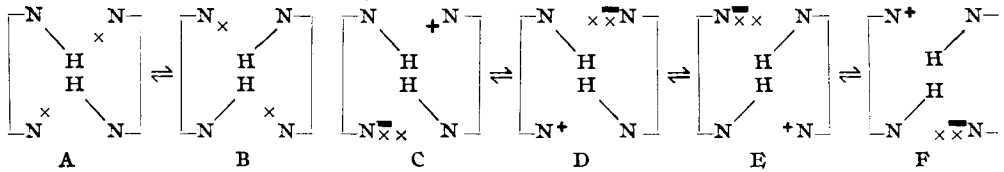
¹⁷) Stern u. Pruckner, Ztschr. physik. Chem. (A) 180, 25 [1937].

¹⁸) Dhéré u. Aharoni, Compt. rend. Acad. Sciences 190, 1499 [1930].

¹⁹) „Physik. Eigenschaften u. chem. Konstit.“, Dresden u. Leipzig 1937, S. 114.

²⁰) A. 505, 295 [1935].

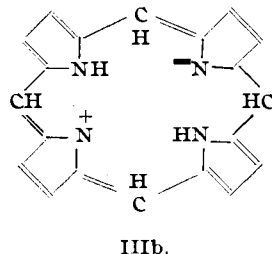
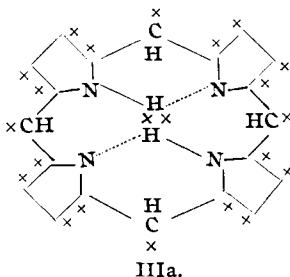
Gegen unsere Biradikalformel mit 10 konjugierten Doppelbindungen hat Stern²¹⁾ eingewandt, daß die Serienregel von Clar nicht zutrefte, daß sich Ni-Porphyrin-Salze entgegen unserer ersten Beobachtung als diamagnetisch erwiesen hätten, und daß die von uns geübte Anwendung der Goldschmidtschen Ionenradien unzulässig sei. Es scheint



uns jedoch, daß keiner dieser Einwände den Kern unserer Anschauung trifft; Formel II gründet sich weder auf die Serienregel von Clar noch auf die magnetische Suszeptibilität des Ni-Porphyrins, noch auch schließlich auf die Goldschmidtschen Ionenradien. Aus den letzteren war lediglich geschlossen worden, daß die durch Metall ersetzbaren Imino-H-Atome 2 einander gegenüber liegenden Pyrrolringen angehören müssen; zu der gleichen Anschauung ist nach uns auf anderem Wege auch Stern²¹⁾ gelangt, so daß diesbezüglich kein Gegensatz besteht.

Wegen des Fehlens von Isomeren bei den Porphyrinen und wegen der Gleichwertigkeit der 4 Pyrrolringe haben wir später¹⁵⁾ Mesomerie zwischen den Grenzzuständen A und B angenommen. Auf Grund der Arbeiten von Eistert und Arndt²²⁾ sind aber auch die zwitterionischen Zustände C, D, E und F in Betracht zu ziehen, die durch Elektronenpaar-Wanderung ineinander übergehen können. Dilthey und Wizinger²³⁾ haben gezeigt, daß derartige ionoide Zustände besonders intensive Lichtabsorption herbeiführen.

Während A und B wegen der unpaarigen Einzelelektronen (x) paramagnetische Suszeptibilität aufweisen könnten, müssen die Zustände C bis F diamagnetisch sein. Da wir mit Kittel²⁴⁾ bei Porphyrinen diamagnetische Suszeptibilität gefunden haben, dürften die Zustände C, D, E und F vor A und B bevorzugt sein. Es ist anzunehmen, daß bei 8 apolaren Substituenten in den 8 β -Stellen die Zustände C, D, E und F gleichwertig sind; der Schwerpunkt der beiden nicht lokalisierten Elektronen liegt dann in der Mitte des Porphingerüstes; daher sehen wir Formel IIIa als besten Ausdruck für den Porphinring an. Formel IIIa bringt die Gleichwertigkeit der 4 Pyrrolringe, den aromatischen Charakter und die Symmetrie des Porphinrings zum Ausdruck; in der klassischen Schreibweise wäre sie durch IIIb darzustellen.



²¹⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **175**, 405 [1936].

²²⁾ B. **69**, 2381, 2396 [1936].

²³⁾ Wizinger, „Organische Farbstoffe“, Berlin 1933, S. 12.

²⁴⁾ Haurowitz u. Kittel, B. **66**, 1046 [1933].

In Formel IIIa sind die nicht lokalisierten Elektronen, von Hückel auch als „Elektronen zweiter Art“ bezeichnet, in der Schreibweise von Hückel²⁵⁾ durch schräge Kreuzchen dargestellt. Formel IIIa scheint uns durch die röntgenographischen Untersuchungen des Phthalocyanins, eines Tetra-aza-porphin-Derivates, wesentlich gestützt zu sein; Robertson²⁶⁾ und Linstead²⁷⁾ fanden im Phthalocyanin ebenen Bau des Ringsystems mit nahezu tetragonaler Symmetrie; echte olefinische Doppelbindungen fehlten; die Distanzen zwischen je 2 β -C-Atomen waren 1.38 Å, entsprachen also aromatischen Bindungen, während zwischen α - und β -C-Atomen nahezu einfache Bindungen mit Abständen von 1.45—1.49 Å gefunden wurden. Ähnliches gilt zweifellos für die Porphyrine; denn aus der diamagnetischen Suszeptibilität von Porphyrin-Nickelsalzen (Pauling²⁸⁾, Klemm²⁹⁾, Haurowitz u. Klemm³⁰⁾) muß man schließen, daß auch hier die 4 Pyrrol-N-Atome in einer Ebene liegen.

Wir haben die Befunde, die für einen symmetrischen Bau des Porphinkernes nach IIIa und für aromatische Doppelbindungen sprechen, so ausführlich erörtert, weil A. Stern³⁾ auf Grund seiner umfangreichen optischen Untersuchungen zu der abweichenden Anschauung gelangt, daß den Porphyrinen Formel I mit festen unveränderlichen Doppelbindungen und verschiedener Struktur der 4 Pyrrolringe zuzuschreiben sei. Diese Auffassung stützt sich vor allem auf die Beobachtung, daß der normale „Ätiotypus“ des Porphyrinspektrums durch Einführung einer CO-haltigen Atomgruppe in β -Stellung oder durch Einführung von 2 solchen Gruppen in einander gegenüberliegende Pyrrolringe in einen abweichenden „Rhodotypus“ übergeht, während bei Einführung von 2 CO-haltigen Atomgruppen in benachbarte Pyrrolringe des Porphingerüsts der Ätiotypus erhalten bleibt. Es scheint uns jedoch nicht notwendig, aus diesem Grunde auf eine Verschiedenheit der 4 Pyrrolringe im Porphingerüst zu schließen. Es liegt viel näher, anzunehmen, daß erst durch Einführung des polaren Substituenten die Gleichwertigkeit der 4 mesomeren Zustände C, D, E und F aufgehoben wird, so daß der eine oder andere dieser Zustände bevorzugt wird. Dadurch wird eine Änderung des Absorptionsspektrums herbeigeführt. Gegen die von Stern verfochtene Formel I sprechen neben den schon früher erhobenen Einwänden (Haurowitz¹⁾¹⁵⁾) die bereits erwähnten Röntgenogramme der Phthalocyanine, die keine Verschiedenheit der Pyrrolringe und keine olefinische Doppelbindung erkennen lassen, ferner der Umstand, daß die 4 Pyrrol-N-Atome in der Porphinring-Ebene liegen²⁷⁾. Lügen echte Doppelbindungen vor, so müßten die Pyrrol-N-Atome über oder unter der Ringebebe liegen.

Beschreibung der Versuche.

1) Bestimmung der Absorptionsmaxima: Kleine Mengen von Tetramethylhämatorporphyrin und von Dimethyl-mesoporphyrin wurden zu den in Tafel 1 angeführten Lösungsmitteln zugesetzt, bis die Lösungen in 1 cm Schichtendicke die Absorptionsbanden eben deutlich erkennen ließen. In einigen Lösungsmitteln war gelindes Erwärmen notwendig. Die Löslichkeit des Mesoesters in Hexan und in Methanol war so gering, daß die Messungen zum Teil entfallen mußten (s. Tafel 1). Als Meßinstrument diente der Gitterspektrograph von Schumm. Das Ergebnis der Messungen ist in Tafel 1 wiedergegeben. Tafel 1 enthält auch die den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein und den Critical Tables entnommenen Dielektrizitäts-Konstanten (D. K.), ferner die von Scheibe³⁾ und von Sidgwick³¹⁾ angegebenen Dipolmomente μ .

²⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. **43**, 752 [1937].

²⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 1195.

²⁷⁾ Linstead u. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1736; Linstead, Ann. Rep. Progr. Chem. **34**, 374 [1938].

²⁸⁾ Pauling u. Coryell, Proc. Nat. Acad. Sciences **22**, 159 [1936].

²⁹⁾ Angew. Chem. **48**, 617 [1935].

³⁰⁾ B. **68**, 2312 [1935].

³¹⁾ Trans. Faraday Soc. **30**, 1934, Appendix.

Gegen Messungen am Tetramethyl-hämatoporphyrin hat Stern²¹⁾ eingewandt, daß dieses Porphyrin schwer darzustellen und leicht zersetzlich sei; wir haben jedoch Tetramethyl-hämatoporphyrin wegen seiner relativ hohen Löslichkeit nicht entbehren können und haben bei diesem Porphyrin und bei dem beständigen Meso-ester parallele Ergebnisse erhalten; dies zeigt, daß unter unseren Versuchsbedingungen keine Zersetzung eintritt, und daß die Anwendung erlaubt ist. Daher sehen wir auch jene Messungen, die wegen Schwerlöslichkeit des Meso-esters nur beim Tetramethyl-hämatoporphyrin durchführbar waren, als verlässlich an.

2) Fluorescenz-Löschung: Die nach 1) bereiteten Lösungen wurden im Hg-Licht der Analysen-Quarzlampe (Hanau) untersucht. Das sichtbare Licht war durch das gefärbte Glasfilter ausgeschaltet, so daß als erregende Strahlung vorwiegend ultraviolette Hg-Strahlung diente. Die Fluorescenz einer Lösung der Porphyrine in Methanol wurde auch nach Vorschalten einer 5 mm dicken Cuvette aus Klarglas untersucht; die Fluorescenz verschwand, wenn die Cuvette mit Anilin, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol oder Nitrotoluol gefüllt wurde; sie blieb erhalten, wenn sie Methyljodid, Bromoform oder Äthylenbromid enthielt.

3) Salzbildung in Säuren: Kleine Mengen der Porphyrine wurden zu den in Tafel 2 angeführten Säuren zugesetzt und die Absorptionsmaxima nach 1) bestimmt. Die sauren Lösungen zeigten durchwegs orangerote Fluorescenz. Zu den Überführungsversuchen verwandten wir Ätioporphyrin III, da dieses Porphyrin keine sauren Seitenketten enthält. Einer Lösung von Ätioporphyrin in Methanol (Merck) wurde mittelst feiner Capillare unter spektroskopischer Kontrolle die eben nötige Menge *n*-HCl zugesetzt. Die Untersuchung der Lösung im Hochspannungs-Überführungs-Apparat¹⁵⁾ ergab deutlich kathodische Wanderung des Farbstoffes.

4) Spektrophotometrie: Lösungen von Tetramethyl-hämatoporphyrin in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und in Chloroform wurden im Hüfnerschen Spektrophotometer untersucht. Ihre Konzentration war bei der Untersuchung im Rot *m*/2500, im Grün *m*/7500 und im Blau *m*/20000. Abbild. 1 gibt die Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten an.

5) Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid: Vorversuche hatten ergeben, daß Hämin, Dimethyl-mesohämin, Dimethyl-mesoporphyrin und Tetramethyl-hämatoporphyrin beim Kochen mit einer Lösung von Maleinsäure-anhydrid in Toluol oder beim Schmelzen mit dem Anhydrid keine wesentliche Änderung ihres Absorptionsspektrums erleiden. 100 mg des kristallisierten Mesoporphyrin-dimethylesters wurden mit 0.5 g Maleinsäure-anhydrid in einem Metallbad von 150° zum Schmelzen erhitzt; die Schmelze wurde durch Erwärmen in Wasser gelöst, mit Soda kalt neutralisiert und das Porphyrin durch Essigsäure gefällt. Das gewaschene und getrocknete Porphyrin wog 80 mg und bestand vorwiegend aus freiem Mesoporphyrin, denn es schmolz nicht beim Erhitzen auf 215°, hatte aber nach Verestern mit Methanol-HCl einen scharfen Schmelzpunkt von 212°.

0.1 g des Mesoporphyrin-esters wurden mit 0.15 g Maleinsäureanhydrid und 10 ccn Toluol 20 Min. gekocht, das Toluol durch Evakuieren entfernt und das Maleinsäure-anhydrid durch heißes Wasser ausgezogen. Der kristalline Rückstand war unverändertes Dimethyl-mesoporphyrin vom Schmp. 211°. Es wurde in 1% HCl enthaltendem Methanol gelöst und spektrophotometriert. Die in Abbild. 2 dargestellte Absorptionskurve gleicht fast vollkommen jener des unbehandelten Ausgangsmaterials.