

H. Fischer und G. Wecker (4) gelang durch komplizierte Einführung von Formyl- und Vinylgruppen in das Deuteroporphyrin IX die Synthese von 1 mit einer Ausbeute von 2,5%. Infolge einer unvollständigen Trennung des bei der Formylierung von Deuterohämin entstandenen Isomerengemisches wurde dabei kein reines 1, sondern wahrscheinlich ein Gemisch aus 1 und 2 erhalten. Spätere Versuche 1 zu synthetisieren, die von H. Fischer und K. O. Deilmann (5) sowie von R. Lemberg und J. Parker (6) durch Oxydation von Protoporphyrin mit Kaliumpermanganat unternommen wurden, führten zu keinen besseren Ergebnissen.

Unser Interesse galt zunächst dem sogenannten Photoprotoporphyrin (7), dessen Konstitutionsaufklärung einen neuen Syntheseweg zum Spirographisporphyrin eröffnete. Bestrahlung von Protoporphyrin IX-dimethylester in neutralen Lösungsmitteln mit weißem Licht (Xenon-Hochdrucklampe, Osram XBO 1600 W/P) unter Durchleiten von Sauerstoff ergibt neben Ausgangsmaterial (20%) den sogenannten Photoprotoporphyrin-dimethylester in 80-proz. Ausbeute. Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel G/Methylenchlorid) läßt sich der Reaktionsverlauf gut verfolgen. J. Falk (8) schlägt ohne nähere Angaben die Struktur 3 für dieses Photoprodukt vor.

Beim Chromatographieren an Kieselgel (E. Merck, Darmstadt, Korngröße unter 0,08 mm) trennt sich unser Photoprodukt in zwei Isomere, für die wir die Formeln 3 und 4 auf Grund spektroskopischer Eigenschaften und chemischer Umsetzungen abgeleitet haben.

Elektronenspektren in CHCl_3 (gleich für 3 und 4): $\lambda_{\text{max}} = 669, 613, 568, 500, 460 \text{ m}\mu$; Intensitäten: S, I, III, II, IV (Chlorin-Typ).

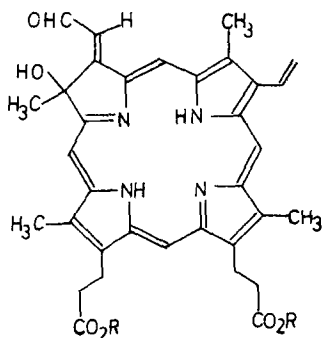
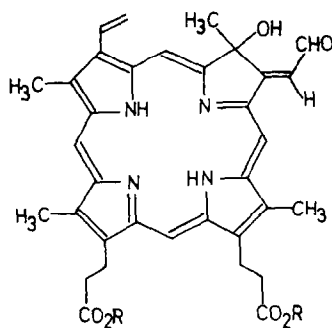
IR-Spektren in CHCl_3 (gleich für 3 und 4): 3340 cm^{-1} (NH), 1750 cm^{-1} (CO_2CH_3), 1650 cm^{-1} (CHO), 1610 cm^{-1} ("Chlorin"-Bande).

NMR-Spektren in CDCl_3 , TMS als interner Standard:

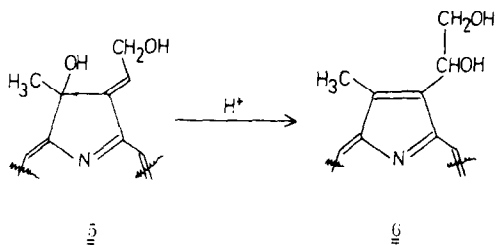
3 OHC-CH = δ = 9.94 und 5.63 ppm, $J_{\text{AX}} = 6.5$ Hz, Vinylgruppe
 δ = 6.07, 6.13, 7.80, ABX.

4 OHC-CH = δ = 9.84 und 6.31 ppm, $J_{\text{AX}} = 6.5$ Hz, Vinylgruppe
 δ = 5.96, 6.01, 7.46 ppm, ABX.

Massenspektren (gleich für 3 und 4): $M^{\oplus} = 622$ m/e.

34

Natriumborhydrid reduziert 3 bzw. 4 in 90-proz. Ausbeute zu den entsprechenden α , β -ungesättigten Alkoholen (5), die wie 3 und 4 in saurem Medium einer Umlagerungsreaktion unterliegen, wobei aus 5 die Glykole 6 entstehen.

56

Setzt man 5 in Benzol/Wasser mit konz. Schwefelsäure und Natriumperjodat um, so erhält man über 6 direkt 1 bzw. 2 in 80-proz. Ausbeute. Die beiden auf diese Weise hergestellten Formyl-vinyl-deuteroporphyrin-dimethylester hatten die folgenden Eigenschaften:

Elektronenspektren in CHCl_3 (gleich für 1 und 2): $\lambda_{\text{max}} = 648, 590, 561, 519, 422 \text{ m}\mu$; Intensitäten: S, III, IV, II, I.

IR-Spektren in CHCl_3 (gleich für 1 und 2): 3300 cm^{-1} (NH), 1720 cm^{-1} (CO_2CH_3), 1650 cm^{-1} (CHO).

NMR-Spektren in Trifluoressigsäure, TMS als interner Standard:

1 Vinylgruppe $\delta = 6.37, 6.57, 8.16 \text{ ppm}$, ABX. $J_{\text{AB}} = 2 \text{ Hz}$, $J_{\text{AX}} = 11 \text{ Hz}$, $J_{\text{BX}} = 18 \text{ Hz}$, Aldehydproton und Methinwasserstoffatome geben fünf Signale im Bereich $\delta = 10.77 - 11.58 \text{ ppm}$.

2 Vinylgruppe $\delta = 6.35, 6.55, 8.20 \text{ ppm}$, ABX. Kopplungskonstanten wie bei 1. Aldehydproton und Methinwasserstoffatome geben fünf Signale im Bereich $\delta = 10.86 - 11.52 \text{ ppm}$.

Massenspektren (gleich für 1 und 2): $M^{\oplus} = 592 \text{ m/e}$.

Der Vergleich unserer Schmelzpunkte mit dem von H. Fischer für Spirographisporphyrin-dimethylester angegebenen (3) führt zu der Annahme, daß das Isomere vom Schmp. $278-279^\circ$, welches aus 3 entsteht, Spirographisporphyrin-dimethylester (1) und das Isomere vom Schmp. 225° (aus 4) den bisher unbekanntenen Isospirographisporphyrin-dimethylester (2) darstellt. Der Mischschmelzpunkt von 1 und 2 liegt bei 204° .

LITERATUR

- 1) VII. Mitteilung: H.H. Inhoffen, J.-H. Fuhrhop und F.v.d. Haar, Liebigs Ann. Chem., (1966) im Druck.
- 2) O. Warburg, Biochem. Z. 227, 171 (1930).
- 3) H. Fischer und C.v. Seemann, Z. physiol. Chem. 242, 133 (1936).
- 4) H. Fischer und G. Wecker, Z. physiol. Chem. 272, 1 (1941).

- 5) H. Fischer und K. O. Deilmann, Z. physiol. Chem. 280, 186 (1944).
- 6) R. Lemberg und J. Parker, Austr. Journ. exp. Biol. Med. Sci. 30,
163 (1952).
- 7) H. Fischer und H. Bock, Z. physiol. Chem. 255, 1 (1938).
- 8) J. Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins, S. 19,
Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New York, 1964.