

ZUR WEITEREN KENNTNIS DES CHLOROPHYLLS UND DES HÄMINS XV

UMWANDLUNG DES OCTAÄTHYLPORPHINS IN  
OCTAÄTHYL-GEMINIPORPHYRIN-POLYKETONE

H. H. Inhoffen und W. Nolte

Institut für Organische Chemie  
Technische Hochschule Braunschweig

(Received 14 March 1967)

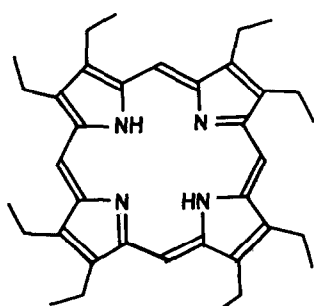
Durch Hydroxylierung von Porphyrinen mit Osmiumtetroxyd konnte H. Fischer Dioxychlorine herstellen, aus denen durch Wasserabspaltung Epoxyde entstehen sollten (1). G. Klotmann klärte diese letztere Reaktion am Beispiel des Octaäthylporphins (I) als Pinakolumlagerung auf und charakterisierte die erhaltene Verbindung als Ketohalbchlorin (2). Dieses Ketohalbchlorin oder, wie wir die neue Verbindungsklasse nennen möchten, das Geminiporphyrinmonoketon (II), läßt sich nach R. Bonnett in eleganter Weise auch durch Oxydation des Porphyrins mit Wasserstoffperoxyd in konzentrierter Schwefelsäure herstellen (3).

Führt man die Reaktion weiter, so wird ein zweiter Pyrrolkern angegriffen, und es entstehen Geminiporphyrin-diketone. Bei symmetrisch substituierten Octaalkylporphinen, in diesem Fall Octaäthylporphin, sind fünf derartige Geminiporphyrin-diketone denkbar (III-VII).

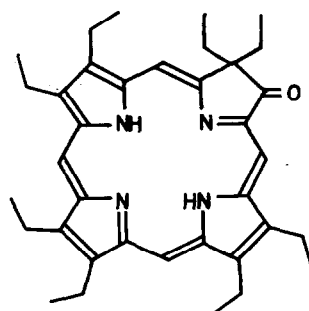
Bei Oxydation mit 5-proz. Wasserstoffperoxydlösung in 85-proz. Schwefelsäure konnten neben II vier Geminiporphyrin-diketone isoliert werden (III-VI), von denen zwei auf Grund ihrer Kernresonanzspektren eindeutig den Strukturen III und IV zugeordnet werden konnten. Für die beiden anderen Isomeren kommen nur die Strukturen V und VI in Frage, jedoch sind deren Spektren so ähnlich, daß eine Unterscheidung allein hierdurch nicht mit Sicherheit möglich war.

Es gelang jedoch, eines der beiden Isomeren durch weitere, analoge Behandlung in ein Geminiporphyrin-triketon zu überführen, dessen Kernresonanzspektrum sich nur mit Struktur VIII vereinen läßt. Die Ausgangssubstanz kann nur VI nicht aber V sein, so daß damit für alle vier erhaltenen Geminiporphyrin-diketone eine eindeutige Zuordnung getroffen werden konnte.

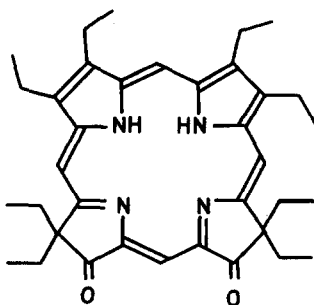
Das theoretisch mögliche fünfte Geminiporphyrin-diketon (VII) entsteht bei dieser Reaktion nicht oder nur in äußerst geringer Menge.



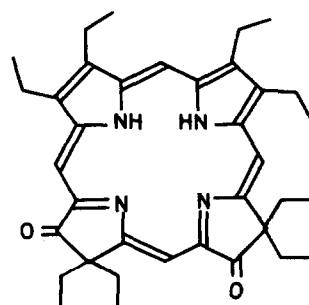
I



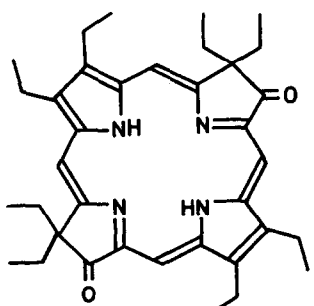
II



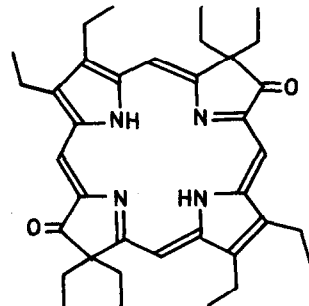
III



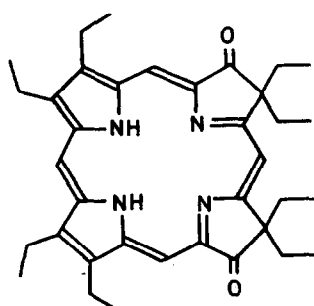
IV



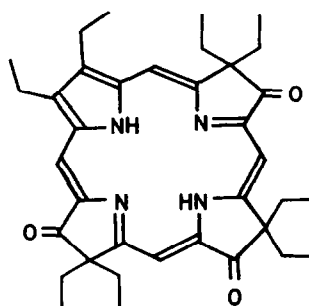
V



VI



VII



VIII

Octaäthyl-geminiporphyrin-diketon III  $C_{36}H_{46}N_4O_2$ , gef. 566  
 Elektronenspektrum ( $CHCl_3$ ): 416 m $\mu$ ; 435 m $\mu$ ; 593 m $\mu$ ; 627 m $\mu$ .  
 NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): ms-Protonen bei  $\delta$ : 8,83 8,83 9,59 9,79

Octaäthyl-geminiporphyrin-diketon IV  $C_{36}H_{46}N_4O_2$ , gef. 566  
 Elektronenspektrum ( $CHCl_3$ ): 404 m $\mu$ ; 420 m $\mu$ ; 440 m $\mu$ ; 538 m $\mu$ ; 579 m $\mu$ ; 594 m $\mu$ .  
 NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): ms-Protonen bei  $\delta$ : 8,39 8,58 9,23 9,37

Octaäthyl-geminiporphyrin-diketon V  $C_{36}H_{46}N_4O_2$ , gef. 566  
 Elektronenspektrum ( $CHCl_3$ ): 488 m $\mu$ ; 516 m $\mu$ ; 615 m $\mu$ ; 642 m $\mu$ ; 673 m $\mu$ .  
 NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): ms-Protonen bei  $\delta$ : 8,78 8,78 9,59 9,59

Octaäthyl-geminiporphyrin-diketon VI  $C_{36}H_{46}N_4O_2$ , gef. 566  
 Elektronenspektrum ( $CHCl_3$ ): 409 m $\mu$ ; 483 m $\mu$ ; 510 m $\mu$ ; 548 m $\mu$ ; 624 m $\mu$ ; 656 m $\mu$ ; 696 m $\mu$ .  
 NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): ms-Protonen bei  $\delta$ : 9,05 9,05 9,71 9,71

Octaäthyl-geminiporphyrin-triketon VIII  $C_{36}H_{46}N_4O_3$ , gef. 582  
 Elektronenspektrum ( $CHCl_3$ ): 401 m $\mu$ ; 599 m $\mu$ ; 690 m $\mu$ .  
 NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ): ms-Protonen bei  $\delta$ : 7,78 8,01 8,08 8,90

## LITERATUR

- 1) z. B. H. Fischer und H. Eckhold, Liebigs Ann. Chem. 544, 138 (1940).
- 2) G. Klotmann, Dissertation, Braunschweig (1964).
- 3) R. Bonnett, D. Dolphin, A. W. Johnson, D. Oldfield und G. F. Stephenson, Proc. Chem. Soc., 371 (1964).