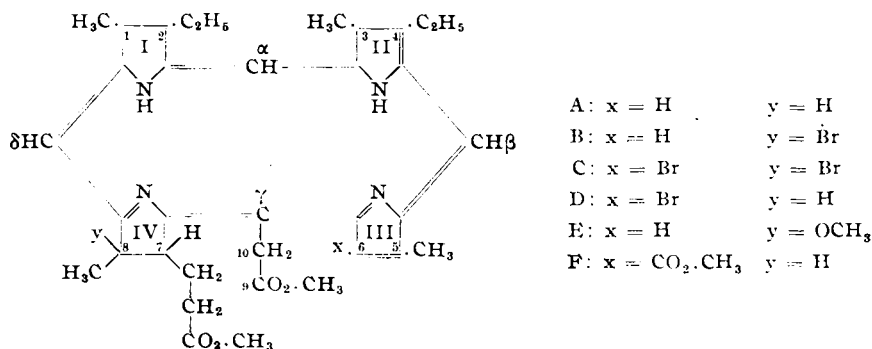


**245. Hans Fischer, Hans Kellermann und Ferdinand Baláz:**  
**Über die Bromierung der Ester von Meso-isochlorin  $e_4$  und Meso-**  
**chlorin  $e_8$  \*).**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]  
 (Eingegangen am 16. November 1942.)

Vor kurzem stellten wir bei der Bromierung von Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester (A) in Chloroform mit Brom-Eisessig in der Kälte den Eintritt von zwei relativ stabil gebundenen Bromatomen fest, denn das Kupferkomplexsalz, das in der Hitze dargestellt wurde, enthielt noch 2 Bromatome<sup>1)</sup>.



Wir vermuteten deshalb, daß das eine Bromatom in 6-, das andere in 10-Stellung stünde. Von neuem gingen wir nun die Bromierung von A an und stellten fest, daß diese sich unter den mitgeteilten Bedingungen außerordentlich schnell vollzieht. Schon nach 15 Min. ist sie beendet und führt trotzdem zu dem bereits beschriebenen Dibromkörper. Als Nebenprodukt entsteht (durch Dehydrierung bzw. Bromwasserstoffabspaltung, vergl. später) in nicht unbedeutender Ausbeute ein Porphyrin, das mit 5-proz. Salzsäure dem Reaktionsgemisch entzogen wurde und eindeutig als 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ -ester (Formel D, in Kern IV statt H, y in 7,8 eine Doppelbindung) erkannt wurde. Der Mischschmelzpunkt mit früher dargestelltem Estermaterial ergab keine Depression. Die Untersuchung des Schmelzrückstands zeigte, daß hierbei Phylloerythrinester entstanden war, wie dies für 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ -ester charakteristisch<sup>2)</sup> ist. Hierdurch war mit einiger Wahrscheinlichkeit ein Bromatom auch im Ausgangsmaterial in 6-Stellung anzunehmen. Der Ort des 2. Bromatoms war noch unklar, ihn festzustellen hatte ein großes Interesse. War das zweite Bromatom wie seinerzeit angenommen, im Essigsäurerest eingetreten, so konnte, falls reaktionsfähig, von hier aus, nach Austausch des Bromatoms gegen den Nitrilrest, über das Cyanderivat der Essigsäure durch Ringschluß eine Teilsynthese des 10-Cyanpyrophäophorbids angangenen werden, war es jedoch in 7- oder 8-Stellung, so waren hier durch doppelte Umsetzungen neue interessante Körper zu erwarten, deren Eigenschaften über die relative Stellung des Bromatoms Auskunft geben könnten (vergl. später!). Es wurde nun versucht, in Meso-

\*) 119. Mitteil. zur Kenntnis der Chlorophylle; 118 Mitteil.: A. 553, 166 [1942].

<sup>1)</sup> H. Fischer u. J. M. Ortiz-Velez, A. 540, 224 [1939].

<sup>2)</sup> H. Fischer u. H. Kellermann, A. 524, 27 [1936].

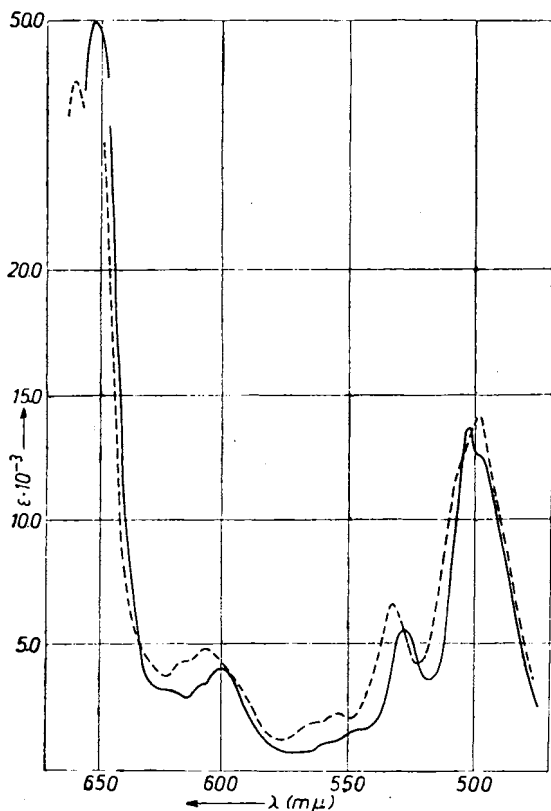
isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester nur ein Bromatom einzuführen. Dies gelang auch durch Bromieren in Äther. Nach einigen Schwierigkeiten wurde ein Monobromkörper in prachtvoll krystallisiertem Zustand isoliert, und die Analyse zeigte den Eintritt eines Bromatoms ins Molekül. Optische Aktivität war noch vorhanden. Als Ort des eingetretenen Bromatoms war es das nächstliegende, die 6-Stellung anzunehmen, dagegen sprach jedoch der relativ niedrige Schmelzpunkt des Präparats sowie die Beweglichkeit des Bromatoms. So gelang es, aus dem Monobromkörper durch Behandeln mit Hydrochinon in Eisessig während 1 Stde. in der Siedehitze, das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen. Es konnte reiner Meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester (A) wieder gefaßt werden, der im Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung keine Depression ergab. Auch beim Erhitzen dieses Monobromdiesters auf 200° trat die gleiche Reaktion ein. Als Nebenreaktion trat in beiden Fällen in geringem Ausmaß Dehydrierung ein, Isochloroporphyrin e<sub>4</sub>-ester konnte nachgewiesen werden. In noch einfacherer Weise konnte letzteres Porphyrin direkt aus Monobrom-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester durch Erhitzen in Paraffin auf 220° während 5 Min. erhalten werden. In guter Ausbeute entstand unter HBr-Abspaltung so Isochloroporphyrin e<sub>4</sub>-dimethylester. Hiernach muß die Stellung des Bromatoms in 7 oder 8 angenommen werden und nicht in 10- oder 6-Stellung. Es handelt sich also um einen Meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester, der in 7 oder 8-Stellung ein Bromatom trägt (B). Der Übergang in das Porphyrin erklärt sich dann in einfacher Weise durch HBr-Abspaltung in 7,8-Stellung in Kern IV.

Sehr bemerkenswert scheint es uns zu sein, daß also im Meso-isochlorin e<sub>4</sub>-diester trotz freier Methingruppe in 6 zuerst der Eintritt des Bromatoms an den überzähligen Wasserstoffatomen des Kerns IV erfolgt. Das Verhalten der freien Säure ist in Bearbeitung.

Was nun die Konstitution des 2-fach gebromten Meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylesters anlangt, so muß diese durch die Formel C ausgedrückt werden, sie wird durch weitere Reaktionen bewiesen. Beim Erhitzen des Dibromkörpers in Paraffin trat Übergang ins Porphyrinsystem ein, und es entstand in sehr guter Ausbeute 6-Brom-isochloroporphyrin e<sub>4</sub>-dimethylester. Bromwasserstoffentwicklung wurde ebenfalls eindeutig nachgewiesen. Es wurde also wiederum das Bromatom in Kern IV mit dem überzähligen Wasserstoffatom als Bromwasserstoff abgespalten unter Erzeugung des Porphyrinsystems, während das in 6-Stellung befindliche Kernbromatom erhalten blieb. In Eisessig unter Zugabe von Hydrochinon kann im Dibromkörper ein Bromatom gegen Wasserstoff ausgetauscht werden, und es entsteht der noch unbekannte 6-Brom-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester (D) mit stark nach Rot verschobenem Spektrum gegenüber Meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester (A). Die Substitution des Wasserstoffatoms in 6 durch Halogen bedingt offensichtlich diesen Effekt in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen und ist vergleichbar dem spektroskopischen Unterschied zwischen Chlorin e<sub>6</sub>, das 3 Carboxylgruppen trägt, und Isochlorin e<sub>4</sub> mit zwei Carboxylgruppen. Die Analyse gab gut stimmende Werte auf ein Bromatom. Als Nebenprodukt entstand 6-Brom-isochloroporphyrin e<sub>4</sub>-dimethylester, wie durch übereinstimmenden Mischschmelzpunkt festgestellt wurde. Der Schmelzrückstand zeigte Phylloerythrinspektrum. Nach diesen Feststellungen muß bei dem so erzeugten Monobrom-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester das Bromatom in 6-Stellung sitzen, hat also Konstitution D. Leider ist der

Körper verhältnismäßig schwer zugänglich. Seine nähere Untersuchung hat großes Interesse, insbesondere sollte von hier aus eine neue Teilsynthese des Meso-pyrophäophorbids durchführbar sein. Auch käme er als Ausgangsmaterial für die Synthese des Chlorin  $e_4$  in Frage.

Wir sind also nunmehr im Besitz von 3 Monobromkörpern des Meso-isochlorins  $e_4$ . Der 6-Bromkörper D und 7- bzw. 8-Bromkörper B sind in dieser Arbeit beschrieben; ein in den Eigenschaften abweichender Monobromkörper G wurde vor kurzem<sup>3)</sup> erhalten. Bemerkenswert ist seine Darstellungsweise: Er wurde gewonnen aus dem Kupfersalz des Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylesters durch Einwirkung von Zinntetrabromid und Harnstoffchlorid in noch unübersichtlicher Reaktion. Dieser ist von den Monobromkörpern B und D deutlich verschieden, wie aus den beiliegenden Kurven hervorgeht, die wir der Freundlichkeit von Frl. Dr. Pruckner verdanken.



Abbild. 1.

- B) 7 (8)-Brom-meso-isochlorin  $e_4$ -methylester  
in Dioxan —————
- C) Dibromkörper von Meso-iso-chlorin  $e_4$ -methylester  
in Dioxan - - - - -

Mit aufgeführt ist die Kurve von C, des Dibromkörpers, die, wie zu erwarten, der von B und D recht ähnlich ist, nur daß erwartungsgemäß Rotverschiebung eingetreten ist. Über die Konstitution des 3. Körpers G konnten wir uns früher<sup>3)</sup> nicht bestimmt äußern. Per exclusionem kommt für ihn nur die Konstitution eines an einer der drei übrigen Methingruppen bromierten Meso-isochlorins  $e_4$  in Frage, womit auch die Eigenschaften dieses Körpers insbesondere seine Labilität (vergl. die Kurve von G, besonders unter dem Einfluß der Lösungsmittel), übereinstimmen. Die auffallende Lenkung der Reaktion ist offenbar bedingt durch Verwendung des Komplexsalzes, was mit früheren Erfahrungen übereinstimmt<sup>4)</sup>.

Die Konstitution des 2-fachgebromten Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylesters wird durch die eben genannten Umsetzungen wiederum im Sinne der Formulierung C bestätigt. Von großem Interesse wird die erneute

<sup>3)</sup> H. Fischer u. P. Gerner, A. 553, 146 [1942].

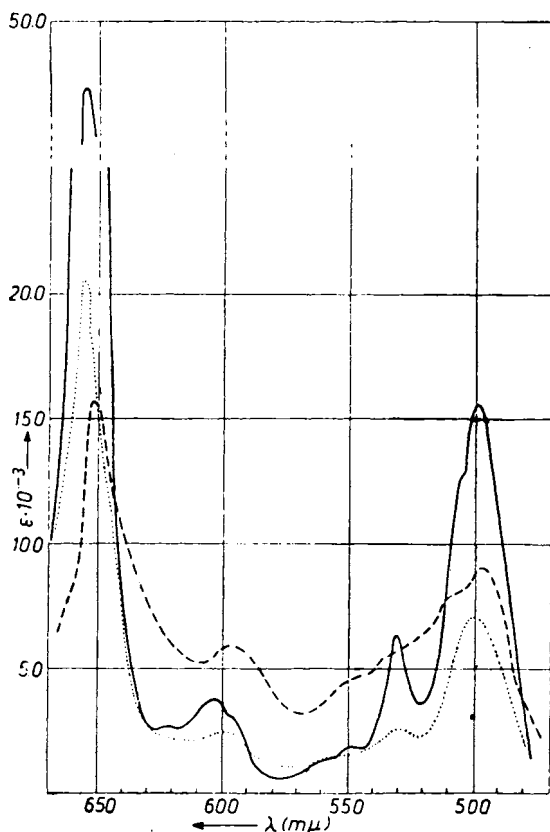
<sup>4)</sup> H. Fischer u. W. Klendauer, A. 547, 124 [1941].

Bromierung des 6-Brom-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylesters sein; es wäre durchaus möglich, daß hier nunmehr das Halogen nicht in 7- oder 8- eintritt, sondern in 10-Stellung. Allerdings ist die Purpurinreaktion negativ, so daß auf Grund dieser Versuche eine Aktivierung des Essigsäurerestes nicht in Frage käme. Aber durch Verwendung von Komplexsalzen wäre es denkbar, daß sowohl die Purpurinreaktion als auch der Eintritt des Halogens in andere Bahnen gelenkt werden könnte<sup>4)</sup>. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Sehr interessant verlief die Verseifung des Monobrom-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylesters (B) mit 20-proz. methylalkohol. Kalilauge. Sie ergab ein schön krystallisiertes Produkt, das nach dem Verestern mit Diazomethan interessanterweise 3 Methoxyle ergab. Nach den spektroskopischen Eigenschaften ist kein Übergang in die Porphyrinreihe eingetreten, vielmehr handelt es sich um ein Methoxychlorin, offenbar von der Konstitution E, eine Tatsache, die auch durch die optische Aktivität bestätigt wird. Alle Versuche, hieraus ein Methoxyporphyrin zu gewinnen, mißlingen, eine Tatsache, die durch die Formel E eindeutig erklärt wird, womit eine weitere,

allerdings indirekte Bestätigung für die Asymmetriezentren im Chlorophyll in 7.8-Stellung erbracht ist bzw. eine Widerlegung der früher in Betracht gezogenen 5.6-Stellung. Der direkte Beweis, auf dem Wege der Oxydation die Isolierung des entsprechenden „Methoxy-hämotricarbonsäureimids“ zu erbringen, ist noch in Arbeit. Ob die dritte Methoxylgruppe erst durch die Behandlung mit Diazomethan eingeführt wurde, primär also eine OH-Gruppe in 7 bzw. 8-Stellung sitzt, muß erst entschieden werden.

Auch der Austausch des Bromatoms beim Monobrom-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester (B) gegen die Nitrilgruppe konnte unter Erhaltung der opti-



Abbild. 2.

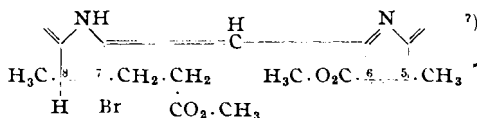
- D) 6-Brom-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-methylester  
in Dioxan —————
- G) Brom-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-methylester  
in Dioxan - - - - -  
in CCl<sub>4</sub> .....

schen Aktivität durchgeführt werden. Es entstand ein 7- oder 8-Cyan-meso-isochlorin  $e_4$ , dessen weitere Bearbeitung von großem Interesse für die Feststellung, ob der neue Substituent in 7- oder 8-Stellung steht, sein wird.

Am ehesten wird sich das entscheiden lassen durch Abwandlung der Nitrilgruppe in den Formylrest. Bei Einnahme der Stellung 8 wäre wohl im letzteren Fall eine der Neopurpurinreaktion<sup>6)</sup> analoge Ringbildung zu erwarten, denn der Propionsäurerest in 7-Stellung ist ja aktiviert durch den benachbarten Essigsäurerest. Versuche in dieser Richtung sind im Gange, die auch von großem Interesse sind für die definitive Konstitutionsaufklärung des 6-Formyl-meso-isochlorins  $e_4$ <sup>3)</sup>.

Beim Bromieren in ätherischer Lösung tritt also nur ein Bromatom ein, und zwar in 7- oder 8-Stellung. Der einzige Versuch, der gegen diese Deutung angeführt werden könnte, ist das Verhalten von B gegen konz. Schwefelsäure. Hier trat nach 20 Min. Erhitzen auf dem Wasserbad ein Porphyrin auf, das spektroskopisch vollkommen identisch war mit 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$  (Formel D, Kern IV, dehydriert). Offenbar ist der im Kern IV abgespaltene Bromwasserstoff durch die Schwefelsäure dehydriert worden und das entstandene Brom trat in 6-Stellung des entstandenen Iso-chloroporphyrins  $e_4$  ein. Die Reaktion verlief mit ausgezeichnetener Ausbeute. Zur Kontrolle wurden einige mg Isochloroporphyrin  $e_4$ -ester in konz. Schwefelsäure dem gleichen Verfahren unterzogen unter Zugabe von etwas Bromkali. Es entstand ebenfalls 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$  neben viel zerstörtem Material.

Das Verhalten des 7- bzw. 8-Brom-meso-isochlorins  $e_4$  steht völlig in Übereinstimmung mit dem des Diesters des Mesorhodochlorins<sup>6)</sup>. Dieses nimmt in Chloroform ein Bromatom auf unter Erhaltung der optischen Aktivität. Mit methylalkohol. Kali sowie beim Schmelzen entstand reines Rhodoporphyrin, ebenso beim Abbau mit Jodwasserstoff-Eisessig. Mit Silberacetat entstand ein Farbstoff vom Spektraltyp der Dioxychlorine. Der Bromkörper hat also folgende Konstitution:



Ob das Bromatom in 7- oder 8-Stellung sitzt, ist auch hier noch unklar, ebenso wie beim Monobrom-meso-isochlorin  $e_4$ . Auffallend ist hier das abweichende Verhalten gegen methylalkohol. Kali, jedoch sollen die Bedingungen zum Austausch des Broms gegen Methoxyl hier noch näher untersucht werden, denn Meso-rhodochlorin ist ein viel bequemer Ausgangsmaterial als Meso-isochlorin  $e_4$ .

Wie oben ausgeführt, geht 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ -diester schon bei der Schmelze leicht in Phylloerythrinester über, während Isochloroporphyrin  $e_4$ -diester sich in früheren Untersuchungen als beständig erwiesen hatte, ein sehr auffallendes Verhalten, weil Kernbrom ja sehr fest sitzt. Wir haben deshalb die Ringschlußversuche bei der halogenfreien Stammsubstanz wieder aufgenommen. Isochloroporphyrin  $e_4$ -diester geht den Ringschluß zum Phylloerythrin nun bei 60 Min. langem Schmelzen über den Schmelzpunkt sowie relativ glatt beim 2-stdg. Kochen in Chinolin ein. Hierbei wurde in etwa 20-proz. Ausbeute Phylloerythrin als Ester gefaßt, der in allen Eigenschaften und auch nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisch war mit dem des Phylloerythrins.

<sup>3)</sup> H. Fischer u. M. Strell, A. **538**, 157 [1939].

<sup>6)</sup> H. Fischer u. K. Herrle, A. **530**, 236 [1937].

<sup>7)</sup> Die Formel ist korrigiert entsprechend der inzwischen erfolgten Feststellung des Haftens der überzähligen Wasserstoffatome in 7,8-Stellung.

Dagegen entstehen in Bestätigung früherer Ergebnisse bei der Brenzweinsäureschmelze oder beim 15 Min. langem Erhitzen über den Schmelzpunkt nur eben nachweisbare Spuren von Phylloerythrin. Bei der Schmelze des 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ -diesters dagegen entsteht neben Phylloerythrinester Phyllo- und 6-Brom-pyrroporphyrinester. Die Ausbeute an Phylloerythrinester ist in beiden Fällen annähernd gleich. Auch beim Vinyl-isochloroporphyrin  $e_4$ -diester ist nach der Chinolinmethode die Überführung in Vinylphylloerythrinester möglich auf Grund der spektroskopischen Erscheinung. Ungeklärt ist noch die Tatsache, warum 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ -ester viel leichter den Ringschluß eingeht als die bromfreie Verbindung, was um so auffallender ist, als das Brom ja recht stabil gebunden ist. Das geht auch daraus hervor, daß es nicht gelang, mit konz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad Ringschluß zum Phylloerythrinester herbeizuführen. Spektroskopisch war keine Veränderung eingetreten. Dasselbe negative Ergebnis wurde auch beim Isochloroporphyrin  $e_4$ -ester selbst unter den gleichen Bedingungen erzielt.

Die bisherigen Ergebnisse bei der Bromierung in der Chlorinreihe sind sehr bemerkenswert. Es ergibt sich eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit gegenüber Brom, wobei die freie 6-Stellung in Konkurrenz tritt mit der 7- oder 8-Stellung und schon unter relativ milden Bedingungen beide Stellungen gleichzeitig erfaßt werden. Anhaltspunkte für den Eintritt einer Waldenschen Umkehrung konnten bis jetzt nicht gewonnen werden.

Für Meso-isochlorin  $e_4$  sowie Rhodochlorin ist das Ausgangsmaterial Meso-chlorin  $e_6$  bzw. Meso-phäophorbid und schon aus Ersparnisgründen lag es nahe, Mesochlorin  $e_6$ -triester (Versuche, Dibromkörper C direkt aus Meso-chlorin  $e_6$ -diester-carbonsäure-(6) durch Bromierung zu erhalten, schlugen fehl) der Bromierungsreaktion zu unterziehen, ganz abgesehen davon, daß hier größere Aussicht bestand, im Essigsäurerest den Eintritt von Halogen zu erzwingen, weil dieser hier durch den Carbomethoxyrest in 6-Stellung aktiviert ist, wie das ja die Purpurinreaktion zeigt. Bei der Bromierung von F in Chloroform trat ein Bromatom ein, ebenso bei der Bromierung in Äther. Beide Monobromkörper waren in allen Eigenschaften identisch, auch der Mischschmelzpunkt ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Kein Anhaltspunkt ergab sich für die Substitution in 10-Stellung, der Eintritt des einen Halogenatoms war wieder in 7 oder 8, denn bei 5 Min. langem Erhitzen in Paraffin auf 190° trat in beiden Fällen Übergang ins Porphyrinsystem ein, es entstand Chloroporphyrin  $e_6$ -triester, nachgewiesen durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt, die identisch waren, sowie Überführung in Phäoporphyrin  $a_6$ . Das gleiche Ergebnis wurde bei der katalytischen Hydrierung und beim Jodwasserstoffabbau erzielt. Beim Erhitzen in Eisessig mit Hydrochinon wurde das Brom durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht wieder in guter Ausbeute Meso-chlorin  $e_6$ -triester. Mit Kupfercyanür in Chinolin gelang der Austausch des Broms gegen Cyan. Die starke Rotverschiebung des gut kristallisierten Körpers gegenüber Mesochlorin  $e_6$  weist jedoch darauf hin, daß die Reaktion in gewünschtem Sinne stattgefunden hat. Die weitere Bearbeitung ist noch im Gange. Dagegen gelang es nicht, das Brom gegen Methoxyl auszutauschen durch Erhitzen mit methylalkohol. Kalilauge. Sowohl mit 10-proz. als auch mit 3-proz. methylalkohol. Kalilauge wurde beim Erhitzen unter Rückfluß nur Rhodoporphyrin gebildet. Es ist also außer der HBr-Abspaltung in Kern IV noch der  $\gamma$ -Essigsäurerest durch Wasserstoff ersetzt worden. Die Reaktion verläuft über Purpurin 7 als Zwischenprodukt, denn bei Behandeln von Monobrom-mesochlorin  $e_6$ -triester in Pyridin mit 25-proz. methylalkohol. Kalilauge in der Kälte wurde der noch unbekannte Monobrom-mesopurpurin-

7-ester erhalten, der auch durch direkte Bromierung von Mesopurpurin-7-trimethylester erhältlich ist. Die Identität wurde durch das übereinstimmende Spektrum und Übereinstimmung des Schmelz- und Mischschmelzpunktes erwiesen. Dieser Monobrom-mesopurpurin 7-triester verhielt sich bei der Hydrolyse mit 10-proz. methylalkohol. Kalilauge genau wie Brom-mesochlorin  $e_8$ -triester, es entstand Rhodoporphyrin. Auffallend ist, daß bei der direkten Bromierung nur ein Bromatom eingetreten ist, denn bei der Chlorierung von Purpurin 7, allerdings unter anderen Bedingungen, wurde früher ein Dichlorkörper erhalten, in dem die Halogenatome im Kern IV in 7.8-Stellung sitzen<sup>8)</sup>.

Das Halogen im Bromkörper des Mesochlorin  $e_8$ -triesters ist durch relativ große Haftfestigkeit ausgezeichnet. Kocht man den Bromkörper in Essigsäureanhydrid mit Kaliumacetat, ein Versuch, der ursprünglich zum Zweck des Austausches von Brom gegen Acetoxyl angesetzt war, so tritt unter Decarboxymethoxylierung Ringschluß ein; es entsteht in 30-proz. Ausbeute Brommesomethylpyrophäophorbid a. Es ist also bemerkenswerterweise Ringschluß eingetreten unter Erhaltung des Halogens, das erst durch Kochen mit konz. Salzsäure abspaltbar ist. Man erhält Mesopyrophäophorbid a, identifiziert durch den spektroskopischen Befund und Schmelz- und Mischschmelzpunkt sowie Analyse. Selbstverständlich haben wir daraufhin auch Chlorin  $e_8$ -triester der gleichen Behandlung mit Essigsäureanhydrid unterzogen. Es entsteht Pyrophäophorbid, identifiziert durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt und Analyse. Auch mit Hilfe von konz. Schwefelsäure läßt sich der Ringschluß herbeiführen. Wir erhitzen Chlorin  $e_8$  selbst sowie seinen Trimethylester 20 Min. in konz. Schwefelsäure. Hiernach läßt sich Phylloerythrin spektroskopisch nachweisen. Als Nebenreaktion ist also Dehydrierung zum Porphyrinsystem eingetreten. Versuche, im Brom-mesochlorin  $e_8$ -ester den Austausch von Brom gegen Hydroxyl durch Einwirkung von Bariumhydroxyd zu erreichen, führten zu kristallisierten Körpergemischen, deren nähere Untersuchung vorläufig zurückgestellt wurde. Interessant verlief die Einwirkung von Zinntetrabromid auf das Eisenkomplexsalz von Meso-chlorin  $e_8$ -trimethylester. Nach den früheren Ausführungen (vergl. S. 1780) erwarteten wir Brom Eintritt an einer der Methingruppen, u. U. im  $\gamma$ -Essigsäure-Rest. Bromierung trat auch ein, es entstand lediglich wiederum der schon oben beschriebene 7- oder 8-Brom-mesochlorin  $e_8$ -trimethylester. Schmelz- und Mischschmelzpunkt sowie die Analyse bewiesen die Identität.

Überblickt man die Ergebnisse dieser Arbeit, so erkennt man, daß trotz so vieler aufgewandter Arbeit und Mühe bestimmte Voraussagen über den Eintritt von Reaktionen in der Chlorophyllreihe zumeist nicht zu machen sind. Es müssen durch Versuche jeweils die Bedingungen für die Einführung von Substituenten neu ermittelt werden. Die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome in 7,8 bewirkt einerseits den überaus leichten Übergang ins Porphyrinsystem, andererseits besteht auch hier Substitutionsmöglichkeit, und es wird von besonderem Interesse sein, ob es nicht auch möglich ist, hier weitere Substituenten, wie z. B. den Formylrest oder die Cyangruppe direkt einzuführen. Möglich wäre ja auch durchaus der gleichzeitige Eintritt in 6- und 7- bzw. 8-Stellung.

Biologisch scheinen diese Feststellungen auch von Wichtigkeit zu sein. Im Chlorophyllmolekül und in den Chlorophylliden ist es ja die 10-Stellung,

<sup>8)</sup> Vergl. auch H. Fischer u. E. Dietl, A. **547**, 234 [1941].

die scheinbar allein unter dem Einfluß des komplexgebundenen Magnesiums durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist, während 7.8 auf Grund der bisherigen Feststellungen nicht angegriffen wird. Man kann sich aber vorstellen, daß unter biologischen Bedingungen, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß das Chlorophyll in Kombination mit Eiweiß und carotinoiden Farbstoffen als Chloroplastin in den Pflanzen enthalten ist, Änderungen eintreten, wodurch eben das Chlorophyll für seine Funktionen geeignet wird. Vielleicht erklärt sich so auch das Auftreten des Protochlorophylls, das sich ja vom Chlorophyll a nur dadurch unterscheidet, daß ihm die überzähligen Wasserstoffatome in 7.8-Stellung, allerdings auch die b-Komponente, fehlen und das wir nicht als Vorstufe, sondern als ein sekundäres Dehydrierungsprodukt des Chlorophylls annehmen<sup>9)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### 7 (od. 8)-Brom-meso-isochlorin $e_4$ -dimethylester (B).

1 g Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester wird in wenig Pyridin gelöst, in Äther gegossen, mittels  $\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäure das Pyridin entfernt, mit dest. Wasser gewaschen und über Pottasche getrocknet. Nach dem Filtrieren in einen trocknen Scheidetrichter setzt man eine frisch bereitete Lösung von 0.5 g Brom in 100 ccm absol. Äther zu. Nach 10 Min. wird mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, dann einmal mit verd. Natronlauge. Der Bromkörper wird mit 13-proz. Salzsäure ausgezogen und sofort durch Verdünnen auf 5% in frischen Äther getrieben. Nach dem Ausschütteln mit verd. Natronlauge, um u. U. verseiftes Material zu entfernen, wird mit Wasser gewaschen und über Pottasche getrocknet. Man engt die äther. Lösung des Bromkörpers auf ein kleines Volumen ein (etwa 20—30 ccm) und chromatographiert über Aluminiumoxyd mit Äther. Der auf diese Weise gereinigte Bromkörper krystallisiert aus Äther-Petroläther in feinen Nadeln. Ausb. 750 mg. Schmp. 145—146° (unkorr.). Er ist in Äther leicht löslich. Zur Analyse wird mehrmals aus der Hülse mit Methanol extrahiert.

4.440 mg Sbst. (bei 60° im Vak. getr.): 10.367 mg CO<sub>2</sub>, 2.380 mg H<sub>2</sub>O. — 4.853 mg Sbst.: 0.380 ccm N<sub>2</sub> (24°, 718 mm). — 7.984 mg Sbst.: 2.133 mg AgBr. — 3.645 mg Sbst.: 2.881 mg AgJ.

C<sub>35</sub>H<sub>41</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br (661.63). Ber. C 63.53, H 6.25, N 8.47, Br 12.08, OCH<sub>3</sub> 9.38.

Gef. „ 63.74, „ 6.14, „ 8.50, „ 11.37, „ 10.20.

Spektrum in Äther: I. 676—642; Ia. 626 max. (sehr schwach); II. 615—596;  
659 606

III. 556 max. (sehr schwach); IV. 537—528; V. 515—487; E. A. 432; R. d. I.: I, V,  
533 501

IV, II, III, Ia.

Spezif. Drehung: 25.37 mg Sbst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1-dm-Rohr;  $\alpha$ : -0.20°;  
 $\alpha_{20}^{680-720\text{ m}\mu}$ : -790°.

Iso-chloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester aus 7 (od. 8)-Brom-meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester (B).

200 mg Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester-monobromkörper werden in 80 ccm Paraffinöl vorsichtig gelöst, und zwar derart, daß man das Öl

<sup>9)</sup> H. Fischer, A. Oestreicher u. H. Mittenzwei, Ztschr. physiol. Chem. **257**, IV—VII [1939].



auf 100° erhitzt, dann den Bromkörper zugibt und so lange auf dem Wasserbad unter Umschütteln erhitzt, bis alles gelöst ist. Nunmehr erhitzt man rasch auf 220° und hält etwa 5 Min. bei dieser Temperatur. Bald verschwindet das Chlorinspektrum, die Farbe der Paraffinlösung schlägt nach Rot um. Das Spektrum zeigt Porphyrin an. Lebhaftere HBr-Entwicklung war während der Reaktion eingetreten. Man läßt auf 100° abkühlen, versetzt mit 30–40 ccm Pyridin und gießt in Äther. Mit 1/2-proz. Salzsäure wird das Pyridin entfernt. Alles Porphyrin läßt sich mit 4-proz. Salzsäure dem Äther entziehen. Der Salzsäureauszug wird einmal mit 1/2 l Äther ausgeschüttelt, dann wird das Porphyrin durch Verdünnen der Salzsäure in frischen Äther getrieben. U. U. mit Diazomethan nachverestern. Der Äther wird eingeeengt und das Porphyrin mit Aceton-Methylalkohol zur Krystallisation gebracht. Ausb. 120 mg reiner Iso-chloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester. Der Schmelzpunkt stimmte vollkommen überein mit dem von Iso-chloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester anderer Darstellung. Auch gab der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung keine Erniedrigung.

Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester-mono-bromkörper (B), 5 Min. in Chiridin auf 220° erhitzt, ergab keine Porphyrinbildung. Spektroskopisch zeigte sich gegenüber dem Ausgangsmaterial keine Veränderung.

Einige mg Meso-isochlorin  $e_4$ -monobromkörper (B) wurden in konz. Schwefelsäure gelöst und 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Es konnte ein Porphyrin isoliert werden, das spektroskopisch vollkommen identisch mit 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$  war. Der im Kern IV abgespaltene Bromwasserstoff war durch die Schwefelsäure oxydiert worden, und das entstandene Brom trat in 6-Stellung ein. Die Reaktion war quantitativ.

Zur Aufklärung wurden einige mg Isochloroporphyrin  $e_4$ -ester in konz. Schwefelsäure gelöst, einige mg Kaliumbromid zugegeben und auf dem Wasserbad erhitzt. Es entstand ebenfalls 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ . Jedoch war bei dieser verhältnismäßig brutalen Methode sehr viel Material zerstört worden.

#### Meso-isochlorin $e_4$ -dimethylester aus 7 (od. 8)-Brom-meso-isochlorin $e_4$ -dimethylester (B).

200 mg Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester-monobromkörper werden in 50 ccm Eisessig gelöst, 50 mg Hydrochinon zugegeben und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man gießt in Äther, wäscht mehrmals mit verd. Natronlauge aus und fraktioniert. Mit 10-proz. Salzsäure wird alles Chlorin dem Äther entzogen. Nach Überführen in frischen Äther wird dieser eingeeengt und der Farbstoff mittels Aceton-Methylalkohols zur Krystallisation gebracht. Ausb. 140 mg. Das Spektrum des entstandenen Farbstoffs ist vollkommen identisch mit dem von Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester. Der Schmelzpunkt stimmt ebenfalls überein; der Mischschmelzpunkt mit Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester anderer Darstellung ergibt keine Erniedrigung.

Führt man obige Reaktion ohne Zugabe von Hydrochinon aus, so ist die Ausbeute wesentlich schlechter. Auch verbleibt im Restäther ein nicht unbeträchtlicher Anteil eines braunen Farbstoffes, der kein Spektrum zeigt. Zweifellos handelt es sich um durch Oxydation zerstörtes Ausgangsmaterial. Erhitzt man den Monobromkörper trocken auf etwa 200°, so entsteht Meso-isochlorin  $e_4$  und Isochloroporphyrin  $e_4$ .

#### 7 (od. 8)-Methoxy-meso-isochlorin $e_4$ -dimethylester (E).

200 mg des Bromkörpers B werden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit 100 ccm 20-proz. methylalkohol. Kalilauge 16 Stdn. auf dem Wasserbad bei

70—80° verseift. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird der Farbstoff in Äther getrieben und mit Diazomethan verestert. Mit 8-proz. Salzsäure wird dem Äther die Hauptmenge eines Chlorins entzogen, in frischen Äther getrieben, der Äther eingengt und über Aluminiumoxyd chromatographiert (mit Äther entwickelt). Das auf diese Weise gereinigte Produkt wird mittels Aceton-Methylalkohols zur Krystallisation gebracht. Ausb. 110 mg des Chlorins in prachtvollen Würfeln, Schmp. 211° (unkorr.). Im Restäther verblieb ein Nebenprodukt mit der Salzsäurezahl 12, es konnte jedoch als reines Produkt nicht isoliert werden. Zur Analyse wird 2-mal chromatographiert und 3-mal mit Aceton aus der Hülse extrahiert und mit Methylalkohol zur Krystallisation gebracht.

3.159 mg Sbst. (bei 140° im Hochvak. getr.): 8.223 mg CO<sub>2</sub>, 1.984 mg H<sub>2</sub>O. — 4.696 mg Sbst.: 0.398 ccm N<sub>2</sub> (24°, 714 mm). — 3.659 mg Sbst.: 0.857 ccm n<sub>D</sub><sup>20</sup>-KSCN (4.302 mg Sbst.: 1.005 ccm n<sub>D</sub><sup>20</sup>-KSCN).

C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (612.75). Ber. C 70.56, H 7.24, N 9.15, 3OCH<sub>3</sub> 15.19.

Gef. „ 70.99, „ 7.03, „ 9.15, „ 14.53 (14.49).

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 661—629; II. 593 (max.); III. nicht meßbar; 644

IV. 533 (max.); V. 519—488; E. A. 434; R. d. I.: I, V, II, IV.

503

Spezif. Drehung: 43.75 mg Sbst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1-dm-Rohr; α: —0.36°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —820°.

#### 7 (od. 8)-Cyan-meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester.

500 mg Meso-isochlorin e<sub>4</sub>-dimethylester-monobromkörper werden in 50 ccm reinem Chinolin gelöst und mit 500 mg CuCN 1/2 Stde. am Steigrohr erhitzt. Durch Eingießen in 8-proz. Salzsäure wird das Reaktionsprodukt ausgeflockt, filtriert und getrocknet. Das Kupfersalz wird mittels konz. Schwefelsäure zerstört (5 Min. unter Eiskühlung stehenlassen). Man gießt die schwefelsaure Lösung des Chlorins auf Eis, filtriert die entstandenen Flocken ab und löst sie in Pyridin. Nunmehr wird in Äther gegossen, das Pyridin und die Nebenprodukte mit 10-proz. Salzsäure entfernt und mit 20-proz. Salzsäure das Nitril ausgezogen. Nach Überführen in frischen Äther und Verestern mit Diazomethan wird eingengt und mittels Aceton-Methylalkohols zur Krystallisation gebracht. Nadelbüschel vom Schnp. 138—140° (unkorr.). Zur Analyse wird mehrmals aus der Hülse mit Aceton extrahiert und mit Methanol zur Krystallisation gebracht.

3.112 mg Sbst. (bei 80° im Vak. getr.): 8.134 mg CO<sub>2</sub>, 1.983 mg H<sub>2</sub>O. — 3.828 mg Sbst.: 0.410 ccm N<sub>2</sub> (27°, 706 mm). — 3.254 mg Sbst.: 0.482 ccm n<sub>D</sub><sup>20</sup>-KSCN.

C<sub>36</sub>H<sub>41</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (607.73). Ber. C 71.15, H 6.80, N 11.52, OCH<sub>3</sub> 10.21.

Gef. „ 71.26, „ 7.13, „ 11.32, „ 9.19.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 679—647; Ia. 629 max. (sehr schwach); II. 618—601; 663 610

III. 557 (max.); IV. 536—526; V. 510—487; E. A. 430; R. d. I.: I, V, IV, II, III. Ia. 531 499

Spezif. Drehung: 24.98 mg Sbst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1-dm-Rohr; α: —30°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = —1200°.

Nebenprodukt bei der Bromierung von Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester (A).

Bei der in A. 540, 229 [1939] beschriebenen Bromierung von Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester in Chloroform-Eisessig entstand in nicht unbeträchtlicher Menge als Nebenprodukt ein Porphyrin-Ester, der mit 5-proz. Salzsäure dem Reaktionsgemisch entzogen werden konnte. Das Porphyrin wurde durch Verdünnen in frischen Äther getrieben und dieser eingeeengt. Mit Aceton-Methylalkohol wurde ein Produkt vom Schmp. 249° in schönen rautenförmigen Plättchen erhalten. Spektroskopisch war es identisch mit 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester. Der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ergab keine Erniedrigung. Die spektroskopische Untersuchung des Schmelzrückstandes bei der Schmelzpunktsprobe zeigte wie beim Vergleichsmaterial, daß Phylloerythrin-Ester entstanden war.

#### 6.7 (od. 8)-Dibrom-meso-isochlorin $e_4$ -dimethylester (C).

500 mg Meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester werden in 300 ccm Chloroform gelöst und mit 25 ccm einer 10-proz. Brom-Eisessiglösung versetzt. Nach 15 Min. wird zwecks Entfernung des Broms mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung schlägt sofort nach Braun um. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit verd. Natronlauge und Wasser wird die Chloroformlösung durch Filtrieren getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Perbromidbildung konnte nicht beobachtet werden. Der Rückstand wird mit wenig Pyridin aufgenommen und in Äther gegossen. Mit 15-proz. Salzsäure wird der Farbstoff extrahiert und durch Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser sofort in frischen Äther getrieben. Nach dem Abdampfen des Äthers wird mittels Petroläthers zur Krystallisation gebracht. Ausb. 550 mg Rohprodukt. Durch Chromatographieren über Aluminiumoxyd mittels Äthers wird der Bromkörper gereinigt und durch Zugabe von Petroläther zur Krystallisation gebracht. Das auf diese Weise erhaltene Produkt stimmte in allen seinen Eigenschaften überein mit dem Dibromkörper (C), wie er durch 24-stdg. Bromieren in der Kälte dargestellt wurde<sup>10</sup>).

Spezif. Drehung: 25.49 mg Sbst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1-dm-Rohr;  $\alpha$ : 0.30°;  $[\alpha]_{20}^{680-720} m\mu$ : -1180°.

Spezif. Drehung: 25.63 mg Sbst. (dargestellt nach A. 540, 229 [1939]) in 100 ccm Aceton gelöst, 1-dm-Rohr;  $\alpha$ : -0.32°,  $[\alpha]_{20}^{680-720} m\mu$ : -1250°.

Einige mg Meso-isochlorin  $e_4$ -dibromkörper wurden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbad 10 Min. erhitzt. Die anfangs grüne Lösung war nach Rot umgeschlagen. Die spektroskopische Untersuchung zeigte, daß ausschließlich 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$  entstanden war und nach 45 Min. Erhitzen 6-Brom-pyrroporphyrin.

Die spektroskopische Untersuchung des Rückstandes bei der Schmelzpunktsprobe von Meso-isochlorin  $e_4$ -dibromkörper zeigte in der Hauptmenge unverändertes Ausgangsmaterial und geringe Spuren von 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ . Erhitzte man jedoch die Schmelze auf etwa 200°, so trat Aufschäumen ein. In der Hauptmenge war nunmehr ein Porphyrin vom Spektrum des Isochloroporphyrin  $e_4$  entstanden, außerdem konnten geringe Mengen Phylloerythrin festgestellt werden.

#### 6-Brom-isochloroporphyrin $e_4$ -dimethylester aus 6.7 (od. 8)-Dibrom-meso-isochlorin $e_4$ -dimethylester.

200 mg Mesochlorin  $e_4$ -dimethylester-dibromkörper werden vorsichtig auf dem Wasserbad in 100 ccm Paraffinöl, das vorher auf 90° erhitzt

<sup>10</sup>) Nach A. 540, 229 [1930].

wurde, gelöst. Nach vollständiger Lösung erhitzt man langsam auf 200° und hält diese Temperatur 2 Min. ein. Es tritt deutlich HBr-Entwicklung ein. In kürzester Zeit schlägt die zuerst braune Lösung in ein leuchtendes Rot um. In spektroskopische Beobachtung der Reaktion zeigt, daß das Spektrum des Bromkörpers allmählich verschwindet und reines Porphyrinspektrum auftritt. Man läßt auf 100° abkühlen und versetzt mit 30 ccm Pyridin. Nach dem Erkalten gießt man in 4 l Äther. Mit 6-proz. Salzsäure wird das entstandene Porphyrin extrahiert und in frischen Äther getrieben. Nach dem Abdampfen des Äthers wird mit Aceton-Methylalkohol zur Krystallisation gebracht. Ausb. 120 mg reinstes, in rautenförmigen Plättchen krystallisiertes Bromporphyrin vom Schmp. 249°. Der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung<sup>11)</sup> ergab keine Erniedrigung. Die spektroskopische Untersuchung des Rückstands bei der Schmelzpunktsprobe ergab Phylloerythrin.

6-Brom-meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester (D) aus dem Dibromkörper C.

400 mg Dibrom-meso-isochlorin  $e_4$ -dimethylester (C) werden mit 500 mg Hydrochinon in 50 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Äther gegossen, Eisessig, Hydrochinon und bei der Reaktion entstandenes Chinon durch öfteres Ausschütteln mit verd. Natronlauge entfernt. Mit 12-proz. Salzsäure wird der Monobromkörper ausgezogen, durch Verdünnen in frischen Äther getrieben und der Äther eingengt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Methylalkohol und Chromatographieren über Aluminiumoxyd wird ein schön in Prismen krystallisiertes Produkt vom Schmp. 215° (unkorr.) erhalten. Ausb. 250 mg.

4.392 mg Sbst. (bei 130° im Vak. getr.): 10.294 mg CO<sub>2</sub>, 2.565 mg H<sub>2</sub>O. — 3.307 mg Sbst.: 0.254 ccm N<sub>2</sub> (17°, 723 mm). — 3.982 mg Sbst.: 0.570 ccm  $n_{100}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 3.901 mg Sbst.: 0.580 ccm  $n_{50}$ -KSCN.

C<sub>35</sub>H<sub>41</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br (661.63). Ber. C 63.53, H 6.25, N 8.47, Br 12.08, OCH<sub>3</sub> 9.38.  
Gef. „ 63.92, „ 6.53, „ 8.60, „ 10.62, „ 9.22.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 667—638; Ia. 623 max.; II. 605—591; III. 550 max.;  
653 598

IV. 522 max.; V. 510—481; E. A. 430; R. d. I.: I, V, II, IV, III, Ia.  
496

Spezif. Drehung: 51.16 mg Sbst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1-dm-Rohr;  $\alpha$ : —0.24°;  
 $[\alpha]_{20}^{600-700} m\mu$ : —468°.

Als Nebenprodukt bei dieser Reaktion wurde in nicht unbeträchtlicher Ausbeute mit 5-proz. Salzsäure dem Äther ein Porphyrin entzogen, das spektroskopisch identisch war mit 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester. Der Schmelzpunkt lag bei 249°. Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ergab keine Erniedrigung. Bei der Untersuchung des Schmelzrückstandes der Schmelzpunktsprobe konnte eindeutig Phylloerythrin festgestellt werden.

Einige mg 6-Brom-meso-isochlorin  $e_4$ -ester in 5 ccm konz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, zeigten nach 20 Min. quantitativ Übergang in 6-Brom-isochloroporphyrin  $e_4$ . 6-Brom-meso-isochlorin  $e_4$ -diester ergab bei der Schmelzpunktsprobe größtenteils unverändertes Ausgangsmaterial, beim Erhitzen auf 200° entstand Meso-isochlorin  $e_4$  und Isochloroporphyrin  $e_4$ .

<sup>11)</sup> Nach A. 524, 30 [1936] durch Bromieren von Isochloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester,

7 (od. 8)-Brom-mesochlorin  $e_6$ -trimethylester.

500 mg Meso-chlorin  $e_6$ -triester werden in wenig Pyridin gelöst und in 4 l Äther gegossen. Mit 1-proz. Salzsäure wird das Pyridin entfernt, mit Wasser gewaschen und über Pottasche getrocknet. Nun bromiert man die so erhaltene äther. Lösung des Mesochlorin  $e_6$ -triesters mittels einer frisch bereiteten Lösung von 1 g Brom in 100 ccm absol. Äther. Nach 10 Min. wird mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, dann einige Male mit verd. Natronlauge. Mit 15-proz. Salzsäure wird der Bromkörper dem Äther entzogen und sofort durch Verdünnen in frischen Äther getrieben. Die äther. Lösung wird mit dest. Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und auf ein kleines Volumen eingengt. Zur Reinigung chromatographiert man über Aluminiumoxyd. Aus der chromatographierten Lösung scheidet sich nach Zugabe von Petroläther der Bromkörper in feinen Nadeln aus. Schmp. 118—120° (unkorr.). Ausb. 500 mg. Zur Analyse wird mehrmals aus Äther-Petroläther umkrystallisiert.

4.689 mg Sbst. (bei 80° im Vak. getr.): 10.693 mg CO<sub>2</sub>, 2.577 mg H<sub>2</sub>O. — 3.114 mg Sbst.: 0.271 ccm N<sub>2</sub> (17°, 722 mm). — 15.95 mg Sbst.: 4.101 mg AgBr. — 3.716 mg Sbst.: 0.797 ccm  $n_{D_{60}}$ -KSCN.

C<sub>37</sub>H<sub>43</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Br (719.67). Ber. C 61.75, H 6.02, N 7.79, Br 11.10, OCH<sub>3</sub> 12.94.  
Gef. „ 62.17, „ 6.15, „ 7.79, „ 10.70, „ 13.31.

Spektrum in Äther: I. 683—651; Ia. 635 max. (sehr schwach); II, 622—604;  
667 613

III. nicht meßbar; IV. 544—530; V. 517—491; E. A. 431; R. d. I.: I, V, IV, II, Ia.  
537 504

Spezif. Drehung: 25.95 mg Sbst. in 100 ccm Aceton gelöst, 1-dm-Rohr;  $\alpha$ : —0.17°;  
[ $\alpha$ ]<sub>D<sup>60</sup></sub><sup>60</sup>—720 m $\mu$ : —680°.

7 (od. 8)-Brom-mesochlorin  $e_6$ -trimethylester (in Chloroform bromiert).

500 mg Mesochlorin  $e_6$ -triester werden in 300 ccm Chloroform gelöst und mit 25 ccm einer 10-proz. Brom-Eisessiglösung versetzt. Nach 3-stdg. Stehenlassen in der Kälte wird mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, dann mehrmals mit verd. Natronlauge, um den Eisessig zu entfernen. Nach dem Waschen und Trocknen wird die Chloroformlösung abgedampft, der Rückstand mit wenig Aceton aufgenommen, in Äther gegossen und fraktioniert. Mit 15-proz. Salzsäure wird der Bromkörper ausgezogen und durch Verdünnen auf 5% in frischen Äther getrieben, eingengt und wie sonst über Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus der so gereinigten Lösung wird der Bromkörper durch Zugabe von Petroläther zur Krystallisation gebracht. Es bleiben feine Nadeln vom Schmp. 118—120° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem Bromkörper von Meso-chlorin  $e_6$ -triester, dargestellt durch Bromieren in Äther, ergab keine Erniedrigung. Die Spektren der beiden Bromkörper stimmten ebenfalls überein. Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden zum Vergleich mit beiden Bromkörpern ausgeführt. Auch dabei zeigte sich vollkommene Übereinstimmung.

Chloroporphyrin  $e_6$ -triester aus 7 (od. 8)-Brom-mesochlorin  $e_6$ -triester.

100 mg Mesochlorin  $e_6$ -triester-bromkörper werden vorsichtig bei 90° in 50 ccm Paraffinöl gelöst und 5 Min. auf 190° erhitzt. Die Reaktion kann

spektroskopisch sehr schön verfolgt werden, und man beobachtet, daß das Chlorinspektrum alsbald verschwindet und das Porphyrinspektrum auftritt. Nach dem Abkühlen auf etwa 100°, versetzt man mit 30 ccm Pyridin und gießt nach dem Erkalten in 4 l Äther. Mit 2-proz. Salzsäure wird dem Äther alles Porphyrin entzogen und in frischen Äther übergeführt. Nach Entfernung von u. U. verseiftem Material durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge wird die äther. Lösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Es krystallisieren 70 mg reiner Chloroporphyrin  $e_6$ -triester aus, dessen Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung keine Erniedrigung gab. Eine Probe des Porphyrins wurde 2 Stdn. mit Soda in Pyridin erhitzt. Quantitativer Übergang in Phäoporphyrin  $a_8$  konnte festgestellt werden.

Rhodoporphyrin aus 7 (od. 8)-Brom-mesochlorin  $e_6$ -trimethylester.

100 mg des Bromkörpers werden in 30 ccm 10-proz. methylalkohol. Kalilauge 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch Ansäuern wird das Reaktionsprodukt in Äther getrieben, anschließend mit Diazomethan verestert und fraktioniert. Mit 1-proz. Salzsäure wird etwas Chloroporphyrin  $e_6$ -triester ausgezogen. Die Hauptmenge des entstandenen Porphyrins kann mit 7—8-proz. Salzsäure extrahiert werden. Nach Überführen in frischen Äther, Waschen und Einengen der Lösung wird mittels Aceton-Methylalkohols zur Krystallisation gebracht. Spektrum und Schmelzpunkt sind identisch mit dem von Rhodoporphyrinester. Der Mischschmelzpunkt mit Rhodoporphyrin anderer Darstellung ergibt keine Erniedrigung.

Überführung von 7 (od. 8)-Brom-mesochlorin  $e_6$ -trimethylester in Mesochlorin  $e_6$ -trimethylester.

250 mg des Bromkörpers werden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 300 mg Hydrochinon 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man gießt das Reaktionsgemisch in Äther, entfernt Nebenprodukte und Eisessig mit verd. Natronlauge und extrahiert mit 10-proz. Salzsäure den Farbstoff quantitativ. Nach Überführen in frischen Äther und Einengen desselben wird mittels Aceton-Methylalkohols zur Krystallisation gebracht. Ausb. 170 mg. Spektrum und Schmelzpunkt des so erhaltenen Produkts waren identisch mit denen von Mesochlorin  $e_6$ -triester. Der Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ergab keine Erniedrigung.

Die obige Reaktion ohne Zusatz von Hydrochinon ausgeführt, ergab ebenfalls Mesochlorin  $e_6$ -triester, aber mit wesentlich schlechterer Ausbeute. Auch verblieb im Restäther ein brauner Farbstoff, der kein Spektrum zeigte. Zweifellos war ein Teil des Materials durch Oxydation zerstört worden.

Die bisherigen Versuche führte Hr. Dr. Kellermann aus, es folgen nun die von Hrn. Dr. Baláž.

Katalytische Hydrierung von 7 (od. 8)-Brom-mesochlorin  $e_6$ -triester.

Eine Probe des Bromkörpers wird in Aceton gelöst und mit Palladium 3 Stdn. hydriert. Nach dem Eingießen in Äther und Reoxydation der Leukoverbindung mit Ferrichlorid zeigt sich das Spektrum des Meso-chlorins  $e_6$ .

Jodwasserstoffabbau von 7 (od. 8)-Brom-meso-chlorin  $e_6$ -triester.

Eine Probe des Bromkörpers wird wie üblich mit Jodwasserstoff-Eisessig bei 60° 5 Min. behandelt. Es entsteht das Spektrum des Chloroporphyrins  $e_6$ .

Phylloerythrin-methylester aus Iso-chloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester.

18 mg Iso-chloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester werden in 10 ccm reinem Chinolin gelöst und 2 Stdn. im Sandbad zum Sieden erhitzt. Dann wird in Äther gegossen und Chinolin sowie unverändertes Ausgangsmaterial mit 2-proz. Salzsäure ausgezogen. Das Phylloerythrin überführt man mit 10-proz. Salzsäure in frischen Äther, verestert und engt ein. Schmp.  $152^\circ$ , Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung vom Schmp.  $162^\circ$ :  $155^\circ$ . Ausb. 4 mg. Spektroskopisch mit einem reinen Vergleichspräparat restlos identisch.

2-Vinyl-phylloerythrin-methylester aus 2-Vinyl-isochloroporphyrin  $e_4$ -dimethylester.

12 mg des Diesters werden in 10 ccm Chinolin wie oben 2 Stdn. gekocht. Man gießt in Äther, entfernt Chinolin und den größten Teil des unveränderten Porphyrins mit 2-proz. Salzsäure und extrahiert so oft mit 4-proz. Salzsäure, bis diese nur noch reines Vinyl-phylloerythrin enthält. Dann entzieht man dem Äther mit 12-proz. Salzsäure das gebildete Vinyl-phylloerythrin, überführt in frischen Äther und engt ein. Ausb. 2 mg. Spektroskopisch mit einem reinen Vergleichspräparat restlos identisch.

7 (od. 8)-Brom-mesochlorin  $e_6$ -trimethylester (über das Eisensalz).

1 g Mesochlorin  $e_6$ -trimethylester-hämin wird in 40 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 3 Spatelspitzen Zinntetrabromid zugegeben. Nach einigen Min. beginnt eine leichte Verfärbung, die nach etwa 30 Min. zu einem braunen Ton führt. Man läßt 7 Stdn. stehen und gießt dann in 4 l Äther, den man anschließend durch Schütteln mit Wasser und sodann mit Ammoniak-Zinnsalz und Essigsäure entzieht. Hierauf dampft man den Äther ab, löst den Rückstand in 20 ccm Eisessig, zu dem man je 20 ccm Ferroacetat-Eisessig und konz. Salzsäure gibt. Nachdem der Eisenkomplex gespalten ist (10 Min.), treibt man durch Neutralisieren erneut in 4 l Äther und entzieht diesem den Eisessig durch vorsichtiges Schütteln mit Ammoniak. Dann extrahiert man mit 5-proz. Salzsäure Chloroporphyrin  $e_6$ , mit 8-proz. Salzsäure nicht umgesetztes Mesochlorin  $e_6$  und schließlich mit 14- bis 15-proz. Salzsäure das Reaktionsprodukt, das man in 3 l frischen Äther überführt und mit Diazomethan nachverestert. Nach dem Trockenfiltrieren durch doppeltes Faltenfilter wird weitgehend eingengt und mit Methylalkohol versetzt, worauf das Chlorin auskrystallisiert. Ausb. 15%. Schmp.  $121^\circ$ . Der Mischschmelzpunkt mit Material obiger Darstellung (S. 1790) gibt keine Erniedrigung. Zur Analyse wurde 3-mal aus Aceton-Methylalkohol umkrystallisiert.

5.218 mg Sbst. (bei  $80^\circ$  im Hochvak. getr.): 5.22 ccm  $n_{50}^D$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 5.200 mg Sbst.: 5.23 ccm  $n_{50}^D$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — 3.890 mg Sbst.: 0.255 ccm  $\text{N}_2$  ( $23^\circ$ , 722 mm). — 5.307 mg Sbst.: 1.19 ccm  $n_{50}^D$ -KSCN. — 4.465 mg Sbst.: 0.66 ccm  $n_{100}^D$ - $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{N}_4\text{Br}$  (719.67). Ber. O 13.35<sup>12)</sup>, N 7.79, Br 11.11,  $3\text{OCH}_3$  12.94.  
Gef. „ 13.33, 13.40, „ 7.18, „ 11.81, „ 14.12.

<sup>12)</sup> Für die Durchführung der Sauerstoffbestimmungen sind wir Hrn. Dr. J. Unteraucher, I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, zu größtem Dank verpflichtet.

Überführung von 7 (od. 8)-Brom-mesochlorin  $e_6$ -triester in  
7 (od. 8)-Brom-purpurin-7-triester.

300 mg Monobrom-mesochlorin  $e_6$ -triester werden in 20 ccm Pyridin gelöst, mit 370ccm Äther und 45 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge versetzt und in einer verschlossenen Flasche 20 Min. auf der Maschine geschüttelt. Dann wird durch Neutralisieren in 3 l Äther getrieben und mit 1-proz. Salzsäure Chloroporphyrin  $e_6$  ausgezogen. Nach Waschen mit Wasser verestert man mit Diazomethan, wobei der für Purpurine charakteristische Farbumschlag nach Braunviolett auftritt und entzieht mit 10- bis 12-proz. Salzsäure das Monobrom-meso-purpurin 7. Man treibt in frischen Äther, verestert kurz nach und dampft den Äther ab. Das Purpurin krystallisiert schon während des Eindampfens in Prismen, die nach Umkrystallisieren aus Aceton unscharf bei 148—155° schmelzen. Der Schmelzrückstand ist Rhodoporphyrin. Ausb. 200 mg. Zur Analyse wird aus Aceton umkrystallisiert.

4.476 mg Sbst. (bei 100° im Hochvak. getr.): 10.200 mg  $\text{CO}_2$ , 2.390 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
3.303 mg Sbst.: 0.726 ccm  $n_{D_{50}}^{\text{KSCN}}$ . — 4.122 mg Sbst.: 0.57 ccm  $n_{D_{100}}^{\text{AgNO}_3}$ .

$\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}$  (733.27). Ber. C 60.55, H 5.64, 3OCH<sub>3</sub> 12.69, Br 10.90.  
Gef. „ 62.15, „ 5.97, „ 13.64, „ 11.05.

$[\alpha]_{D_{50}}^{690-720\text{m}\mu}$ : + 573° (5.58 mg in 20 ccm Aceton: + 0.16°).

$[\alpha]_{D_{50}}^{\text{weiß}}$ : + 430° (5.58 mg in 20 ccm Aceton: + 0.12°).

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 711.6—651.3...606.5; II. 564.9...541.2—532.7;  
681.5 536.9

III. 515.0—494.4; E. A. 446.7; R. d. L.: I, III, II.  
504.7

7 (od. 8)-Brom-mesopurpurin-7-triester aus Meso-purpurin-7-triester.

100 mg Meso-purpurin-7-trimethylester werden in 50 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm einer 10-proz. Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Nach 3 Stdn. wird mit einer 10-proz. Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt, mit Ammoniak säurefrei gewaschen und das Chloroform nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Man nimmt mit Aceton auf, gießt in Äther, wäscht das Aceton mit Wasser heraus und entnimmt mit 7-proz. Salzsäure eine Vorfraktion, die aus Porphyringemischen besteht. Mit 12-proz. Salzsäure zieht man den Hauptanteil an Farbstoffen aus, treibt ihn in frischen Äther und wiederholt dasselbe nochmals mit 10-proz. Salzsäure. Nach Verestern dampft man den Äther ein und extrahiert das abgeschiedene Purpurin mit Aceton. Ausb. 25 mg. Schmp. 150—155° (Rückstand Rhodoporphyrin). Mischschmelzpunkt mit Brom-meso-purpurin-7-trimethylester vom Schmp. 148° bis 155°: 152—156°. Das Spektrum ist mit dem des Brom-meso-purpurin-7-esters aus Brom-mesochlorin  $e_6$ -triester identisch.

$[\alpha]_{D_{50}}^{690-720\text{m}\mu}$ : + 535° (5.22 mg in 20 ccm Aceton: + 0.14°).

Rhodoporphyrin aus 7 (od. 8)-Brom-mesopurpurin-7-triester.

Einige mg des bromierten Purpurins werden in wenig Pyridin gelöst und mit 10-proz. methylalkohol. Kalilauge versetzt, 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man treibt in Äther und extrahiert mit 4-proz. Salzsäure. Es zeigt sich ausschließlich das Spektrum des Rhodoporphyrins.



7 (od. 8)-Brom-mesomethyl-pyrophäophorbid a aus Brom-mesochlorin e<sub>6</sub>-triester.

600 mg Bromkörper werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 500 mg Kaliumacetat 5 Stdn. am Sandbad gekocht. Man gießt in Äther, wäscht Essigsäureanhydrid und Acetat heraus und fraktioniert. 10-proz. Salzsäure entzieht Mesochlorin e<sub>6</sub>, 15-proz. Salzsäure den unveränderten Bromkörper, 20-proz. Salzsäure das Phorbid. Nach Überführen in Äther und Einengen der rotbraunen äther. Lösung, schmilzt das körnige Produkt bei 144°. Das Spektrum ist gegen das des Ausgangsmaterials stark nach Rot verschoben. Ausb. 30% d. Theorie. Zur Analyse wurde 3-mal aus Äther umkrystallisiert.

3.085 mg Sbst. (bei 80° im Hochvak. getr.): 7.384 mg CO<sub>2</sub>, 1.810 mg H<sub>2</sub>O. — 3.798 mg Sbst.: 0.316 ccm n<sub>50</sub>-KSCN. — 3.482 mg Sbst.: 0.59 ccm n<sub>100</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Br (629.24). Ber. C 64.84, H 5.93, OCH<sub>3</sub> 4.93, Br 12.70.  
Gef. „ 65.28, „ 6.56, „ 5.16, „ 13.54.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. 683.8—650.3; II. 614.1; IIa. 605.5;  
667.1

III. 563.0...549.0—539.1; IV. 516.1—510.0...501.3; E. A. 449.0; R. d. I.: I, III, IV, II.  
544.1 513.1

[α]<sub>20</sub><sup>680—720mμ</sup>: —482° (8.30 mg in 100 ccm Aceton: —0.04°).

[α]<sub>20</sub><sup>weiß</sup>: —602° (8.30 mg in 100 ccm Aceton: —0.05°).

Mesomethyl-pyrophäophorbid a aus 7 (od. 8)-Brom-mesomethyl-pyrophäophorbid a.

100 mg des Bromkörpers werden in 10 ccm Eisessig gelöst, 100 mg Hydrochinon zugefügt und das ganze 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man gießt in Äther, wäscht den Eisessig heraus und überführt das Phorbid mit 16-proz. Salzsäure in frischen Äther. Nach Verestern und Einengen krystallisiert es in zugespitzten Prismen vom Schnp. 231°. Ausb. 80 mg. Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ohne Schmelzpunkt erniedrigung. Die Entfernung des Broms gelingt auch durch Erhitzen des Bromkörpers mit konz. Salzsäure auf Wasserbadtemperatur. Die Aufarbeitung ist dieselbe, die Ausbeute beträgt 35%.

Pyrophäophorbid a aus Chlorin e<sub>6</sub>-triester durch Ringschluß in Essigsäureanhydrid.

300 mg Chlorin e<sub>6</sub>-trimethylester werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid mit 300 mg entwässertem Kaliumacetat 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann gießt man in Äther, entfernt das Essigsäureanhydrid durch Schütteln mit verd. Ammoniak, das unveränderte Chlorin mit 10-proz. Salzsäure, überführt das Phorbid mit 16- bis 17-proz. Salzsäure in frischen Äther, verestert und engt ein. Aus Äther umkrystallisiert. Zugespitzte Prismen vom Schnp. 224°. Mischschmelzpunkt mit Material anderer Darstellung ohne Erniedrigung. Ausb. 150 mg. Zur Analyse wurde 2-mal mit Äther aus der Hülse extrahiert.

3.913 mg Sbst. (bei 100° im Hochvak. getr.): 0.366 ccm n<sub>50</sub>-KSCN.

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (548.31). Ber. OCH<sub>3</sub> 5.66. Gef. OCH<sub>3</sub> 5.80.

Das Spektrum ist identisch mit dem von Material anderer Darstellung. Der analoge Versuch mit Mesochlorin  $e_6$  liefert Meso-pyrophäophorbid a.

#### Phylloerythrin aus Chlorin $e_6$ .

10 mg Chlorin  $e_6$  (oder dessen Trimethylester) werden in 3 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad 20 Min. erhitzt. Nach Aufarbeiten über Äther läßt sich spektroskopisch in geringer Menge Phylloerythrin nachweisen.

Erhitzt man die Lösung von Chlorin  $e_6$  in konz. Schwefelsäure 2 Min. auf 150°, so entstehen ebenfalls geringe Mengen Phylloerythrin neben größeren Mengen Chlorophyrin  $e_6$ .

### 246. Klaus Clusius und Wilhelm Schanzer: Zum Mechanismus der Photolyse der Essigsäure im Quarz-Ultraviolett.

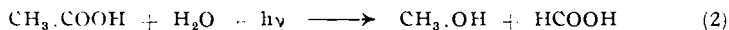
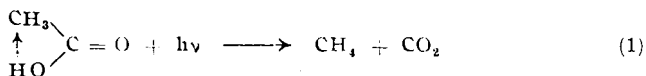
[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität München.]

(Eingegangen am 16. November 1942.)

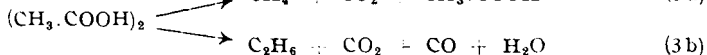
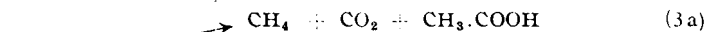
#### Aufgabenstellung.

1) Die Zersetzung der Essigsäure im Quarz-Ultraviolett zwischen 2000 und 2400 Å ist ausführlich von Farkas und Wansbrough-Jones untersucht worden<sup>1)</sup>. Der Zerfall verläuft verschieden, je nachdem, ob man im Dampfzustand bzw. in Hexanlösung arbeitet, wobei die Essigsäure weitgehend assoziiert ist, oder ob man wäßrige Lösungen bestrahlt, die vorwiegend Einfach-Molekeln enthalten. Im letzteren Fall ist der augenfälligste Vorgang die Entbindung eines Gemisches von Methan und Kohlendioxyd, während im Dampfzustand außerdem noch Äthan und Kohlenoxyd auftreten. In Hexanlösungen ist die Sachlage dadurch verwickelt, daß das Lösungsmittel bei der Belichtung angegriffen wird. Außer den gasförmigen Produkten entstehen in wäßriger Lösung noch Ameisensäure und Methylalkohol, die gelöst bleiben und daher der unmittelbaren Beobachtung entgehen. Lassen wir den Zerfall in Hexan beiseite, so erhalten wir folgende Bruttoreaktionen:

In wäßriger Lösung (Einfach-Molekeln)



Im Dampf bzw. in Eisessig (Doppel-Molekeln)



In Gleichung (1) ist der Mechanismus der Methanbildung nach Farkas und Wansbrough-Jones angedeutet. Der Primärvorgang soll demnach in einer innermolekularen Umlagerung bestehen, auf die der Zerfall in einem Akt ohne Stöße mit Nachbarmolekeln durch eine Reaktion der angeregten

<sup>1)</sup> I. Farkas u. O. H. Wansbrough-Jones, Ztschr. physik. Chem. [B] 18, 124 [1932], daselbst weitere Literatur.