



УДК 547.745 + 547.979.733 : 542.95

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОРФИРИНА *a*II*. СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСШИЕ НАСЫЩЕННЫЕ
И НЕНАСЫЩЕННЫЕ АЦИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ*Жестков В. П., Миронов А. Ф., Розынов Б. В.,
Устылюк Л. А., Мягкова Г. И., Евстигнеева Р. П.**Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова**Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва*

Разработан метод получения высших алкилпирролилкетонов из производных 3-карбометоксиацетилпиррола, на основе которого осуществлен синтез 2-(1'-оксо-5',9',13'-триметил-4',8',12'-тетрадекатриенил)-4-метилдейтеропорфирина IX.

Одним из возможных синтетических подходов к порфиринам, содержащим подобно гему *a* [2] остатки высших ненасыщенных спиртов, является получение соответствующих ацилпиррофиринов и их последующее восстановление.

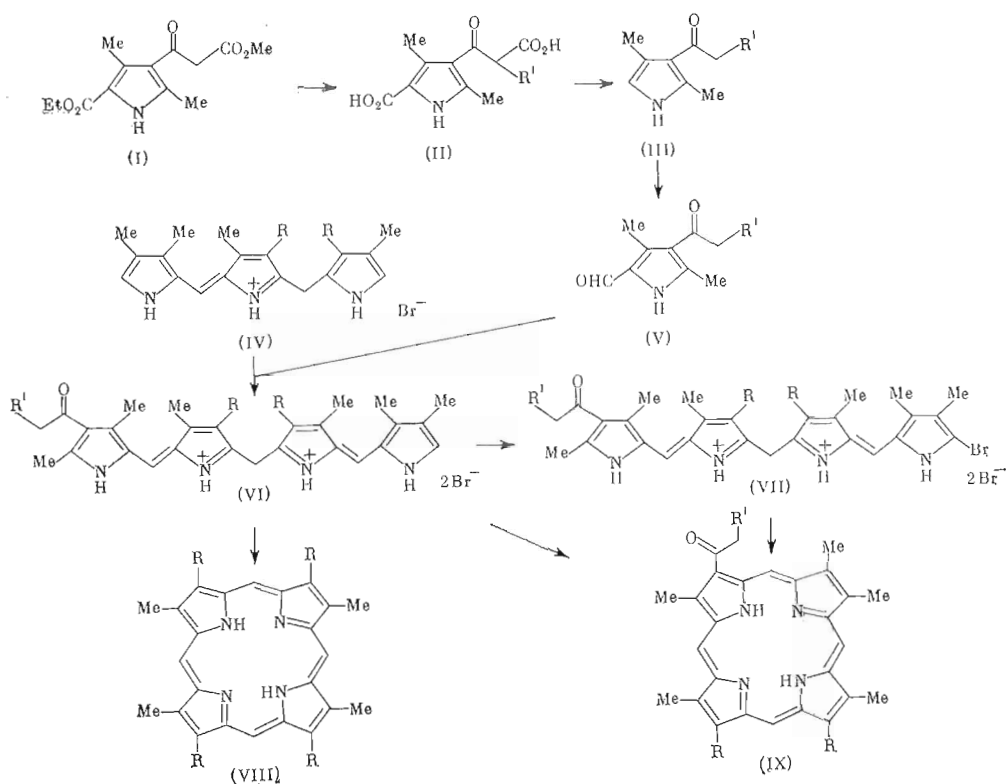
В связи с этим нами разработан метод получения алкилпирролилкетонов, которые в дальнейшем были использованы для построения порфиринового цикла. Метод основан на введении ненасыщенного заместителя путем алкилирования активной метиленовой группы пирролил- β -кетоэфиров с последующим омылением и декарбоксилированием [3]. В модельном синтезе алкилирование 2,4-диметил-3-карбометоксиацетил-5-карбоэтоксипиррола (I) бромистым октилом в присутствии этилата натрия и последующее омыление водной щелочью привели к кислоте (IIб), при декарбоксилировании которой был получен α -незамещенный пиррол (IIIб). Наряду с основным веществом в небольшом количестве был выделен 2,4-диметил-3-ацетилпиррол (IIIа), образовавшийся, очевидно, в результате декарбоксилирования палкилированного соединения (IIа). Аналогично, при помощи геранил- и фарнезилбромидов, пирролилкетонэфир (I) был превращен в ацилпирролы (IIIв) и (IIIг). Каталитическое гидрирование последнего соединения над Pt привело к образованию гексагидропроизводного (IIIд).

Строение ацилпирролов (III) подтверждено данными ИК-, ПМР- и масс-спектроскопии. Масс-спектрометрический распад этих соединений связан с отщеплением алифатического заместителя и последующей миграцией атома водорода к кислороду карбонильной группы, о чем свидетельствует интенсивный пик с m/e 137.

Синтез порфиринов (IX) был осуществлен путем ступенчатого наращивания полипиррольной цепи [4]. Исходные пиррольальдегиды (Vг) и (Vд)

* Сообщение I см. [1].

были получены формилированием ацилпирролов (IIIг) и (IIIд) по реакции Вильсмейера. Конденсация пирролальдегидов (V) с трипирреном (IV) привела к биладиенам *a*, *c* (VIг) и (VIд).



$R = \text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$. а: $R^1 = \text{H}$; б: $R^1 = n\text{-C}_3\text{H}_7$;

в: $R^1 = \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}-\text{CHCH}_2$;

г: $R^1 = \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CMe}=\text{CHCH}_2$;

д: $R^1 = \text{Me}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CHMe}(\text{CH}_2)_3\text{CHMe}(\text{CH}_2)_2$;

е: $R^1 = \text{Me}_2\text{CBrCHBr}(\text{CH}_2)_2\text{CBrMeCHBr}(\text{CH}_2)_2\text{CBrMeCHBrCH}_2$.

Циклизация биладиена (VIд) в условиях, разработанных для 2-пальмитил-4-метилдигетеропорфирина IX [5], привела к порфиру (IXд) с выходом 62%. Однако в аналогичных условиях из биладиена (VIг) вместо ожидаемого порфирина (IXг) образовывался лишь копропорфирин II (VIIг) с небольшой примесью соединения (IXд). Об этом свидетельствуют данные масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектре имеется пик молекулярного иона (M^+) копропорфирина II (VIIг) с m/e 710,3279, которому отвечает брутто-формула $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8$. Распад молекулярного иона связан с элиминированием остатков пропионовой кислоты и приводит к ионам с m/e 651,3170 ($\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_6$, $M^+ - \text{COOCH}_3$) и 638,3090 ($\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6$, $M^+ - \text{CH}_2\text{COOCH}_3$). Соединению (IXд) соответствует пик молекулярного иона с m/e 804,5165, которому отвечает брутто-формула $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_5$.

Очевидно, внутримолекулярная циклизация биладиена (VIг) затруднена и протекает лишь межмолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию копропорфирина II (VIIг). Порфирин (IXд) образуется, вероятно, в результате восстановления биладиена (VIг) иодистым водородом до биладиена (VIд) и циклизации последнего.

В связи с этим мы изучили другой способ превращения биладиена (VIг) в производное порфирина (IXг). Биладиен (VIг) действием брома был пре-

вращен в гексабромпроизводное (VIe), которое циклизовали нагреванием в *o*-дихлорбензоле. Выход гексабромпорфирина (IXe) составил 33%. Его дегалогенирование было осуществлено при кипячении с магнием в этаноле. После хроматографической очистки выход желаемого порфирина (IXг) составил 30%, считая на биладиен (VIг).

Строение порфиринов (IX) подтверждено данными ИК-, ПМР- и масс-спектров. С целью дополнительного доказательства строения порфирина (IXг) последний был прогидрирован в присутствии катализатора Адамса в уксусной кислоте. После окисления иодом полученное вещество было идентифицировано с порфирином (IXд). Оба соединения обладают одинаковой хроматографической подвижностью в различных системах, имеют идентичные электронные и масс-спектры.

Разработанный метод введения нецисыщенных ацильных заместителей в порфириновый макроцикл позволяет получать соединения, которые далее могут быть использованы в синтезе порфирина *a*.

Экспериментальная часть

Электронные спектры полученных веществ снимали на спектрофотометре Hitachi EPS-3Г в хлороформе (порфирины) и в хлороформе с 0,05% HBr (биладиены), ИК-спектры — на спектрометре Perkin — Elmer 257. Твердые образцы готовили в виде таблеток с KBr, маслообразные вещества — в пленке. Масс-спектры пирролов измерены на приборе MX-1309, порфиринов — на приборах LKB-9000 и MS-902. Спектры ПМР пирролов записаны на приборе Tesla BS-487C в CCl_4 , спектры порфиринов — на приборе Bruker-Physik HX-90 в $CDCl_3$; в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. Условные обозначения: с — синглет, д — дублет, т — триплет, к — квартет, м — мультиплет.

Для хроматографии применяли нейтральную окись алюминия IV степени активности, силикагель L 40/100 μ и силуфол UV-254.

2,4-Диметил-3-карбометоксиацетил-5-карбоэтоксипиррол (I). К раствору 1 г 2,4-диметил-5-карбоэтоксипиррола в 5 мл нитрометана при перемешивании и охлаждении льдом прибавляли за 20 мин смесь 1 мл карбометоксиацетилхлорида, 1 мл хлорного олова и 2 мл нитрометана, после чего перемешивали при комнатной температуре еще 48 ч и выливали в воду. После подкисления соляной кислотой до pH 4 экстрагировали хлороформом (3 \times 30 мл). Объединенные экстракты высушивали и упаривали в вакууме. Остаток растирали в 3 мл эфира и отфильтровывали. Выход кетоэфира (I) 1,1 г (65%), т. пл. 134,5–135° (из бензола с гексаном); ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 3310; 1746, 1672, 1650; масс-спектр, m/e (%): 267 (M^+ , 52), 235 (47), 222 (45), 194 (48), 192 (42), 189 (41), 178 (18), 166 (42), 162 (22), 148 (100); m^* 112,9 (194 \rightarrow 148); ПМР, δ , м. д.: 1,37 (3H, т, $COOCH_2CH_3$), 2,54 (3H, с, 2- CH_3), 2,56 (3H, с, 4- CH_3), 3,75 (3H, с, $COCH_2COOCH_3$), 3,83, (2H, с, $COCH_2COOCH_3$), 4,33 (2H, к, $COOCH_2CH_3$), 10,17 (NH).

Найдено, %: C 58,61; H 6,35; N 5,12. $C_{13}H_{17}NO_5$. Вычислено, %: C 58,42; H 6,41; N 5,24.

3-Ацилпирролы (III). К кипящей смеси 1 ммоль кетоэфира (I) и 1,1 мг-экв натрия в абс. этаноле прибавляли 1,1 ммоль алкенилбромиды и кипятили еще 2 ч. К реакционной смеси прибавляли 4 мг-экв едкого натра, прибавляли водой в 2 раза и кипятили 3 ч. После охлаждения подкисляли соляной кислотой до pH 3–4 и экстрагировали дикарбоновую кислоту (II) хлороформом. Хлороформные экстракты промывали водой, высушивали и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя кислоту смесью хлороформ — этанол (10 : 1). Растворитель удаляли, остаток декарбоксилировали при 200–220° в вакууме. В необходимых случаях побочный ацетилпиррол (IIIa) отделяли хроматографически на силикагеле в хлороформе.

а) 2,4-Диметил-3-(1'-оксодецил) пиррол (IIIб). Выход 44%, т. пл. 87—88° (из водного метанола); ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3290, 3120, 1642, 1630; масс-спектр, m/e (%): 249 (M^+ , 15), 234 (5), 150 (8), 137 (79), 136 (3), 122 (100); m^* 219,9 (249 → 234), 108,6 (137 → 122), 75,4 (249 → 137).

Найдено, %: С 76,66; Н 10,94; N 5,85. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NO}$. Вычислено, %: С 77,01; Н 10,93; N 5,62.

б) 2,4-Диметил-3-(1'-оксо-5',9'-диметил-4',8'-декадиенил) пиррол (IIIв). Выход 37%, густое масло. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3300, 3120, 3080, 1640, 1625; масс-спектр, m/e (%): 273 (M^+ , 6), 204 (25), 162 (3), 150 (5), 137 (28), 136 (4), 122 (100); m^* 73 (204 → 122); ПМР, δ , м. д.: 1,64 (6H, с, 9'- CH_3), 1,68 (3H, с, 5'- CH_3), 2,0 (6H, м, 3', 6', 7'- CH_2), 2,26 (3H, с, 2'- CH_3), 2,47 (3H, с, 4'- CH_3), 2,65 (2H, т, 2'- CH_2), 5,1 (2H, м, 4',8'-CH), 6,26 (1H, с, 5-H), 9,43 (с, NH).

в) 2,4-Диметил-3-(1'-оксо-5',9',13'-триметил-4',8',12'-тетрадекатриенил) пиррол (IIIг). Выход 63%, т. кип. 192°/0,15; ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3300, 3080, 1640, 1630; масс-спектр, m/e (%): 341 (M^+ , 29), 272 (28), 204 (59), 150 (11), 137 (59), 136 (6), 122 (100); ПМР, δ , м. д.: 1,56 (6H, с, 5',9'- CH_3), 1,64 (6H, с, 13'- CH_3), 1,97 (10H, 3',6',7',10',11'- CH_2), 2,25 (3H, с, 2'- CH_3), 2,46 (3H, с, 4'- CH_3), 2,70 (2H, м, 2'- CH_2), 5,06 (3H, м, 4',8',12'-H), 6,25 (1H, с, α -H), 9,50 (с, NH).

2,4-Диметил-3-(1'-оксо-5',9',13'-триметил-4',8',12'-тетрадекатриенил)-5-формилпиррол (Vг). К раствору 4 г POCl_3 в 20 мл диметилформамида прибавляли за 15 мин при 20° раствор 7,3 г пиррола (IIIг) в 30 мл диметилформамида, перемешивали 30 мин при 40°, выливали в воду, подщелачивали содой до pH 8—9 и экстрагировали хлороформом (4 × 100 мл). Экстракты промывали водой (4 × 300 мл), высушивали и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке (30 × 300 мм) с силикагелем, элюируя формилпиррол (V г) смесью хлороформ — ацетон (95 : 5). Элюат упаривали и остаток перегоняли. Выход 5,83 г (74%); т. кип. 215—220°/0,1 мм; n_D^{25} 1,5546; ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3270, 3120, 3080, 1670, 1630; масс-спектр, m/e (III): 369 (M^+ , 15), 344 (5), 300 (19), 276 (17), 232 (42), 209 (12), 204 (8), 194 (18), 178 (9), 165 (33), 150 (100); ПМР, δ , м. д.: 1,56 (6H, с, 5',9'- CH_3), 1,64 (6H, с, 13'- CH_3), 1,97 (10H, м, 3',6',7', 10',11'- CH_2), 2,53 (2H, м, 2'- CH_2), 2,55 (3H, с, 2'- CH_3), 2,61 (3H, с, 4'- CH_3), 5,03 (3H, м, 4',8',12'-H), 9,56 (с, CHO), 11,3 (с, NH).

Найдено, %: С 78,16; Н 9,35; N 3,52. $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 78,00; Н 9,55; N 3,79.

2,4-Диметил-3-(1'-оксо-5',9',13'-триметилтетрадецил)-5-формилпиррол (Vд). 0,72 г пиррола (IIIг) гидрировали над катализатором Адамса в 20 мл метанола до окончания поглощения водорода. Катализатор отфильтровывали и промывали метанолом. Фильтрат упаривали в вакууме и остаток перегоняли. Выход пиррола (IIIд) 0,67 г (92%); т. кип. 198—200°/0,14 мм.

0,46 г пиррола (IIIд) формилировали аналогично предыдущему опыту. Выход формилпиррола (Vд) 0,43 г (87%); т. пл. 61,5—63°; ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3270, 1660, 1635; масс-спектр, m/e (%): 375 (M^+ , 14), 360 (8), 332 (2), 234 (2), 220 (2,5), 202 (3,8), 192 (3), 178 (15), 165 (100), 150 (93); m^* 136,2 (165 → 150); ПМР, δ , м. д.: 0,80 (12H, д, 5',9',13'- CH_3); 1,14 (21H), 2,45 (3H, с, 2'- CH_3), 2,55 (3H, с, 4'- CH_3), 9,58 (с, CHO).

Найдено, %: С 76,93; Н 10,79; N 3,74. $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 76,75; Н 11,00; N 3,73.

Дибромгидрат 1,3,7,13,17,18-гексаметил-2-(1'-оксо-5',9',13'-триметил-4',8',12'-тетрадекатриенил)-8,12-ди(2'-карбометоксиэтил)биладиена-а,с (VIг). Смесь 308 мг трипиррена (IV) [6] и 214 мг формилпиррола (Vг) в 1 мл метанола тщательно растирали, после чего прибавляли 0,13 мл 40% HBr и растирали еще 20 мин. Реакционную массу разбавляли эфиром до 5 мл, выпавший осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Выход биладиена (VIг) 480 мг (87%); т. пл. 163—164°; ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 1740, 1675, 1615; электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 458 (27), 523 (159).

Найдено, %: С 62,12; Н 7,08; Вг 16,25; N 5,94. $C_{50}H_{66}N_4O_5 \cdot 2HBr$. Вычислено, %: С 62,24; Н 7,10; Вг 16,56; N 5,81.

Дибромгидрат 1,3,7,13,17,18-гексаметил-2-(1'-оксо-5',9',13'-триметилтетрадецил)-8,12-ди(2'-карбометоксизтил)биладиена-а,с (VIδ). К смеси 152 мг трипиррена (IV) и 107 мг формилпиррола (Vд) в 0,8 мл метанола добавляли 0,1 мл 40% HBr, растирали 10 мин, после чего разбавляли в 3 раза эфиром и отфильтровывали выпавший осадок. Выход биладиена (VIδ) 217 мг (78,5%); т. пл. 169—170°; ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 1740, 1670, 1618; электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 455 (36), 521 (174).

Найдено, %: С 61,87; Н 7,66; Вг 16,25; N 6,02. $C_{50}H_{72}N_4O_5 \cdot 2HBr$. Вычислено, %: С 61,85; Н 7,68; Вг 16,46; N 5,77.

Диметилловый эфир 2-(1'-оксо-5',9',13'-триметил-4',8',12'-тетрадекатриенил)-4-метилдейтеропорфирина IX(IX₂). К раствору 208 мг биладиена (VIг) в 50 мл сухого хлороформа при -15° и перемешивании прибавляли за 15 мин раствор 138 мг брома в 10 мл хлороформа. Перемешивали при этой температуре еще 20 мин и растворитель упаривали в вакууме.

Полученный бромбиладиен(VIIε) растворяли в 70 мл *о*-дихлорбензола и кипятили 10 мин. После охлаждения к реакционной смеси прибавляли 0,2 мл триэтиламина и хроматографировали на колонке (20 × 60 мм) с окисью алюминия, элюируя петролейным эфиром, а затем смесью петролейный эфир — хлороформ (1 : 1). Растворитель удаляли в вакууме, остаток хроматографировали на колонке (15 × 100 мм) с силикагелем, элюируя смесью хлороформа и 2% эфира. Фракцию, содержащую порфирин, упаривали, остаток растирали в метаноле и отфильтровывали. Выход соединения (IXε) 90 мг (33%).

52 мг порфирина (IXε) смешивали с 60 мл этанола, добавляли 1 г магниевой стружки и кипятили 5 ч. Магний отфильтровывали, промывали 10 мл смеси этанол — хлороформ (1 : 1). Фильтрат упаривали и хроматографировали на колонке (15 × 150 мм) с силикагелем, элюируя хлороформом с 2% эфира. Основную фракцию упаривали, остаток переосаждали метанолом из 0,5 мл хлороформа и отфильтровывали. Выход порфирина (IXг) 30 мг (92%); т. пл. 188—190°; ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3340, 1745, 1670, 1650; электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 411 (118), 510 (8,4), 550 (10,9), 575 (7,95), 634 (1,3); масс-спектр, m/e (%): 798 (M^+ , 1,5), 796 (2), 794 (2,7), 792 (4,2), 724 (7), 670 (17), 648 (41), 610 (14), 606 (32), 594 (85), 566 (16), 552 (100), 521 (32), 479 (39); ПМР, δ , м. д.: 1,54 (12H, с, 5',9',13'-CH₃), 1,84 и 1,98 (10H, м, 3',6',7',10',11'-CH₂), 3,25 (4H, т, CH₂CH₂COOCH₃), 3,51; 3,55; 3,63; 3,67 (21H, CH₃-порфирина), 3,76 (2H, м, 2'-CH₂), 4,34 (2H, т, CH₂CH₂COOCH₃), 4,38 (2H, т, CH₂CH₂COOCH₃), 5,06 (3H, 4',8',12'-H), 9,89; 9,94; 10,05 (4H, с, мезо-H).

Диметилловый эфир 2-(1'-оксо-5',9',13'-триметилтетрадецил)-4-метилдейтеропорфирина IX(IXδ). а) К раствору 139 мг биладиена (VIд) в 50 мл *о*-дихлорбензола прибавляли 48 мг брома и 220 мг иода и кипятили 15 мин. К реакционной смеси после охлаждения добавляли 0,5 мл триэтиламина и хроматографировали на колонке (20 × 60 мм) с окисью алюминия, элюируя сначала петролейным эфиром, а затем смесью петролейный эфир — хлороформ (1 : 1). Растворитель упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на колонке (15 × 150 мм) с силикагелем, элюируя порфирин (IXл) смесью хлороформа и 1% эфира. Хлороформ упаривали, остаток растирали с метанолом и отфильтровывали. Выход 72 мг (62%); т. пл. 226—229°; ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3340, 1745, 1740, 1665; электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 410 (174), 510 (9,63), 550 (12,8), 576 (8,6), 638 (1,3); масс-спектр, m/e (%): 805 (89), 804 (M^+ , 100), 745 (7), 731 (8), 579 (28), 577 (24), 566 (18), 551 (29). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,85 (12H, д, 5',9',13'-CH₃), 1,18 (19 H, уширен. 5',9',13'-H и 3',4',6',7',8',10',11',12'-CH₂), 2,18 (2H, т, 2'-CH₂), 3,25 (4H, т, (CH₂CH₂COOCH₃)₂), 3,51; 3,56; 3,64; 3,67; 3,78 (15H, 5с, 2,4,5,6,8-CH₃), 3,60 (6H, с, (CH₂CH₂COOCH₃)₂), 4,29 (2H, т,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 4,38 (2H, т, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 9,85; 9,90; 10,00; 10,49 (4H, с, *мезо*-H).

Найдено, %: С 74,85; Н 8,23. $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 74,59; Н 8,51.

б) 20 мг порфирина (IXг) гидрировали в 10 мл уксусной кислоты в присутствии катализатора Адамса в течение 6 ч. Катализатор отфильтровывали и промывали 2 мл уксусной кислоты. В фильтрат добавляли 40 мг иода, перемешивали 25 мин и выливали в воду. Порфирин (IXд) экстрагировали хлороформом (3 × 20 мл). Хлороформные экстракты сушили и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке (10 × 150 мм) с окисью алюминия, элюируя хлороформом, а затем на силикагеле в хлороформе с 2% эфира. Фракцию порфирина (IXд) упаривали и переосаждали из 0,2 мл хлороформа метанолом. Электронный спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 411, 511, 550, 577, 638 (13,5 : 0,73 : 1 : 0,65 : 0,1); масс-спектр, *m/e* (%): 805 (54), 804 (Al^+ , 100), 579 (24), 577 (28), 576 (29), 551 (42).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулин М. А., Миронов А. Ф., Евстигнеева Р. П. (1976) Биорган. химия, 2, 789—794.
2. Smythe G. A., Caughey W. S. (1970) Chem. Commun., 809—811.
3. Жестков В. П., Миронов А. Ф., Евстигнеева Р. П. (1975) Ж. общ. химии, 45, 383.
4. Евстигнеева Р. П., Миронов А. Ф., Флейдерман Л. И. (1973) Докл. АН СССР, 219, 1090—1093.
5. Жестков В. П., Миронов А. Ф., Евстигнеева Р. П. (1975) Биорган. химия, 1, 672—675.
6. Миронов А. Ф., Румянцева В. Д., Флейдерман Л. И., Евстигнеева Р. П. (1975) Ж. общ. химии, 45, 1150—1153.

Поступила в редакцию
21.I.1976

После переработки
16.III.1976

STUDIES ON THE SYNTHESIS OF PORPHYRIN *a*. II. THE SYNTHESIS OF PORPHYRINS WITH HIGHER SATURATED AND UNSATURATED ACYL SUBSTITUENTS

ZHESTKOV V. P., MIRONOV A. F., ROSYNOV B. V.,
USTINYUK L. A., MYAGKOVA G. I., EVSTIGNEEVA R. P.

M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow;
M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry, Academy
of Sciences of the USSR, Moscow

2-(1'-oxo-5',9',13'-trimethyl-4',8',12'-tetradecatrienyl)- and 2-(1'-oxo-5',9',13'-trimethyltetradecyl)-4-methyldeuteroporphyrins IX have been synthesized. Higher alkenylpyrrolylketones required for this synthesis were prepared via alkylation of pyrroles bearing an active methylene group by alkenylbromides in the presence of sodium ethylate. The elaborated method of introducing unsaturated acyl substituents into porphyrin macrocycle affords the compounds which might be used in synthesis of porphyrin *a*.