

Hans Plieninger und Klaus Stumpf

Metallkomplexe von Tripyrren- α -carbonsäuren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 17. Juli 1969)

Die Tripyrren- α -carbonsäure **1** gibt zwei Arten von „Salzen“. Mit Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} und Co^{2+} -Ionen bilden sich unter starker Veränderung der IR- und Elektronenanregungsspektren typische Übergangsmetallkomplexe. Mit NH_4 , Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, UO_2 -Ionen bilden sich schwerlösliche Verbindungen, für die eine helicale Anordnung mehrerer Tripyrrensäuremoleküle um die Metall-Ionen möglich erscheint. Einige Verteilungskoeffizienten der Metall-Ionen zwischen Chloroform und Wasser werden mit Hilfe von Radionukliden bestimmt.

Metal Complexes of Tripyrrene- α -carboxylic Acids

Tripyrrene- α -carboxylic acid **1** forms two different kinds of "salts". With Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} and Co^{2+} ions typical transition metal complexes are obtained, the transformation being accompanied by extensive changes in the i. r. and electron excitation spectra. NH_4 , Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, UO_2 ions react with **1** to give sparingly soluble compounds, for which a helical arrangement of several tripyrrenic acid molecules around the metal ions is proposed. Some distribution coefficients between chloroform and water are determined with the help of radionuclides.

In Fortführung älterer Arbeiten¹⁻⁴⁾ haben wir gefunden, daß Lösungen der Tripyrrencarbonsäure **1** in Chloroform nicht nur mit wäßriger Zn- oder Ca-Salzlösung Komplexe geben, sondern auch mit anderen Metall-Ionen, sogar mit Alkalihydroxiden.

Komplexe der Zn^{2+} -, Cd^{2+} -, Hg^{2+} -, Cu^{2+} - und Co^{2+} -Ionen

Zum spektroskopischen Vergleich haben wir zuerst den Zinkkomplex des Tripyrrenesters **2** dargestellt, der ein Zn^{2+} -Ion auf ein Molekül **2** enthält und in Chloroform mit tiefblauer Farbe und starker Rotfluoreszenz löslich ist. Das fast völlige Fehlen der Ester-carbonylbande im IR-Spektrum läßt darauf schließen, daß die Estergruppe an der Komplexbildung beteiligt ist. In der NH- und OH-Region ist in Chloroformlösung keine Absorption vorhanden. Die Strukturformel **4** wird diesen Beobachtungen gerecht.

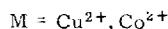
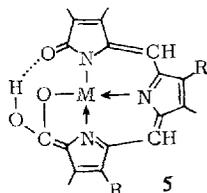
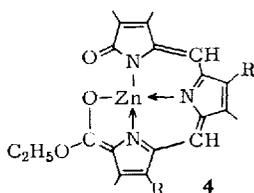
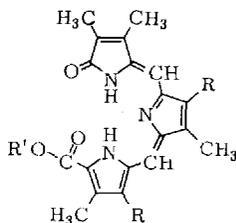
¹⁾ H. Fischer und E. Adler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **197**, 266 (1931).

²⁾ H. Fischer und E. Adler, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **200**, 229 (1931).

³⁾ H. Fischer und H. Reinecke, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **259**, 83 (1939).

⁴⁾ H. Plieninger und H. Lichtenwald, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **273**, 206 (1942).

- 1: R = C₂H₅, R' = H
 2: R = R' = C₂H₅
 3: R = ClH₃, R' = H



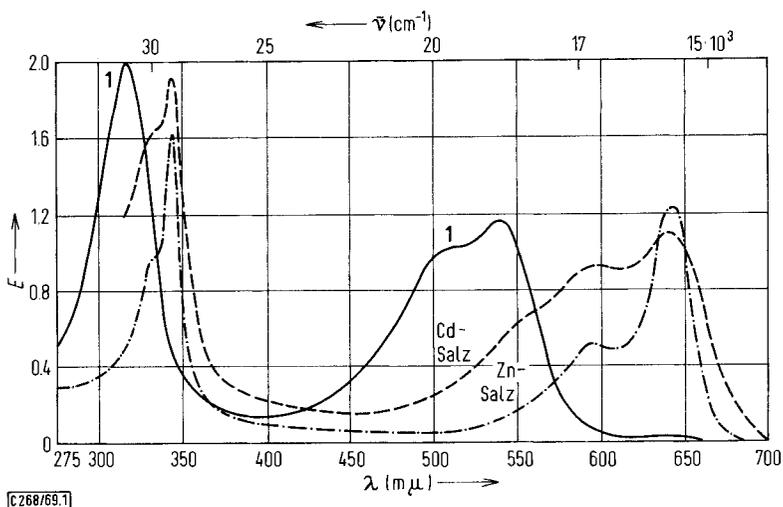
Die Tripyrrencarbonsäure **1** bildet mit vielen wäßrigen Metallsalzlösungen unter Farbumschlag von Rot nach Blau chloroformlösliche Komplexe, die allerdings — einmal auskristallisiert — in org. Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Kristallin isoliert wurden bisher die Zn²⁺-, Cd²⁺-, Hg²⁺-, Cu²⁺- und Co²⁺-Komplexe von **1**. Entsprechende Komplexe der Säure **3** wurden bisher nicht analysiert. Die rote Fluoreszenz des Zinksalzes bietet einen empfindlichen Zinknachweis^{3,5)}. Der aus Methanol in violetten Stäbchen kristallisierende Zink-Komplex hat die Zusammensetzung (C₂₃H₂₄N₃O₃)₂Zn₃·2CH₃OH. Der ebenfalls aus Methanol erhaltene Cd-Komplex ergab wie der Hg-Komplex bisher keine reproduzierbaren Analysenwerte. Durch Mineralsäuren werden die Zn-, Cd- und Hg-Komplexe unter Farbumschlag nach Rot sofort gespalten.

In den IR-Spektren der Zn- und Cd-Komplexe fehlt die erwartete Carboxylatbande vollständig, ein Hinweis, daß die Carboxylgruppe an der Komplexbildung beteiligt ist.

Cu²⁺- und Co²⁺-Salze geben mit der Tripyrrensäure **1** kristallisierte 1:1-Komplexe ohne Rotfluoreszenz. Mit Mineralsäure schlägt die Farbe des Co-Komplexes von Grünblau nach Tiefblau um. Beide Komplexe werden durch Mineralsäure nur äußerst langsam zurückgespalten. Sie zeigen noch eine abgeschwächte Carbonylabsorption bei 1650/cm, wodurch sie sich von den Zn- und Cd-Komplexen unterscheiden. Im Bereich der NH- und OH-Banden ist beim Cu-Komplex (in CHCl₃) keine Absorption vorhanden. Für die Cu- und Co-Komplexe schlagen wir die Strukturformel **5** vor.

Bei der Komplexbildung werden alle Banden der Tripyrrensäure im sichtbaren und UV-Gebiet bathochrom verschoben (Abbild. 1). Die spezifische Extinktion der Banden kann nicht angegeben werden, da einige Komplexe, nachdem sie auskristallisiert sind, in Chloroform schwerlöslich sind. Die Lösungen wurden daher durch Ausschütteln einer 10⁻⁴ m Tripyrrensäurelösung in Chloroform mit einem Überschuß an wäßriger Metallsalzlösung bei pH 7 dargestellt. Die kürzestwellige Bande hat stets die stärkste Extinktion.

⁵⁾ K. Stumpf, Dissertation, Univ. Heidelberg 1969.



Abbild. 1. Elektronenanregungsspektren der Tripyrrensäure **1** und ihres Zn- und Cd-Komplexes (CHCl_3)

Tripyrrensäure: 317 nm (scharf), 508 nm (Schulter), 538 nm

Zink-Komplex
Cadmium-Komplex } 345 nm (scharf), 595 nm (Schulter), 641 nm

Kupfer-Komplex: 347 nm (scharf), 618 nm (Schulter), 655 nm

Kobalt-Komplex: 344 nm (scharf), 608 nm (Schulter), 657 nm

Verdünnt man mit Methanol statt mit Chloroform, so ergeben sich geringe hypochrome Verschiebungen der Maxima und Veränderungen in der Extinktion der Banden.

Komplexe der Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und UO_2^{2+} -Ionen

Überraschenderweise bilden sich kristalline Salze der Tripyrrensäure **1** mit Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, Ca-, Sr-, Ba- und UO_2 -Ionen, wenn die Chloroformlösung von **1** mit den Metall-Ionen in Wasser bei hohem pH geschüttelt wird. Die wäßrige Schicht bleibt hierbei farblos, die Chloroformphase schlägt von Rot nach Violett um. Dampft man die Chloroformlösung ein und verdrängt das Chloroform durch Methanol, dann kristallisieren die Na-, K-, Ca- und Ba-Salze als feinste verzwirnte Kristallhaare aus. Die Rb- und Cs-Salze sind so schwer in Chloroform löslich, daß sie an der Grenzfläche zwischen Wasser und Chloroform auskristallisieren. Frisch hergestelltes Rb-Salz ist noch leicht in Methanol löslich. Alle Alkali- und Erdalkalisalze sind nach dem Trocknen bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich. Durch Mineralsäure wird die Tripyrrensäure **1** zurückgebildet.

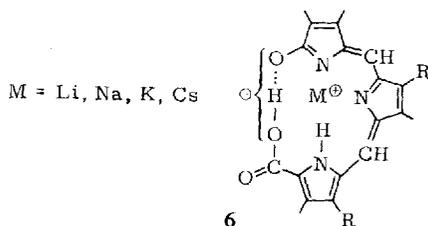
Laut Analyse enthalten die Li-, Na-, K- und Cs-Salze ein Metall-Ion auf ein Molekül Tripyrrensäure. Rubidium bildet ein saures Salz mit zwei Tripyrrensäuren. Das Ammoniumsalz gibt beim Trocknen Ammoniak ab.

Calcium und Strontium binden pro Metall-Ion zwei Tripyrrensäuren. Das Ba-Salz enthält ein Ba-Ion auf drei Moleküle Tripyrrensäure; das IR-Spektrum zeigt eine verbreiterte Bande bei 3400/cm, zum Unterschied von den Ca und Sr-Salzen. Der Uranylkomplex von **1** enthält ein UO_2 -Ion auf zwei Moleküle Tripyrrensäure; die Carbonylabsorption bei 1700/cm ist abgeschwächt.

Die Unlöslichkeit der Salze in Wasser und die primäre Löslichkeit in Chloroform sprechen gegen das Vorliegen freier Ionen. Die IR-Carbonylbande der Carboxylgruppe erscheint noch bei 1700/cm. Die bei Salzen übliche Verschiebung und Verbreiterung der Carbonylbande unterbleibt. Überhaupt stimmen die IR-Spektren der ganzen Gruppe praktisch überein mit dem der Säure **1**. (Im Unterschied zu den Komplexen der Übergangsmetalle.)

Das sichtbare Spektrum der Alkali- und Erdalkalisalze unterscheidet sich nur unwesentlich von dem der Ausgangssäure **1**.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß sich zuerst das in Chloroform noch lösliche Salz der Struktur **6** bildet, in welchem das Metall-Ion vom Anion der Tripyrrensäure umschlossen wird. Man könnte auch schwache zusätzliche koordinative Bindungen zum Metall-Ion diskutieren, wie sie in Alkalichelaten von *Hantzsch*⁶⁾, *Sidgwick*⁷⁾ und *Brady*⁸⁾ oder in den makrocyclischen Polyätherkomplexen von *Pedersen*⁹⁾ angenommen werden.



Bei der Kristallisation und beim Lagern der Kristalle bilden sich unlösliche größere Aggregate. Es erscheint möglich, daß den faserartigen Kristallen auch im molekularen Aufbau Ketten zugrunde liegen. Man könnte Strukturen diskutieren, in denen viele Moleküle vom Typ **6** sandwichartig übereinanderliegen⁹⁾ und durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. Beim Rubidiumsals mit dem Verhältnis 1 : 2 könnten freie Tripyrrensäuremoleküle zwischen Ringe vom Typ **6** eingeschoben sein. Vielleicht tritt eine helicale Anordnung der Tripyrrensäuren, die durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind, um die Metall-Ionen auf, wobei eine Röhrenstruktur entsteht.

Die Alkali- und Erdalkalisalze der Tripyrrensäure **3** (mit sechs CH_3 -Gruppen) sind in Chloroform erheblich schwerer löslich als die von **1**. Bei der Herstellung fallen sie daher schon meist an der Grenzfläche zwischen Wasser und Chloroform aus. Spektralverhalten sie sich wie die von **1**. Die analytische Zusammensetzung wurde noch nicht ermittelt.

6) A. Hantzsch, W. Prätorius und E. Morgan, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3089 (1906).

7) N. V. Sidgwick und F. M. Brewer, J. chem. Soc. [London] **127**, 2379 (1925), und **1931**, 361.

8) O. L. Brady und C. R. Porter, J. chem. Soc. [London] **1933**, 840.

9) Ch. J. Pedersen, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2495 (1967); **92**, 386 (1970).

Messung der Verteilungskoeffizienten als Funktion des pH-Wertes

Infolge der Unlöslichkeit der Tripyrrensäure und ihrer Komplexe in Wasser sowie ihrer Löslichkeit in der Chloroformphase gilt:

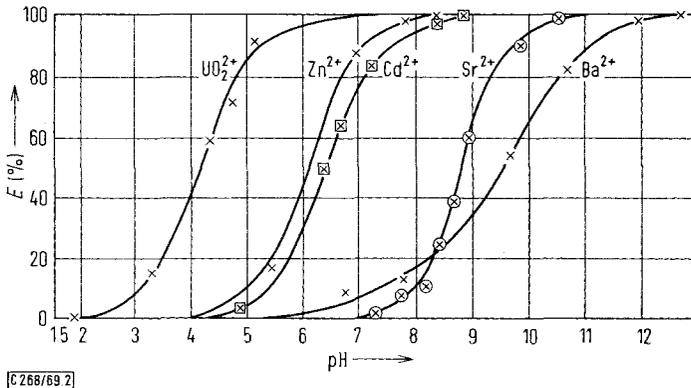


Da die Bestimmung von R-H neben R_nM in der org. Phase spektroskopisch nicht möglich ist und weil die Bestimmung der Metall-Ionen in den vorhandenen kleinen Konzentrationen im Wasser ebenfalls schwierig ist, arbeiteten wir mit radioaktiv markierten Metallsalzlösungen. Folgende Nuklide wurden eingesetzt^{10,11}: ^{22}Na , ^{45}Ca , ^{60}Co , ^{64}Cu , ^{65}Zn , $^{69\text{m}}\text{Zn}$, ^{86}Rb , ^{87}Sr , ^{115}Cd , ^{117}Cd , ^{133}Ba , ^{134}Cs .

Der Verteilungskoeffizient D wurde nach Gleichung (1) durch Messen der Aktivität der Chloroformphase bei bekannter Ausgangsaktivität als Funktion des pH-Wertes ermittelt⁵).

$$(1) \quad D_{\text{M(o/w)}} = \frac{\text{MR}_n(\text{o})}{\text{M}^{n+}(\text{w})} \quad (2) \quad E = \frac{100 D_{\text{M(o/w)}}}{D_{\text{M(o/w)}} + \frac{V(\text{w})}{V(\text{o})}}$$

Daraus berechnet sich nach Gleichung (2) der Prozentgehalt E^{12} des extrahierten Metalls in der org. Phase. Das UO_2^{2+} -Ion wurde in der wäßr. Lösung spektroskopisch durch Komplexbildung mit Dibenzoylmethan bestimmt¹³⁻¹⁵).



Abbild. 2. Prozentgehalt E des extrahierten Metalls als Funktion des pH-Wertes

Die Versuche mit radioaktiven Cu^{2+} - und Co^{2+} -Salzen gaben das Resultat, daß die Komplexe von **1** bei pH 1.4 in 20 Min. noch nicht gebildet werden. Bei pH 7 ist in kurzer Zeit

- 10) Die Nuklide wurden entweder durch Neutronenaktivierung gewonnen oder vom Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung gestellt. Vgl. A. J. Duivenstein und L. A. J. Venverloo, Prakt. Spektroskopie, Philips Techn. Bibliothek 1964.
- 11) F. Baumgärtner, Tabelle für Neutronenaktivierung, Buchreihe Atomenergie, Bd. IV, Verlag Thieme, München 1967.
- 12) J. Stary, The Solvent Extraction of Metal Chelates, Pergamon Press, London New-York 1964.
- 13) J. H. Yoe, F. Will und R. A. Black, Analytic. Chem. **25**, 1200 (1953).
- 14) R. Pribil und M. Jellinek, Chem. Listy **47**, 1326 (1953).
- 15) J. Stary und E. Hladky, Analytica chim. Acta [Amsterdam] **28**, 227 (1963).

vollständige Komplexbildung erreicht. Durch Zugabe von Mineralsäure werden die Komplexe in der Farbe verändert, aber überraschenderweise praktisch nicht in die Tripyrrensäure und Metall-Ionen zurückgespalten. Die Aktivität verbleibt in der Chloroformphase. Der niedrige pH-Wert verzögert offenbar die Komplexbildung und Spaltung. Da es sich nicht um meßbare Gleichgewichte handelt, wurden die Messergebnisse in der Abbild. 2 nicht aufgenommen. Die Versuche mit Rb-, Cs- und Hg-Salzen konnten nicht ausgewertet werden, da die Komplexe trotz großer Verdünnung als Niederschläge ausfielen. Die Verteilung der Alkali- und Erdalkali-Ionen konnte wegen des stark alkalischen Mediums nicht genau gemessen werden. Qualitativ kann man aussagen, daß bei pH 11–12 über 99% der Ca-Ionen als Komplex vorliegen.

Bemerkenswert erscheint, daß der UO_2 -Komplex schon bei pH 4 zu 50% und bei pH 7 vollständig gebildet wird.

Ausblick: Die Tripyrren- α -carbonsäuren können möglicherweise zur Extraktion von Uran als UO_2^{2+} , zum Nachweis oder zur Abscheidung von Rb und Cs sowie zum Nachweis von Zn bzw. Cd verwendet werden.

Herrn Prof. Dr. H. Scheer und Herrn Dr. W. Maier-Borst vom Institut für Nuklearmedizin im Deutschen Krebsforschungszentrum Heidelberg danken wir für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und die Möglichkeit, den Reaktor zu benützen, sowie für zahlreiche Ratschläge. Herrn Prof. Dr. F. Baumgärtner und Herrn Dr. B. Kanellakopulos vom Institut für „Heiße Chemie“ im Kernforschungszentrum Karlsruhe sei dafür gedankt, daß Herr Dr. Stumpf vorübergehend dort arbeiten konnte. Auch diesen Herren danken wir für wertvolle Diskussionen und Ratschläge, ohne die die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* hat uns wieder dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung gestellt. Herr Dr. K. Stumpf dankt dem *Verband der Chem. Industrie* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer aufgenommen, die Absorptionsspektren im sichtbaren und UV-Bereich mit dem Unicam-Leitz Gerät gemessen.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg und im mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz, Kronach/Ofr. ausgeführt. Die Metallkomplexe sind schwer zu analysieren.

4-Methyl-3-äthyl-2-formyl-5-äthoxycarbonyl-pyrrol: 25 g des nach Siedel und Winkler¹⁶⁾ dargestellten Rohproduktes werden in 400 ccm Äther gelöst. Die braune Lösung schüttelt man 20 Stdn. mit 100 ccm 40proz. *Natriumhydrogensulfid*-Lösung. Das Additionsprodukt wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Man schlämmt in Wasser auf und erhitzt auf dem Wasserbad, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Nach gutem Waschen mit Wasser ist der so erhaltene *Aldehyd* vom Schmp. 90° bereits sehr rein (Lit.-Schmp.¹⁶⁾: 90°).

4-Methyl-3-äthyl-2-formyl-pyrrol-carbonsäure-(5): 2.0 g des gereinigten *Aldehydesters* werden in 40 ccm Methanol und 20 ccm 5proz. *Natronlauge* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit 100 ccm Wasser, filtriert und säuert unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig an. Nach 15 Min. saugt man 1.5 g ab (88%), Zers.-P. 200° (Lit.¹⁶⁾: 199°, Zers.).

¹⁶⁾ W. Siedel und F. Winkler, Liebigs Ann. Chem. 554, 162 (1943).

5'-Oxo-4.3'.4'-trimethyl-3-äthyl-1'.5'-dihydro-dipyrromethen-(2.2')-carbonsäure-(5)¹⁷⁾: 5.0 g (24 mMol) 4-Methyl-3-äthyl-2-formyl-5-äthoxycarbonyl-pyrrol werden mit 3.5 g (31 mMol) 3.4-Dimethyl-pyrrolon-(2)¹⁸⁾ in 60 ccm 4*n* NaOH 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Zur Lösung der Komponenten setzt man anfangs etwas Äthanol zu. Beim Abkühlen fällt das Na-Salz in gelben, glänzenden Blättchen aus. Man löst es in 750 ccm heißem Wasser und säuert mit verdünnter Essigsäure an. Die ausgefallene Säure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das gelbe Pulver ist für weitere Umsetzungen rein genug. Ausb. 5.4 g (84 %), Schmp. 234—236° (Zers.).

C₁₅H₁₈N₂O₃ (274.3) Ber. C 65.68 H 6.61 N 10.21 Gef. C 65.56 H 6.88 N 10.49

5'-Oxo-4.3'.4'-trimethyl-3-äthyl-1'.5'-dihydro-dipyrromethen-(2.2') („Dipyrromethen A''): 5.0 g (22 mMol) der oben beschriebenen Dipyrromethensäure werden in 200 ccm Eisessig aufgeschlämmt und unter Stickstoff 50 Min. unter Rückfluß erhitzt¹⁹⁾. Die grüne Lösung wird auf die Hälfte eingeeengt; nach 24 Stdn. kristallisiert ein Großteil in reinen gelbgrünen Blättchen aus. Das Filtrat wird mit Chloroform aufgenommen, mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach Zugabe von Methanol eingeeengt. Das grünliche Rohprodukt kann zur weiteren Reinigung aus der Hülse mit Chloroform extrahiert werden. Ausb. 2.5 g (59 %), Zers.-P. 239—240°.

C₁₄H₁₈N₂O (230.3) Ber. C 73.00 H 7.88 N 12.16 Gef. C 72.80 H 7.79 N 12.06

3.4-Dimethyl-2-formyl-pyrrol-carbonsäure-(5)²⁰⁾: Durch Verseifen des Esters²¹⁾ mit methanolischer Natronlauge analog der oben beschriebenen Darstellung des Methyl-äthyl-Derivats erhält man zu 85 % ein reines Produkt, Zers.-P. 230°.

3-Methyl-4-äthyl-5-[5-oxo-3.4-dimethyl-pyrrolinyliden-(2)-methyl]-2-[4-methyl-3-äthyl-5-carboxy-pyrrolyl-(2)-methylen]-2*H*-pyrrol (1): 2.3 g (10 mMol) des „Dipyrromethen A'' und 2.0 g (10 mMol) 4-Methyl-3-äthyl-2-formyl-pyrrol-carbonsäure-(5) werden in 150 ccm Tetrahydrofuran unter Erwärmen gelöst und unter Stickstoff tropfenweise mit insgesamt 15 ccm Bortrifluorid-ätherat versetzt. Nach 30 Stdn. bei 20° ist die anfangs braungelbe Lösung rot geworden. Man versetzt mit 100 ccm Chloroform und wäscht mit dest. Wasser neutral. Nach Trocknen und Einengen der Chloroformlösung, zuletzt unter Zusatz von Methanol, scheiden sich beim Abkühlen dunkelrote Kristalle ab. Nach längerem Stehenlassen 2.1 g (50 %), Zers.-P. 210—220°.

C₂₃H₂₇N₃O₃ (393.5) Ber. C 70.21 H 6.92 N 10.68 Gef. C 70.24 H 6.85 N 10.75

3-Methyl-4-äthyl-5-[5-oxo-3.4-dimethyl-pyrrolinyliden-(2)-methyl]-2-[4-methyl-3-äthyl-5-äthoxycarbonyl-pyrrolyl-(2)-methylen]-2*H*-pyrrol (2): 1.15 g (5 mMol) „Dipyrromethen A'' und 1.1 g (5 mMol) 4-Methyl-3-äthyl-2-formyl-5-äthoxycarbonyl-pyrrol werden in 60 ccm Tetrahydrofuran unter Erwärmen gelöst. Hierzu tropft man langsam und unter Stickstoff 9 ccm Bortrifluorid-ätherat. Nach 30 Stdn. versetzt man mit 50 ccm Chloroform und isoliert, wie oben für 1 beschrieben, 1.65 g (78 %) in der Durchsicht rote Kristalle. Zers.-P. 203—210°.

C₂₅H₃₁N₃O₃ (421.5) Ber. C 71.23 H 7.41 N 10.00 OC₂H₅ 10.69
Gef. C 71.25 H 7.59 N 10.29 OC₂H₅ 10.73

3.4-Dimethyl-5-[5-oxo-3.4-dimethyl-pyrrolinyliden-(2)-methyl]-2-[3.4-dimethyl-5-carboxy-pyrrolyl-(2)-methylen]-2*H*-pyrrol (3): Die Darstellung erfolgt analog 1 aus 1.3 g (5 mMol)

17) U. Lerch, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1962.

18) H. Plieninger und M. Decker, Liebigs Ann. Chem. **554**, 198 (1956).

19) H. v. Dobeneck, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **329**, 174 (1962).

20) H. Fischer und J. Hierneis, Liebigs Ann. Chem. **492**, 31 (1931).

21) Vgl. G. Kleinspehn, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1540 (1955).

5'-Oxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-1'.5'-dihydro-dipyrromethen-(2.2')¹⁹⁾ und 1.0 g (6 mMol) 3.4-Dimethyl-2-formyl-pyrrol-carbonsäure-(5). Ausb. 1.1 g (51%), Zers.-P. 220°.

$C_{21}H_{23}N_3O_3$ (365.4) Ber. C 69.00 H 6.30 N 11.50 Gef. C 69.05 H 6.35 N 11.49

Zinksalz des Esters 2: Zu einer Chloroformlösung von 197 mg (0.5 mMol) **2** gibt man überschüssiges methanolisches *Zinkacetat*, wobei die Farbe von Rot nach Blau umschlägt und intensive Rotfluoreszenz auftritt. Man wäscht gründlich mit Wasser, trocknet die Chloroformlösung und dampft zuletzt nach Zugabe von Methanol ein. Der ausgefallene Niederschlag besteht aus dunklen Stäbchen von goldenem Oberflächenglanz. Schmp. über 300°, Ausb. 220 mg (90%).

$ZnC_{25}H_{29}N_3O_3$ (484.9) Ber. C 61.93 H 6.03 N 8.66 $1OC_2H_5$ 9.29 Zn 13.48
Gef. C 61.83 H 6.14 N 8.60 OC_2H_5 9.25 Zn 13.38

Zinksalz der Säure 1: 146 mg (0.37 mMol) **1** in 30 ccm Chloroform werden mit einem Überschuß wäßriger neutraler $ZnCl_2$ -Lösung kräftig geschüttelt. Die von Rot nach Blau umgeschlagene Chloroformlösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und weitgehend eingedampft; zuletzt verdrängt man das Chloroform in der Siedehitze durch Methanol. Die unter dem Mikroskop violetten Stäbchen zersetzen sich oberhalb 300° und sind schwerlöslich in Chloroform, CCl_4 oder Aceton. Erst nach Verdünnen mit Methanol beobachtet man Rotfluoreszenz.

$Zn_3(C_{23}H_{24}N_3O_3)_2 \cdot 2CH_3OH$ (1041.1)

Ber. C 55.30 H 5.50 N 8.05 Zn 18.78 $2OCH_3$ 5.95
Gef. C 55.26 H 5.49 N 8.40 Zn 18.83 OCH_3 5.96

Kupfer(II)-Salz von 1: Wie vorstehend mit 80% Ausb.; moosartige Kristalle mit kupfernem Oberflächenglanz. Schwerlöslich in $CHCl_3$ und CCl_4 mit blaugrüner Farbe. Zers.-P. über 300°.

$CuC_{23}H_{25}N_3O_3$ (456.0) Ber. C 60.71 H 5.59 N 9.24 Gef. C 60.54 H 5.68 N 9.26

Kobalt(II)-Salz von 1: Herstellung wie beim Zn-Salz. Ausb. 75%, Zers.-P. über 300°. Schwerlöslich in Chloroform mit blaugrüner Farbe, die mit Mineralsäure nach Tiefblau umschlägt.

$CoC_{23}H_{25}N_3O_3$ (450.9) Ber. C 61.50 H 5.60 N 9.33 Co 13.03
Gef. C 61.06 H 5.57 N 9.43 Co 13.04

Alkali- und Erdalkalisalze von 1: Die Darstellung erfolgt durch Ausschütteln der *Tripyrrensäure*-Lösung in Chloroform mit überschüssiger wäßriger *Metallhydroxid*-Lösung. Die violette Chloroformphase wird durch ein chloroformfeuchtes Filter „trockenfiltriert“ und weitgehend eingengt. Nach Zusatz von Methanol fallen die Komplexe als violette fasrige Kristalle aus. Ausb. über 90%. Kein Schmp.

Während die Li-, Na-, Cs-, Ca-, Sr-, Ba-Komplexe in CO_2 -freiem Wasser, Chloroform oder Methanol schwerlöslich sind, lösen sich die Kalium- und Rubidiumsalze zunächst noch gut in Methanol. Die Rubidium- und Cäsiumsalze fallen bei der Herstellung an der Grenzfläche Wasser/Chloroform kristallin aus, da sie in Chloroform besonders schwerlöslich sind.

Lithiumsalz: $LiC_{23}H_{26}N_3O_3$ (399.4) Ber. C 69.20 H 6.56 N 10.52 Li 0.74
Gef. C 69.32 H 6.68 N 10.47 Li 0.66

Natriumsalz: $NaC_{23}H_{26}N_3O_3$ (415.5) Ber. C 66.60 H 6.31 N 10.11 Na 5.53
Gef. C 66.39 H 6.29 N 10.16 Na 5.43

Kaliumsalz: $KC_{23}H_{26}N_3O_3$ (431.6) Ber. C 64.01 H 6.07 N 9.74 K 9.06
Gef. C 63.46 H 5.80 N 9.55 K 8.88

Rubidiumsalsz: $\text{Rb}(\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3) \cdot (\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3)$ (871.5)

Ber. C 63.35 H 6.08 N 9.64 Rb 9.81

Gef. C 63.20 H 5.97 N 10.03 Rb 9.16

Cäsiumsalsz: $\text{CsC}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_3$ (525.4) Ber. C 52.70 H 5.00 N 8.00 Cs 25.30

Gef. C 52.59 H 4.96 N 8.38 Cs 25.11

Calciumsalsz: $\text{CaC}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_6$ (825.0) Ber. C 67.00 H 6.35 N 10.19 Ca 4.86

Gef. C 66.36 H 6.48 N 9.94 Ca 4.89

Strontiumsalsz: $\text{SrC}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_6$ (872.5) Ber. C 63.32 H 6.01 N 9.63 Sr 10.04

Gef. C 63.50 H 5.98 N 9.45 Sr 9.92

Bariumsalsz: $\text{Ba}(\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_6) \cdot (\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3)$ (1315.8)

Ber. C 63.00 H 6.00 N 9.60 Ba 10.40

Gef. C 63.58 H 5.85 N 9.96 Ba 9.30

UO₂-Salsz von 1: Beim Ausschütteln der Chloroformlösung der *Tripyrrensäure 1* mit überschüssiger *Uranylacetat*-Lösung bildet sich sofort der Komplex unter Umschlag nach Violett. Die Verbindung kristallisiert leicht und ist relativ gut in Chloroform löslich. Beim Ansäuern wird die *Tripyrrensäure* regeneriert.

$\text{UO}_2\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_6$ (1055.0) Ber. C 52.40 H 4.96 N 8.00 U 22.50

Gef. C 52.14 H 5.11 N 9.05 U 22.42

[268/69]