

## Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 6. Mitt.<sup>1</sup>:

### Dipolmomente von substituierten Pyrromethenen

Von

H. Falk, S. Gergely und O. Hofer

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 26. Juni 1974)

#### *On the Chemistry of Pyrrole Pigments, VI.: Dipole Moments of Substituted Pyrromethenes*

The dipole moments of three symmetrically and one unsymmetrically substituted pyrromethene derivatives were determined using cyclohexane as solvent. By comparison of these moments with those obtained from a semiempirical quantum mechanical treatment including all valence electrons (CNDO/2), the predominance of one tautomeric form of the unsymmetrically substituted species was deduced.

### Einleitung

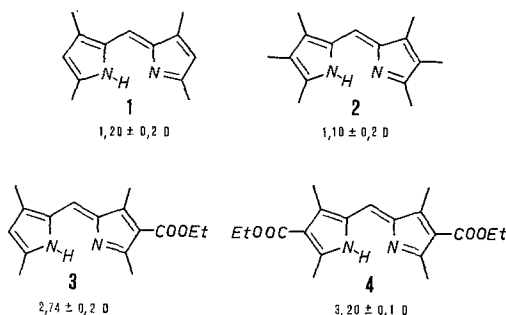
Die bisherigen Untersuchungen über Pyrromethene haben ergeben, daß der Protonentransfer des Tautomeriegleichgewichtes (*inter-* bzw. *intramolekular*) sehr rasch<sup>2, 3</sup> abläuft, diese Verbindungen im gelösten Zustand in einer *Z-syn*-Konformation (die auch etwas verdrillt sein kann) vorliegen<sup>1</sup>, daß sie im Konzentrationsbereich um  $10^{-2}$  Mol/l nicht aggregiert sind<sup>3</sup>, und daß schließlich bei unsymmetrisch substituierten Derivaten mit großer Wahrscheinlichkeit *ein* Tautomeres energetisch bevorzugt wird<sup>1</sup>.

Eine Messung der Dipolmomente solcher Verbindungen zusammen mit den oben genannten Informationen und einer semiempirischen quantenchemischen Abschätzung der Momente sollte es erlauben, vor allem den letzten Punkt experimentell weiter zu stützen. Hierüber soll nun berichtet werden.

### Ergebnisse und Diskussion

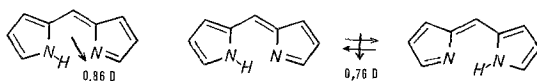
Die folgende Übersicht zeigt die für die Verbindungen 1—4 in Cyclohexan gemessenen Dipolmomente (siehe Schema auf Seite 1020).

Vom CNDO/2-Verfahren ist bekannt, daß es eine Populationsmatrix liefert, deren Auswertung in Hinblick auf das permanente Dipolmoment Werte ergibt, die mit experimentell erhaltenen Momenten in der Regel außerordentlich gut übereinstimmen<sup>5</sup>. Wir haben



dies zunächst an einem einfachen Pyrrolderivat, dem Pyrrol-3-carbonsäuremethylester bestätigen können: Das experimentell gefundene Moment dieser Verbindung (25°, Benzol) beträgt 3,65 D<sup>6</sup>, der Mittelwert aus den CNDO/2-Momenten\* der beiden koplanaren „Extrem-Konformationen“ (C=O *syn* zu NH: 3,03 D; C=O *anti* zu NH: 4,14 D) errechnet sich zu 3,62 D!

Die nächste Skizze zeigt das für Alkylpyrromethene, wie **1** und **2** errechnete statische Dipolmoment. Wie schon in der Fußnote hingewiesen, kompensieren einander die Methyl-Partialmomente in erster Näherung, weshalb die Approximation mit Hilfe der CNDO/2-Methode am unsubstituierten Pyrromethen vorgenommen wurde:

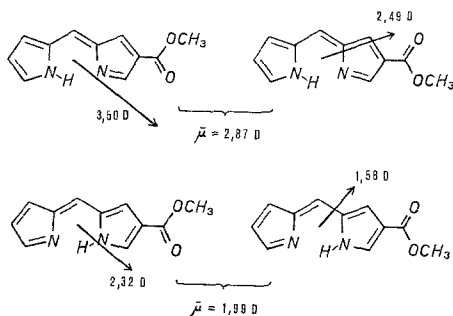


Den Vergleich mit der gemessenen Größe kann man natürlich nur unter der Voraussetzung vornehmen, daß die Geschwindigkeit für den Übergang zwischen den beiden identen Tautomeren im Ver-

\* Wie auch schon in einer vorangegangenen Mitt.<sup>4</sup> haben wir das QCPE-Programm CNINDO, Nr. 141 unter Verwendung der Originalparameter<sup>7</sup> verwendet. Für die Berechnung der Dipolmomente setzten wir für das Pyrrolderivat die Geometrie des Pyrrols<sup>8</sup> ein, für die Pyrromethenderivate die CNDO/2-optimierte Geometrie nach<sup>4</sup>, jedoch mit parallel gehaltenen C—N-Bindungen, wodurch sich die Berücksichtigung der Methylgruppen in erster Näherung erübrigte. Es zeigte sich auch, daß Äthyl- und Methyl ester hinsichtlich der Momente keine signifikanten Unterschiede aufweisen, und die Orientierung der O-Alkylgruppe nicht kritisch für Größe und Richtung des errechneten Momentes ist.

gleich zur Meßfrequenz bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante (2 MHz) klein ist (d. h., daß ein Tautomeres eine mittlere Lebensdauer von mehr als  $5 \cdot 10^{-7}$  Sekunden bei 20 °C hat, was  $\Delta G^\ddagger > 8,7$  kcal/Mol bedeuten würde). Deshalb scheint es sinnvoll, das Zeitmittel für einen rascheren Prozeß bezüglich des berechneten Momentes mit dem gemessenen zu vergleichen, da an Hand einer NMR-Studie nachgewiesen worden war, daß für den Tautomerieprozeß  $\Delta G^\ddagger$  kleiner als 8,5 kcal/Mol sein sollte<sup>3</sup>. Dieses Zeitmittel hat einen Wert von 0,76 D, was keine große Abweichung vom nicht gemittelten Wert darstellt. Daß die für **1** und **2** gefundenen Werte etwas höher liegen, kann auf eine leichte Verdrillung des Diederwinkels an der Methinbrücke zurückzuführen sein (das CNDO/2-Moment eines um 30° von der Koplanarität abweichenden Methens beträgt 1,47 D). Das Moment in der Größenordnung von einem Debye ist auch eine weitere Bestätigung für die *Z-syn*-Konformation von Pyrromethenen in Lösung: Das Moment des *Z-anti*-Konformeren würde 3,95 D betragen!

Für die Verbindung **3** sind wir bei der rechnerischen Abschätzung des Dipolmomentes davon ausgegangen, daß die einfache Überlagerung der Momente für die beiden koplanaren Konformeren des Pyrrol-3-carbonsäuremethylesters bereits eine ausgezeichnete Näherung für das aktuelle Moment darstellt. Mittelt man für die beiden tautomeren Pyrromethene jeweils die Momente der beiden möglichen, koplanaren Esterkonformationen (vgl. das folgende Schema), so erhält man eine Näherung für die Momente der beiden tautomeren (energetisch ungleichwertigen) Ester. Ein Vergleich der beiden Werte mit dem gemessenen (2,74 D) läßt den Schluß zu, daß **3** nahezu vollständig in jener Form vorliegt, bei der die Alkoxy-carbonylgruppe den Pyrrolenring bevorzugt.



Bei diesem Gleichgewicht zwischen energetisch ungleichwertigen Tautomeren spielt die Geschwindigkeit des Protonentransfers keine

Rolle: liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite *eines* Tautomeren, so wird das beobachtete Moment nur vom Moment der betreffenden Species (dem Ort der Gleichgewichtslage) abhängen und nicht von der Kinetik der Gleichgewichtseinstellung.

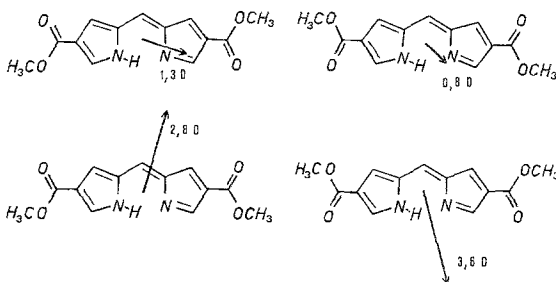
Dieses für **3** erhaltene Ergebnis bezüglich der Lage des Gleichgewichtes ist in Übereinstimmung mit der Aussage, die aus der Untersuchung der lanthanideninduzierten Verschiebung des Kernresonanzspektrums abgeleitet worden war<sup>1</sup>; dort konnte auch eine Verdrillung des Pyrromethensystems an der Methinbrücke gefolgert werden. Auf eine solche Verdrillung läßt sich aus dem Dipolmoment und der CNDO/2-Rechnung nicht zwingend schließen, da sie nur wenig an den berechneten Momenten (an der Fehlergrenze der Messung!) verändert (vgl. auch S. 1021). Dieses Ergebnis hinsichtlich der Lage des Gleichgewichtes steht jedoch in Widerspruch zur Vermutung *Fischers*, daß das Tautomere mit der Alkoxy-carbonylgruppe am Pyrrolring (Alkyl- am Pyrroleninring) das thermodynamisch stabilere sei<sup>9,10</sup>. Nach unserer Meinung kann man weder auf diese noch auf die folgende Weise ein einfaches Rationale erstellen: indem man nämlich die Affinität eines Protons zu den beiden deprotonierten Pyrromethen-Tautomeren abschätzt. Dies würde dann jenes Tautomere bevorzugen, das am Pyrrolstickstoff über die höhere Basizität verfügt, d. h. also jenes, das elektronenabgebende Substituenten am Pyrrolring bzw. elektronenanziehende am Pyrroleninring trägt.

Wie ausführliche CNDO/2-Rechnungen zeigen, liegt bei **3** jenes Tautomere, das die Alkoxy-carbonylgruppe am Pyrroleninring trägt, um 0,7 kcal günstiger; dies spricht eher für die letztere Argumentation und ist auch in Übereinstimmung mit dem Experiment. Im Falle des 4-Methoxy-pyrromethens, das wir als Modellfall für das andere Extrem mit Hilfe der CNDO/2-Rechnung untersucht haben, zeigt sich jedoch, daß auch dort jenes Tautomere (um 0,4 kcal/Mol) begünstigt ist, das den basizitätserhöhenden Methoxyrest am Pyrroleninring trägt. Die Unterschiede, die sich aus den elektronischen Eigenschaften und Einflüssen des Restes und aus dessen Position auf die Lage des Tautomeriegleichgewichtes unsymmetrisch substituierter Pyrromethene ergeben, sind offenbar so gering, daß nur mit Hilfe eines einfachen Rationales keine zutreffende Voraussage möglich ist, sondern in jedem konkreten Fall experimentell oder rechnerisch das Problem zu prüfen sein wird.

Für den Diester **4** erhält man aus der CNDO/2-Rechnung für die Momente der einzelnen planaren Konformeren das Bild auf Seite 1023.

Eine einfache Überlagerung der vier Momente nach dem oben erfolgreich angewandten Rezept führt hier zu einem Moment von 2,3 D, das deutlich vom für **4** gefundenen (3,20 D) abweicht. Dies könnte

darauf hindeuten, daß die polaren Formen bevorzugt werden oder aber auch, daß das Gesamtmoment durch die Verdrillung des Systems erhöht wird. Im Falle der beiden, wahrscheinlich weitgehend frei



rotierenden Alkoxy-carbonylgruppen, deren Partialmomente dem Partialmoment des Methengrundkörpers überlagert werden, dürfte das gewählte Modell der koplanaren Lagen darüber hinaus unzureichend sein.

#### Dank

Für die Möglichkeit zur Benützung der Dipolmeßanlage danken wir Herrn Prof. Dr. F. Kohler (Lehrkanzel für Chemische Physik an der Universität Wien) sehr herzlich. Dieses Projekt wird von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien finanziell gefördert.

#### Experimenteller Teil

Über die Darstellung und Reinigung der Verbindungen 1—4 wurde früher berichtet<sup>3</sup>.

Die Bestimmung der Dipolmomente erfolgte nach der Methode von Hedestrand und Guggenheim<sup>11</sup>: Die Dielektrizitätskonstanten von Lösungen variierender Konzentration an den einzelnen Pyrromethenen (zumeist sechs Konzentrationen im Bereich von 3—20 mmol/l) in Cyclohexan („Merck“, Uvasol; vor Bereitung der Lösungen unter Ausschluß atmosphärischer Feuchtigkeit in Ar-Atmosphäre über basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert) wurden mit Hilfe des Dipolmeters (WTW-Gerät DM 01; Meßzelle DFL 1) bei  $20,00 \pm 0,005^\circ$  gemessen. Gleichzeitig bestimmte man mit dem, im selben Thermostatierkreis befindlichen Abbé-Refraktometer der Fa. Zeiss (Nap-Linie) den Brechungsindex der betreffenden Lösung. Durch Messung des Molgewichtes an der Lösung der jeweils höchsten Konzentration haben wir uns davon überzeugt, daß keine Aggregation die Größe des gemessenen Momentes beeinflussen konnte (die Messungen mit dem Dampfdruckosmometer nach Knauer wurden von Herrn H. Bieler, Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, ausgeführt). Die Auswertung der Messungen erfolgte entsprechend der dem Gerät beigegebenen Anleitung<sup>12</sup>.

### Literatur

- <sup>1</sup> 5. Mitt.: *H. Falk, S. Gergely* und *O. Hofer*, Mh. Chem. **105**, 1004 (1974).
- <sup>2</sup> *H. Falk, O. Hofer* und *H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 366 (1974).
- <sup>3</sup> *H. Falk, S. Gergely* und *O. Hofer*, Mh. Chem. **105**, 853 (1974).
- <sup>4</sup> *H. Falk* und *O. Hofer*, Mh. Chem. **105**, 995 (1974).
- <sup>5</sup> Für Pyrrolderivate vgl. z. B.: *H. Lumbroso* und *G. C. Pappalardo*, J. Chim. Physique **71**, 3 (1974).
- <sup>6</sup> *L. Janelli* und *R. A. Nicolaus*, Gazz. Chim. Ital. **89**, 1457 (1959).
- <sup>7</sup> *J. A. Pople* und *G. A. Segal*, J. Chem. Phys. **43**, 136 (1965).
- <sup>8</sup> *B. Bak, D. Christensen, L. Hansen* und *J. Rastrup-Andersen*, J. Chem. Phys. **24**, 720 (1956).
- <sup>9</sup> *H. Fischer* und *H. Orth*, Die Chemie des Pyrrols, II, S. 5. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1937.
- <sup>10</sup> Vgl. hierzu die Diskussionsbemerkung von *M. Gouterman* zu dem Vortrag von *C. B. Storm, Y. Teklu* und *E. A. Sokoloski*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **206**, 631 (1973).
- <sup>11</sup> *G. Hedestrand*, Z. physik. Chem. (B) **2**, 428 (1929); *E. A. Guggenheim*, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949).
- <sup>12</sup> *F. Oehme* und *H. Wirth*, Die Bestimmung des molekularen Dipolmomentes mit besonderer Berücksichtigung des Dipolmeters DM 01 (WTW).

*Doz. Dr. H. Falk*  
*S. Gergely*  
*Dr. O. Hofer*  
*Lehrkanzel für Organische Chemie*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 38*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*