

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 2. Mitt.¹:

Die Röntgenphotoelektronenspektren einiger Pyrrolpigmente

Von

H. Falk, O. Hofer und H. Lehner

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1974)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, II.:
The X-Ray Photoelectron Spectra of Some Pyrrole Pigments*

The charge densities on the nitrogen atoms of symmetrically substituted dipyrromethenes, porphins, chlorins and bacteriochlorins were determined by X-ray photoelectron spectroscopy of the N_{1s} -levels. Calculation by means of a π -electron- and an all-valence-electron-method (SCF-LCAO-MO-PPP and CNDO/2) reveals good correlation of both methods with experiment. Both are comparable in predicting the energy of the highest occupied orbitals which were studied by measuring the valence-band regions.

Einleitung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Beziehung von Struktur und Lichtabsorption bei einfachen Modellen offenkettiger Pyrrolpigmente¹ erhob sich die Frage, ob die Ladungsdichteverteilung bei symmetrisch substituierten Pyrromethenen ebenfalls symmetrisch ist. Im Bereich der NMR-spektroskopischen Zeitskala wird eine solche symmetrische Struktur (symmetrische N—H . . . N-Wasserstoffbrückenbindung und Ausgleich der Bindungsalternanz) nahegelegt. Gleichbedeutend mit dieser Problemstellung ist demnach auch die Frage nach der Form der Potentialkurve dieser N—H . . . N-Wasserstoffbrückenbindung, deren Vorliegen in der Literatur ausführlich dokumentiert ist². Eine Antwort darauf — vor allem zunächst bezüglich des Zeitbereichs der Elektronenabsorptionsspektroskopie — sollte es gestatten, bei der Parametrisierung semiempirischer, quantenchemischer (π -Elektronen-)

Modellrechnungen zur Beschreibung der UV/VIS-Spektren Regionen irrealer Strukturen zu vermeiden. Weiters schien es wesentlich, die Ergebnisse solcher Rechnungen in bezug auf die Ladungsdichteverteilung und Anordnung besetzter Energieniveaus — unabhängig von elektronenabsorptionsspektroskopischen Daten — beurteilen zu können.

Zur experimentellen Bestimmung von Ladungsdichteverteilungen und der Anordnung besetzter Zustände in einem Molekül bietet sich die Röntgenphotoelektronenspektroskopie an³. So konnte erst in jüngster Zeit⁴ abgeleitet werden, daß im *meso*-Tetraphenylporphin zwei Arten von Stickstoff vorliegen.

In dieser Mitteilung soll über röntgenphotoelektronenspektrometrische Untersuchungen der N_{1s}- und C_{1s}-Niveaus sowie der Valenzbänder von substituierten Pyrrolen, Pyrromethen- und Porphin- bzw. Chlorin-Pigmenten berichtet werden. Diese Daten werden Ergebnissen von Modellrechnungen gegenübergestellt.

Methodisches

Das Hauptproblem bei der Messung von Photoelektronen-Spektren organischer Verbindungen (Isolatoren!) ist die durch elektrostatische Aufladung verursachte, scheinbare Verschiebung der Energieskala^{4, 5}. Zur Korrektur der gemessenen Bindungsenergien (E_B) haben wir uns des jüngst⁶ aufgefundenen Umstandes bedient, daß diese Verschiebung mit der Röntgenröhrenspannung korreliert: In dem von uns verwendeten Spektrometer wird eine Probe bei einer Spannung von 2,8 kV praktisch nicht aufgeladen. Allerdings würde die geringe Zählhausbeute für alle Niveaus (mit Ausnahme des C_{1s}-Niveaus) sehr lange Meßzeiten ergeben, weshalb die Verschiebung des C_{1s}-Signal-Schwerpunktes zwischen 2,8 kV und der gewählten Betriebsspannung in Rechnung gestellt wurde. Eine weitere Kontrolle für diese Korrektur ergab sich aus der Lage der *Fermi*-Kante. Die Messung der N_{1s}-Niveaus von *meso*-Tetraphenylporphin zeigte Übereinstimmung mit einer Messung⁴, die durch Korrektur mit Hilfe eines Referenzniveaus (aufgedampftes Gold) durchgeführt worden war.

Die Ergebnisse quantenmechanischer Modellrechnungen entnahmen wir, soweit vorhanden, der Literatur bzw. führten Rechnungen des Näherungstyps CNDO/2⁷ (sämtliche Valenzelektronen) und zur Näherung für das π -Elektronensystem PPP-Closed-Shell-SCF-LCAO-MO⁸ (QCPE-Programme Nr. 141 und 71/2) unter Verwendung konventioneller Parametersysteme^{7, 9} auf der Basis von Standardgeometrien¹⁰ bzw. von röntgenstrukturanalytischen Daten¹¹ durch.

Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abbildungen und in der Tab. 1 sind die Meßergebnisse für das N_{1s} -Niveau und die Valenzbänder* für eine Auswahl von Pyrrol-Derivaten bzw. Pigmenten dargestellt und werden unter den Gesichtspunkten der einzelnen Verbindungsklassen und der Anwendbarkeit von π - und Gesamtvalenzelektronen-Näherungen diskutiert:

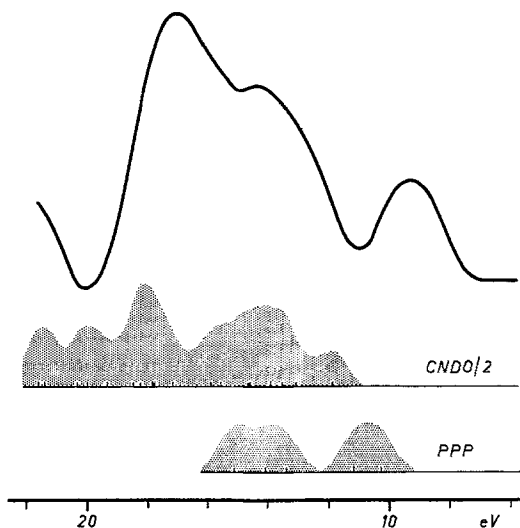


Abb. 1. Valenzbänder und CNDO/2- bzw. PPP-Energieniveaus für **1**

1. Pyrrolderivate

Diese studierten wir in erster Linie wegen der Gestalt des N_{1s} -Signals: Bei 4-Äthoxycarbonyl-3,5-dimethyl-pyrrol-2-carbonsäure (**1**), 2-Äthoxycarbonyl-4,5-dimethyl-2-pyrrolpropionsäure (**2**) und *meso*-Oktamethyl-porphyrinogen (**3**) („Acetonpyrrol“) wurde jeweils ein Signal mit einer Halbwertsbreite von $1,50 \pm 0,05$ eV und einer Bindungsenergie von 398,3, 398,4 und 397,9 eV ($\pm 0,2$ eV) gemessen. Die Valenzbänder (Abb. 1) von **1** sind den Ergebnissen der erwähnten, quantenchemischen Näherungsverfahren gegenübergestellt. Hierzu errichtete man im Energiewert jedes Niveaus eine Bande in Form einer Gauß-Kurve mit einer Halbwertsbreite von 1 eV (das ist die geschätzte Auflösung des

* Es zeigte sich, daß bei allen untersuchten Verbindungen im Bereich des C_{1s} -Niveaus ein nicht aufgelöstes, breites Signal beobachtet wird, dessen Lage und Form vor allem wegen der Überlagerung mit dem Kontaminationssignal (vgl. den exper. Teil) kaum verwertbare Strukturinformation liefert.

Spektrometers in diesem Bereich). Die Überlagerung all dieser Banden gab dann die in den Abbildungen schattiert dargestellten Ergebnisse aus den Näherungsverfahren. Es ist beim Vergleich mit den gemessenen Valenzbandsystemen aber zu beachten, daß der Wirkungsquerschnitt (und damit die Intensität) von p- und s-Typ-Orbitalen zur Vereinfachung als gleich angenommen wurde und damit relative Intensitäten eben nur im Rahmen dieser Vereinfachung betrachtet werden dürfen.

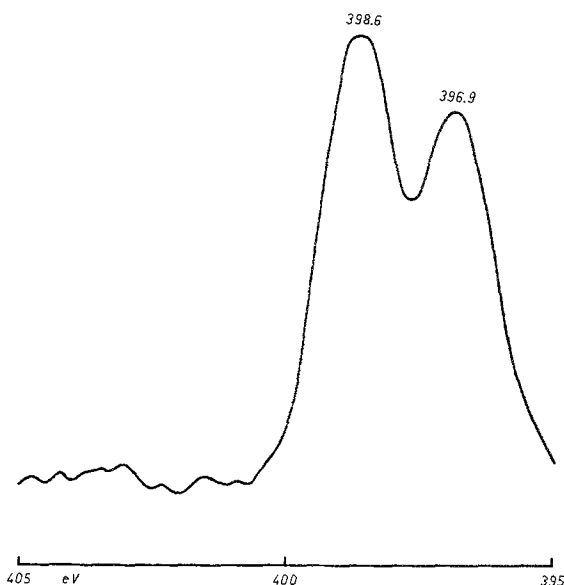


Abb. 2. N_{1s} -Niveaus von 6

Im Falle von 1 geben beide Approximationsmethoden — wohl wegen der unzureichenden Berücksichtigung der funktionellen Gruppen — kaum eine befriedigende Beschreibung der Valenzbänder.

2. Pyrromethene

Abb. 2 zeigt — stellvertretend für die Meßergebnisse bei 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diäthyl-2,2'-dipyrryl-methen (4) und Di-3,3'-(β -methoxycarbonyläthyl)-4,4',5,5'-tetramethyl-2,2'-dipyrryl-methen (5) — das N_{1s} -Niveau des 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dicarbäthoxy-2,2'-dipyrryl-methens (6). Das entscheidende Ergebnis ist hier die unsymmetrische Ladungsdichteverteilung an den beiden Stickstoffatomen des symmetrisch substituierten Pyrromethens. Der bei CNDO/2- und PPP-Rechnungen erhaltene Unterschied der Ladungsdichten an den beiden

Stickstoffatomen des Pyrromethensystems (0,168 und 0,16 Elektronenladungen) entspricht ausgezeichnet dem gemessenen Wert (mit $dE/dq \approx 10 \text{ eV/e}$)⁵ von 1,7 eV.

Setzt man wie oben die Gültigkeit des *Koopmans*-Theorems^{3, 5} voraus, so wird das Valenzbandsystem von **6** durch beide Näherungsverfahren ausreichend beschrieben (Abb. 3).

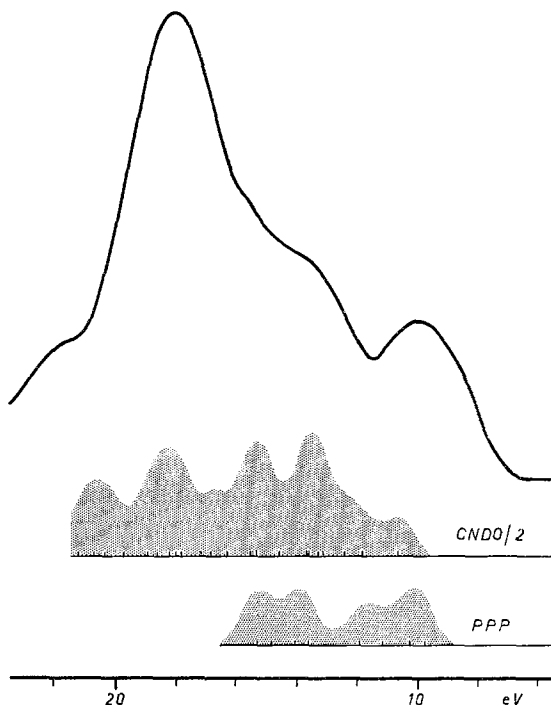


Abb. 3. Valenzbänder und CNDO/2- bzw. PPP-Energieniveaus für **6**

3. Pyrromethenderivate

a) Metallkomplexe

Als Beispiel für diese Verbindungsgruppe sei das Palladium-Chelat von **6** genannt, bei dem, ebenso wie bei den Zn-, Ni- und Cu-Chelaten von **4**, das Signal des N_{1s} -Niveaus etwas breiter ist als das von **1**, **2** und **3**. Dieser Befund wird durch die röntgenstrukturanalytisch nachgewiesene (vgl. ^{12, 13}), weitgehende geometrische Gleichwertigkeit der Umgebung der beiden chelierenden Stickstoffatome ergänzt. Die Lage des Signals (397,1 eV) ist gegenüber der des entsprechenden Zn-Chelats von **6** (397,5 eV) nur wenig verschoben. Sie fällt in den für einige Metallchelate von Porphinen und Phthalocyaninen typischen⁴ Bereich.

Im Additionskomplex von **6** mit ZnCl_2 zeigt das N_{1s} -Niveau wie beim freien Ligand-System einen Abstand der beiden Komponenten von 1,7 eV (vgl. Abb. 2 und Abb. 4).

Im Valenzbandbereich zeigen die Metallchelate eine zur freien Base analoge Strukturierung, weisen aber (wie auch manche Protonierungsprodukte, s. u.) in der Nähe der *Fermi*-Kante eine Bande auf, deren Ursache noch ungeklärt ist (z. B. Pd-Chelat von **6**: 4,5 eV).

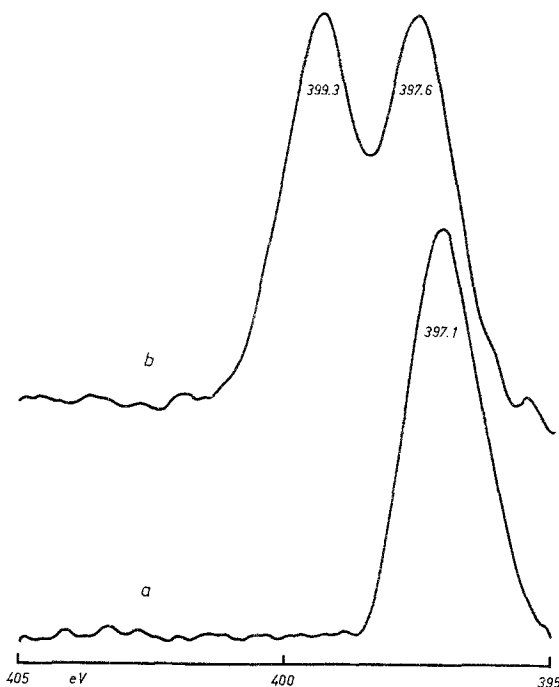


Abb. 4. N_{1s} -Niveaus des Pd- (a) und ZnCl_2 -Komplexes (b) von **6**

b) Protonierte Pyrromethene

Sämtliche Protonierungsprodukte von Pyrromethenen (z. B. die Perchlorate der symmetrisch substituierten Methene **4**, **5** und **6**, aber auch von unsymmetrischen 2,2'-, 2,3'-, 3,3'-Dipyrrylmethenen und 2,2'-Dipyrryl-hexacyclotrimethin-derivaten), die wir bisher gemessen haben, geben im Bereich von 399,5–399,8 eV Bindungsenergie (vgl.⁴ für die Protonierungsprodukte von Porphinen) ein Signal mit einer Halbwertsbreite von 1,5 eV, welche der der einfachen Pyrrole **1**, **2** und **3** entspricht. Das Anion hat einen geringen Einfluß auf die Bindungsenergie des N_{1s} -Niveaus, wie die Messung an der Verbindungsreihe

$4\cdot\text{HClO}_4 - 4\cdot\text{HCl} - 4\cdot\text{HBr}$ (399,8 — 399,5 — 399,6 eV) zeigt. Der Einfluß auf die Valenzbänder ist jedoch gravierend: $4\cdot\text{HCl}$ und $4\cdot\text{HBr}$ zeigen bei ca. 4 eV das bei den Metallchelaten erwähnte zusätzliche Band, welches bei $4\cdot\text{HClO}_4$ nicht auftritt*.

4. Porphine und Chlorine

Diese Systeme haben wir untersucht, um einerseits einen Vergleich zu publizierten Daten⁴ (*meso*-Tetraphenylporphin, 7) zu erhalten, die auf einer anderen Methode für die Ladungskorrektur beruhen, und andererseits den Ergebnissen zahlreicher theoretischer Näherungsrechnungen ein weiteres, experimentelles, Kriterium gegenüberzustellen. In der Natur vorkommende Porphine haben kaum vier *meso*-ständige Substituenten. Deshalb haben wir auch zwei ausschließlich peripher substituierte Porphine, nämlich Oktamethylporphin (8) und Hämatorporphin (9), gemessen. Die schrittweise, zweifache Reduktion des Porphinskeletts zu Chlorinen und Bacteriochlorinen wird durch die bei Methyl-phäophorbid-a (10), Methyl-pyrophäophorbid-a (11), Methyl-pyrophäophorbid-d (12) und Methyl-bacteriopyrophäophorbid (13) erhaltenen Daten dokumentiert.

Die folgende Zusammenstellung (Tab. 1) enthält die Signallagen der in allen Fällen getrennt zu beobachtenden N_{1s} -Niveaus; ihr spektro-

Tabelle 1. N_{1s} -Niveaus und Ladungsdichten bei 7—13

Verbin- dung	N_{1s} -Niveaus (eV) ($\pm 0,2$)	Δ (eV) ($\pm 0,05$)	PPP-SCF-LCAO-MO- Ladungsdichten	Δ' (e)	Ver- bindungs- klasse
7	399,2	397,2			
8	398,7	396,6			
9	399,2	397,2		1,61/1,32	0,29 Porphine
10	398,2	396,5			
11	398,2	396,6		1,60/1,26; 1,31	0,32 Chlorine
12	399,4	397,6			
13	399,7	398,2		1,60/1,23	0,37 Bacterio- chlorine

skopischer Phänotyp entspricht dem der Verbindung 6 (Abb. 2). Weiters gibt Tab. 1 die Ladungsdichten an „Pyrrol“- und „Aza“-Stickstoffatomen von unsubstituiertem Porphin, Chlorin und Bacteriochlorin

* Diese Besonderheit weist u. U. in dieselbe Richtung wie das äußere Erscheinungsbild der kristallinen Verbindungen: Hydrochlorid und Hydrobromid sind gegenüber dem Perchlorat von ausgesprochen metallischem Aussehen.

aus Lit.⁹ (die zusätzliche Berücksichtigung der C=O-Gruppe des isocyclischen Ringes bzw. von Vinyl- und Acetyl-Gruppierung bei den Naturstoffen hat nach orientierend durchgeführten Untersuchungen

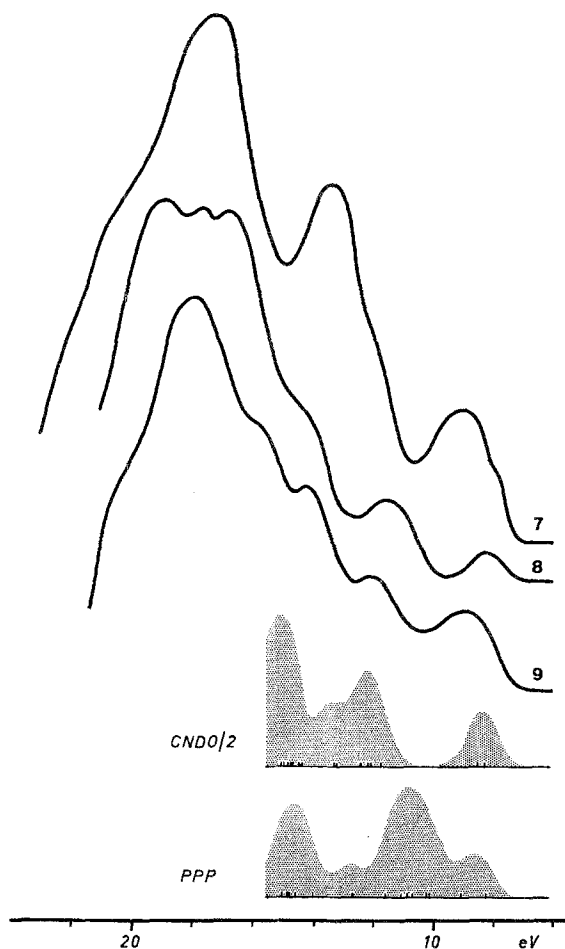


Abb. 5. Valenzbänder und *PPP*- bzw. *CNDO/2*-Energieniveaus von 7, 8 und 9

für diese *PPP*-Ergebnisse nur Änderungen in der Größenordnung von 0,03 Ladungsdichteeinheiten zur Folge).

Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß das semiempirische *PPP*-Verfahren (welches ja für die Berechnung angeregter Zustände parametrisiert ist und nur die π -Elektronen berücksichtigt) den Unterschied der Ladungsdichten an den beiden „Stickstoffsarten“ größenordnungsmäßig wohl

richtig wiedergibt, jedoch nicht im Detail zu beschreiben vermag: Das Experiment zeigt beim Übergang von Porphin zu Bacteriochlorin ein Angleichen der Ladungsdichten ($\Delta = 2,0 \rightarrow \Delta = 1,5$ eV), während das Näherungsverfahren ein Auseinanderrücken ($\Delta = 2,9 \rightarrow \Delta = 3,7$ eV) fordert. Eine Behandlung¹⁴ von Porphin unter Einbeziehung aller

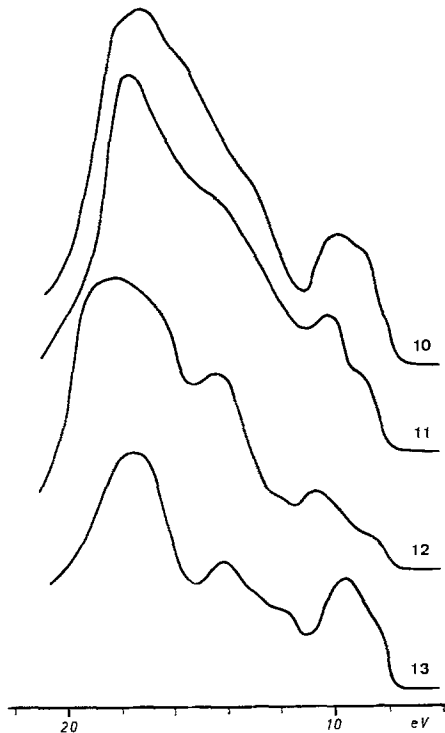


Abb. 6. Valenzbänder von 10, 11, 12 und 13

Valenzelektronen (CNDO/2) lieferte eine Differenz der Ladungsdichten von 0,197 (entsprechend 1,97 eV); es bleibt abzuwarten, ob diese Methode imstande ist, das Aneinanderrücken der Ladungsdichten beim Übergang von Porphin zu Bacteriochlorin wiederzugeben.

Sehr eindrucksvoll ist die Gegenüberstellung der Valenzbänder der Porphine 7, 8 und 9 mit den CNDO/2¹⁴- und PPP-Ergebnissen beim Porphin:

Die von der CNDO/2-Rechnung geforderte Energiedifferenz von etwa 3 eV zwischen den beiden obersten besetzten und den darunterliegenden Niveaus¹⁴ wird durch das Experiment erstmals verifiziert, ebenso wie ihre absolute Lage. Die SCF-Rechnung für das π -System gibt wohl die relativen Niveaueinordnungen („Dreibandensystem“)

bzw. die Lage des höchsten besetzten Niveaus wieder, unterschätzt aber den Abstand der erwähnten Niveaus.

Zur Ergänzung der Daten sind in Abb. 6 die Valenzbänder der Chlorine **10**, **11**, **12** und **13** wiedergegeben.

Der allgemeine Typ der Valenzbandstrukturierung wird neben geringen Verschiebungen in den Chlorinen etwas modifiziert. Rechnungen vom *PPP*-Typ¹⁵ geben mit den bei den Porphinen erwähnten Einschränkungen den Phänotyp der Valenzbänder gut wieder.

Schließlich sei noch ein Meßergebnis bei einem Gallenpigment, dem Bilirubin, erwähnt: Das N_{1s} -Niveau ergibt *ein* kaum verbreitertes Signal ($E_B = 399,2$ eV; Halbwertsbreite = 1,6 eV).

Zusammenfassend ergibt sich also folgendes:

1. Symmetrisch substituierte Pyrromethene weisen zwei verschiedenartige Stickstoff-Atome auf. Im Zeitbereich der Elektronenanregungsspektroskopie herrscht unsymmetrische Ladungsdichteverteilung bzw. ist das N—H . . . N-Wasserstoffbrücken-Potential unsymmetrisch.

2. Für die Beschreibung der Ladungsdichteverteilung ist das *PPP*-Verfahren wohl geeignet, Details sind jedoch nur durch die Einbeziehung aller Valenzelektronen zu erwarten. Unter der Voraussetzung des *Koopmans*-Theorems ist die Darstellung der Valenzbandregion durch beide Näherungsmethoden für die untersuchten Verbindungsklassen zufriedenstellend.

Dank

Diese Untersuchungen konnten erst durch die tatkräftige Hilfe von Herrn Prof. Dr. *H. Ebel* und Frau Dr. *M. F. Ebel* (Institut für Technische Physik, Technische Hochschule, Wien) verwirklicht werden; dafür sowie für anregende Diskussion und die Zusammenarbeit am Photoelektronenspektrometer McPherson-ESCA-36 (Projekt 1567 aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich) sagen wir unseren besonderen Dank. *H. F.* dankt Herrn Prof. Dr. *A. Eschenmoser* (ETH Zürich) für die großzügige Überlassung der von Herrn Dipl.-Chem. *H. P. Isenring* dargestellten, analysenreinen Chlorin-Proben **10**—**13**. Herrn Prof. Dr. *P. Schuster* (Univ. Wien) sei bestens für Anregungen, Diskussionen und Rechenprogrammdecks gedankt. Der verwendete Flüssigkeitschromatograph (UFC-1000/06) wurde aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich erworben. Das vorliegende Projekt wird finanziell von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien gefördert.

Experimenteller Teil

Die Messung der Röntgenphotoelektronenspektren führten wir mit einem McPherson ESCA-36 Photoelektronenspektrometer aus. Bei einem Vakuum von $\approx 3 \cdot 10^{-7}$ Torr, einer Röntgenröhrenspannung von 6 kV und einem Röntgenröhrenstrom von 40 mA verwendete man zur Anregung

der Photoelektronen Mg-K $_{\alpha}$ -Strahlung (1253,6 eV). Für das N $_{1s}$ -Niveau akkumulierte man (Schrittweite: 0,09 eV) jeweils 20 Spektren, die mit Hilfe des angeschlossenen Rechners einer Glättungsroutine unterworfen wurden. Die Valenzbandspektren basieren auf jeweils 40 akkumulierten Messungen.

Als Probenträger fanden Aluminiumplättchen (2 mm Dicke), die mit KOH mattgeätzt und nach sorgfältigem Waschen unter Ar getrocknet wurden, Verwendung. Zur Probenbereitung verrieb man die Substanzen in einer Achatschale und verteilte dann das Pulver möglichst gleichförmig in dünnster Schicht auf die Plättchenoberfläche. Beim Darüberwischen über diese Schicht mit Gummi- oder Teflonfolie, ohne Anwendung von Druck, erhielt man so haltbare, einheitliche, im Falle der Pigmente zart gefärbte Beschichtungen. Über die Aufladungskorrektur wurde im methodischen Teil berichtet, sie beträgt je nach Strukturtyp zwischen 0,2 und 2,0 eV. Die Genauigkeit der E_B -Angaben beträgt nach unseren Erfahrungen $\pm 0,2$ eV. Nach Ausführung der Messungen haben wir uns durch Auflösen der Schicht in einem Lösungsmittel und Aufnahme eines UV/VIS-Spektrums (Cary-15 Spektrophotometer) vergewissert, daß weder bei der Probenbereitung noch bei der Einwirkung des Röntgenlichtes eine Veränderung oder Zersetzung der Verbindung eingetreten war.

Wie eine Studie der Oberflächeneigenschaften des Probenträgers ergab (er war als Nullwert der gleichen Behandlung wie bei der Probenbereitung unterzogen worden), ist das Al mit einer zusammenhängenden Schicht Al $_2$ O $_3$ bedeckt. Dazu kommt dann noch die Belegung mit einer organischen Kontaminationsschicht von mehreren Å Dicke, wie sie bei ESCA-Untersuchungen immer an Proben gefunden wird (atmosphärische Bestandteile etc.). Der Hintergrund der N $_{1s}$ -Region (405—395 eV) ist frei von Kontaminationssignalen, der C $_{1s}$ -Bereich wird vom intensiven Signal der C-Kontamination (Aufladungskorr. 0,2 eV) dominiert. Wie schon im Abschnitt „Ergebnisse“ angedeutet, war es uns nicht möglich, ein probenrelevantes C $_{1s}$ -Signal zu separieren. Das Valenzbandsystem des Probenträgers weist zwei vom Al $_2$ O $_3$ stammende, breite Signale um 24 und 11 eV sowie zwei schwache Signale bei 7 und 15 eV aus der C-Kontamination auf. Dies konnte durch Aufnahme der C $_{1s}$ - (285,7 eV), Al $_{2p}$ - (75,7 eV Dublettschwerpunkt), O $_{1s}$ - (531,6 eV) und Valenzband-Niveaus vor und nach Beschuß mit Ar $^{+}$ -Ionen in der Probenkammer des Spektrometers nachgewiesen werden: das C $_{1s}$ -Band und die beiden erwähnten Valenzbänder waren nach dieser Behandlung nicht mehr nachweisbar. Der Versuch, die Oberfläche der organischen Proben auf diese Weise von der C-Kontamination zu befreien, schlug wegen der dabei sofort einsetzenden Zersetzungserscheinungen (Verfärbung) fehl. Deshalb haben wir auf ein näheres Studium der C $_{1s}$ -Region verzichtet und die der Valenzbänder (Abb. 1, 3, 5, 6) für das Träger- und Kontaminations-Spektrum korrigiert.

Zur Darstellung der folgenden Verbindungen haben wir die in der Lit. angegebenen Vorschriften herangezogen: **1**¹⁶, **3**¹⁷, **4**¹⁸, **5**¹⁹, **6**¹² (bei der Freisetzung der Methene **4**, **5** und **6** fand die bei ¹ beschriebene Modifizierung Anwendung), Pd- und Zn-Chelat von **6**¹², ZnCl $_2$ -Komplex von **6**²⁰, Zn-, Ni- und Cu-Chelat von **4**¹⁸, **4** · HClO $_4$ · HCl und · HBr¹⁸, **7** und **8**²¹ (hiebei verhindert ein Zusatz von Chloranil oder Dichlordicyanobenzochinon die Bildung von Chlorinen und erleichtert so die Reinigung).

Handelsware waren Hämatorporphin-IX (**9**) (Schuchardt, gereinigt nach ²²) und Bilirubin („Fluka“, p. A.). Die Reinheit der Produkte kontrol-

lierte man jeweils durch Anwendung spektroskopischer (NMR: Varian A-60 A-Spektrometer; MS: Varian-MAT CH 7-Massenspektrometer; UV/VIS: Cary-15-Spektrophotometer) und analytischer (schnelle Flüssigkeitschromatographie: Hupe und Busch UFC 1000/06, Elementaranalyse) Methoden.

2-Äthoxycarbonyl-4,5-dimethyl-3-pyrrol-propionsäure (2)

Zu 2 g (8,9 mMol) 2-Äthoxycarbonyl-4,5-dimethyl-3-pyrrol-propionsäuremethylester (dargestellt in Analogie zu ²³) gab man 15 ml Äthylen-glykoldimethyläther und 4 ml konz. HCl. Nach 4 Stdn. Rückflußkochen goß man die Reaktionsmischung in 100 ml Eis/H₂O und filtrierte. Der Rückstand wurde mit wäßr. K₂CO₃-Lösung extrahiert und 2 durch Ansäuern mit HCl in Freiheit gesetzt. Nach dem Trocknen erhielt man so 1,8 g (84% d. Th.) 2, Schmp. 159—163° (aus H₂O-Äthanol).

C₁₂H₁₇NO₄, Neutralisationsäquivalent: 238 (*M* = 239,26).

NMR (CDCl₃, δ): 10,17 (1 H, breit), 9,33 (1 H, breit), 4,37 (2 H, Qu, *J* = 7 Hz), 2,81 (4 H, Zentrum des AA'BB'-Systems), 2,20 (3 H, s), 1,97 (3 H, s), 1,38 (3 H, T, *J* = 7 Hz) ppm.

Literatur

- ¹ 1. Mitt.: H. Falk, O. Hofer und H. Lehner, *Mh. Chem.* **105**, 169 (1974).
- ² L. P. Kuhn und G. G. Kleinspehn, *J. Org. Chem.* **28**, 721 (1963); G. M. Badger, R. L. N. Harris, R. A. Jones und J. M. Sasse, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4329; R. W. Guy und R. A. Jones, *Austral. J. Chem.* **18**, 363 (1965).
- ³ A. D. Baker und D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy*. Pergamon Press, 1972.
- ⁴ M. V. Zeller und R. G. Hayes, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3855 (1974); zur Kinetik der Tautomerie s. C. B. Storm und Y. Teklu, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1745 (1972).
- ⁵ J. M. Hollander und D. A. Shirley, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* **20**, 435 (1970).
- ⁶ M. F. Ebel und H. Ebel, *J. Electron Spect. Rel. Phenom.* **4** (1974), im Druck; M. F. Ebel, *Vakuumtechnik* **1974**, im Druck.
- ⁷ J. A. Pople und G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 136 (1965).
- ⁸ J. E. Bloor, P. N. Daykin und P. Boltwood, *Canad. J. Chem.* **42**, 121 (1964).
- ⁹ J. V. Knop und J. H. Furhop, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 729 (1970).
- ¹⁰ L. E. Sutton und D. G. Jenkin, *Tables of Interatomic Distances*. Spec. Publ. Nr. 11, Chem. Soc., London, 1958.
- ¹¹ E. B. Fleischer, *Acc. Chem. Res.* **3**, 105 (1970); J. W. Lauher und J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5148 (1973).
- ¹² F. C. March, D. A. Couch, K. Emerson, J. E. Ferguson und W. T. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1971 A**, 440.
- ¹³ F. A. Cotton, B. G. DeBoer und R. J. Pipal, *Inorg. Chem.* **9**, 783 (1970).
- ¹⁴ G. M. Maggiora, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6555 (1973).
- ¹⁵ Vgl. C. Weiss, Jr., *J. Mol. Spect.* **44**, 37 (1972).
- ¹⁶ H. Fischer und B. Walach, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2818 (1925).
- ¹⁷ P. Rothmund und C. L. Gage, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3340 (1955).

- ¹⁸ *H. Fischer, P. Halbig und B. Walach*, Ann. Chem. **452**, 268 (1927).
¹⁹ *F. Morsingh und S. F. MacDonald*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4377 (1960).
²⁰ *J. Ferguson und B. O. West*, J. Chem. Soc. **1966 A**, 1569.
²¹ *A. Treibs und N. Häberle*, Ann. Chem. **718**, 183 (1968).
²² *S. Granick, L. Bogorad und H. Jaffe*, J. Biol. Chem. **202**, 801 (1953).
²³ *H. Plieninger, P. Hess und J. Ruppert*, Chem. Ber. **101**, 240 (1968).

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