

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 7. Mitt.¹:

Struktur und Elektronen-Absorptionsspektren von Pyrromethenderivaten

Von

Heinz Falk und Otmar Hofer

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Oktober 1974)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, VII.: Structure and Electron Absorption Spectra of Substituted Pyrromethenes

The electron absorption spectra of pyrromethenes can be calculated satisfactorily using the *PPP-SCF-LCAO-MO-CI*-method.

Using different choices of parameters, a set of parameters was established giving excellent agreement between theoretical and experimental spectra of symmetrically substituted α, α' -dipyrromethenes. Slightly modified sets of parameters are suitable for the calculation of the electron absorption spectra of protonated pyrromethenes, metal chelates of pyrromethenes and others where no N—H \cdots N-bridge can be formed or which are unsymmetrically substituted. In the case of the chelates it could be demonstrated that the rather complicated structure of the spectra can be rationalized on the basis of the geometrical alignment of the ligands. Calculations on all possible conformers of α, α' -pyrromethenes revealed no significant differences of the absorption spectra.

Einleitung

In den vorangegangenen Mitteilungen²⁻⁵ konnten wir folgende wesentliche Eigenschaften von Pyrromethenen aufzeigen: Symmetrisch substituierte Pyrromethene liegen in einer, durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisierten (*Z*)-*syn*-Konformation vor, wobei kanonisch strukturierte Tautomere im Gleichgewicht stehen. Diese Gleichgewichtslage ist bei unsymmetrisch substituierten Derivaten zugunsten *einer* Form verschoben. Semiempirische quantenchemische Verfahren sind geeignet, Eigenschaften des Pyrromethensystems, wie

Ladungsdichteverteilung, Dipolmoment und Aktivierungsenergie des Protonentransfers ausgezeichnet zu beschreiben.

Das Ziel unserer Untersuchungen ist ein näheres Verständnis des Zusammenhanges von Struktur — im weitesten Sinn — und Lichtabsorption zunächst bei Pyrromethenen (einfacher Modellfall) und im weiteren auch von Gallenpigmenten⁶. Da nunmehr ein gesichertes experimentelles Fundament für die Pyrromethene vorliegt, das die Durchführung quantenchemischer Rechnungen hinsichtlich struktureller Details voraussetzungsfrei macht, haben wir ein semiempirisches quantenchemisches Näherungsverfahren für die vorliegende Substanzklasse parametrisiert und versucht, einfache strukturelle Veränderungen am Pyrromethensystem zu beschreiben und zu verstehen. Darüber soll in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden.

Methodik — Parametrisierung

Für die Untersuchung und Beschreibung der Elektronen-Absorptionsspektren der Pyrromethene haben wir das von *Pariser, Parr* und *Pople* entwickelte PPP-SCF-LCAO-MO-Verfahren mit Konfigurationswechselwirkung (CI) herangezogen (QCPE-Programm⁷ Nr. 71/2). Von diesem Näherungsverfahren für π -Elektronensysteme ist bekannt, daß es bei geeigneter Parametrisierung eine große Anzahl von Substanzklassen hinsichtlich der Absorptionsspektren zu beschreiben vermag. Die Miteinbeziehung aller Valenzelektronen hätte zwar bedeutet, daß man die aufwendige Parametrisierung nicht hätte durchführen müssen, jedoch erschien uns der Rechenaufwand, den tetrapyrrolische Pigmente erfordern würden, nicht vertretbar. Deshalb verfolgten wir den Weg der Parametrisierung einer π -Elektronennäherung zunächst am Modellfall der Pyrromethene. Dieser Parametersatz sollte dann am vorhandenen experimentellen Material geprüft und allenfalls modifiziert werden, um auch Details der Struktur entsprechend zu berücksichtigen und schließlich auch auf tri- und tetrapyrrolische Pigmente extrapolieren zu können.

Für die Berechnung der Elektronenabstoßungsintegrale mit Hilfe der *Nishimoto—Mataga*-Näherung⁷ haben wir die schon früher verwendete⁴ Pyrromethengeometrie des (*Z*)-*syn*-Konformeren kanonischer Struktur eingesetzt. Die Berechnung der Konfigurationswechselwirkung wurde unter Berücksichtigung aller Übergänge bis in den Bereich um 150 nm durchgeführt.

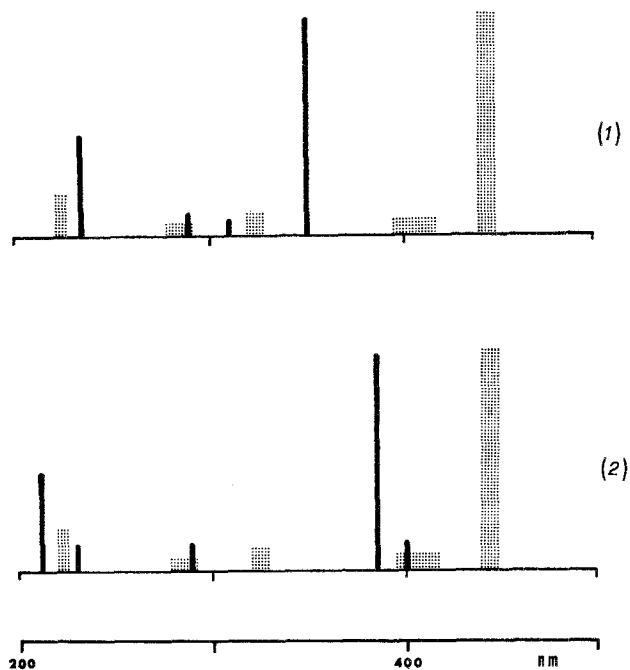
In den folgenden Gegenüberstellungen von experimentellen und berechneten Absorptionsspektren haben wir für den experimentellen Wert den „Phänotyp“ symmetrisch substituierter Alkylpyrromethene⁶ verwendet (schattiert gezeichnete Balken). Die Banden sind (beginnend

mit der längstwelligen) „längs“, „quer“, „quer“, „quer“ und „quer“ zur größten Längenausdehnung des Moleküls polarisiert⁶.

Parametersatz (1)

Zunächst haben wir einen konventionellen Parametersatz⁷ (1) für die Berechnung der Absorptionsspektren von Pyrromethenen eingesetzt, der sich in unseren Untersuchungen für die Beschreibung der Absorptions-

Schema 1



spektren von einfachen Pyrrolderivaten und Pyrrolopyridinen als ausgezeichnet anwendbar erwiesen hatte (vgl. auch die Ergebnisse bei aromatischen Systemen⁸). Weder die Lage noch der „Phänotyp“ der Pyrromethenspektren werden aber richtig wiedergegeben.

Parametersatz (2)

Auch mit Hilfe eines in der Spektroskopie von Porphin- und Chlorinderivaten erfolgreich verwendeten Parametersatzes (2)⁹ konnte keine befriedigende Übereinstimmung von Rechenergebnis und Experiment erzielt werden.

Diese Ergebnisse führten zwangsläufig zu einer systematischen Variation sämtlicher Parameter in Hinblick auf eine Reproduktion der

Pyromethen-Absorptionsspektren durch die *PPP*-Rechnung — die Parameter einer semiempirischen Näherung sind ja definitionsgemäß für eine solche Anpassung frei verfügbar.

Parametersatz (3)

Der auf diese Weise erhaltene Parametersatz (3): $H_{NN(\text{Pyrrol})} = 20,0$; $H_{NN(\text{Pyrrolenin})} = 13,0$; $H_{CC} = 8,7$; $\beta_{CC} = \beta_{CN(\text{Pyrrolenin})} = -2,40$; $\beta_{CN(\text{Pyrrol})} = -1,92$; $\gamma_{CC} = 8,25$; $\gamma_{NN(\text{Pyrrol})} = 12,4$ und $\gamma_{NN(\text{Pyrrolenin})} = 10,5$ eV, gibt den „Phänotyp“ der Pyromethen-Absorptionsspektren optimal wieder:

Schema 2



Überprüfung des Parametersatzes (3) — Ergebnisse

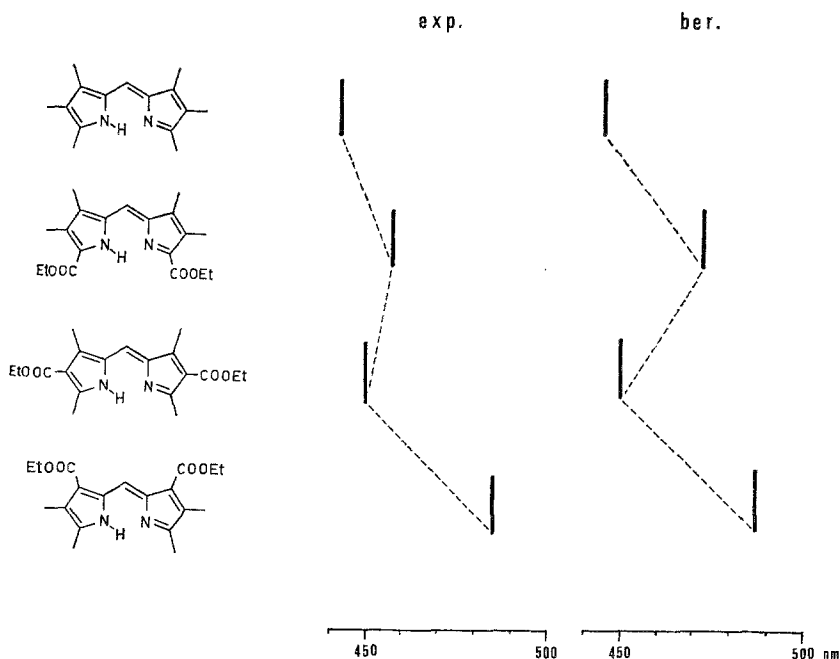
Durch die Übereinstimmung des Rechenergebnisses mit dem „Pyromethen-Phänotyp“ der Absorptionsspektren sind bereits drei wichtige Kriterien für die Brauchbarkeit eines Parametersatzes erfüllt: Vollständigkeit und Lage der Banden, deren relative Intensitäten und deren Polarisation. Die Übereinstimmung mit drei weiteren Kriterien soll im folgenden untersucht werden:

a) Lösungsmittelabhängigkeit der längstwelligsten Bande

Dieses experimentelle Kriterium bietet die Möglichkeit abzuschätzen, inwieweit die Momente von Grund- und angeregtem Zustand, die ja über die Elektronendichteverteilungen zugänglich sind, korrekt gefunden werden. Eine große Differenz zwischen diesen beiden Momenten sollte auch eine starke Abhängigkeit der Bandenlage von der „Polarität“ des Lösungsmittels mit sich bringen. Die Rechnung ergibt, daß sich die Momente des Grundzustandes (2,1 D π -Moment; vgl. die gemessenen und die aus der CNDO/2-Rechnung erhaltenen Momente¹⁾) und des angeregten Zustandes (3,9 D) nur wenig unterscheiden. Die folgende

Liste zeigt, daß die längstwellige Absorptionsbande von 3,3',4,4',5,5'-Hexamethyldipyrryl-(2,2')-methen (**1**) beim Übergang von Lösungsmitteln kleiner zu Lösungsmitteln großer „Polarität“ nur wenig verschoben wird — in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Voraussage: Isooctan: 439, Acetonitril: 439, Aceton: 440, Cyclohexan: 441, Methanol: 443, Methylenchlorid: 444, Benzol: 445, Tetrachlorkohlenstoff: 447 und Pyridin: 450 nm.

Schema 3



b) Substituenteneinflüsse auf die längstwellige Bande

Die bisherigen Rechnungen und die Parametrisierung wurden für das hypothetische unsubstituierte Pyrromethen ausgeführt, so daß die Lage der längstwelligsten Bande etwas hypsochrom zur Bande des „Phänotyp“-Spektrums zu liegen kam. Berücksichtigt man die Alkylgruppen, z. B. bei **1** (Parameter¹⁰: $H_{CC} = 10,7$; $H_{HH} = 13,6$; $\beta_{CC} = -1,7$; $\beta_{CH} = -4,8$; $\gamma_{CC} = 8,6$ und $\gamma_{HH} = 12,8$ eV; vgl. auch¹¹), so wird eine Rotverschiebung von 15 nm, d. h. ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert erhalten.

Besonders eindrucksvoll ist die Abhängigkeit der Bandenlage vom Substitutionstyp symmetrisch substituierter Di-alkoxycarbonyl-pyrro-

methene (in CCl_4^{12}). Sie wird, wie Schema 3 (S. 101) zeigt, einwandfrei von der Rechnung* wiedergegeben.

Daß auch das gesamte Absorptionsspektrum solcher substituierter Pyrromethene ausgezeichnet beschreibbar ist, möge die Abb. 1 für das 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diäthoxycarbonyl-dipyrryl-(2,2')-methen (3) illustrieren.

c) *Extrapolation auf makrocyclische Pyrrolpigmente*

Am Testfall der Porphin- und Chlorinsysteme, die ja eingehend mit semiempirischen quantenmechanischen Methoden untersucht worden

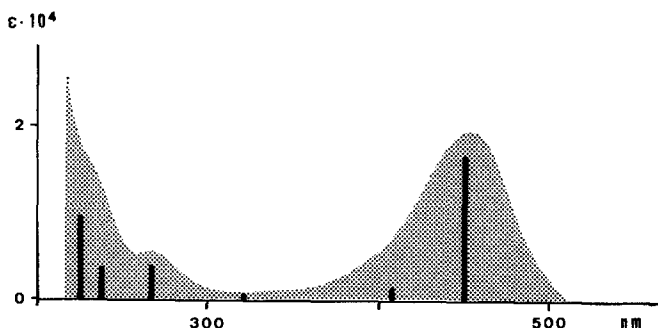


Abb. 1. Absorptionsspektrum von 3 (Äthanol) und PPP-Rechnenergebnisse

sind¹³, schien es uns nötig zu prüfen, inwieweit die im Satz (3) enthaltene Änderung der Parameter zu einer Änderung in den Aussagen solcher Rechnungen führt. Es zeigt sich, daß der für die Pyrromethene erstellte Parametersatz (3) der Güte der Beschreibung von Absorptionsspektren dieser Systeme keinen Abbruch tut. Sowohl beim Porphin als auch beim Chlorin wird praktisch dasselbe Ergebnis wie in der Lit.^{9, 14} erhalten, im Falle des Bacteriochlorins¹⁵ wird sogar eine Verbesserung der Resultate erreicht: die beiden Hauptbanden im *Soret*-bereich wechseln ihre Lagen, wodurch die richtige, experimentell gefundene Polarisationsfolge gewahrt wird. Die Leistungsfähigkeit dieses Parametersystems zeigt sich auch an der Wiedergabe der Substitutionsverschiebungen bei Chlorinen¹⁶ — wenn man vom Oktaäthylchlorin über Pyrophäophorbid-a und Pyrophäophorbid-b zu Pyrophäophorbid-d übergeht. Sowohl die Verschiebungen im langwelligen als auch im *Soret*-bandenbereich werden qualitativ richtig gefunden.

Demnach ist die Beschreibung der Absorptionsspektren von niedermolekularen Pyrrolpigmenten sehr empfindlich auf die Parametrisierung,

* Parameter für die Carbonylgruppe: $H_{CC} = 8,7$; $H_{OO} = 17,3$; $\beta_{CC} = -2,4$; $\beta_{CO} = -3,1$; $\gamma_{CC} = 8,25$ und $\gamma_{OO} = 14,6$ eV.

wogegen kleinere Änderungen am Parametersatz im Fall der makrozyklischen Pigmente ohne weitreichende Konsequenzen bleiben.

Die Beschreibung protonierter Pyrromethene

Wie in einer vorangegangenen Mitteilung² nachgewiesen werden konnte, ist im Zeitbereich der elektronischen Anregung die positive Ladung bei protonierten Pyrromethenen delokalisiert. Lage und Form

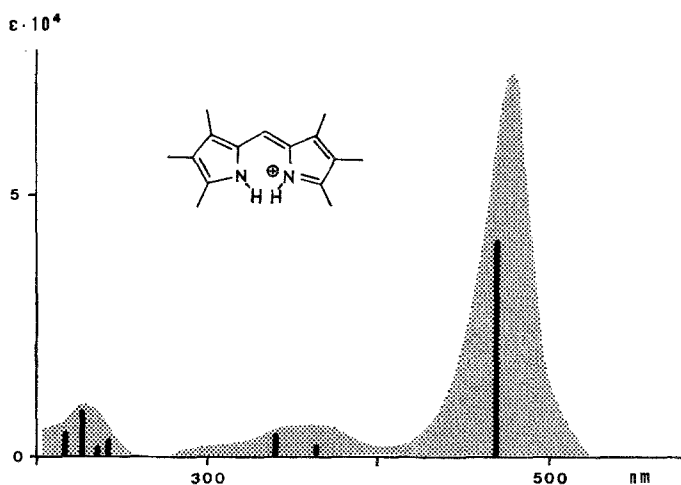


Abb. 2. Absorptionsspektrum von $1 \cdot H^+$ (Äthanol) und PPP-Rechenergebnis

des N_{1s} -Niveaus im Röntgenphotoelektronenspektrum weisen darauf hin, daß die beiden Stickstoffatome gleichwertig sind, und daß die positive Ladung weitgehend an ihnen zu finden ist.

Parametersatz (4)

Der Parametersatz (4) ($H_{CC} = 8,7$; $H_{NN} = 17,5$; $\beta_{CN} = -2,2$; $\beta_{CC} = -2,4$; $\gamma_{CC} = 8,25$ und $\gamma_{NN} = 11,8$ eV) trägt diesen Fakten Rechnung und beschreibt auch die bei der Protonierung eintretende Änderung des Absorptionsspektrums, wie Abb. 2 zeigt, ausgezeichnet.

Die Beschreibung von Chelaten

Die Elektronen-Absorptionsspektren von Chelaten mit Pyrromethenen als Ligandsystem sind im Bereich der $\pi-\pi^*$ -Anregungen von Metall zu Metall oft sehr verschieden. Der Spektrentyp ähnelt in manchen Fällen dem „Phänotyp“ der freien Base oder deren Protonierungsprodukt, in anderen läßt sich keine Ähnlichkeit mit diesem

erkennen. Die Ladungsdichteverteilung an den Stickstoffatomen solcher Chelate (Röntgenphotoelektronenspektrometrie des N_{1s} -Niveaus) weist auf weitgehend gleichartige, aber nicht unbedingt identische Stickstoffatome innerhalb der einzelnen Liganden hin¹⁷. Auch in den Röntgenstrukturanalysen^{18, 19} dieser Komplexe finden sich Hinweise auf eine geringfügige Ungleichwertigkeit der Stickstoffatome des „Pyrrol“- und „Pyrrolenin“-Ringes.

Für die Beschreibung von Metallkomplexen mit Hilfe der semiempirischen Methodik hat man demnach folgendes zu beachten: Einmal üben die Metalle auf den Liganden vermöge ihrer Elektronegativität einen elektrostatischen Effekt aus, der (formal) zu einer Änderung der Ionisationspotentiale der Valenzzustände aller Ligandatome führt (er wurde z. B. in Form einer Abstandsproportionalität vom Koordinationszentrum berücksichtigt²⁰). Weiters sollten die Ionisationspotentiale der Stickstoff-Valenzzustände einander umso ähnlicher werden, je stärker das betreffende Metall in der Lage ist, die Nebenvalenz zu betätigen*. Schließlich darf auch nicht vergessen werden, daß in manchen Chelaten zwei Liganden in eine räumlich zueinander fixierte Lage kommen, die eine elektronische Wechselwirkung erlauben kann.

Da wir nur in groben Zügen die spektroskopischen Eigenheiten der Metallkomplex abschätzen wollten, um so zu einem Verständnis der Chelat-Absorptionsspektren im Allgemeinen zu kommen, haben wir vorausgesetzt, daß sämtliche Koordinationszentren durch einen mittleren Standardsatz an Parametern (sozusagen für ein „durchschnittliches“ Metall) zu beschreiben sind. Er wurde zunächst an einem Chelat eingesetzt, bei dem nur *ein* Pyrrromethenligand an *ein* Koordinationszentrum gebunden ist. Abb. 3 stellt das Elektronen-Absorptionsspektrum des Fluorborylkomplexes 5⁶ den Ergebnissen der PPP-Rechnung mit dem

Parametersatz (5)

$$H_{NN(\text{Pyrrol})} = 16,3; H_{NN(\text{Pyrrolenin})} = 11,3; H_{CC} = 6,0; \beta_{CN(\text{Pyrrol})} = -1,92; \beta_{CN(\text{Pyrrolenin})} = -2,4; \beta_{CC} = -2,4; \gamma_{CC} = 5,5; \gamma_{NN(\text{Pyrrol})} = 11,4; \gamma_{NN(\text{Pyrrolenin})} = 10,1 \text{ eV}$$

gegenüber. Sowohl die Verschiebung und Polarisation⁶ der Banden als auch der Spektrentyp werden richtig wiedergegeben.

* Man könnte sich vorstellen, daß der Wasserstoff, der ja — wie dies die Form der Wasserstoffbrückenbindung und die unterschiedliche Ladungsdichte an den beiden Pyrrromethenstickstoffatomen zeigen² — nur geringe Nebenvalenz-Aktivität besitzt, durch Atome ersetzt wird, die diese Nebenvalenz besser betätigen können; diese verstärkte Koordinationstendenz führt dann zur immer stärkeren Gleichverteilung der Ladung und zur Annäherung der Valenzzustände der beiden koordinierenden Stickstoffatome.

Die Ladungsdichten an den beiden Stickstoffatomen differieren ($\Delta q = 0,025 e$) kaum.

Es sei nun der oben angedeuteten Vermutung nachgegangen, nach der die einzelnen spektroskopischen Typen bei den Metallchelaten weniger aus dem elektrostatischen Einfluß des Metallatoms resultieren, als aus der wechselseitigen Beeinflussung der Liganden. Eine einfache Näherung, die dies berücksichtigt, besteht darin, die Coulombintegrale auch zwischen den nicht im gleichen Liganden vorliegenden Zentren aus der *Nishimoto—Mataga*-Beziehung zu schätzen und die Rechnung über das

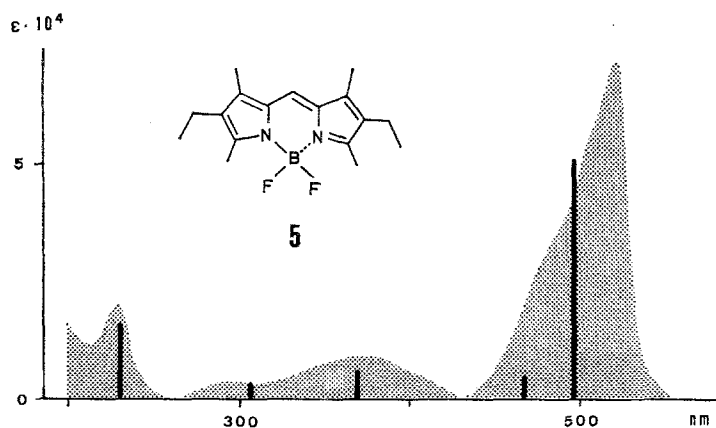


Abb. 3. Absorptionsspektrum von **5** (Äthanol) und *PPP*-Rechenergebnis

gesamte System zu erstrecken. Der Erfolg, der dieser Näherung für die Beschreibung der Absorptionsspektren von Chelaten mit zwei Liganden bestimmter geometrischer Anordnung beschieden war, deutet darauf hin, daß der Grund für die Komplexität der Chelatspektren vor allem in einer einfachen elektrostatischen Wechselwirkung der Liganden besteht:

Beginnt man mit einer tetragonalen Anordnung der Stickstoffatome (der Diederwinkel φ zwischen den beiden Ligandenebenen hat einen Wert von 90°), wie sie bei **6 a**⁶ (Zink-Chelat) vorliegt (vgl. Abb. 4), so erhält man bei der *PPP*-Rechnung, Parametersatz (5), zwei wenig separierte Banden nahezu gleicher Intensität als längstwelligen Übergang — ein Bild, das vor allem durch die Untersuchung des *LCICD* eines solchen Komplexes bestätigt wird⁶. Verringert man nun den Diederwinkel φ , so wandern die beiden erwähnten Banden unter Intensitätsverschiebung voneinander weg. In Abb. 4 ist den berechneten Daten das Absorptionsspektrum des Kupferkomplexes von 4,4'-Diäthyl-3,3',5,5'-tetramethyldipyrro-(2,2')-methen (**6 b**) (vgl. auch⁶), bei dem $\varphi = 68^\circ$ ist (Röntgenstrukturanalyse²¹), gegenübergestellt.

Für den Diederwinkel $\varphi = 0^\circ$ ist uns kein Beispiel bekannt, bei dem die beiden Liganden auch koplanar angeordnet sind, wohl aber wurde eine „stufenförmige“¹⁸ und eine „dachartige“¹⁹ Anordnung dieses

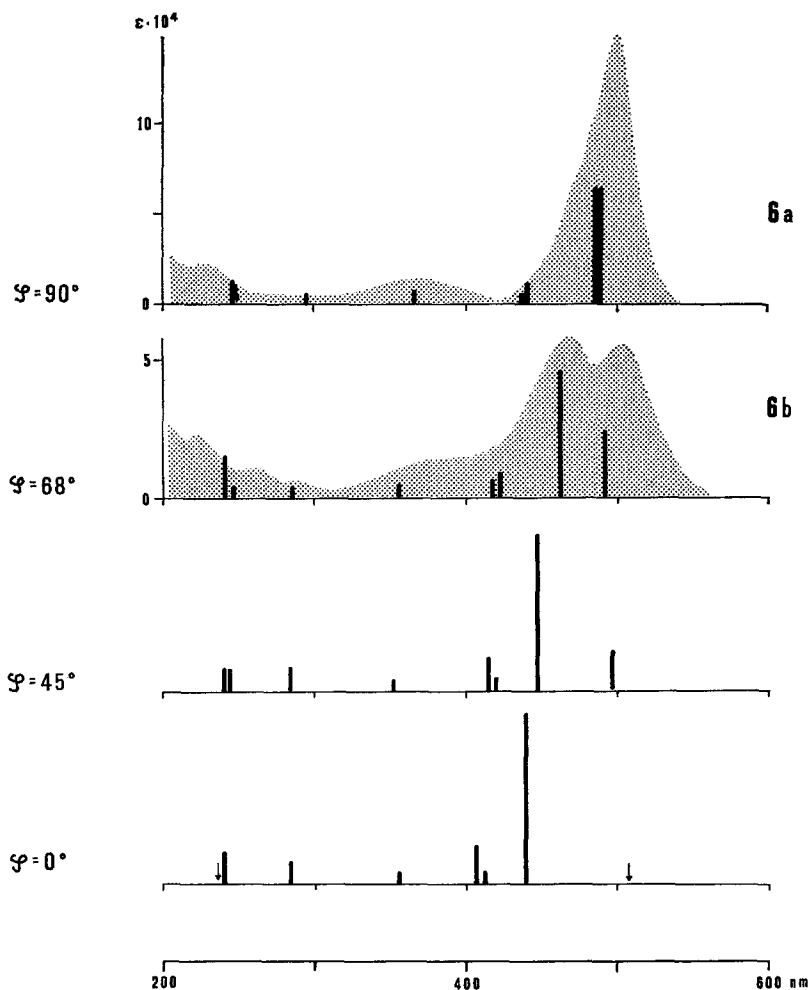


Abb. 4. Absorptionsspektren von Metallchelaten in Abhängigkeit vom Diederwinkel φ zwischen den Ligandenebenen

Typs beschrieben. Die Rechnung liefert Ergebnisse, die mit den experimentellen Absorptionsspektren für den Palladiumkomplex des 4,4'-Diäthoxycarbonyl-3,3',5,5'-tetramethyl-dipyrrol-(2,2')-methens (7, vgl. Abb. 5) und das α,γ -Dimethyl- α,γ -dihydro-octaäthylporphinato-

zink^{22, 23} gut vereinbar sind*. Im letzteren Fall ist es auch interessant, festzustellen, daß die beim freien Ligandensystem des Dihydroporphins gegenüber einem Pyrromethen, wie **1**, auftretende hypsochrome Verschiebung der intensivsten Bande²³ von der Rechnung mit der oben für die Chelate verwendeten Näherung und dem Parametersatz (3) (die beiden „Pyrromethenhälften“ des Dihydroporphins treten über die

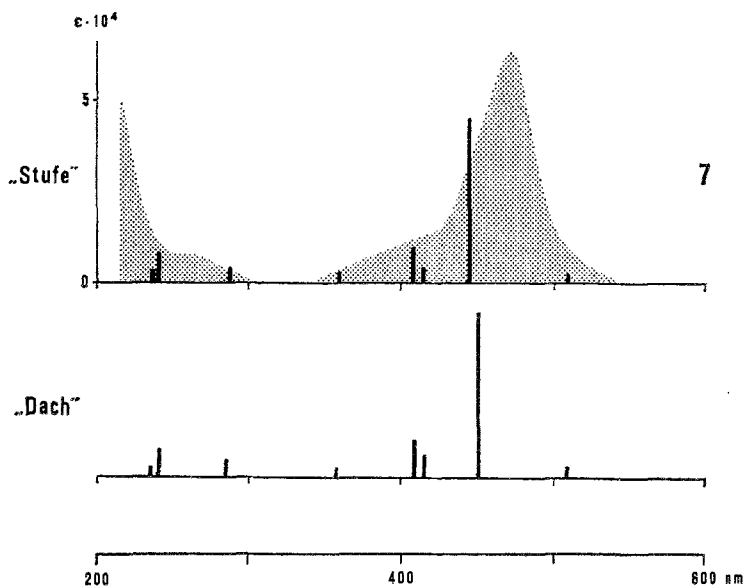


Abb. 5. Absorptionsspektrum von **7** und PPP-Rechenergebnisse für die „stufen“- und „dach“-förmige Anordnung der Liganden

Elektronenwechselwirkungsintegrale in Beziehung zueinander) einwandfrei wiedergegeben wird ($\Delta = 25$ nm** gefunden²³, $\Delta = 26$ nm be-

* Der entsprechende Cu- und Ni-Komplex²³ zeigt jeweils eine zusätzliche langwellige Bande, über deren Natur man sich im einzelnen Fall klar werden müßte. Für ihr Auftreten gibt es mehrere Möglichkeiten: So ist es denkbar, daß es eine Anregung im Rahmen des Ligandenfeldschemas ist, oder durch geringe Verformung des Systems die längstwellige Bande (vgl. Abb. 5) Intensität erhält; schließlich darf man nicht vergessen, daß ja sämtliche Rechnungen auf der Basis eines „Durchschnittsmetalls“ ausgeführt wurden und in Grenzfällen auch dies zu Verschiebungen im Spektrum führen könnte.

** Das bei ²³ beschriebene Methen hat in Benzol ein $\lambda_{\max} = 420$ nm, **1** gibt in Benzol die längstwellige Bande bei 445 nm; die für **1** berechnete längstwellige Bande wird bei der „dachartigen“ Anordnung der beiden Methenliganden aus zwei, an derselben Stelle liegenden Banden aufgebaut.

rechnet). Es ist also nicht nötig, irgendwelche Verformungen des Ligandensystems für diese, zunächst unerwartete Verschiebung verantwortlich zu machen.

Weiters ist anzumerken, daß es ja auf Grund der „geringfügig kanonischen“ Struktur der Ligandensysteme in allen Fällen (mit Ausnahme der Anordnung mit $\varphi = 90^\circ$) zwei Isomere gibt (in diesen stehen die gleichartigen Stickstoffatome näher oder entfernter voneinander). Die Rechnung zeigt, daß dies bei Anordnungen, in denen φ zwischen 90 und 50° liegt, nur Verschiebungen der Banden in der Größenordnung von 5 nm zur Folge hat, ohne am Spektrentyp (relative Intensitäten, Anzahl der Banden) etwas zu ändern. In den Fällen, in denen φ um 0° liegt, stellt sich jedoch heraus, daß für das Isomere, in dem gleichartige Stickstoffatome näher zueinander zu liegen kommen, der berechnete Spektrentyp nicht mehr mit den experimentellen Spektren zu vereinbaren ist!

Grenzen und Anwendbarkeit des Parametersatzes (3)

Obwohl die bisher gezeigten Beispiele Anlaß zu Optimismus geben, sei darauf hingewiesen, daß es in Grenzfällen nötig ist, das für die symmetrisch substituierten Pyromethene geeichte Parametersystem (3) geringfügig zu modifizieren. Wie schon angedeutet, ist die Wahl der Parameter besonders im niedermolekularen Bereich kritisch für die Beschreibung der Absorptionsspektren. Es ist dann auch nicht verwunderlich, daß in all jenen Fällen, in denen Abweichungen vom wesentlichen Merkmal symmetrisch substituierter Pyromethene eintreten, die *PPP*-Rechnung mit dem Satz (3) nicht mehr zur adäquaten Beschreibung dieser Spektren führt [dieses Merkmal ist die durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke etwas „symmetrisierte“ Struktur (vgl.⁴), zu deren Beschreibung eine Anhebung der Ionisationspotentiale der Valenzzustände für C und N erforderlich ist — vgl. die Vorgangsweise bei der Erstellung des Parametersatzes (3)].

So ist — als Extremfall angeführt — das von *Treibs* dargestellte Pyrrolylfulven²⁴ ein einfaches, substituiertes Pyrrol, dessen Absorptionsspektrum ohne weiteres mit Hilfe des eingangs erwähnten Standardsatzes (1) reproduziert werden kann.

Mit einem, für solche „Grenzfälle“ erstellten

Parametersatz (6)

$H_{NN}(\text{Pyrrol}) = 22,0$; $H_{NN}(\text{Pyrrolenin}) = 11,5$; $H_{CC} = 8,7$; $\beta_{CC} = \beta_{CN}(\text{Pyrrolenin}) = -2,40$; $\beta_{CN}(\text{Pyrrol}) = -1,92$; $\gamma_{NN}(\text{Pyrrol}) = 13,0$; $\gamma_{NN}(\text{Pyrrolenin}) = 9,7$ und $\gamma_{CC} = 8,25$ eV, lassen sich die in Abb. 6 gezeigten Absorptionsspektren befriedigend beschreiben. Für diese Verbindungen ist entweder die „Entkopplung“ der N—H · · N-

Wasserstoffbrückenbindung (8, 10, 11) oder eine unsymmetrische Polarisation des σ -Gerüsts (9) typisch.

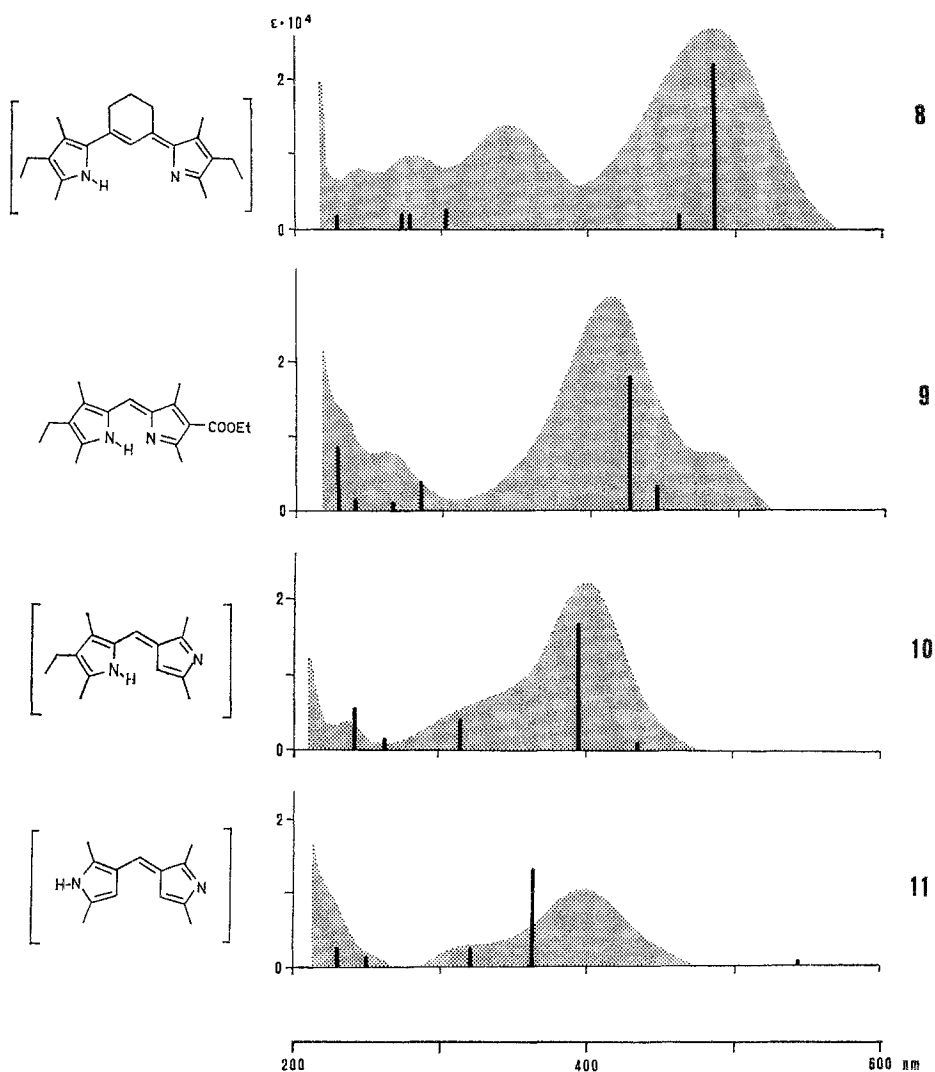
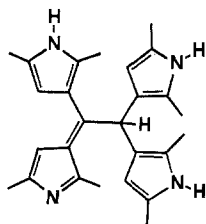


Abb. 6. Absorptionsspektren von 8—11 und PPP-Rechnenergebnisse

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die den Spektren von 8, 10 und 11 zugrunde liegenden freien Pyrromethene nicht isoliert werden konnten, sondern daß jeweils ihre Protonierungsprodukte in Methylenchlorid gelöst und nach Freisetzen mit N-Äthyl-N,N-diiso-

propylamin unter aprotischen, anaeroben Bedingungen unmittelbar gemessen wurden. Eine Reindarstellung des Methens konnten wir trotz mehrfacher Versuche in keinem Fall erreichen (vgl. für **8**²⁵). Bei **11** erhielten wir unter einer Reihe von Bedingungen das schon von *Fischer* beschriebene²⁶ Produkt, für das wir die folgende Struktur vorschlagen:



Dies ist ein weiterer Hinweis auf den Umstand, daß Methene geringer Basizität, die über keine Möglichkeit zur Ausbildung der stabilisierenden intramolekularen Wasserstoffbrücke verfügen, kaum als Methene isolierbar sind, sondern sofort unter Anlagerung eines Nucleophils (wie bei **8**²⁵), Dimerisierung (vgl. **11**) oder auch durch Übergang in ein Tautomeres (z. B. gibt die protonierte Form eines *meso*-Methyl- β,β' -pyrromethens bei der Deprotonierung sofort das zur Methenbase tautomere *meso*-Methylen-derivat²⁷) stabilisiert werden.

Nichtsdestoweniger betrachten wir die in Abb. 6 gezeigten Absorptionsspektren für **8**, **10** und **11** als typisch für den jeweiligen Methentyp.

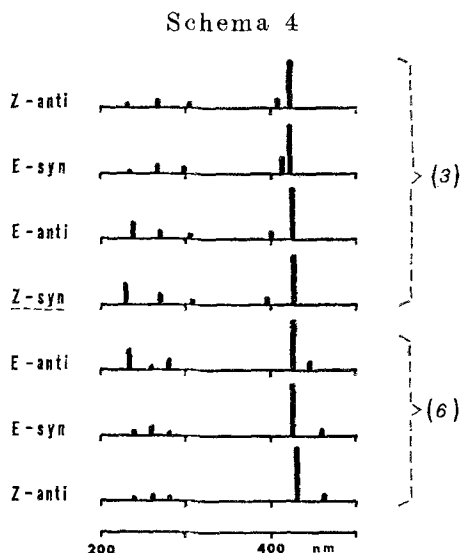
Zusammenfassende Bemerkungen — Ausblick

Es konnte nun ein Parametersatz für *PPP*-Rechnungen erstellt werden, der für die Behandlung von symmetrisch substituierten Pyrromethenen geeignet ist und der durch eine Modifikation auch auf unsymmetrisch substituierte Vertreter und auch auf solche mit entkoppelter N—H ··· N-Wasserstoffbrückenbindung angewendet werden kann. Es wurde gezeigt, daß die manchmal komplizierten Absorptionsspektren von Metallchelaten in erster Linie von der geometrischen Anordnung der Liganden herrühren.

Damit bleibt die Frage zu klären, ob und inwieweit sich die möglichen Konformeren bzw. Isomeren des Pyrromethens in ihren absorptions-spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden. Für eine solche Abschätzung kann man für ein symmetrisch substituiertes Pyrromethen den entsprechenden Parametersatz (β) verwenden, der ja an der (*Z*)-*syn*-Form (ihr Vorliegen wurde ausführlich nachgewiesen) geeicht wurde. Es ist aber auch sinnvoll, für alle andern Formen, die über keine N—H ··· N-Brücke verfügen, den für diese Fälle modifizierten Parameter-

satz (6) heranzuziehen. Das folgende Schema zeigt die Ergebnisse dieser Vorgangsweise: Die Lage der intensivsten Bande ist von der Konformation (und auch vom verwendeten Parametersatz!) unabhängig. Lediglich die Sekundärbanden ändern Ort und Intensität (wobei praktisch nur die langwellige Sekundärbande von der Wahl des Parametersatzes betroffen ist).

Auf Grund dieser Rechnungen scheint es aussichtslos, die *anti*- bzw. (*E*)-Formen der Pyromethene durch ihre Absorptionsspektren



nachzuweisen (z. B. nach einer photochemischen Isomerisierung, wie sie die Bindungsordnungen in Grund- und angeregtem Zustand an der „Doppelbindung“ aussichtsreich erscheinen lassen). Eine experimentelle Entscheidung zwischen den Sätzen (3) und (6) für die Behandlung der nicht durch eine Wasserstoffbrücke stabilisierten Zustände ist in Hinblick auf die Absorptionsspektren von Gallenpigmenten⁶ wünschenswert. Studien über die Synthese geeigneter Modellverbindungen sind im Gange.

Herrn Prof. Dr. P. Schuster (Institut für Theoretische Chemie, Univ. Wien) danken wir sehr herzlich für die Überlassung von Programmdecks und anregende Diskussionen; das CARY-15-Spektrophotometer wurde aus Mitteln der Stiftung Volkswagenwerk erworben. Das Projekt wird finanziell durch die Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Kernresonanz-, Massen- und Absorptionsspektren wurden mit den Spektrometern A-60 A (Varian), CH-7 (Varian-MAT) und CARY-15 aufgenommen.

Für die Messung der Absorptionsspektren verwendete man Lösungsmittel der „Uvasol“-Qualität (Küvetten von 1 und 10 mm Schichtdicke) und analysenreine Verbindungen. Spektren, die der Literatur entnommen wurden, sind als solche im Text gekennzeichnet. Die Darstellung und Reinigung der Verbindungen **1**³, **3**², **5**⁶, **6 a**⁶, **6 b**⁶, **7**^{2, 18}, und der protonierten Derivate von **8**²⁵, **9**^{1, 3, 5} und **10**²⁸ wurden bereits beschrieben.

Freisetzungsversuche und Identifizierung von **11**

11 · HClO₄ stellte man nach ²⁶ dar, Schmp. 220° (Zers.).

NMR (DMSO-d₆, δ): 12,5 (breites s, 2 H), 8,15 (s, 1 H), 6,72 (breites s, 2 H), ppm.

MS (70 eV) bis 200° kein Spektrum zu erhalten.

Dieses Material wird auch unter *Fischers* Bedingungen²⁶ durch Umsetzung des Acetonkondensates von 2,5-Dimethylpyrrol²⁹ in mäßigen Ausbeuten erhalten.

Bei der Freisetzung der Methenbase (NaOH/H₂O/Äthanol nach ²⁶; NH₃/H₂O/Äthanol; NH₃/Äthanol; N-Äthyl-N,N-diisopropylamin/Pyridin; N,N-Dimethylaminomethyl-polystyrol/Methylenchlorid und NaOH/DMSO) wurde in allen Fällen das von *Fischer* beschriebene ²⁶ Produkt erhalten:

NMR (CDCl₃, δ): 7,5 (breit, 4 H), 6,37 (breit, 2 H), 5,55 (breit, 2 H), 2,91 (s, 1 H), 2,40/2,26/2,16/1,93 (Schwerpunkte überlagerter, breiter Methylsignale, insgesamt 24 H).

MS (70 eV, 170°): 400 (4) (M), 398 (2), 295 (2), 307 (4), 306 (9), 305 (4), 290 (2), 313 (6), 312 (6), 203 (4), 202 (30), 201 (18), 200 (2), 199 (2), 187 (13), 114 (4), 108 (12), 107 (55), 96 (4), 95 (60), 94 (100), 93 (15), 80 (15), 79 (2), 78 (4), 77 (4), 67 (6), 66 (4), 65 (4), 54 (8), 42 (20) m/e (%). C₂₆H₃₂N₄.

Auf Grund dieser Daten schlagen wir eine dimere Struktur (vgl. Formel auf S. 110) vor.

Literatur

- ¹ 6. Mitt.: H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 1019 (1974).
- ² H. Falk, O. Hofer und H. Lehner, Mh. Chem. **105**, 366 (1974).
- ³ H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 853 (1974).
- ⁴ H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 995 (1974).
- ⁵ H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 1004 (1974).
- ⁶ H. Falk, O. Hofer und H. Lehner, Mh. Chem. **105**, 169 (1974).
- ⁷ J. E. Bloor und N. Brearly, Canad. J. Chem. **43**, 1761 (1965).
- ⁸ J. E. Bloor, P. N. Daykin und P. Boltwood, Canad. J. Chem. **42**, 121 (1964); J. E. Bloor und F. Paradejordi, Theor. Chim. Acta **1**, 83 (1962).
- ⁹ J. V. Knop und A. Knop, Z. Naturforsch. **25 a**, 1720 (1970).
- ¹⁰ J. Ladik und G. Biczó, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **62**, 401 (1969).
- ¹¹ H. Falk, W. Fröstl, O. Hofer und K. Schlögl, Mh. Chem. **105**, 598 (1974).
- ¹² Die Daten für **2** und **4** stammen aus: R. W. Gwy und R. A. Jones, Austral. J. Chem. **18**, 363 (1965).
- ¹³ C. Weiss, Jr., J. Molec. Spect. **44**, 37 (1972).

- ¹⁴ J. V. Knop und H. Stichtenoth, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 639 (1972).
¹⁵ J. V. Knop und L. Knop, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 1663 (1972).
¹⁶ L. P. Vernon und G. R. Seely, *The Chlorophylls*. New York: Academic Press. 1966.
¹⁷ H. Ebel und H. Falk, *Z. Analyt. Chem.*, im Druck.
¹⁸ F. C. March, D. A. Couch, K. Emerson, J. E. Fergusson und W. T. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1971 A**, 440.
¹⁹ P. N. Dwyer, J. W. Buchler und W. R. Scheidt, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2789 (1974).
²⁰ P. O'Donnell Offenhardt, B. Hopf Offenhardt und M. Mei Fung, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2966 (1970); vgl. zum Problem des Einflusses von Metallen auf Ligandsysteme vor allem: J. H. Furhop, K. H. Kadish und D. G. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5140 (1973) und J. H. Furhop, *Angew. Chem.* **86**, 363 (1974).
²¹ M. Elder und B. R. Penfold, *J. Chem. Soc.* **1969 A**, 2556.
²² J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock und H. H. Schneehage, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **206**, 116 (1973).
²³ J. W. Buchler und L. Puppe, *Ann. Chem.* **740**, 142 (1970); **1974**, 1046.
²⁴ A. Treibs und N. Häberle, *Ann. Chem.* **739**, 220 (1970).
²⁵ A. Treibs und E. Herrmann, *Ann. Chem.* **589**, 207 (1954).
²⁶ H. Fischer und K. Smeykal, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 544 (1924).
²⁷ A. Treibs, E. Herrmann, E. Meissner und A. Kuhn, *Ann. Chem.* **602**, 153 (1957).
²⁸ O. Piloty, W. Kranich und H. Will, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **47**, 2531 (1914).
²⁹ A. Treibs, K. Jacob, F. H. Kreuzer und R. Tribollet, *Ann. Chem.* **742**, 107 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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