

Zum Mechanismus der photochemischen (Z) \rightleftharpoons (E)-Isomerisierung von Gallenpigment-Partialstrukturen

Kurze Mitteilung

Von

Heinz Falk und Franz Neufingerl

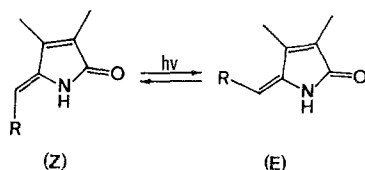
Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 7. Juli 1977)

Concerning the Mechanism of the Photochemical (Z) \rightleftharpoons (E) Isomerization of Bile Pigment Partial Structures

The photochemical isomerization (Z) \rightleftharpoons (E) at the exocyclic double bond of pyrromethenones is shown to proceed via a singlet excited state using sensitization and quenching experiments as well as measuring quantum yields of isomerization, fluorescence and phosphorescence.

An einem Arylmethylenpyrrolinonderivat (R = p-Tolyl) ließ sich erstmals¹ zeigen, daß die exocyclische Doppelbindung des Pyrrolinonringes einer photochemischen Isomerisierung zugänglich ist. Dieses Reaktionsprinzip konnte in der Folge auch auf Pyrromethenone (z. B. R = 2-Pyrryl) ausgedehnt werden² und hat schließlich zur Darstellung eines diastereomeren (geometrisch isomeren) Bilatriens-*abc* geführt³.



Über den Mechanismus der *thermisch* verlaufenden Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes [(Z) \rightleftharpoons (E)] haben wir ausführlich berichtet^{2, 4}: aus einer Reihe experimenteller Befunde wurde auf einen Verlauf über ein dipolares Zwischenglied geschlossen. Hier sollen nun einige Argumente angeführt werden, die eine Aussage über den Ablauf der *photochemischen* Reaktion gestatten.

Die Photochemie von Gallenfarbstoffen bzw. Pyrromethenonen in Gegenwart von Oxidationsmitteln ist in Hinblick auf die Phototherapie der Gelbsucht Neugeborener ein intensiv studiertes Gebiet⁵. Die wesentlichen Befunde bestehen darin, daß Bilirubin bzw. Pyrromethenone die Sensibilisierung der Reaktion ${}^3\text{O}_2 \rightarrow {}^1\text{O}_2$ ermöglichen⁵ und Bilirubin einen Triplettzustand im Bereich um 36 kcal/Mol besitzt, der mit einer Quantenausbeute von $\leq 0,1$ durch Einstrahlen bei 353 nm populiert werden kann⁶.

Es war naheliegend zu vermuten, daß die Isomerisierung an der Doppelbindung (wie dies bei vielen der klassischen Fälle bekannt ist) über den Triplettzustand des betreffenden Moleküls abläuft.

Die folgenden experimentellen Befunde weisen jedoch mit weitgehender Sicherheit auf einen Mechanismus hin, der den Weg über einen Singlettzustand nimmt:

1. Arylmethylenpyrrolinone und Pyrromethenone zeigen, wenn überhaupt, nur schwache Fluoreszenz (Quantenausbeute $\leq 0,005$).

2. Bei keinem dieser Derivate ist Phosphoreszenz nachzuweisen (Quantenausbeute $< 0,0005$; $\tau < 1$ msec).

3. Die Quantenausbeute für die Isomerisierung (*Z*) \rightarrow (*E*) liegt für Arylmethylenpyrrolinone und Pyrromethenone im Bereich um 0,3.

4. Die Isomerisierungsgeschwindigkeit wird durch die Gegenwart von Sauerstoff nicht beeinflußt.

5. Weder ein externer (CH_3J) noch ein interner ($\text{R} = p\text{-Bromphenyl}$) Schweratomeffekt ist zu beobachten.

6. Die Isomerisierung wird durch Triplettquencher, wie Ferrocen⁷, 1,4-Dichloro-2,3-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-2-en-2,3-dioxi⁸ und 1,4-Dichloro-2,3-diaza-hexacyclo[5.5.1.0^{4,11}.0^{5,13}.0^{6,10}.0^{8,12}]tridec-2-en-2,3-dioxi⁸ nicht gehemmt.

7. Bei Einstrahlen der typischen Wellenlängen von Triplett-Sensibilisatoren wie Naphthalin, Phenanthren, Fluorenon, Pyren und Rose bengal erfolgt keine Isomerisierung.

Zunächst zeigen die Befunde (1) und (2), daß praktisch die gesamte Energie auf strahlungslosen Wegen umgesetzt wird. Befund (3) und die oben zitierte Information aus der Photophysik des Bilirubins⁶ ergeben für einen Triplettmechanismus einen Widerspruch (die Quantenausbeute der Isomerisierung ist ja höher als die der Triplettbildung). Einem solchen Mechanismus widerspricht auch der Befund (5), da ja der Schweratomeffekt zu einer deutlichen Erhöhung der Isomerisierungsgeschwindigkeit führen müßte. Das größte Gewicht hat jedoch die Kongruenz der Experimente (6) und (7), welche zeigt, daß der Triplettzustand am Zustandekommen der Reaktion (*Z*) \rightarrow (*E*) nicht beteiligt sein kann.

Die photochemische Isomerisierung von Pyromethenonen verläuft damit ähnlich wie z. B. die direkte Photoisomerisierung von Stilbenen⁹. Über Details und weiterführende Untersuchungen soll im Rahmen einer ausführlichen Mitteilung berichtet werden.

Diese Arbeit wurde von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien finanziell gefördert.

Literatur

- ¹ H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer, Mh. Chem. **106**, 301 (1975).
- ² H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer, Tetrahedron Lett. **1975**, 559; H. Falk, K. Grubmayr, G. Höllbacher, O. Hofer, A. Leodolter, F. Neufingerl und J. M. Ribó, Mh. Chem. **108**, 1113 (1977).
- ³ H. Falk und K. Grubmayr, Angew. Chem. **89**, 487 (1977); Internat. Ed. (1977).
- ⁴ H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl und J. M. Ribó, Mh. Chem. **107**, 831 (1976); H. Falk, O. Hofer und A. Leodolter, l. c. 907 (1976).
- ⁵ A. F. McDonagh, Biochem. Biophys. Res. Commun. **44**, 1305 (1971); D. A. Lightner, Photochem. Photobiol. **19**, 457 (1974); D. A. Lightner und Y. T. Park, Tetrahedron Lett. **1976**, 2209; C. S. Foote und T. Y. Ching, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 6209 (1975); J. O. Grunewald, J. C. Walker und E. R. Strope, Photochem. Photobiol. **24**, 29 (1976).
- ⁶ E. J. Land, Photochem. Photobiol. **24**, 475 (1976).
- ⁷ W. G. Herkstroeter, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 4161 (1975).
- ⁸ P. Singh und E. F. Ullman, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 3018 (1976); für die Überlassung dieser Quencher danken wir Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser sehr herzlich.
- ⁹ J. B. Birks, Chem. Phys. Lett. **38**, 437 (1976).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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