

Zur photochemischen (*Z*) \rightleftharpoons (*E*)-Isomerisierung von Gallenpigment-Partialstrukturen

Kurze Mitteilung

Von

Heinz Falk, Karl Grubmayr und Franz Neufingerl

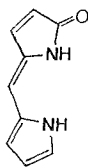
Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 7. Juli 1977)

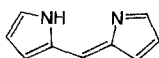
*Concerning the Photochemical (*Z*) \rightleftharpoons (*E*) Isomerization of Bile Pigment Partial Structures*

The photochemical (*Z*) \rightleftharpoons (*E*) isomerization of the exocyclic double bond is only possible in pyrromethenones (partial structure **1**) but not in **2—4**. From spectral investigations, chelation and methylation of certain positions within these structures it can be shown that it is most probably a proton transfer reaction which competes successfully with the isomerization.

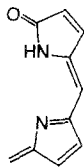
Von den Gallenpigment-Partialstrukturen (**1—4**)¹⁻⁴, die über exocyclische Doppelbindungen verfügen, konnte bislang die photochemische Isomerisierung (*Z*) \rightleftharpoons (*E*) nur bei Pyrromethenonen (**1**)¹ (bzw. den analogen Arylmethylenpyrrolinonen¹) beobachtet werden. Im folgenden seien einige Befunde zur Klärung der Ursachen, welche das Zustandekommen dieser Reaktion bei den Strukturen **2—4** vereiteln, mitgeteilt und diskutiert.



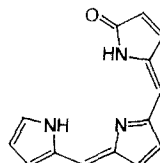
1



2



3

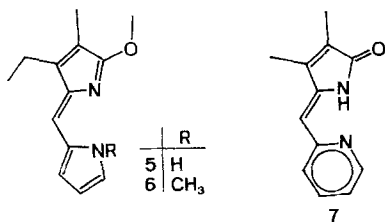


4

Wie bei **1**, so verläuft auch bei **2—4** die Deexcitation der angeregten Zustände praktisch strahlungslos (Quantenausbeute der Fluoreszenz $\leq 0,0005$; keine Phosphoreszenz: $< 0,0005$, $\tau < 1$ msec, 77 K, entgast).

Für den Mechanismus der photochemischen Reaktion konnte für **1** der Weg über einen angeregten Singlettzustand weitgehend sichergestellt werden⁵. Den Strukturen **2—4** gemeinsam ist jeweils ein außerordentlich „bewegliches“ Proton²⁻⁴ und ein Stickstoffatom mit einem einsamen Elektronenpaar, so daß zwei Ursachen für das Nichtablaufen der Isomerisierung denkbar sind: Der im Grundzustand außerordentlich rasche Protonentransfer läuft auch im angeregten Zustand unter Deexzitation ab (liefert also ein „Phototautomeres“) oder aber der Übergang vom Niveau des einsamen Elektronenpaars liegt energetisch tiefer als der $\pi-\pi^*$ -Übergang, der der langwelligen Hauptbande zuzuordnen ist. Wohl sind sämtliche der folgenden Befunde prinzipiell durch beide Hypothesen zu befriedigen; das Ergebnis einer *CNDO/2*-Rechnung für **2**⁶, nach dem die Abfolge der höchsten besetzten Zustände π , π , n , π , σ , . . . ist, läßt uns jedoch vermuten, daß der Übergang, der dem einsamen Elektronenpaar zuzuordnen ist (und für den es trotz einiger Bemühungen auch keinen experimentellen Nachweis gibt, vgl. ²), keine Rolle bei der Unterdrückung der Photoisomerisierung spielt.

Blockiert man bei den Pyrromethenen **2** durch Bildung des Difluoroborylchelates den Protonentransfer und die Photoisomerisierungsmöglichkeit, so wird der bevorzugte Deexzitationsweg die Fluoreszenz (Quantenausbeute $\approx 0,9$). Wenn man die NH-Gruppierung in **2** gegen NCH_3 austauscht bzw. durch Heteroatome, wie O oder S, ersetzt, so wird die Photoisomerisierung beobachtbar⁷. Entsprechendes ist bei den Lactimäthern **5** und **6** aus **1** zu beobachten: Wie **2** wird **5** photochemisch nicht isomerisiert; bei **6** läuft die Reaktion dagegen glatt ab.



Es wäre kaum verständlich, wollte man zur Erklärung dieser Erscheinung eine hypsochrome Verschiebung der $n-\pi^*$ -Bande (wodurch der $\pi-\pi^*$ -Übergang wieder zur längstwelligen Bande würde) durch die zusätzliche Methylierung am Pyrrolstickstoff bei **6** verantwortlich machen.

Die Bildung des Difluoroborylchelates im Bereich der Pyrromethen-partialstruktur von **4** führt neben einer vermehrten Fluoreszenz dazu, daß beide Isomere an der exocyclischen Doppelbindung des Lactam-fragmentes als Produkte einer photochemischen Reaktion faßbar werden.

Schließlich bilden die Ergebnisse der Untersuchung des Pyridylkondensates **7**³ eine gute Ergänzung zu den bisher dargelegten Befunden: Die starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung³ führt hier zu einer Einschränkung der thermischen Beweglichkeit und damit zur Fluoreszenz in apolaren Lösungsmitteln (Quantenausbeute $\approx 0,04$). Die enorme Stokesverschiebung ($\lambda_{\text{max.}}^{\text{Abs.}} = 346$, $\lambda_{\text{max.}}^{\text{Em.}} = 517$ nm; Hexan) zusammen mit der Abschätzung³ der pK-Werte des angeregten Zustandes [aus der Verschiebung der „Hauptbande“ bei Protonierung und Deprotonierung von (E)-**7** folgt mit $\text{p}K_{\text{I}} = 4,15$ ³ und $\text{p}K_{\text{II}} = 17,3$ ⁹: $\text{p}K_{\text{I}}^* = 14,1$ und $\text{p}K_{\text{II}}^* \approx 0$] zeigt, daß es sich bei der fluoreszierenden Species um das durch Protonentransfer gebildete Zwitterion handelt. Beim Übergang zu Lösungsmitteln, die mit der Wasserstoffbrückenbindung konkurrieren³ (Methanol), sinkt die Quantenausbeute der Fluoreszenz auf 0,004 ab. Die Quantenausbeuten der Photoisomerisierung betragen in den genannten Lösungsmitteln 0,24 bzw. 0,13 (vgl. dazu auch ¹⁰).

Es liegt auf der Hand, daß bei der von uns jüngst aufgefundenen (Z) \rightarrow (E)-Isomerisierung von an Aluminiumoxid adsorbierten Bilatrienen-*abc*¹¹ analoge Vorgänge und deren Hemmung durch Adsorption in Erwägung gezogen werden können.

Versuche, auch unter Heranziehung von quantenchemischen Rechenverfahren ein detailliertes Bild dieses Bereiches der anaeroben Photochemie von Gallenpigmenten zu zeichnen, sind im Gange.

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

Literatur

- ¹ 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); H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer, *Mh. Chem.* **106**, 301 (1975).
- ² H. Falk, O. Hofer und H. Lehner, *Mh. Chem.* **105**, 169 (1974); H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, l. c. **105**, 853, 1004, 1019 (1974); H. Falk und O. Hofer, l. c. **105**, 995 (1974), **106**, 97 (1975).
- ³ H. Falk und Grubmayr, *Mh. Chem.* **108**, 625 (1977).
- ⁴ H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr und O. Hofer, *Z. Naturforsch.* **32 b**, 299 (1977).
- ⁵ H. Falk und F. Neufingerl, *Mh. Chem.* **108**, 1181 (1977).
- ⁶ O. Hofer und H. Falk, nicht im Detail publiziert, vgl. ².
- ⁷ J. A. Koevering und J. Lugtenburg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, 55 (1977).
- ⁸ Vgl. A. Weller, *Z. Elektrochem.* **60**, 1144 (1956); Übersicht: J. F. Ireland und P. A. H. Wyatt, *Adv. Phys. Org. Chem.* **12**, 131 (1976).

- ⁹ H. Falk und A. Leodolter, in Vorbereitung.
- ¹⁰ H. Falk und K. Grubmayr, *Angew. Chem.* **89**, 487 (1977); *Internat. Ed.* (1977).
- ¹¹ Vgl. D. A. Lightner und Y. T. Park, *J. Heterocycl. Chem.* **14**, 415 (1977).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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