

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 27. Mitt.¹:

Zur anaeroben Photochemie von Gallenpigmenten: Die Reaktionsdichotomie der Photoisomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen

Heinz Falk*, Karl Grubmayr und Franz Neufingerl

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 22. Dezember 1978. Angenommen 18. Februar 1979)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XXVII: The Anaerobic Photochemistry of Bile Pigments: The Reaction Dichotomy of the Photoisomerization at Exocyclic Double Bonds

Pyrromethenones are isomerized into their diastereomers at the exocyclic double bond by light, whereas dipyrromethenes and methylenepyrrolylmethylenepyrrolinones as well as integral bile pigments containing these two partial structures (biliviolines, biliverdines) are not. The reason for this dichotomy was shown by investigation of model compounds to be neither the thermodynamically and kinetically instable product nor the availability of low states of lone pair character. Instead the very efficient radiationless decay of the excited singlet proceeds via a desactivation process being a tunneling between excited and ground state potential surfaces. Calculations according to this theory of *Formosinho* affords quantitative results which are in excellent agreement with experimental data. Another desactivation mode comes from the crossing of the potential surfaces of the ground state of one tautomeric form with those of the excited state of another, leading to a proton transfer process. The molecular basis of these processes is shown to be inter- as well as intramolecular hydrogen bonding.

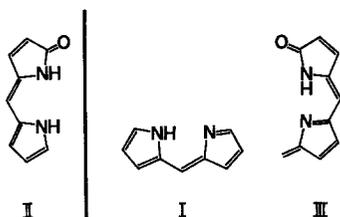
(*Keywords: Bile pigments; Photochemistry; Photoisomerization; Radiationless deexcitation; Reaction dichotomy*)

Einleitung

In der ersten Mitteilung über die anaerobe Photochemie von Gallenpigmenten¹ haben wir die gesamte Problematik dargelegt und zunächst nachgewiesen, daß der Weg der Emission sowohl bei Partialstruktursystemen als auch bei integralen Pigmenten von untergeord-

netter Bedeutung für die Desaktivierung angeregter Zustände ist, wogegen die strahlungslosen Prozesse dabei die tragende Rolle spielen.

In dieser Mitteilung wird untersucht, worin die Ursachen der auffallenden Dichotomie im photochemischen Verhalten der einzelnen Subsysteme von Gallenfarbstoffen liegen und welche Folgen dies im Bereich der integralen Pigmente zeitigen kann. Es wurde nämlich im Verlauf unserer Arbeiten festgestellt, daß es Systeme gibt, die keinen Hinweis auf den Ablauf einer photochemischen Isomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen erkennen lassen^{2,3} und solche, bei denen diese Isomerisierung zum photostationären Diastereomergemisch glatt erfolgt⁴⁻⁷. Erstere gehören zu den Partialstrukturen Pyrromethen (I) und Methylenpyrrolylmethylenpyrrolinon (III), letztere zu den Pyrromethenonen (II).



Problemstellung — Methodik

Die wesentliche Frage ist jene nach der Ursache für die geschilderte Reaktionsdichotomie. Prinzipiell ist festzustellen, daß hier Konkurrenzprozesse ablaufen, oder aber bei bestimmten Systemen eben das gebildete Photoprodukt auf Grund seiner geringen kinetischen und thermodynamischen Stabilität eine für die Beobachtung zu kurze Lebensdauer hat. Als Konkurrenzprozesse sind denkbar: 1. Die Emission (sie wurde in der vorangegangenen Mitteilung¹ als unwesentlich erkannt), 2. der „Einschub“ eines tieferenergetischen $n-\pi^*$ -Überganges, 3. wirksame Schwingungsrelaxationsmechanismen bzw. Phototautomerieprozesse, die unter Desaktivierung verlaufen. Neben spektroskopischen Methoden für die Differenzierung einzelner Faktoren kann man beim vorliegenden Problem sicherlich durch synthetische Modifikation an Modellsystemen Informationen über die einzelnen Prozesse erhalten. Unsere vorläufigen Untersuchungen⁸ hatten hier ergeben, daß die Blockierung von aciden Wasserstoffatomen durch Methylierung oder Chelierung das Mittel der Wahl ist, um empirisch die Grenzen abzustecken.

Für die Untersuchung des Mechanismus der bevorzugten strahlungslosen Desaktivierung schien die näherungsweise Konstruktion von Potentialen (z. B. geeignete *Morse*-Funktionen) für Grundzustand und angeregte Zustände geeignet zu sein. Die kürzlich formulierte und für eine Reihe von Problemen sehr erfolgreich eingesetzte Theorie der strahlungslosen Desaktivierung⁹, die das Tunneln zwischen den einzelnen Potentialflächen zur Grundlage hat, sollte hier das weitere Verständnis der Vorgänge ermöglichen. *Formosinho*^{9,10} zeigte, daß vor allem die $X-H$ -Valenzschwingungen den entscheidenden Beitrag leisten. Wesentlich für diesen Desaktivierungsmechanismus sind aber inter-¹¹ und intramolekulare¹² Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen.

Für die Rechnungen haben wir *Morse*-Funktionen der Form $V(x) = D \cdot (-e^{-a \cdot x})^2$ mit $a = (2 \cdot \pi^2 \cdot \mu \cdot c/D \cdot h)^{1/2} \cdot \tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}$ = Frequenz der Schwingung von $X-H$ in cm^{-1} ; μ = reduzierte Masse aus $1/\mu = 1/m_H + 1/M - 1$; $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$; D = Dissoziationsenergie der Bindung $X-H$ in cm^{-1} ; h = Plancksches Wirkungsquantum = $6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$)⁹ verwendet. Die Geschwindigkeitskonstante (k) für die Konversion zwischen Zuständen ist nach⁹ unter den dort eingeführten Voraussetzungen und Näherungen gegeben durch:

$$k = \nu \cdot \exp \{ -(2\pi/h) \cdot [2 \cdot \mu \cdot (D' - E_v)]^{1/2} \cdot \Delta x \} \quad (1)$$

[ν = Frequenz der $X-H$ -Valenzschwingung (s^{-1}); D' = Höhe der Barriere durch die das Tunneln erfolgt (erg); E_v = Nullpunktenergie der $X-H$ -Schwingung ($= \tilde{\nu}_{X-H}/2$); Δx = isoenergetischer Abstand zwischen den Potentialflächen des tiefer gelegenen Zustandes vom Umkehrpunkt der Grundschwingung der höheren Potentialfläche].

Die Abschätzung der inhärenten Lebensdauer von angeregten Zuständen erfolgte über $\tau^0 = 3,5 \cdot 10^8 / \tilde{\nu}^2 \cdot \Delta \tilde{\nu}_{1/2} \cdot \epsilon$ (Lit.¹³) aus den UV-VIS-Spektren (langwelligste Bande).

Um einen Einblick zu bekommen, welche Spezies im angeregten Zustand in Hinblick auf die Tautomerie acider Protonen vorherrscht, schätzte man über einen *Förster*-Zyklus die pK -Werte für den angeregten Zustand aus den pK -Werten des Grundzustandes und den spektroskopischen Daten für die Protonierung und Deprotonierung ab mit¹⁴ $\Delta pK_a = 0,00209 \cdot (\tilde{\nu}_B - \tilde{\nu}_{BH})$; 298 K.

Ergebnisse und Diskussion

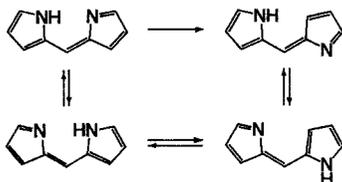
Mögliche Ursachen für die Dichotomie

1. Thermodynamische oder kinetische Instabilität von Produkten

Bei der Bestrahlung von Pyrromethenen wie z. B. **8** oder **9** erhält man auch bei tiefen Temperaturen (z. B. in Gläsern bei 77 K) keinen Hinweis auf eine Photoisomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung; dies ist aus zwei Gründen kein Argument für die Klärung des Problems:

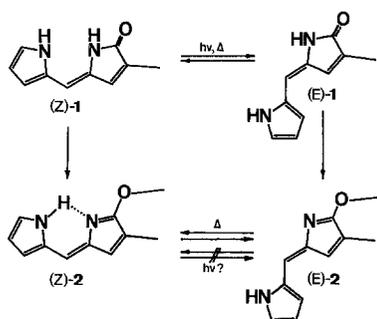
Einerseits zeigen Pyrromethenone wie **1** oder **11** unter solchen extremen Bedingungen (*EPA*, 77 K) keine Photoisomerisierung, obwohl sich diese bei Raumtemperatur⁵ bequem nachweisen läßt. Andererseits sind bei der Isomerisierung eines Pyrromethens keine dramatischen Unterschiede bezüglich des spektroskopischen Verhaltens der Diastereomeren zu erwarten¹⁵. Daß die N-Alkylierung von Pyrromethenen, wie auch der Austausch des NH gegen O oder S die Photoisomerisierung zuläßt¹⁶, deutet zwar darauf hin, daß das acide Proton

Schema 1



in einer bestimmten Weise für die Dichotomie verantwortlich ist, klärt aber natürlich ebensowenig das Problem. Diese Derivate weisen ja nicht mehr den mit hoher Geschwindigkeit verlaufenden inter- und intramolekularen Protonenaustausch auf¹⁷, der nach Schema 1 die rasche Umwandlung der Diastereomeren ineinander bedingen sollte.

Einen weiteren Hinweis in diese Richtung liefern die Pyrromethenon-Laktim-ether, die man ja auch als unsymmetrisch substituierte Pyrromethene auffassen kann. So ermöglicht es die günstige Gleichgewichtslage zwischen den geometrischen Isomeren von **1**⁷ durch Alkylierung die entsprechenden Laktimether **2** zu erhalten. Die ther-

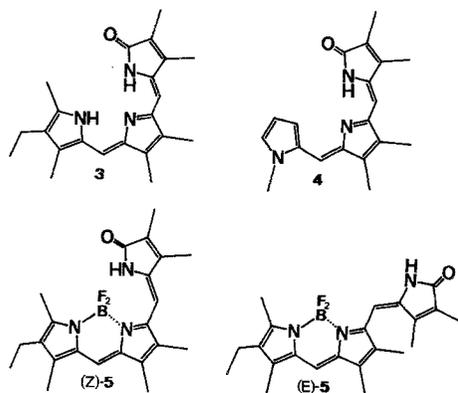


mische Stabilität von (*E*)-**2** reicht gerade noch für den Nachweis aus; man konnte also hier versuchen, die Frage nach der thermischen Stabilität zu beantworten — das Ergebnis eines solchen Experiments läßt aber wegen der Unsicherheit in bezug auf die Konkurrenz von thermischer und photochemischer Bildung von (*E*)-**2** aus (*Z*)-**2** keine sichere Aussage zu (vgl. Exp. Teil).

Ob die thermische Instabilität des Produktes bei Pyrromethenen zur beobachteten Dichotomie führt, läßt sich damit nicht mit Sicherheit verneinen, ist aber sehr unwahrscheinlich.

Bezüglich der exocyclischen Bindung von Laktamen ist dieses Problem einfacher zu lösen — die thermische Barriere für die Rückreaktion^{6, 7, 18} ist sogar für eine Isolierung ausreichend^{5, 6}. Trotzdem kann man aber bei Tripyrrinen^{2, 3} und Bilatrienen-abc¹⁹ (wo man ja sogar ein geometrisches Isomeres kennt^{19, 20}) keine Isomerisierung beobachten. So führt die Bestrahlung von **3** unter Variation der Bedingungen zu keinem Photoisomeren. Wird das acide „pyrromethenoide“ Proton durch Methylierung (**4**) eliminiert², was zum Prototyp der Partialstruktur **III** führt, ist ebenfalls keine Umsetzung möglich. Nur wenn dieses acide Proton und der Wasserstoffbrückenacceptor blockiert wird, wie dies in **5** durch eine „Chelatklammer“ erreicht wurde, liefert die Bestrahlung ein Photostationär-

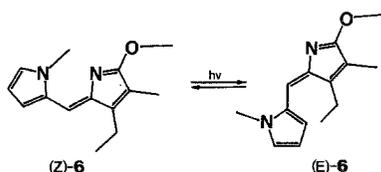
zustandsgemisch, woraus die beiden Isomeren (*Z*)- und (*E*)-**5** zu isolieren sind. Dieses Experiment zeigt deutlich, daß das acide Proton und ein Wasserstoffbrückenacceptor in ausreichender räumlicher Nähe die Voraussetzung für die Verhinderung der Photoisomerisierung sind, und die thermische Stabilität des Produktes für die Dichotomie *nicht* ausschlaggebend ist. Zur Klärung der Struktur für (*Z*)- und (*E*)-**5** in Lösung vgl. den experimentellen Teil.



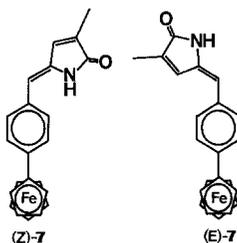
Für Systeme mit Lactam-Strukturen ist die Frage, ob die thermische Instabilität des Produkts die Dichotomie der Photoreaktivität bewirkt, mit Sicherheit zu verneinen.

2. $n-\pi^*$ -Übergänge als Ursache für die rasche, strahlungslose Deexcitation

Weder eigene Untersuchungen²¹ noch die Literatur liefern einen Nachweis eines $n-\pi^*$ -Übergangs in den UV-VIS-Spektren von Partialstruktursystemen, wie auch von Biladienen-ab, bzw. -ac und Bilatrienen-abc. Nach semiempirischen Rechnungen im Rahmen des Gesamtvalenzelektronenschemas (CNDO/2)²² liegt die Energie des Niveaus mit dem Charakter eines einsamen Elektronenpaares am Pyrroleninstickstoff von Pyrromethenen energetisch tiefer, als zwei besetzte π -Niveaus. An dieser Reihenfolge ändert die Methylierung des drei C-Atome entfernten Pyrrolstickstoff nichts. So zeigt das Derivat **6** die



Photoisomerisierung und ist formal durch Methylierung eines nicht photoisomerisierbaren Pyrromethens vom Typ der Verbindung **2** entstanden. In diesem Sinne lassen sich auch die Verhaltensweisen der in Lit.¹⁶ enthaltenen Systeme interpretieren. Es kommen also auch $n-\pi^*$ -Übergänge als Ursache für die Dichotomie sehr wahrscheinlich nicht in Frage. — Die Dichotomie ist also nicht auf einen über einen „lone pair“ Zustand führenden Desaktivierungsweg zurückzuführen.



Niedrigenergetische Übergänge dieses Typs können erfolgreich Isomerisierungsreaktionen und Emission vereiteln; dies zeigt sich am Beispiel des Isomerenpaares **7**: Wegen der kinetischen Kontrolle der Bildungsreaktionen²³ sind beide Isomere leicht zugänglich, jedoch durch Licht nicht ineinander überführbar, obwohl ein Zusatz von Ferrocen in 1000 molarem Überschuß zu Pyrromethenonen und Arylmethylenpyrrolinonen deren Photoisomerisierung nicht hemmt. Das UV-VIS-Spektrum (Abb. 1) zeigt klar die Ursache. Der intensiven, hochenergetischen „Methenonbande“²³ ist im langwelligeren Bereich die „Ferrocenbande“, ein Übergang von geringer Intensität, der vom Typ $d-d^*$ bzw. $d-d\pi^*$ ist²⁵, vorgelagert.

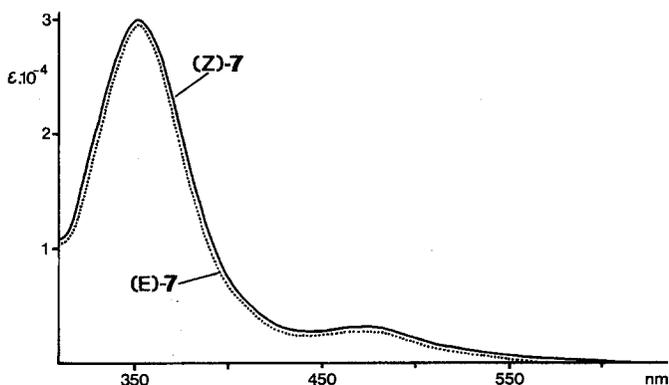
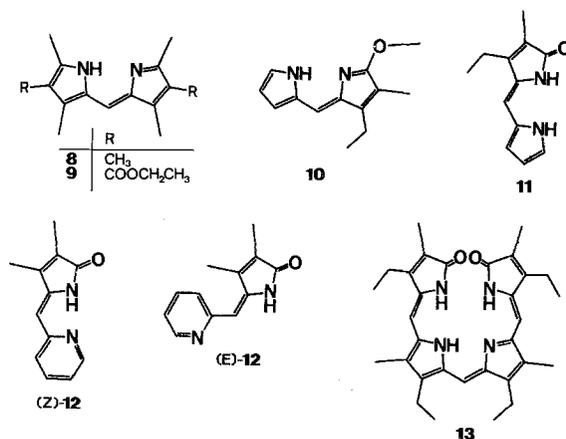


Abb. 1. UV-VIS-Spektren von (Z)- und (E)-7 (Ethanol)

Tabelle 1. pK_a -Werte für Grundzustand und angeregten Zustand ($*pK_a$) für **3**, **4** und **8–13**

Verbindung	pK_a^I	pK_a^{II}	$*pK_a^I$	$*pK_a^{II}$
8	8,2 ²⁶	21,4 ²⁷	11,0	17,6
9	4,1 ²⁶	17,4 ²⁷	5,2	14,2
10	4,8	19,5	11,3	13,9
11	— 1,3	17,2	4,0	8,9
4	5,0 ²⁶	19,0 ²⁷	7,3	15,0
3	6,2 ²⁶	19,0	6,8	15,2
(<i>E</i>)- 12	4,2 ²	17,3 ²⁷	14,1	0,0
13	4,7	18,0 ^{**}	7,1	14

** Dies ist eine grobe Schätzung; in diesem Bereich laufen zwei von drei möglichen Deprotonierungsvorgängen ab, die aber dzt. nicht zugeordnet werden können. Eine Unsicherheit von drei pK -Einheiten ändert aber nichts daran, daß die Aciditätsverhältnisse von Grundzustand und angeregtem Zustand nicht überkreuzen.



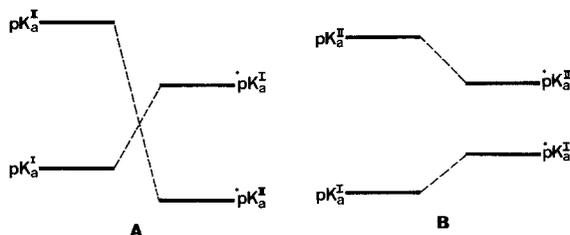
3. Protonentransferprozesse im angeregten Zustand als möglicher Weg für die strahlungslose Desaktivierung

Für den Grundzustand gibt es im wesentlichen zwei Tautomeriephänomene: Einmal den sehr raschen inter- bzw. intramolekularen Austausch des aciden Wasserstoffs von Pyrromethenen¹⁷, der sich auch bei verdinoiden Systemen findet; zum andern das Laktam-Laktim-Gleichgewicht an den Ringen A und D von Gallenfarbstoffen, das aber im Grundzustand wegen der ungünstigen thermodynamischen Stabilität der Laktimformen²⁶ kaum Konsequenzen hat. Dazu kommt im angeregten Zustand auch die Möglichkeit eines Zwitterions hinzu.

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der pK_a -Werte für Grundzustand und angeregten Zustand für die Protonierung des basischen, bzw. die Deprotonierung des aciden Zentrums einiger Vertreter der einzelnen Partialstruktursysteme, wie auch eines integralen Pigments.

Damit lassen sich die einzelnen Verbindungen in zwei Gruppen ordnen, nämlich in solche, bei denen der Protonentransfer zum Zwitterion zwangsläufig auf Grund einer Überkreuzung von Acidität und Basizität zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand erfolgt (Gruppe A); zu ihr zählt nur das Pyridylkondensat **12**, s. Schema 2). Bei den übrigen Verbindungen (Gruppe B) wird der saure Charakter des aciden und die Basizität des basischen Zentrums im angeregten Zustand gegenüber dem Grundzustand erhöht, ohne daß eine Überkreuzung erfolgt. Interessant ist hier die starke Annäherung der beiden pK -Werte im angeregten Zustand von **10**. Wie die große Stokes-Verschiebung der schwachen Emission nahelegt¹, wird offenbar ein geringer Anteil der absorbierten Energie durch das in geringen Mengen gebildete Zwitterion emittiert.

Schema 2



Im angeregten Zustand gibt es demnach offenbar zwei Formen des Protonentransfers: 1. den zwischen Tautomeren gleicher Energie, der — wie im folgenden gezeigt werden wird — ebenso rasch wie im Grundzustand ablaufen sollte und 2. jenen, der zum energetischen bevorzugten Zwitterion führt, worauf zumindest im Fall von **12** die große Stokes-Verschiebung der Fluoreszenz hinweist¹. Für beide Prozesse ist aber zunächst nicht einzusehen, warum sie zu einer strahlungslosen Desaktivierung führen sollten, da ja nicht unbedingt Schnittstellen zwischen den Potentialen der Grundzustände mit jenen der angeregten Zustände auftreten müssen.

Wir sind in der vorläufigen Mitteilung⁸ von der Vorstellung ausgegangen, daß ein solcher Protonentransfer *per se*, oder als eine „überdehnte Normal-schwingung des N—H“ verstanden, die im Grundzustand ein geeignetes Pendant hat, die strahlungslose Desaktivierung bewirken könne. Diese Vorstellung ist zudem in der Literatur verbreitet²⁸ und wurde auch auf diesem Gebiet

von andern Autoren propagiert¹⁶ bzw. übernommen²⁹. Die Situation ist aber für jeden einzelnen Fall zu prüfen, wie dies im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

Es folgt also, daß *Protonentransferprozesse* im angeregten Zustand von geeigneten Partialstruktursystemen und diese enthaltenden integralen Pigmenten wohl *aufreten* (je nach relativen Aciditäts- und Basizitätsverhältnissen kann dabei ein Tautomeres oder das Zwitterion entstehen), für die *strahlungslose Desaktivierung* und damit für die Erscheinung der *Dichotomie* sollten sie aber *nicht* unbedingt die *entscheidende Rolle* spielen. Sie sind vielmehr Konsequenz eines Strukturmerkmals dieser Verbindungsklasse.

Zum Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung

Eine befriedigende Erklärung für das Auftreten wirksamer Desaktivierungsprozesse im Falle der Partialstruktursysteme **I** und **III** und Pigmenten, die diese Partialstrukturen enthalten, gibt die Konstruktion von näherungsweise Potentialen für die einzelnen Zustände und die Anwendung der Theorie der strahlungslosen Desaktivierung von *Formosinho*⁹, welche für nicht adiabatische Übergänge anwendbar ist. In allen Systemen gilt stets, daß die Photoisomerisierung ausbleibt, bzw. die Emission stark bis vollständig zurückgeht, wenn ein *acides H-Atom* einem Wasserstoffbrückenacceptor räumlich eng benachbart ist. Jede Störung eines solchen Arrangements hat zur Folge, daß Photoisomerisierung bzw. Emission beobachtbar wird. Es ist bemerkenswert, daß die Theorie der strahlungslosen Desaktivierung auch in quantitativer Hinsicht befriedigt und so eine Lösung für das vorliegende Problem anbietet.

a) Pyrromethene (Partialstruktursystem I)

Setzt man für die Dissoziationsenergie der N—H-Bindung von Pyrromethenen näherungsweise jene des Anilins ($28\,000\text{ cm}^{-1}$)³⁰ und für die Frequenz der N—H-Valenzschwingung eine mittlere³¹ von $3\,270\text{ cm}^{-1}$ an, dann läßt sich damit ein *Morse-Potential* für diese Schwingung mit einer Auslenkung x (Å) von der Ruhelage ansetzen: $V(x) = 28\,000 \cdot (1 - e^{-2,29 \cdot x})^2$. Den Grundzustand des Pyrromethens bildet dann ein Paar solcher Potentialkurven, die (strukturell entartete Tautomere bei symmetrisch substituierten Pyrromethenen!) symmetrisch zueinander mit einem Abstand von $0,4\text{ Å}$ zwischen den beiden Minima liegen. Dieser Abstand entspricht der Entfernung, die das Proton zurücklegen muß, um in eine gleichwertige Position am ursprünglich pyrroleninartigen Stickstoffatom zu gelangen.

Er folgt einerseits aus röntgenstrukturanalytischen Daten³², andererseits aus der Analyse²² des Protonentransfers im Grundzustand, bei dem auch die

Beweglichkeit des Moleküls und die Reorganisation von Bindungen berücksichtigt wurde.

Für den tiefsten angeregten Singlettzustand ($22\,700\text{ cm}^{-1}$)²¹ wird angenommen, daß er dieselbe Geometrie wie der Grundzustand hat und daher auch im Bereich der N—H-Bindung nicht wesentlich verändert ist. Diese Annahme ist experimentell für C—H-Bindungen in Arom-

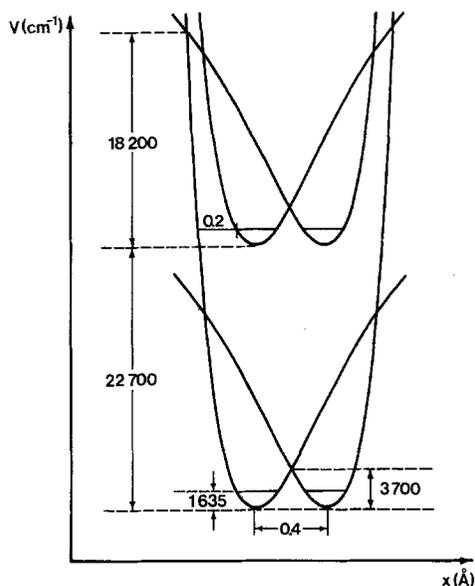


Abb. 2. Potentialdiagramm für Grundzustand und angeregten Singlettzustand eines Pyrromethens

ten³³ und für die C—H- und N—H-Bindungen im Indigo¹² aus Kraftfeldrechnungen belegt. Die für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k benötigten Größen $\Delta x = 0,20\text{ \AA}$ und $D' = 18\,200\text{ cm}^{-1}$ erhält man graphisch, wie aus Abb. 2 ersichtlich; die reduzierte Masse beläuft sich in allen Fällen auf ca. $1,6 \cdot 10^{-24}\text{ g}$. Wie Abb. 2 ferner zeigt, entsteht eine für effizientes adiabatisches Tunneln geeignete formale Barriere durch den Schnitt der „abstoßenden“ und „anziehenden“ Äste der Morsepotentiale der beiden Tautomeren.

Aus Abb. 2 wird auch deutlich, daß die Potentialflächen des Grundzustandes und des ersten angeregten Singlett-Zustandes nicht kreuzen, was ja zwangsläufig zu einer strahlungslosen Desaktivierung *via* Protonentransfer führen müßte. Darüber hinaus weist die Höhe der Barriere ($D' - E_v \approx 21\,000\text{ cm}^{-1}$, zwischen den beiden tautomeren For-

men im Grundzustand auf einen außerordentlich raschen (k aus der *Eyring*-Beziehung etwa $2 \cdot 10^{12}$) Austausch zwischen den beiden strukturell entarteten Tautomeren hin (die Form dieser Barriere stimmt mit Ergebnissen einer CNDO/2-Rechnung²² gut überein). Diesem Austausch sollte zusätzlich ein Tunneln des Protons durch die doch sehr schmale Barriere mit $k_H \approx 1,9 \cdot 10^{13}$ überlagert sein^{22a}.

Setzt man nun die so erhaltenen Daten in die Beziehung (1) ein, so erhält man $k = 2,05 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, bzw. eine mittlere Lebensdauer für den angeregten Zustand von $\tau = 4,88 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Vergleicht man dies mit der inhärenten Lebensdauer des angeregten Zustandes $\tau^0 = 8,5 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, so bleibt für alle anderen Prozesse, wie Emission, Photoisomerisierung, intersystem crossing etc., eine Quantenausbeute $\Phi = \tau/\tau^0 = 5,74 \cdot 10^{-4}$. Experimentell stellt man keine beobachtbare Photoisomerisierung und eine Quantenausbeute für die Fluoreszenz $\Phi_F \leq 5 \cdot 10^{-4}$ fest¹, was in bester Übereinstimmung mit dem obigen Resultat ist.

Die Effekte, die bei Veränderung des Pyrromethensystems durch Deuteriumaustausch des NH oder Protonierung des Pyrroleninstickstoffs verursacht werden, lassen sich in Ermangelung sicherer Daten nicht abschätzen.

b) Pyrromethenone (Partialstruktursystem II)

Auch in dieser Verbindungsklasse ist die effizienteste Schwingung für die strahlungslose Desaktivierung (d. h. jene der höchsten Schwingungsfrequenz und der kleinsten reduzierten Masse) jene der N—H-Bindung. Es kann hier also unmittelbar die Potentialfunktion des Abschnittes a) verwendet werden. Der tiefste angeregte Singlett-Zustand liegt $25\,600 \text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand⁷, was unter Berücksichtigung von $E_v = 1\,600 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\text{N-H}} = 3\,200 \text{ cm}^{-1}$) zu $\Delta x \cong 1,1 \text{ \AA}$ führt. Hier gibt es keine Schnittstellen von Potentialflächen, die zu einer Barriere führen: deshalb setzt man $D' = D$, um so für den „anziehenden“ Teil des angeregten Zustandes eine solche Barriere formaler Natur zu simulieren^{9, 12}. Damit wird aber k so klein, daß dieser Prozeß der Desaktivierung bei Pyrromethenonen bedeutungslos ist. Experimentell findet man in polaren Lösungsmitteln, daß das photochemische Geschehen in hohem Maße von der Photoisomerisierung beherrscht wird (Φ_i um 0,3), die Emission¹ dagegen nur untergeordnete Bedeutung hat. Eine genauere Analyse des Isomerisierungsprozesses im Lichte der Theorie der strahlungslosen Desaktivierung sei einer folgenden Mitteilung vorbehalten.

In apolaren Lösungsmitteln ist die nahezu ausschließlich vorliegende Spezies das Dimere⁷, das praktisch nicht emittiert und auch kaum Photoisomerisierung zeigt.

Ein näherungsweise Potentialdiagramm unter Verwendung einer N—H- und einer O—H-Potentialfunktion ($D = 30\,800\text{ cm}^{-1}$ für Phenol³⁴, geschätzte Schwingungsfrequenz der Laktimform $\tilde{\nu}_{\text{O—H}} = 3\,300\text{ cm}^{-1}$) läßt sich konstruieren, wenn man den „Sprungweg“ des aciden H-Atoms, der für die Umwandlung

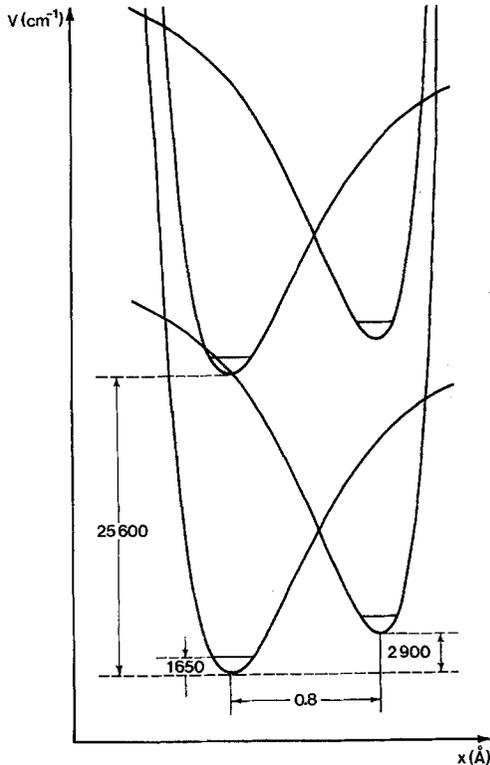


Abb. 3. Potentialdiagramm für Grundzustand und angeregten Zustand eines dimeren Pyrromethenons. Da Laktimeter gegenüber den korrespondierenden Laktamen praktisch keine Verschiebung des UV-VIS-Spektrums erleiden²⁶, wurde der angeregte Zustand der Laktimform um denselben Energiebetrag über den Grundzustand gesetzt, wie bei der Laktamform

der Laktemform in die Laktimform erforderlich ist, aus den Röntgenstrukturdaten eines dimeren Pyrromethenons³⁵ abschätzt ($0,8\text{ Å}$) und für die thermodynamische Instabilität der Laktimform die Gleichgewichtsmessungen an Pyrromethenonen²⁶ heranzieht. Aus diesen läßt sich die freie Enthalpiedifferenz zwischen Laktam- und Laktimform ($R \cdot T \cdot \ln 10^6 = 34,7\text{ kJ/mol} = 2\,900\text{ cm}^{-1}$) errechnen.

Abb. 3 zeigt das so erhaltene Diagramm; das Potential des angeregten Laktam-Zustandes wird von jenem des Laktim-Grundzustandes

geschnitten und es kann so zu einer sehr raschen Desaktivierung *via* Protonentransfer kommen. Aus dem qualitativen Charakter dieser Konstruktion, vor allem bezüglich der Protonentransfer-Reaktionskoordinate folgt, daß es bei Verschiebung der Potentiale gegeneinander auch zu einer unterschiedlichen Situation kommen kann. In dieser ist lediglich ein Tunneln im Bereich der „abstoßenden“ Kurvenäste analog zu Abb. 2 möglich. Ein $D' \cong 30\,000\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta x = 0,15\text{ \AA}$ für einen solchen Fall läßt die Abschätzung der Geschwindigkeit zu: $k = 1,9 \cdot 10^{11}\text{ s}^{-1}$, bzw. $\tau = 5,3 \cdot 10^{-12}\text{ s}$, was verglichen mit $\tau^0 = 1,2 \cdot 10^{-8}$ anderen Prozessen kaum Zeit läßt. Dies ist ebenfalls in bester Übereinstimmung mit dem Experiment.

c) Das Partialstruktursystem III

Bei Verbindungen wie **4** hat man es ebenso wie bei Verbindungen der Art **2** im Prinzip mit einem pyrromethenartigen Strukturelement zu tun, das sich aber durch seine Asymmetrie von den symmetrisch gebauten Pyrromethenen und das dadurch bedingte Tautomeriegleichgewicht unterscheidet, welches von einer Spezies dominiert wird. Man erhält für **III** ein Potentialdiagramm der in Abb. 2 gezeigten Art, wobei über die relative thermodynamische Stabilität des instabilen Tautomeren natürlich nur grobe Schätzungen möglich sind: Modifiziert man z. B. das Diagramm der Abb. 2 durch Anhebung des „rechten“ Potentials um 1750 cm^{-1} (etwa 20 kJ/mol) zu einem solchen vom Phänotyp der Abb. 3, so errechnet sich aus den daraus ablesbaren Daten ($D' = 19\,500\text{ cm}^{-1}$, $\Delta x = 0,18\text{ \AA}$) ein $k = 3,0 \cdot 10^{11}\text{ s}^{-1}$, bzw. eine Lebensdauer von $3,3 \cdot 10^{-12}\text{ s}$. Dies steht wiederum einer inhärenten Lebensdauer des angeregten Zustandes von etwa $1 \cdot 10^{-8}\text{ s}$ gegenüber, woraus sich die fehlende Emission¹ bzw. das Ausbleiben der Photoisomerisierung² gut verstehen läßt.

An dieser Stelle sei auch das Pyridinkondensat **12** erwähnt. Es läßt sich auch für dieses System näherungsweise ein Potentialdiagramm für die einzelnen Zustände konstruieren — die Unsicherheiten bezüglich der Abstände und Lagen von Zwitterion und tautomerer Formen sind aber beträchtlich, so daß wir von einer quantitativen Behandlung Abstand nehmen.

d) Integrale Pigmente

Aus der Untersuchung der Partialstruktursysteme **I—III** läßt sich verallgemeinern, daß integrale Gallenpigmente, die nur über die Pyrromethenonpartialstruktur **II** verfügen (Bilene-a, Biladiene-a, c), eine Photoisomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen zeigen sollten. Hingegen ist in Systemen, welche die Partialstrukturen **I** bzw. **III** enthalten, der Prozeß der strahlungslosen Desaktivierung vorherr-

schend (Biladiene-ab, Bilatriene-abc), so daß weder Photoisomerisierung noch Emission nennenswert zum Zuge kommen sollten.

Der wichtigste Naturstoff, der nur die Partialstruktur II (Pyrromethenon) enthält, ist das *Bilirubin*. Dieses ist durch ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen den Laktamringen und den freien Carboxylgruppen ausgezeichnet^{36,37}. Es sei nun abgeschätzt, ob diese Verbrückung Konsequenzen für die anaerobe Photochemie dieses Pigmentes hat:

Aus den Röntgenstrukturdaten im Bereich dieser Wasserstoffbrückenbindung läßt sich aus dem Abstand N(Ring A,D)—O(Carboxyl)³⁶ und der aus der Röntgenphotoelektronenspektrometrie stammenden Information^{26,38,39}, daß im Festkörper die Ringe A und D in der Laktamform vorliegen, eine „Sprungweite“ für das N—H-Proton von etwa 0,8 Å ableiten. Die Lage des Laktam—Laktim-Gleichgewichtes²⁶ bedingt einen Energieunterschied $\geq 1750 \text{ cm}^{-1}$. Mit der Wellenzahl des Absorptionsmaximums von etwa $22\,200 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{N-H}} = 3\,410 \text{ cm}^{-1}$ (Lit.⁴⁰) läßt sich ein Potentialdiagramm ähnlich dem der Abb. 3 konstruieren, wenn man für die Laktimform dieselben Daten verwendet, wie sie bei dimeren Pyrromethenonen herangezogen wurden (s. S. 1138). Aus diesem Diagramm folgt, daß wegen der Absenkung des angeregten Zustandes der Laktamform der Schnitt zwischen diesem Potential und jenem des Laktim-Grundzustandes noch stärker ausgeprägt ist als im Fall der dimeren Pyrromethenone. Die Wahrscheinlichkeit, daß man es beim Naturstoff mit einem Protonentransferprozeß zu tun hat, der die strahlungslose Desaktivierung bewirkt, ist damit sehr groß. Nichtsdestoweniger gilt auch hier wie für das dimere Pyrromethenon, daß nämlich auch ohne ein Schneiden von Potentialen des Grundzustandes mit solchen des angeregten Zustandes eine formale Barriere im Bereich der „Abstoßungsbranche“ zusammen mit dem kleinen Δx wie bei den Pyrromethenen genügt, um den strahlungslosen Abbau der Anregungsenergie zu bewerkstelligen. Andere Desaktivierungswege, wie Photoisomerisierung und Emission sind, wenn überhaupt, nur in geringem Umfang offen. Experimentell wurden schwache Emission⁴⁰ und auch Hinweise auf eine Photoisomerisierung (vorzugsweise unter basischen Bedingungen, unter welchen die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Laktam und Carboxyl durch die Salzbildung aufgehoben sind)⁴⁰ gefunden.

Bei den Bilatrienen-abc mit *Biliverdin*, als wichtigstem natürlichen Vertreter, ergibt sich gegenüber den Pyrromethenen eine energetisch tiefere Lage des angeregten Zustandes (etwa $15\,400 \text{ cm}^{-1}$)⁴⁰ — $\tilde{\nu}_{\text{N-H}} = 3\,400 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt⁴⁰ die Form der *Morse*-Funktion für das Potentialdiagramm. Aus der Röntgenstrukturanalyse⁴¹ des Biliverdindimethylesters kann man einen „Protonentransferweg“ von etwa 0,8—1 Å

abschätzen. Die graphische Auftragung ergibt dann ein Bild analog zu Abb. 2, aus dem $\Delta x = 0,15 \text{ \AA}$ und $D' = 18000 \text{ cm}^{-1}$ zu entnehmen ist, womit sich über (1) ein $k = 1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, bzw. $\tau = 1 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ errechnen läßt. Der Vergleich mit der inhärenten Lebensdauer für z. B. **13**, ($\tau^0 = 2 \cdot 10^{-8}$) zeigt wiederum, daß für Emission und Photoisomerisierung kaum Zeit vorhanden ist, was mit Emissionsdaten^{1,29} und dem Ausbleiben der Photoisomerisierung in Einklang ist.

Biladiene-ab (natürliche Vertreter sind die *Bilivioline*) sind in ihrem photochemischen und photophysikalischen Verhalten als ein System zu verstehen, das hinsichtlich seiner Anregungsenergie im UV-VIS „zwischen“ den Pyromethenen und den Bilatrienen-abc liegt (vgl.^{3,42}): Es ist aus Abschätzungen über (1) weder Emission noch Photoisomerisierung in nennenswertem Ausmaß zu erwarten, was sich mit den diesbezüglichen Eigenschaften dieser Verbindungen deckt^{1,2}.

Die eingangs gestellte Frage läßt sich nun zwanglos beantworten: In jenen Fällen, die keine Photoisomerisierung bzw. Emission zeigen (Partialstruktursysteme **I** und **III**, bzw. integrale Pigmente, die diese enthalten), kann man den *strahlungslosen Abbau von über 99,9% des absorbierten Lichtes über den Mechanismus der nicht-adiabatischen strahlungslosen Desaktivierung nach Formosinho*⁹ beschreiben. Die molekulare Ursache für die sich gegenüber dem System **II** ergebende photochemische Verhaltensdichotomie ist durch *intra-* oder *intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen* gegeben. In Pigmenten, die nur den Partialstrukturtyp **II** enthalten, ist dieser Deexzitationsprozeß nur in jenen Fällen möglich, in denen die Laktamgruppierung an Wasserstoffbrückenbindungssystemen beteiligt ist. Damit ist in solchen Verbindungen in der Regel ausreichend Zeit für andere Prozesse, wie Emission oder Photoisomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen, vorhanden.

Zusammenfassende Bemerkungen

Bezüglich des Problems der photochemischen Verhaltensdichotomie bei der anaeroben Photochemie von Gallenpigmentpartialstrukturen und den davon abgeleiteten integralen Pigmenten zeigte sich, daß für diese Dichotomie d. h. für das Ausbleiben der Photoisomerisierung an exocyclischen Doppelbindungen *weder die thermodynamische noch die kinetische Instabilität* gegebenenfalls gebildeter *Produkte* von Bedeutung ist. Protonentransferprozesse laufen wohl im Grundzustand, wie auch im angeregten Zustand ab, sind aber nur in Ausnahmefällen Ursache der strahlungslosen Desaktivierung: Diese Fälle sind nämlich an die Bedingung geknüpft, daß sich Potentialflächen des angeregten Zustandes für ein Tautomeres mit solchen des Grundzustandes des andern Tautomeren schneiden, wobei auch dieser Schnittpunkt ener-

getisch günstig liegen muß. Der Grund für das Ausbleiben der Photoisomerisierung und damit für die photochemische Dichotomie liegt aber in der Regel in der Möglichkeit, die zwischen den Potentialen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes vorhandene Barriere in einem *Tunnel-Prozeß* zu durchstoßen. Diese formale Barriere ergibt sich aus dem Überschneiden von bestimmten Potentialflächen, was aus der speziellen Situation der Wasserstoffbrückenbindung der Tautomeren folgt.

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop (Reichert) bestimmt, sie sind unkorrigiert. $^1\text{H-NMR}$ -, MS- und UV-VIS-Spektren wurden mit Hilfe der Varian-EM-360-, Varian-XL-100, Varian-CH-7 und CARY-15-Spektrometer gemessen.

Die experimentellen Details für Photoisomerisierungsexperimente sind in vorausgegangenen Mitt.^{5,7} enthalten. Ebenso finden sich in der Lit.^{26,27} die Details für die Bestimmung von pK_a^I und pK_a^{II} -Werten. LIS-Experimente wurden in der üblichen Weise unter Verwendung von *Eudpm*₃ (Merck) durchgeführt und die Daten mit dem Programm COMBI³ ausgewertet. Zur Trennung von Diastereomeren verwendete man Kieselgel-DC-Platten von 1 mm Dicke (Laufmittel: $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 50:1$). Erstmals dargestellte Verbindungen gaben zufriedenstellende analytische Daten.

Die Verbindungen **1**⁷, **3**³, **4**², **8**⁴³, **9**⁴⁴, **10**²⁷, **11**⁴⁵, **12**² und **13**⁴⁶ sind in der Literatur beschrieben.

(*Z*)- und (*E*)-2-Methoxy-3-methyl-5-(2-pyrrolylmethylen)-5*H*-pyrrol [(*Z*)- und (*E*)-**2**; $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}$]

(*Z*)-**1**⁷ methylierte man in üblicher Weise (z. B.²⁷) mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat und erhielt (*Z*)- + (*E*)-**2** in einer Ausbeute von 60% d. Th. im Mengenverhältnis etwa 2:1. Das rascher wandernde (DC) (*Z*)-**2** läßt sich bei rascher Arbeitsweise in der Kälte chromatographisch abtrennen. Es bildet in Substanz und in Lösung relativ rasch das thermodynamisch bestimmte Gleichgewichtsgemisch (*Z*)- + (*E*)-**2** aus, was auch für das Isomere (*E*)-**2** gilt. Die Zuordnung der Struktur erfolgte aus der Bildungsreaktion, den identischen MS, der Interkonvertierbarkeit und der Wanderungsgeschwindigkeit. Beim Vergleich (DC) von bestrahlten und unbestrahlten Lösungen von (*Z*)-**2** und (*E*)-**2** hat es den Anschein, als wäre die Bildungsgeschwindigkeit des jeweiligen Isomeren vergleichbar, eine ev. doch stattfindende Photoisomerisierungsreaktion konnten wir aber nicht mit Sicherheit ausschließen.

(*Z,Z*)-16,17-Difluorboroyl-13-ethyl-2,3,7,8,12,14-hexamethyl-1,17-dihydro-15*H*-tripyrin [(*Z*)-**5**, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{BF}_2\text{N}_3\text{O}$]

68 mg **3**³ (0,19 mmol) wurden in 15 ml CHCl_3 (p. A. Merck) gelöst und mit 0,3 ml *N,N*-Diisopropyl-*N*-ethylamin versetzt. Zu dieser Mischung tropfte man

bei 40° eine Lösung von 0,9 ml Bortrifluoridetherat in 4 ml absol. Diethylether (etwa 20 min). Dabei färbte sich die zunächst blaue Lösung rotviolett. Nach dem Abkühlen schüttelte man mit Wasser, Bicarbonatlösung und Wasser aus, trocknete mit Na₂SO₄ und isolierte nach dem Abdampfen durch präp. DC 65 mg (84% d. Th.) rotviolette Kristalle vom Schmp. 243°.

NMR (CDCl₃, δ, 100 MHz): 7,17 (breit, NH), 7,02 (s, β-CH=), 6,45 (s, α-CH=), 2,53 (s, CH₃-14), 2,40 (q, *J* = 7,5 Hz, CH₂CH₃), 2,20 (s, CH₃-12), 2,18 (s, CH₃-8), 2,15 (s, CH₃-3), 2,02 (s, CH₃-7), 1,92 (s, CH₃-2), 1,08 (t, *J* = 7,5 Hz, CH₂CH₃) ppm. NOE (CH₃-3 → α-CH=): 13%.

LIS (0,33 *M*-Eudpm₃, Hz): NH 226, CH₃-2 173, CH₃-3 66, α-CH 41, CH₃-7 — 86 CH₃-8 — 33, β-CH — 13, CH₃-12 — 5, CH₂CH₃ — 1, CH₂CH₃ — 1, CH₃-14 7.

Aus der COMBI-Rechnung³ folgt daraus eine Verdrillung an der α-Methineinfachbindung von etwa 110°.

MS (70 eV, 25°): *m/e*(%) = 398 (8), 397 (31, M⁺), 377 (4), 358 (25), 357 (100), 356 (31), 344 (7), 342 (20).

IR (CHCl₃): 1695, 1604 cm⁻¹.

UV-VIS (Ethanol): 245 (22 000), 255 (18 700), 340 (23 000), 385 (16 500), 575 (77 200) nm (ε).

(Z,E)-16,17-Difluorboryl-13-ethyl-2,3,7,8,12,14-hexamethyl-1,17-dihydro-15*H*-tripyrrin [(*E*)-5; C₂₂H₂₆BF₂N₃O]

Für die Photoisomerisierung löste man 1 mmol (*Z*)-5 in 10 ml CHCl₃ + 100 ml Methanol und bestrahlte unter Argonschutz bei 15 °C 2,5 h mit einer 200 W Wolframlampe. Abrotieren vom Lösungsmittel bei 20° und trennen der Diastereomeren [(*Z*):(*E*) 4:5; *R_f*(CHCl₃/CH₃OH = 50/1,5): (*Z*) ≈ 0,7, (*E*) ≈ 0,4] gab (*E*)-5, Schmp. 245—247°.

NMR (CDCl₃, δ, 100 MHz): 7,25 (breit, NH), 704 (s, β-CH=), 6,32 (s, α-CH=), 2,51 (s, CH₃-14), 2,40 (q, *J* = 7,5 Hz, CH₂CH₃), 2,20 (s, CH₃-12 + CH₃-8), 1,91 (s, CH₃-7), 1,88 (s, CH₃-2), 1,79 (s, CH₃-3), 1,07 (t, *J* = 7,5 Hz, CH₂CH₃) ppm.

LIS (0,33 *M*-Eudpm₃, Hz): NH 393, CH₃-2 288, CH₃-3 119, α-CH 28, CH₃-7 40, CH₃-8 17, β-CH 14, CH₃-12 8, CH₂CH₃ 3 CH₂CH₃ 2, CH₃-14 1.

Aus der COMBI-Rechnung³ folgt eine Verdrillung von etwa 90° an der α-Methineinfachbindung. Daß (*Z*)- und (*E*)-5 einen zum „Pyrromethenteil“ nahezu orthogonal angeordneten Laktamring haben, wird auch aus dem Vergleich der UV-VIS-Spektren dieser beiden Verbindungen mit jenem des 3,3'-Diethyl-2,2', 4,4'-tetramethyl-pyrromethen-BF₂-Chelats²¹ (520 nm) evident.

MS (70 eV, 140°): *m/e*(%) = 398 (8), 397 (29, M⁺), 396 (8), 377 (4), 358 (28), 367 (100), 356 (33), 344 (10), 342 (20).

IR (CHCl₃): 1700, 1603 cm⁻¹.

UV-VIS (Ethanol): 238 (11 500), 261 (12 700), 337 (10 900), 385 (7 100), 538 (37 100), nm (ε).

(Z)-4-Ethyl-2-methoxy-3-methyl-5-(1-methyl-2-pyrrolylmethylen)-5*H*-pyrrol [(*Z*)-6; C₁₄H₁₈N₂O]

202 mg (1 mmol) (*Z*)-11⁴⁵ wurden bei Raumtemperatur unter Argon 5 min in einer Mischung von 2 ml absol. Dimethylsulfoxid und 270 mg gepulvertem KOH gerührt. Hierauf wurden 0,25 ml (2,6 mmol) Dimethylsulfat so zugetroft, daß eine leichte Erwärmung eintrat. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur verdünnte man mit 20 ml H₂O und schüttelte dreimal mit je 20 ml CHCl₃ aus. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Na₂SO₄ wurde abrotiert und der

Rückstand chromatographiert. Neben 93 mg (40% d. Th.) des *N,N'*-Dimethylderivates von **11** erhielt man dabei 109 mg (47% d. Th.) (*Z*)-**6** vom Schmp. 100 °C.

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,41, 6,64, 6,18 (Schwerpunkte des AMX-Systems, 6,35 (s, —CH=), 4,03 (s, O—CH₃), 3,67 (s, N—CH₃), 2,48 (q, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃), 1,85 (s, CH₃), 1,12 (t, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃) ppm.

(*E*)-4-Ethyl-2-methoxy-3-methyl-5-(1-methyl-2-pyrrolylmethylen)-5*H*-pyrrol [(*E*)-**6**; C₁₄H₁₈N₂O]

Eine Lösung von 0,25 mmol (*Z*)-**6** in 50 ml Methanol bestrahlte man unter Argonschutz (Pyrexfilter) bei 0° mit einer Hg-Hochdrucklampe. Trennung des Diastereomerenmischens nach dem Abrotieren durch präp. DC (CHCl₃/CH₃OH = 50/1; *R_f*(*Z*) ≈ 0,85, *R_f*(*E*) ≈ 0,5; *Z/E* 3/2) gab (*E*)-**6** vom Schmp. 98–100°.

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 6,95 (s, —CH=), 6,70, 6,40, 6,14 (Schwerpunkte des AMX-Systems), 4,02 (s, O—CH₃), 3,62 (s, N—CH₃), 2,60 (q, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃), 1,88 (s, CH₃), 0,94 (t, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃) ppm.

IR (CHCl₃): 1 631, 1 340 cm⁻¹.

UV (Ethanol): 257 und 368 nm.

(*Z*)-3-Methyl-5-ferrocenyl-phenylmethylen)-3-pyrrolin-2-on [(*Z*)-**7**; C₂₂H₁₉FeNO]

Diese Verbindung erhielt man zusammen mit dem Diastereomeren (*E*)-**7** durch übliche⁴⁷ basische Kondensation von 3-Methyl-3-pyrrolin-2-on⁴⁸ mit 4-Ferrocenylbenzaldehyd⁴⁹ nach chromatographischer Trennung in einer Ausbeute von 40% d. Th.; hell orange gefärbte Kristalle vom Schmp. 240° (Zers.).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,33 (m, 4 H), 6,80 (s, 4-H), 6,00 (s, —CH=), 4,57 (m, 4 H_{FC}), 4,07 (s, 5 H_{FC}), 2,03 (s, CH₃-3) ppm.

MS (70 eV, 120°): *m/e* (%) = 369 (100), weitere Fragmente kleiner als 5%.

IR (KBr): 1 681 cm⁻¹; UV-VIS: s. Abb. 1.

(*E*)-3-Methyl-5-(4-ferrocenyl-phenylmethylen)-3-pyrrolin-2-on [(*E*)-**7**; C₂₂H₁₉FeNO]

Dieses langsamere wandernde Diastereomere erhielt man aus obigen Ansatz in einer Ausbeute von 20%; dunkelrote Kristalle von Schmp. 240° (Zers.).

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,43 (m, 4 H + H-4), 6,40 (s, —CH=), 4,53 (m, 4 H_{FC}), 4,07 (s, 5 H_{FC}), 2,03 (s, —CH=) ppm.

MS (70 eV, 120°): jenem von (*Z*)-**7** superponierbar.

IR (KBr): 1 691 cm⁻¹; UV-VIS: s. Abb. 1.

Literatur

- 1 H. Falk und F. Neufingerl, Mh. Chem. **110**, 987 (1979).
- 2 H. Falk und K. Grubmayr, Mh. Chem. **108**, 625 (1977).
- 3 H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr und O. Hofer, Z. Naturforsch. **32b**, 299 (1977).
- 4 H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer, Mh. Chem. **106**, 301 (1975).
- 5 H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig und O. Hofer, Tetrahedron Lett. **1975**, 559.
- 6 H. Falk, O. Hofer und A. Leodolter, Mh. Chem. **107**, 907 (1976).
- 7 H. Falk, K. Grubmayr, G. Höllbacher, O. Hofer, A. Leodolter, F. Neufingerl und J. M. Ribó, Mh. Chem. **108**, 1113 (1977).

- ⁸ H. Falk, K. Grubmayr und F. Neufingerl, Mh. Chem. **108**, 1185 (1977).
- ⁹ S. J. Formosinho, J. Chem. Soc., Faraday II, 605 (1974).
- ¹⁰ S. J. Formosinho und J. D. daSilva, Mol. Photochem. **6**, 409 (1974).
- ¹¹ S. J. Formosinho, J. Chem. Soc., Faraday II, **72**, 1313 und 1332 (1976).
- ¹² J. Sühnel und K. Gustav, Mol. Photochem. **8**, 437 (1977).
- ¹³ N. J. Turro, Molecular Photochemistry, p. 48, New York: Benjamin. 1967.
- ¹⁴ Siehe d. Übersicht: J. F. Ireland und P. A. Wyatt, Adv. Phys. Org. Chem. **12**, 131 (1976).
- ¹⁵ H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **106**, 97 (1975).
- ¹⁶ J. A. Koeveringe und J. Lugtenburg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **96**, 55 (1977).
- ¹⁷ H. Falk, S. Gergely und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 853 (1974).
- ¹⁸ H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl und J. M. Ribó, Mh. Chem. **107**, 831 (1976).
- ¹⁹ H. Falk, K. Grubmayr, E. Haslinger, T. Schlederer und K. Thirring, Mh. Chem. **109**, 1451 (1978).
- ²⁰ H. Falk und K. Grubmayr, Angew. Chem. **89**, 487 (1977).
- ²¹ Z. B. H. Falk, O. Hofer und H. Lehner, Mh. Chem. **105**, 169 (1974).
- ²² Nicht publizierte Ergebnisse von O. Hofer im Rahmen von: H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **105**, 995 (1974).
- ^{22a} Ein solches Tunneln des Protons wurde an Porphinen bei 1,3 K im angeregten Zustand nachgewiesen: W. G. VanDorp, W. H. Schoemaker, M. Soma und J. H. Van der Waals, Mol. Phys. **30**, 1701 (1975).
- ²³ Vgl. hierzu: H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer und F. Neufingerl, Mh. Chem. **106**, 991 (1975).
- ²⁴ Vorläufig mitgeteilt in: H. Falk und F. Neufingerl, Mh. Chem. **108**, 1181 (1977).
- ²⁵ D. R. Scott und R. S. Becker, J. Chem. Phys. **35**, 516, 2246 (1961); A. T. Armstrong, F. Smith, E. Elder und S. P. McGlynn, J. Chem. Phys. **46**, 4321 (1967).
- ²⁶ H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr und O. Hofer, Ann. Chem. **1977**, 565.
- ²⁷ H. Falk und A. Leodolter, Mh. Chem. **109**, 883 (1978).
- ²⁸ Vgl. z. B. die Übersicht: W. Klöpffer, Adv. Photochem. **10**, 311 (1977).
- ²⁹ A. R. Holzwarth, H. Lehner, S. Braslavsky und K. Schaffner, Ann. Chem. **1978**, 2002; wir sind Herrn Prof. Schaffner für die Übersendung des Manuskriptes vor dessen Drucklegung sehr verbunden.
- ³⁰ J. A. Kerr, Chem. Rev. **66**, 465 (1966); siehe auch Lit.¹².
- ³¹ Vgl. dazu die Übersicht für die N—H-Frequenzen von Pyrromethenonen: A. Gossauer, Die Chemie der Pyrrole, p. 67. Springer: Berlin. 1974.
- ³² W. S. Sheldrick, A. Borkenstein, G. Stuckmeier und J. Engel, Acta Cryst. B **34**, 329 (1978) und W. S. Sheldrick und H. Falk, unveröffentlicht.
- ³³ Z. B.: D. M. Burland und G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **51**, 4548 (1969).
- ³⁴ A. S. Carson, D. H. Fine, P. Gray und P. G. Laye, J. Chem. Soc. **1971 B**, 1611.
- ³⁵ D. L. Cullen, G. Pépe, E. F. Meyer, H. Falk und K. Grubmayr, J. Chem. Soc. Perkin II, im Druck.
- ³⁶ R. Bonnett, J. E. Davies und M. B. Hursthouse, Nature **262**, 326 (1976).
- ³⁷ P. Manitto und D. Monti, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1976**, 122.
- ³⁸ H. Falk, O. Hofer und H. Lehner, Mh. Chem. **105**, 366 (1974).
- ³⁹ H. Falk, K. Grubmayr, K. Thirring und N. Gurker, Mh. Chem. **109**, 1183 (1978).

- ⁴⁰ *A. F. McDonagh*, Bile Pigments and 5,15-Biladienes, in: *The Porphyrins (D. Dolphin, Hrsg.)* (im Druck); wir danken Prof. *McDonagh* sehr herzlich für die Überlassung des Manuskripts dieser Übersicht.
- ⁴¹ *W. S. Sheldrick*, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1976**, 1457.
- ⁴² *H. Falk* und *G. Höllbacher*, *Mh. Chem.* **109**, 1429 (1978).
- ⁴³ *A. W. Johnson*, *I. T. Kay*, *E. Markham*, *R. Price* und *K. B. Shaw*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3416.
- ⁴⁴ *F. C. March*, *D. A. Couch*, *K. Emerson*, *J. E. Fergusson* und *W. T. Robinson*, *J. Chem. Soc.* **1971 A**, 440.
- ⁴⁵ *H. Falk*, *A. Leodolter* und *G. Schade*, *Mh. Chem.* **109**, 183 (1978).
- ⁴⁶ *H. Falk* und *K. Grubmayr*, *Synthesis* **1977**, 614.
- ⁴⁷ *H. Plieninger*, *H. Bauer* und *A. R. Katritzky*, *Ann. Chem.* **654**, 165 (1962).
- ⁴⁸ *P. Gardini* und *V. Bocchi*, *Gazz. Chim. Ital.* **102**, 91 (1972).
- ⁴⁹ *H. Egger* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **95**, 1750 (1964).