

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 28. Mitt.¹:

Die thermische Stabilität der geometrischen Isomeren von Bilatrienen-abc

Heinz Falk* und Karl Grubmayr

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

(Eingegangen 18. Januar 1979. Angenommen 25. Januar 1979)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XXVIII: The Thermal Stability of the Geometrical Isomers of Bilatrienes-abc

In the equilibrium between the two diastereomeric (*Z, Z, Z*) and (*E, Z, Z*) forms of aetiobiliverdine-IV- γ the former is preferred by about 20 kJ/mol. For the thermal isomerization a barrier of 108 kJ/mol has to be surmounted—as measured for the latter isomer. A value of 12.4 for the logarithm of the preexponential factor leads to a polar singlet mechanism, which was deduced previously for pyrromethenones and arylmethylenepyrrolinones, but a much more positive activation entropy for the verdinoid system indicates a pronounced delocalisation of charge over the entire conjugated system in the corresponding transition state.

(*Keywords: Bile pigments; Thermal isomerization*)

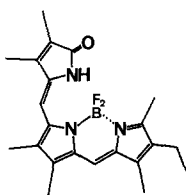
Einleitung

Es konnte bisher gezeigt werden, daß unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen geometrische Isomere bezüglich exocyclischer Doppelbindungen von Gallenpigmenten des rubinoiden und verdinoiden Strukturtyps zugänglich sind²⁻⁷. Die Photochemie solcher Systeme war wegen ihrer Bedeutung für medizinische⁸, botanische und biochemische⁹ Problemstellungen Gegenstand unserer Untersuchungen^{1, 6, 10-12}, die thermische Stabilität dieser Isomeren ist aber in Hinblick auf Dunkelreaktionen⁹ und Fragen der Nachweisbarkeit solcher Isomere von Interesse. Dementsprechend führten wir an Modellsubstanzen für rubinoide Systeme einschlägige Untersuchungen durch^{4, 13, 14} und ergänzen diese nunmehr in der vorliegenden Mitteilung durch ein Studium des verdinoiden Strukturtyps und eine Zusammenchau der Einzelergebnisse.

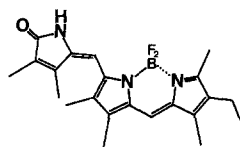
Methodik

Die beiden in dieser Untersuchung verwendeten Verbindungspaare (*Z,Z*)- und (*E,Z*)-**1** bzw. (*Z,Z,Z*)- und (*E,Z,Z*)-**2** wurden in vorangegangenen Mitteilungen^{1,5,7} beschrieben.

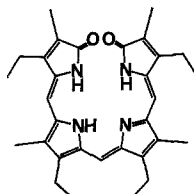
Auch die Details der thermochemischen Messungen haben wir bereits mitgeteilt^{13,14} — den Verlauf der Umsetzung ermittelte man für **2** jedoch spektrophotometrisch. Die Lösungsmittel reinigte man unmittelbar vor Verwendung durch eine zusätzliche Destillation über Kalium unter Argonatmosphäre; auf den Ausschluß von Licht und Luft wurde besonders geachtet; die Lösungen wurden jeweils durch mehrere Gefrier- und Auftauzyklen am Hochvakuum entgast. Besonderes Augenmerk schenkte man auch der Äquilibrierung von Glas- und Quarzoberflächen mit wäßrigem Bikarbonat, um darauf saure Puffer zu vermeiden. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte in der üblichen Weise¹⁵.



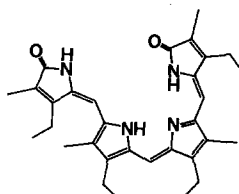
(Z,Z)-1



(E,Z)-1



(Z,Z,Z)-2



(E,Z,Z)-2

Ergebnisse

1. Die thermodynamische Stabilität der (*E*)-Isomeren

Äquilibrierung, ausgehend von (*Z,Z*)-**1** bzw. (*E,Z*)-**1** und (*Z,Z,Z*)-**2** bzw. (*E,Z,Z*)-**2** (in *o*-Xylol), gab praktisch ausschließlich (*Z,Z*)-**1** bzw. (*Z,Z,Z*)-**2**. Aus der Nachweisgrenze folgt daraus ein $\Delta G_{405}^{\circ} \geq 25 \text{ kJ/mol}$. Lediglich in Ethanol konnte im Falle des Paares **2** eine geringe Menge des (*E,Z,Z*)-Isomeren nachgewiesen werden, woraus ein ΔG_{350}° von etwa 20 kJ/mol abschätzbar ist.

2. Aktivierungsgrößen

Eine Reaktionsordnung von *eins* folgt unmittelbar aus der Linearität bei der logarithmischen Auftragung der Konzentration gegen die Zeit; darüber hinaus wurde — bedingt durch die extreme Gleich-

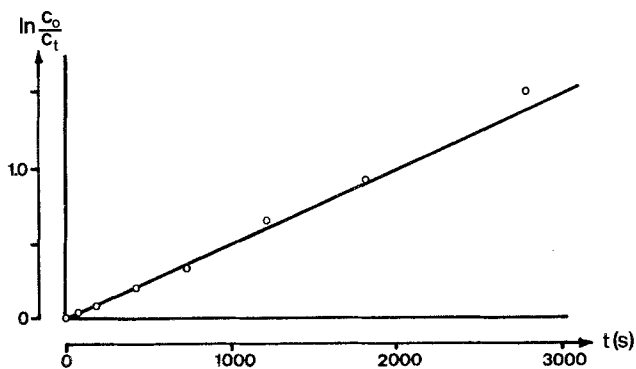


Abb. 1. Isomerisierung von (E,Z)-1 in o-Xylol, 132°C

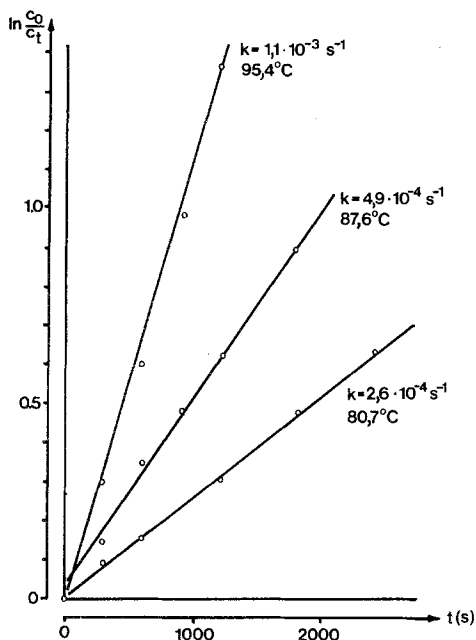


Abb. 2

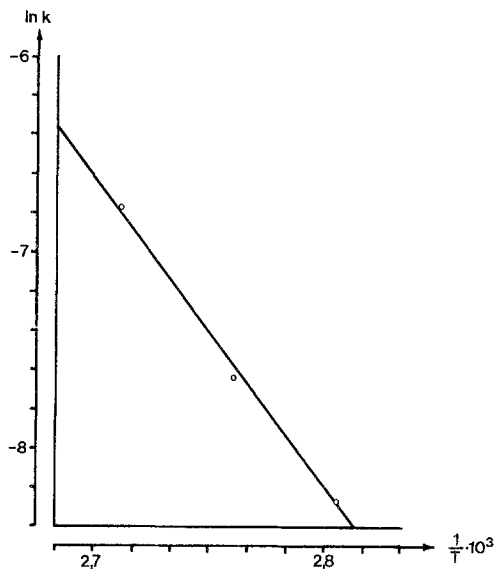


Abb. 3

Abb. 2. Isomerisierung von (E,Z,Z)-2 in o-Xylol

Abb. 3. Arrhenius-Diagramm für die Isomerisierung von (E,Z,Z)-2 in o-Xylol

gewichtslage — die Auswertung der Messungen sehr einfach. Abb. 1 zeigt ein solches Experiment für (*E,Z*)-**1**, aus welchem ein $k = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (132 °C) folgt; diese Größenordnung deutet an, daß bei dieser Temperatur ganz analoge Verhältnisse wie bei den Pyromethenonen⁴ (z. B. $k = 6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) bei wesentlich höheren Temperaturen (164 °C) vorliegen. Wegen des sehr speziellen Charakters dieser Verbindung haben wir aber für **1** keine komplette Analyse der Kinetik ausgeführt. Wir wollen diese vielmehr als ein qualitatives Beispiel hinsichtlich der Konjugationsausweitung gegenüber Pyromethenonen verstanden wissen.

Aus Abb. 2 folgt, daß auch für das Paar **2** die Reaktion *erster* Ordnung ist. Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei den drei angegebenen Temperaturen lassen sich — wie das *Arrhenius*-Diagramm der Abb. 3 andeutet — die Aktivierungsgrößen erhalten: $E_a = 108 \text{ kJ/mol}$ mit einem $\log A$ -Wert von 12,4; die über die *Eyring*-Beziehung zugängliche freie Aktivierungsenthalpie errechnet sich zu 111 kJ/mol, woraus sich aus der Aktivierungsenthalpie (aus $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$) gemäß $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$ eine Aktivierungsentropie von etwa $-13 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$ ergibt. Die folgende Tab. 1 faßt diese Daten mit jenen zusammen, die wir bei Arylmethylenpyrrolinonen (als Modelle für Pyromethenone bzw. rubinoide Pigmente) fanden¹³.

Tabelle 1. *Aktivierungsgrößen für die thermische Isomerisierung von 2 und Arylmethylenpyrrolinonen*

Verbindung	E_a (kJ/mol)	$\log A$	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol · grad)
2	108	12,4	105	— 13
Arylmethylenpyrrolinone	105	14—19	102	— 92

Hinsichtlich der Protonierung von (*E,Z,Z*)-**2** zeigt sich, daß bei Anwesenheit geringer Mengen an Protonen (um ein Äquivalent) schon bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit (etwa 30 min) die quantitative Umwandlung zu (*Z,Z,Z*)-**2** erfolgt.

Diskussion

Aus den oben gewonnenen Daten läßt sich ein Energiediagramm für die thermische Umwandlung der isomeren Bilatriene-abc konstruieren, wie es Abb. 4 zeigt. Hierbei wurde $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ$ gesetzt; aus einer Abschätzung des ΔS° über die statistische Thermodynamik¹⁶ folgt ja, daß man diesen Einfluß in Hinblick auf die Meßgenauigkeit vernachlässigen kann ($\Delta S^\circ \approx 0,2 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$).

Wie wir für Arylmethylenpyrrolinone zeigen konnten¹³, handelt es sich bei der thermischen Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung um einen polaren Mechanismus, der mit dem dort gebrauchten Argument auch bei den verdinoiden Systemen Geltung hat: Der präexponentielle Faktor (vgl. Tabelle 1, $\log A$) liegt in einem Bereich, der für Singlettmechanismen typisch ist und es erlaubt, den Triplettweg auszuschließen¹⁷. Die Aktivierungsenthalpie bzw. Aktivierungsenergie für das Partialstruktursystem und das integrale System sind numerisch praktisch gleich, was einen weiteren Hinweis auf die Art des

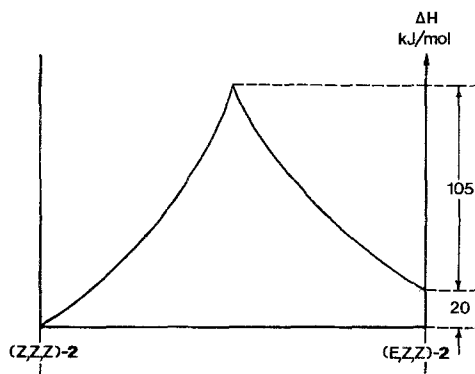


Abb. 4. Die thermische Isomerisierung von **2**

Mechanismus darstellt. Auch die Beschleunigung der Isomerisierung durch Protonen paßt in Analogie zu den Pyromethenonen und Arylmethylenpyrrolinonen^{4,13} in dieses Bild.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem Partialstruktursystem Pyromethenon bzw. Arylmethylenpyrrolinon und einem Bilatrien-abc liegt im Temperaturbereich, in dem die Isomerisierung mit vergleichbarer Geschwindigkeit abläuft. Denkt man hier an den Konjugationseinfluß, so fügt sich das Verhalten der Verbindung **1** in diese Schau als Zwischenglied zwanglos ein. Der für dieses Verhalten verantwortliche Faktor ist die Aktivierungsentropie, die — wie Tabelle 1 zeigt — eine dramatische Änderung beim Übergang zwischen Partialstruktur und integrelem Pigment erfährt. Der stark negative Wert von ΔS^\ddagger bei den Arylmethylenpyrrolinonen deutet ja auf einen polaren Mechanismus, d. h. also auf eine Ladungstrennung im Übergangszustand hin. Die enorme Positivierung beim stark ausgedehnten konjugierten System des Bilatriens-abc zeigt, daß im Übergangszustand bei den verdinoiden Pigmenten die Ladung über ein größeres konjugiertes System delokali-

siert worden ist; dies führt letztlich zu einer Erleichterung der Reaktion über den entropischen Einfluß. Ein solches Verhalten der Aktivierungsentropie ist wohlbekannt und dokumentiert¹⁸.

Dank

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

Literatur

- ¹ 27. Mitt.: *H. Falk, K. Grubmayr* und *F. Neufingerl*, Mh. Chem. **110**, 1027 (1979).
- ² *H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig* und *O. Hofer*, Tetrahedron Lett. **1975**, 559.
- ³ *H. Falk, K. Grubmayr* und *O. Hofer*, Mh. Chem. **106**, 301 (1975).
- ⁴ *H. Falk, K. Grubmayr, G. Höllbacher, O. Hofer, A. Leodolter, F. Neufingerl* und *J. M. Ribó*, Mh. Chem. **108**, 1113 (1977).
- ⁵ *H. Falk* und *K. Grubmayr*, Ang. Chem. **89**, 487 (1977).
- ⁶ *H. Falk, K. Grubmayr* und *T. Schlederer*, Mh. Chem. **109**, 1191 (1978).
- ⁷ *H. Falk, K. Grubmayr, E. Haslinger, T. Schlederer* und *K. Thürring*, Mh. Chem. **109**, 1451 (1978).
- ⁸ Siehe z. B.: *R. Schmid*, Gastroenterology **74**, 1307 (1978).
- ⁹ Siehe z. B.: *H. Mohr*, Lectures on Photomorphogenesis. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1972.
- ¹⁰ *H. Falk, K. Grubmayr* und *F. Neufingerl*, Mh. Chem. **108**, 1185 (1977).
- ¹¹ *H. Falk* und *F. Neufingerl*, Mh. Chem. **108**, 1181 (1977).
- ¹² *H. Falk* und *F. Neufingerl*, Mh. Chem. **110**, 987 (1979).
- ¹³ *H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl* und *J. M. Ribó*, Mh. Chem. **107**, 831 (1976).
- ¹⁴ *H. Falk, O. Hofer* und *A. Leodolter*, Mh. Chem. **107**, 907 (1976).
- ¹⁵ Siehe z. B.: *A. A. Frost* und *R. G. Pearson*, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Weinheim: Verlag Chemie. 1964.
- ¹⁶ Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmes COORD (QCPE-Programm Nr. 136), vgl. auch dazu^{13,14}.
- ¹⁷ *M. C. Liu* und *K. Laidler*, Canad. J. Chem. **46**, 973 (1968).
- ¹⁸ Siehe z. B.: *R. W. Hoffmann*, Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Stuttgart: G. Thieme. 1976.