

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 39. Mitt.¹:

Ein Kraftfeldmodell zur konformationsanalytischen
Untersuchung von Gallenfarbstoffen

**Heinz Falk^{a,*}, Günther Höllbacher^b, Otmar Hofer^b
und Norbert Müller^a**

^a Institut für Analytische, Organische und Physikalische Chemie,
Johannes-Kepler-Universität Linz, A-4040 Linz, Österreich

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

(Eingegangen 4. September 1980. Angenommen 19. November 1980)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments XXXIX: A Force Field Model for the
Conformational Analysis of Bile Pigments*

A force field model was designed with respect to the special needs of bile pigments. It is parametrized and tested using partial structures of bile pigments as well as an integral pigment; the solution structures of the molecules were previously deduced using independent experimental methods.

(*Keywords: Bilatrienes-abc; Pyrromethenes; Pyrromethenones; Tripyrrines*)

Einleitung

Im Verlaufe experimenteller Studien über Struktur und Eigenschaften von Gallenfarbstoffen des rubinoiden und verdinoiden Typs² hat es immer wieder an einer Methodik gefehlt, mit Hilfe derer nicht-experimentelle Abschätzungen über die räumliche Anordnung dieser Moleküle und über die energetischen Verhältnisse bei der Änderung solcher Anordnungen zu nicht isolierbaren Formen möglich gewesen wären. Solche Fragestellungen sind vor allem für die Verknüpfung von Struktur und Eigenschaften (Lichtabsorption, Photoreaktivität) der gelösten Pigmente in Hinblick auf deren biologische Funktion von Interesse.

Für die Lösung dieser Probleme kommen vor allem drei „a priori“-Verfahren der nicht experimentellen Konformationsanalyse in Frage: 1. Das mechanische Molekülmodell, 2. Kraftfeldrechnungen und 3. semiempirische,

quantenchemische Rechenverfahren. Ersteres ist wohl sehr anschaulich, erlaubt aber keine Abschätzungen über energetische Zusammenhänge — es sei hier angemerkt, daß ein solches Modell mit mechanisch entsprechend dimensionierten Federn für Konformationsbetrachtungen auf dem Gebiet makrocyclischer Pyrrolpigmente eingesetzt wurde³. Letztere Verfahren zog man gelegentlich^{4,5,6} zur Klärung geometrischer und energetischer Aspekte bei dipyrrolischen Systemen heran, der enorme Aufwand an Rechenzeit, den diese „Gesamtvalenzelektronen-Verfahren“ erfordern, scheint uns aber für einen Einsatz bei der Auslotung von Energiehyperflächen integraler Gallenpigmente nicht tragbar. Kraftfeldrechnungen haben sich für die Untersuchung von Geometrie, Schwingungsspektren und Energie einer großen Anzahl sehr unterschiedlicher Moleküle und auch von Molekülverbänden außerordentlich bewährt⁷. Wichtigste Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz ist dabei eine entsprechende Parametrisierung, die sehr genau auf die Erfordernisse einer bestimmten Verbindungsklasse abgestimmt sein sollte. Dieses Verfahren wurde u. W. für Pyrrolpigmente noch nicht eingesetzt, abgesehen von zwei Ausnahmen⁸ im Bereich dipyrrolischer Systeme, die aber qualitativen Charakter haben.

Versuche, in der Literatur beschriebene Kraftfeldrechenverfahren⁹, die entsprechend erweitert und modifiziert worden waren, für diese Zwecke einzusetzen, befriedigten nicht, da eine Vielzahl bedeutungsloser Nebenminima die Suche nach den Hauptminima unverhältnismäßig erschwerte und überdies die Handhabung und Minimisierung über kartesische Koordination die direkte Fragestellung in Hinblick auf die Diederwinkel umständlich gestaltete. Aus diesem Grunde sollte ein für das umrissene Problem optimal konzipiertes Kraftfeldmodell erstellt und mit Hilfe des reichlich vorhandenen experimentellen Datenmaterials über Gallenpigmentpartialstrukturen parametrisiert und auf seine Brauchbarkeit hin untersucht werden.

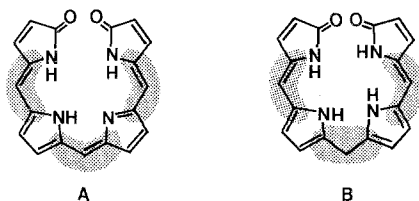
Über die Details dieses Modells, das wir in einer vorläufigen Mitteilung vorgestellt haben¹⁰, soll nun in ausführlicher Form berichtet werden.

Ein Kraftfeld für Gallenfarbstoffe

In der Näherung von Kraftfeldrechnungen ergibt sich die Energie (E) eines Moleküls aus der Summe von Anteilen aus der Deformation von „normalen“ Bindungslängen (E_s), Bindungswinkeln (E_b), Torsionswinkeln (E_φ), der Wechselwirkung nicht aneinander gebundener Atome (E_{nb}) und von Partialdipolmomenten (E_μ) sowie jenen Energien, die sich aus Wasserstoffbrückenbindungen (E_H) und der Beeinträchtigung von konjugierten π -Systemen durch Torsion an Einfachbindungen (E_π) ergeben. Für die einzelnen Energierterme verwendet man geeignete Potentialfunktionen — die Minimierung der Gesamtenergie hinsichtlich der Geometrie eines Moleküls führt einerseits zu stabilen Anordnungen (Konformeren) andererseits zu relativen

Energiewerten für isomere Spezies, bzw. auch zur Geometrie solcher stabiler Formen⁷.

Betrachtet man das Skelett eines Gallenfarbstoffes vom verdinoiden (**A**) oder rubinoiden (**B**) Strukturtyp, so drängt sich unmittelbar die Vorstellung auf, daß das Konformationsverhalten in erster



Linie auf den Bereich der Methin- bzw. Methylenfragmente (im Formelbild schattiert dargestellte Bereiche) beschränkt sein sollte, wogegen die Ringe selbst in ihrer Geometrie eher „harte“ Eigenschaften aufweisen. Die Erfahrung mit Kraftfeldrechnungen lehrt ferner, daß die Deformationen des Bindungsabstands nur in sehr gespannten cyclischen Strukturen nennenswerte Beiträge liefern. Für Gallenfarbstoffe sollte es ausreichend sein, lediglich Winkeldeformationen an exocyclisch gelegenen Bindungen (E_b') zu berücksichtigen. Damit fällt ein beträchtlicher Rechenaufwand weg, wobei zur weiteren Vereinfachung auf die Handhabung und vor allem Minimierung auf interne Koordinaten (Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel) zurückgegriffen werden sollte. Für die Berechnung von E_{nb} sollte aber die Bindungslängenänderung, die bei Torsion an konjugierten Bindungen auftritt, berücksichtigt werden. Bei abschätzenden Rechnungen zeigte es sich auch, daß der Anteil E_φ untergeordnete Bedeutung hat und durch geeignete Parametrisierung nach E_{nb} bzw. E_π hin übernommen werden kann. Damit wird für Gallenfarbstoffe

$$E = E_b' + E_{nb} + E_\pi + E_\nu + E_H \quad (1)$$

Im Folgenden seien nun die einzelnen Schritte im Detail mitgeteilt und diskutiert.

1. Rechenablauf

Über einen Eingabeblock, der ein adaptiertes COORD-Rechenprogramm¹¹ enthält, wird zunächst die gewünschte Startgeometrie des Moleküls mit Hilfe der internen Koordinaten konstruiert. Die Torsionswinkel an den Methin- bzw. Methylenfragmenten haben dabei zuordenbare Werte, alle anderen im Bereich des π -Konjugationssystems werden Null gesetzt. Im Bereich der heterocyclischen Ringe

kommen „Normal“-Bindungslängen und Winkel zur Anwendung, wie sie aus strukturanalytischen Untersuchungen^{12,13,14} herzuleiten sind (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. „Normal“-Bindungslängen und Bindungswinkel für Gallenfarbstoffe

Bindung	Abstand (Å)	Bindungen	Winkel (°)
C—H	1,09	C—C—H	109,5
N—H	1,00	C—N—H (endocycl.)	126,0
C—C (endocycl.)	1,43	C=C—C (endocycl.)	107,8
C—CH ₃	1,53	C=C—C (exocycl.)	120,0
C=C (endocycl.)	1,37	C=C—CH ₃ (endocycl.)	126,0
C=C (exocycl.)	1,37	C—C=N	107,8
C—NH	1,43	C—N—C	107,8
C=N	1,35	C=N—C	107,8
C=O	1,24	C—O—C	109,5
C—O	1,40	C=C—N	107,8

Wie eingangs angedeutet, wird im Bereich der Methinfragmente für die daran beteiligten exocyclischen Bindungen eine Bindungslängen-Korrektur angebracht, die die Änderung dieser Bindungen durch Torsion an den Methineinfachbindungen (Unterbrechung der Konjugation) berücksichtigt. Aus umfangreichen PPP-SCF-LCAO-MO-CI-Rechnungen an Pyrromethenen, Pyrromethenonen, Tripyrrinen, Bilatrienen-abc und Biladienen-ac¹⁵ konnte aus der Korrelation von Bindungsordnung und Bindungslänge abgeleitet werden, daß die Länge der Methineinfachbindung als Funktion des Torsionswinkels φ an derselben mit $L(\varphi) = 1,51 - 0,08 \cdot |\cos \varphi|$ gut beschreibbar ist. Die mit diesem Vorgang ebenfalls verbundene Änderung der Länge der Methin-Doppelbindung ist dagegen verschwindend klein, da diese Bindung ja nach wie vor Bestandteil eines konjugierten Systems bleibt; sie wird deshalb vernachlässigt.

Aus der Abfolge interner Koordinaten wird dann ein Satz kartesischer Koordinaten erstellt, der für die Berechnung der interatomaren Abstände benötigt wird. Nunmehr erfolgt die Berechnung von E nach (1) unter Zuhilfenahme der im folgenden angegebenen Funktionen. Die Minimisierung von E wird im Hinblick auf die Bindungs- und Torsionswinkel im Bereich der exocyclischen Bindungen mit Hilfe eines „ravine-crossing“-Algorithmus¹⁶ — einer modifizierten steepest-descent-Methode — durchgeführt, der im Bereich von Energieminima durch parabolische Interpolation ergänzt wird. Durch dieses Vorgehen bei der Optimierung interner Koordinaten ergibt sich auch die in-

interessante Möglichkeit, durch Fixieren bestimmter Torsionswinkel die Energiehyperfläche hinsichtlich der energetischen Verhältnisse bei Konformationsänderungen auszuloten. Die Energie und die Geometrie eines bestimmten Zustandes sind dann die Resultate einer solchen Rechnung.

2. Die Funktionen

Mit der klassischen Funktion¹⁷

$$E_b' = K_{\vartheta}(\vartheta - \vartheta_0)^2 \quad (2)$$

lassen sich die Deformationen der Normalwinkel (ϑ_0) für sp^3 - (109,4°) und sp^2 -hybridisierte Zentren (120° und 0° bzw. exocyclische Bindungen an den Heterocyclen 126° und 0°) gut darstellen.

Für die Wechselwirkungen nicht aneinander gebundener Zentren kommt ein *Buckingham*-Potential der Form¹⁸

$$E_{nb} = \frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \cdot [(6/\alpha) \cdot e^{\alpha \cdot (1-r/r_m)} - (r_m/r)^6] \quad (3)$$

zur Anwendung. Hierin ist $-\varepsilon$ das Minimum des Potentials bei dem die beiden in Wechselwirkung stehenden Atome den Abstand r_m aufweisen. Ein Maß für die Krümmung der Funktion bildet α ; r gibt den aktuellen Abstand zweier Atome an. Zur Reduktion des Rechenaufwandes werden nur Wechselwirkungen bis zu einem Abstand von 6 Å berücksichtigt. Um Probleme bei kleinen Abständen zu vermeiden (zunächst steigt E_{nb} zu steil an, um dann bei $r \rightarrow 0$ nach $-\infty$ zu gehen, was bei ungünstigen Startbedingungen zu unsinnigen „Kernverschmelzungen“ führt), wird das Potential (3) bei Werten für r (H..H, C..H, N..H und O..H) kleiner 2,4 Å und r (C..C, C..N, C..O, N..O und O..O) kleiner 3 Å durch die Funktion $E_{nb} = K/r^4$ ersetzt, wobei für die erste Gruppe $K = 54,4$ und für die zweite Gruppe $K = 167,5$ gesetzt wird, um eine möglichst gleichmäßige, knickfreie Fortsetzung der jeweiligen Potentiale (3) zu gewährleisten. Der K/r^4 -Bereich wurde insbesondere zur Abschätzung von Rotationsbarrieren konzipiert [(Z)- und (E)-1²³]; bei den Konformeren im Energieminimum fällt diesem Bereich keine entscheidende Rolle zu.

Die Berücksichtigung der Konjugationsänderung bei Torsion an Methineinfachbindungen (φ) erfolgt über

$$E_{\pi} = -247 \cdot p_{ij}^2 \cdot (2 \cos^2 \varphi - |\cos^3 \varphi|) \quad \text{kJ mol}^{-1} \quad (4)$$

Diese Funktion stellt eine Verfeinerung des in der Literatur¹⁹ verwendeten Potentials $E_{\pi} = -52,4 \cdot p_{ij}^2 \cdot \cos^2 \varphi$ (kcal mol⁻¹) dar. Die Bindungsordnung p_{ij} wird einer *PPP*-Rechnung¹⁵ des jeweiligen plana-

ren π -Systems entnommen. Diese Verfeinerung resultiert aus einer Potenzreihe in $\cos \varphi$, bewirkt eine Abflachung im Bereich des Energieminimums und eine höhere Torsionsempfindlichkeit im Bereich der maximalen Verdrillung. Eine solche Abflachung bei kleinen Torsionswinkeln kann auch durch Verwendung einer Funktion vom Typ $K \cdot |\cos \varphi|$ erreicht werden, was allerdings erst bei sehr großen Torsionswinkeln zur substantiellen Verminderung von E_π führt.

Die paarweise Wechselwirkung permanenter Partialdipolmomente wird über

$$E_\mu = 60,24 \cdot \frac{\mu_A \cdot \mu_B}{R^3 \cdot DK} \cdot (\cos \chi - 3 \cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2) \quad \text{kJ mol}^{-1} \quad (5)$$

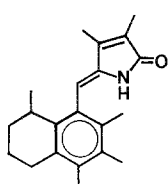
beschrieben²⁰. Hierbei sind μ_A und μ_B die Partialdipolmomente, R ist der Abstand zwischen den Dipolmittelpunkten, DK die „mikroskopische“ Dielektrizitätskonstante, α_1 und α_2 sind die Winkel, die die beiden Momente mit dem Abstandsvektor \vec{R} einschließen und χ ist der Winkel, den die beiden Momente einschließen. Für die Anwendung von (5) führte man die folgenden Voraussetzungen bzw. Näherungen ein: 1. Größe und Richtung der Partialdipolmomente errechnet man aus einer MINDO/3²¹-Behandlung, die für heterocyclische Systeme im allgemeinen sehr brauchbare Größen liefert. So erhält man z. B. für den Pyrrolsubstituenten 1,97 D, für das 2-Methylen-3,4,5-trimethyl-2H-pyrrol-Fragment 1,28 D, für das 5-Methylen-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-on-Fragment 3,78 D oder für das 2,3,4-Trimethyl-5-hydroxy-2H-pyrrol-Fragment 0,65 D. Diese Daten sind für ein konkretes Molekül jeweils zu berechnen. Der Ursprung des jeweiligen Momentes wird in den Schwerpunkt des zugehörigen heterocyclischen Ringes gelegt.

Zur Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindungen (E_H) kommt ein *Buckingham*-Potential der Form (3) mit spezieller Parametrisierung zur Anwendung²².

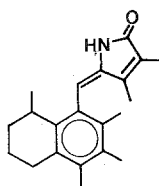
3. Parametrisierung

Um zu einer optimalen Anpassung der Parameter für die Funktionen (1)–(5) zu kommen, wurde schrittweise vorgegangen: Die Parameter für die Berechnung von E_b und E_{nb} legte man zunächst durch Variation von einschlägigen Literaturwerten^{7,17–19} an Modellverbindungen mit bekannten experimentellen geometrischen und energetischen Verhältnissen fest. Dabei achtete man bei der Auswahl dieser Modellverbindungen vor allem darauf, daß sie weder durch Dipol–Dipol-Wechselwirkungen noch durch Wasserstoffbrückenbindungen belastet waren, d. h. $E = E_b + E_{nb} + E_\pi$. Die Verbindungen (Z)- und (E)-1 erfüllen optimal diese Anforderungen, für sie konnten

detaillierte Daten über Energetik und Geometrie erhalten werden²³. Die Justierung der Parameter von (2) und (3) an dem Energiediagramm und den Geometrien von (Z)- und (E)-1 ergab die in Tabelle 2 und 3 enthaltenen Werte. Dabei wurden die Wechselwirkungen nicht aneinander gebundener Zentren in drei Gruppen zusammengefaßt, nämlich in solche zwischen H und H, zwischen H und X (X = C, N, O) und zwischen X und X. $K_{\varphi'}$ in (4) erhält dabei einen Wert von 1,0.



(Z)-1



(E)-1

Tabelle 2. Parameter für die Funktion (2); E_b' in kJ mol^{-1}

$\vartheta_0(^{\circ})$	K_{ϑ}
110	0,038
120	0,071
126	0,071
0*	0,073

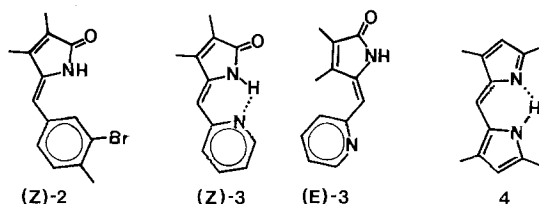
* Out of plane Deformation.

Tabelle 3. Parameter für Funktion (3)

Wechselwirkung	$\varepsilon (\text{kJ mol}^{-1})$	α	$r_m (\text{Å})$
H .. H	0,116	12,0	3,20
H .. X	0,087	12,0	3,35
X .. X	0,276	12,0	3,85

Im nächsten Schritt verwendete man eine Verbindung, die zusätzlich zu den drei oben justierten Termen auch noch die Wechselwirkung zwischen Partialdipolmomenten aufweist. Dafür war (Z)-2 konzipiert worden, von dem ebenfalls detaillierte Daten über energetische und geometrische Verhältnisse dokumentiert sind²⁴. Der einzig

verfügbare Parameter in (5) ist die mikroskopische Dielektrizitätskonstante — eine Festlegung auf den Wert 2,0 gab optimale Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten.

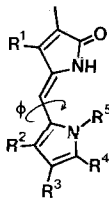


Schließlich sollte die Heranziehung der Verbindungen (*Z*)- und (*E*)-**3** bzw. **4**, in denen Wasserstoffbrückenbindungen eine wesentliche Rolle für das Konformationsgeschehen spielen^{25,26}, die Anpassung der restlichen Parameter ermöglichen: Die Funktion (3) mit $\epsilon = 12,56 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\alpha = 12,0$ und $r_m = 1,75 \text{ \AA}$ kombiniert mit $E_H = K/r^4 - (K/r_m^4 + \epsilon)$ für $r < r_m$ mit $K = 125,6$ und $\epsilon = 12,56$ führt hier zur günstigsten Wiedergabe des experimentellen Materials.

Testergebnisse

Das an einfachen Partialstruktursystemen erstellte Kraftfeldmodell soll nunmehr ausgehend von Partialstrukturen an Systemen steigender Komplexität, über die ebenfalls experimentelle Informationen^{13,27} verfügbar sind, erprobt werden:

1. Pyrromethenone



	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
(Z)-5	CH ₃	H	H	H	H
(Z)-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
(Z)-7	H	H	H	H	H
(Z)-8	CH ₃	H	H	H	CH ₃

Die Energiehyperfläche ist in diesen Fällen vornehmlich von der Rotation um die Methineinfachbindung (Φ) bestimmt. Abb. 1 zeigt den Energieverlauf, der bei der Variation von Φ unter Optimierung der anderen Variablen für **5**–**8** erhalten wird. Dabei stimmt das Hauptminimum jeweils mit jenem überein, das bei Optimierung aller Variablen erhalten wurde.

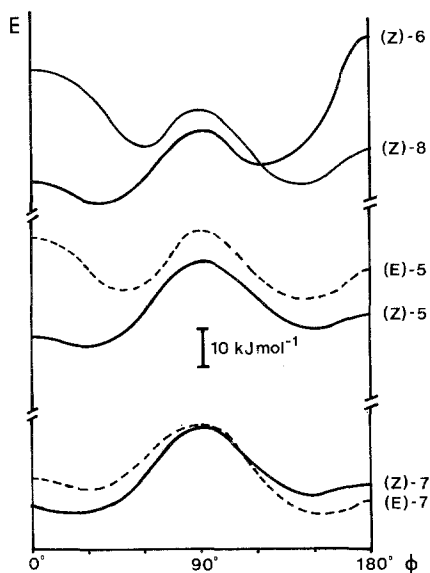


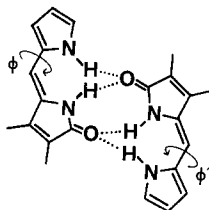
Abb. 1. Energieprofil der Rotation an der Methin-Einfachbindung für (*E*)- und (*Z*)-**5**, (*Z*)-**6**, (*E*)- und (*Z*)-**7** sowie (*Z*)-**8**

Demnach erhält man für (*Z*)-**5** eine um etwa 28° verdrillte synperiplanare* Anordnung, die gegenüber einer entsprechenden anticlinalen Konformation in erster Linie durch die Dipol–Dipol-Wechselwirkung um etwa 5 kJ/mol stabilisiert ist und von ihr durch eine Rotationsbarriere von etwa 20 kJ/mol getrennt. Das stabilste Konformere des (*E*)-Isomeren von **5** ist das anticlinal mit einer Verdrillung an der Methin-Einfachbindung von etwa 50° . Der Energieunterschied zwischen den stabilen Konformeren der beiden Diastereomeren beträgt etwa 12 kJ/mol . Diese Daten stimmen mit den experimentellen Fakten^{13, 27} der monomer gelösten Spezies überein, die Bindungswinkel im

* Für die Benennung von Konformeren soll in Hinkunft die entsprechende *Klyne-Prelog*-Nomenklatur [siehe *Pure and Applied Chemistry* **45**, 13 (1976)] verwendet werden. Die Präfixe synperiplanar, synclinal, anticlinal and anti-periplanar werden als *sp*, *sc*, *ac* und *ap* abgekürzt.

Bereich der exocyclischen Bindungen sind im Energieminimum nur geringfügig verzerrt ($0,1-1^\circ$).

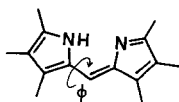
Ebenso werden die Unterschiede, die man beim Übergang zu anderen Pyrromethenon-Substitutionsmustern experimentell aufgefunden hat²⁷, ausnahmslos gut wiedergegeben: So z. B. die stabilisierende Wirkung von $R^1 = H$ auf das (*E*)-konfigurierte Diastereomere, wie sie aus dem Vergleich der Rotationsprofile von (*Z*)- und (*E*)-**5** mit jenen von (*Z*)- und (*E*)-**7** ablesbar ist oder die Stabilisierung des anti-clinalen Konformeren bei N-Alkylierung in (*Z*)-**8**, bzw. die Betonung der synclinalen Anordnung durch periphere Alkylierung beim Übergang von (*Z*)-**5** zu (*Z*)-**6**. Insgesamt werden also die geometrischen und energetischen Verhältnisse bei den monomer gelösten Pyrromethenonen ausgezeichnet beschrieben.



Aber auch das Dimere (*Z*)-**5**, wie es im Kristallverband^{12, 13} und in apolaren Lösungsmitteln²⁷ vorliegt, ist einer solchen Beschreibung zugänglich. Man findet bei Variation der beiden Torsionswinkel φ und φ' unter Optimierung aller anderen verfügbaren Variablen (Winkel, intermolekulare Abstände) einen flachen Energieverlauf ($\pm 1 \text{ kJ/mol}$) innerhalb des Winkelbereichs von $\pm 20^\circ$ für φ und φ' , d. h. daß hier die planare Anordnung gegenüber der des verdrehten Monomeren stabilisiert wird, wie dies auch aus den experimentellen Befunden folgt. Die Bindungswinkel sind dabei ebenfalls in trendmäßiger Übereinstimmung mit den röntgenstrukturanalytischen Daten um etwa $5-8^\circ$ aufgeweitet.

2. Pyrromethene

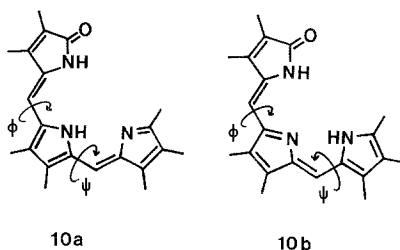
Obzwar die experimentell für den gelösten Zustand gefundene²⁶, geringfügig verdrehte (*Z*)-*sp*-Anordnung zur Justierung der Parameter für die Berechnung von E_H diente, ist ein Blick auf den Energieverlauf



für die Rotation um die Methin-Einfachbindung und das Diastereomere von **9** von Interesse. Es zeigt sich, daß die (*Z*)-*ac*-Anordnung um etwa 12 kJ/mol instabiler ist als die (*Z*)-*sp*-Form und daß zwischen den beiden eine Barriere von etwa 18 kJ/mol liegt. Die stabilste Anordnung für das (*E*)-Diastereomere ist eine etwas verdrehte (etwa 35°) *sc*-Form, die gegenüber der stabilsten (*Z*)-*sp*-Form um etwa 12 kJ/mol destabilisiert ist. Der Hauptanteil der Stabilisierung des (*Z*)-*sp*-Arrangements ist demnach im Wirken der Wasserstoffbrückenbindung zu suchen. Diese Ergebnisse sind mit den Daten aus einer CNDO/2-Rechnung⁴ in guter Übereinstimmung. Eine entsprechende Rechnung am *N,N*-Dimethylderivat von **9** führt zu Aussagen, die das Wechselspiel der Energiebeiträge aus Winkeldeformation, Konjugation und der Wechselwirkung nicht aneinander gebundener Zentren demonstrieren. Das Energieminimum wird bei $\varphi = 65^\circ$ gefunden (vgl. hierzu Lit.^{8a}).

3. Tripyrrine

Für Tripyrrine der tautomeren Strukturtypen **10a** und **10b** findet man als weitaus stabilste Anordnung die (4*Z*, 9*Z*)-5*sp*, 10*sp*-Form, wobei die Torsion bei **10a** im Bereich des Pyrromethenonfragmentes

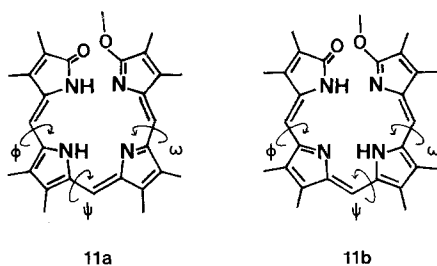


($\varphi \sim 25^\circ$) stärker ausgeprägt ist, als beim Methenfragment ($\varphi \sim 15^\circ$). Demgegenüber tritt bei **10b** eine betonte Einebnung auf ($\varphi \sim \psi \sim 15^\circ$). Das Tautomere **10a** ist um etwa 20 kJ/mol stabiler als **10b**. Ein Vergleich mit dem experimentellen Material^{25, 28} ist hier nur mit Vorbehalt möglich — die wesentlichen Aussagen aus beiden Quellen sind aber miteinander im Einklang.

4. Bilatriene-abc

Für den Monomethylaktimether **11** gibt es, wenn man voraussetzt, daß der Ersatz von vier Methylgruppen durch Ethylreste (die Meßdaten liegen für das O-Methyl-Aetiobiliverdin-IV- γ vor) keine Folgen

auf das Konformationsverhalten zeitigt, detaillierte experimentelle Untersuchungen über seine Struktur im gelösten Zustande²⁹. Es liegt als helikale (4Z, 9Z, 14Z)-5sp, 10sp, 15sp-Anordnung vor — zwischen



den tautomeren Formen **11 a** und **11 b** konnte experimentell nicht unterschieden werden. Die Tabelle 4 gibt eine Gegenüberstellung von experimentellen Daten und den rechnerischen Ergebnissen für die globalen Minima von **11 a** und **11 b**, aus der folgt, daß die Übereinstimmung gut ist. Die beiden Tautomeren unterscheiden sich nur um etwa 5 kJ/mol, was in Hinblick auf die Molekülgröße nicht als signifikant zu bezeichnen ist.

Tabelle 4. *Experimentelle und rechnerische Ergebnisse für 11 (°)*

Torsionswinkel	Exp.	11 a	11 b
ϕ	25	26	26
ψ	20	9	15
ω	20	20	13

Insgesamt gesehen erweist sich das vorliegende Kraftfeldmodell für die Abschätzung energetischer und geometrischer Verhältnisse bei Gallenfarbstoffen als ausgezeichnet geeignet — über einschlägige Untersuchungen soll in den folgenden Mitteilungen berichtet werden.

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Die Rechnungen führte man am Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien durch. Für die Bereitstellung der Mittel zum Ankauf der CA-Collective Indices sei dem Jubiläumsfonds der Oesterreichischen Nationalbank gedankt.

Literatur

- ¹ 38. Mitt.: *Falk, H., Schlederer, T., Wolschann, P.*, Mh. Chem. **112**, 199 (1981).
- ² Siehe Lit.¹ und die dann jeweils zitierten Vorläufer.
- ³ *Corwin, A. H., Walter, J. A., Singh, R.*, J. Org. Chem. **27**, 4280 (1962).
- ⁴ *Falk, H., Hofer, O.*, Mh. Chem. **105**, 995 (1974).
- ⁵ *Cetina, R., Rubio, M., Salmon, M., Bernal, J.*, Austral. J. Chem. **31**, 1911 (1978).
- ⁶ *Favini, G., Pitea, D., Manitto, P.*, Nouv. J. Chim. **3**, 299 (1979).
- ⁷ Siehe z. B. die Übersichten: *Niketic, S. R., Rasmussen, K.*, The Consistent Force Field. Berlin: Springer. 1977; *Allinger, N. L.*, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976).
- ⁸ a) *Brunings, K. J., Corwin, A. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 593 (1942); b) *Scheer, H., Formanek, H., Rüdiger, W.*, Z. Naturforsch. **34c**, 1085 (1979).
- ⁹ Z. B.: MMPI-Programm von *Allinger, N. L.*; wir danken Herrn Dr. *H. Hönig* (Technische Universität Graz) für die Überlassung eines Programmdecks.
- ¹⁰ *Falk, H., Höllbacher, G., Hofer, O.*, Mh. Chem. **110**, 1025 (1979).
- ¹¹ QCPE-Programm Nr. 136.
- ¹² *Cullen, D. L., Black, P. S., Meyer, E. F., Lightner, D. A., Quistad, G. D., Pak, C. S.*, Tetrahedron **33**, 477 (1977).
- ¹³ *Cullen, D. L., Pepe, G., Meyer, E. F., Falk, H., Grubmayr, K.*, J. Chem. Soc., Perkin II **1979**, 999.
- ¹⁴ *Sheldrick, W. S.*, J. Chem. Soc. Perkin II **1976**, 1457; *Sheldrick, W. S., Becker, W.*, Z. Naturforsch. **34b**, 1542 (1979).
- ¹⁵ *Falk, H., Höllbacher, G.*, Mh. Chem. **109**, 1429 (1978).
- ¹⁶ Programmbibliothek IBM; *Crane, C. A.*, 1969.
- ¹⁷ *Cohen, N. C.*, Tetrahedron **27**, 789 (1971).
- ¹⁸ *Engler, E. M., Andose, J. D., Schleyer, P. v. R.*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973); *Osawa, E., Collins, J. B., Schleyer, P. v. R.*, Tetrahedron **33**, 2667 (1977).
- ¹⁹ *Allinger, N. L., Sprague, J. T.*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3893 (1973).
- ²⁰ *Lehn, J. M., Ourisson, G.*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1963**, 1119.
- ²¹ *Bingham, R. C., Dewar, M. J. S., Lo, D. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975), QCPE-Programm Nr. 279.
- ²² Vgl. dazu Lit.^{7,18} und z. B.: *Lifson, S., Hagler, A. T., Dauber, P.*, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 5111 (1979).
- ²³ *Falk, H., Hofer, O., Leodolter, A.*, Mh. Chem. **107**, 907 (1976).
- ²⁴ *Falk, H., Ribo, J. M.*, Mh. Chem. **107**, 307 (1976).
- ²⁵ *Falk, H., Grubmayr, K.*, Mh. Chem. **108**, 625 (1977).
- ²⁶ *Falk, H., Gergely, S., Hofer, O.*, Mh. Chem. **105**, 1004 (1974).
- ²⁷ *Falk, H., Grubmayr, K., Herzig, U., Hofer, O.*, Tetrahedron Lett. **1975**, 559; *Falk, H., Grubmayr, K., Höllbacher, G., Hofer, O., Leodolter, A., Neufingerl, F., Ribo, J. M.*, Mh. Chem. **108**, 1113 (1977).
- ²⁸ *Falk, H., Gergely, S., Grubmayr, K., Hofer, O.*, Z. Naturforsch. **32b**, 299 (1977).
- ²⁹ *Falk, H., Grubmayr, K., Thirring, K.*, Z. Naturforsch. **33b**, 924 (1978).