

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 43. Mitt. 1:

Die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption von Bilirubin und einigen seiner Derivate

Heinz Falk* und Norbert Müller

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

(Eingegangen 15. Juli 1981. Angenommen 10. August 1981)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XLIII:
The Temperature Dependence of Light Absorption of Bilirubin and Some of its
Derivatives*

By *Lambert-Beer*-experiments at different temperatures in the range from 290 to 80 K of solutions containing Bilirubin (**2**), its dimethylester **3**, its dimethoxydimethylester derivative **4** and aetiobilirubin-IV- γ (**1**) in 2-methyltetrahydrofurane the preponderance of an association equilibrium determining the spectral changes upon cooling in the case of **1** and **3** was deduced. By protonation studies of partial structures **5** and **6** as well as of the integral pigments **3** and **4** the lactam-lactim equilibrium was proved to be on the side of the lactam tautomer at low temperatures as well. Upon cooling a zwitterionic species was detected in case of compound **2**. The conformational aspects in cases where a disturbance by the equilibria given above could be ruled out are discussed. A warning is given to use low temperatures measurements of absorption and luminescence properties to gain structural and photochemical informations without previously establishing the nature of the solutions very carefully.

(*Keywords: Association; Bilirubin and derivatives; Tautomerism; Variable temperature UV-VIS spectra*)

Einleitung

Messungen des absorptionspektrometrischen Verhaltens und der Lumineszenzeigenschaften von organischen Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur und insbesondere bei tiefen Temperaturen können wertvolle Informationen über Gleichgewichte, Molekülzustände und die meist damit verknüpften photochemischen Aspekte

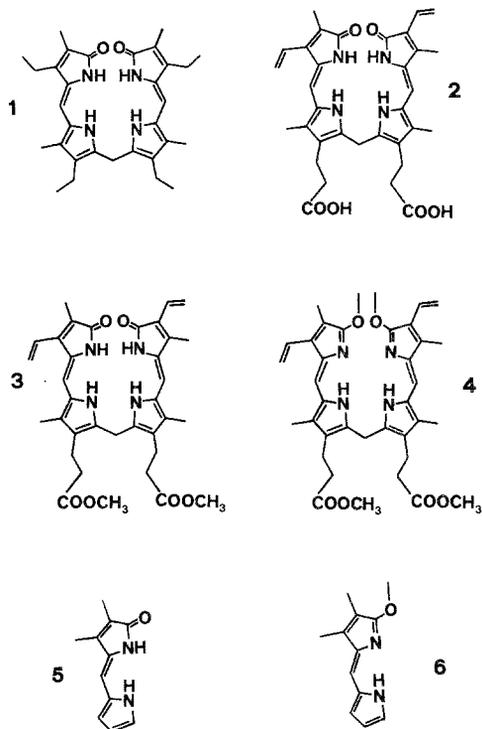
liefern. Die Absorptionsspektrometrie und Photochemie rubinoider Gallenfarbstoffe ist vor allem in Hinblick auf strukturelle Aussagen über diese Pigmente im gelösten Zustand und auch hinsichtlich der Therapie bestimmter Stoffwechselstörungen von Bedeutung². Entsprechende Untersuchungen an einzelnen rubinoiden Systemen, insbesondere hinsichtlich der Lumineszenzerscheinungen, finden sich wohl in der Literatur (z. B. ³⁻⁷), jedoch stehen Messungen einander ergänzender Derivate unter vergleichbaren Bedingungen noch aus. Weiters mangelt es an einer Analyse möglicher Zustandsänderungen, die durch die Variation innerhalb eines weiteren Temperaturbereiches eintreten können.

Die vorliegende Mitteilung hat nun die Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren von Bilirubin und einigen seiner Derivate unter vergleichbaren Bedingungen zum Inhalt, wobei eine weitgehende Analyse aller Zustandsaspekte versucht werden soll.

Methodik

Die in der folgenden Formelübersicht zusammengestellten Verbindungen **1** und **3—6** sind in der Literatur beschrieben⁸⁻¹² bzw. kommerziellen Ursprungs (**2**, p. A., Fluka). Ihre Identität und Reinheit überprüfte man durch ¹³C- und ¹H-NMR-Spektroskopie (FT-80 A, Varian), differentialdampfdruckosmetrische Molmassenbestimmung (Knauer) und Dünnschichtchromatographie. Als Lösungsmittel verwendete man 2-Methyltetrahydrofuran (p. S., Merck); man destillierte es zunächst über CaH₂ und unmittelbar vor Gebrauch über K unter Argonschutzgasatmosphäre; Methanol (Uvasol, Merck) wurde unmittelbar eingesetzt. Für die Lichtabsorptionsmessungen verwendete man das Perkin-Elmer-UV-VIS-NIR-330-Spektrophotometer. Die entgasten Lösungen (5—10 Cyclen) wurden in 0,1 und 1 cm dicken Quarzküvetten in einem optischen Oxford-CF-204-Kyrostaten mit Temperatursteuerung ($\pm 0,1$ K, absolute Genauigkeit ± 1 K durch Eichung mit dem Siedepunkt von fl. N₂ und amtlich geeichten Pentan-, Alkohol- und Quecksilberthermometern) gemessen. Die Abkühlraten betragen nicht über 1°/min. Vom eingestellten Gleichgewicht überzeugte man sich bei der jeweiligen Meßtemperatur (es wurde ein Temperaturintervall von 10—20° eingehalten. Die Abbildungen enthalten jedoch nur ausgewählte Spektrenzüge) durch mehrere Messungen über einen Zeitraum von etwa einer Stunde. Ebenso kontrollierte man die Reversibilität der beobachteten Erscheinungen durch einen dem Abkühlvorgang folgenden Aufwärmungsprozeß. Die Lösungen wurden jeweils im Dunkeln bereit; sie wurden nur vom Meßlicht, von dessen photochemischer Ineffektivität man sich überzeugt hatte, getroffen. Für orientierende Versuche und solche mit großer Abkühlrate (fl. N₂, ca. 600°/min) verwendete man auch ein optisches Quarz-Dewar-Gefäß mit eingesetzter Quarzrohrküvette und eingeführtem Thermoelement. Für die *Lambert-Beer*-Studien wurde die Verdünnung jeweils durch eine Schichtdickenerhöhung kompensiert (vgl. Lit.⁸). Die in den Abbildungen eingetragenen Spektren wurden jeweils für die Volumskontraktion des Lösungsmittels (als Näherung interpolierte man linear nach dem für 2-Methyltetrahydrofuran zwischen 300 und 77 K bestimmten Wert von —21%) korrigiert. Die Lage von Schultern stellte man durch Derivativspektroskopie

(2. Ableitung) fest. Die *PPP*-Rechnungen führte man mit einem *PPP-SCF-LCAO-MO-CI*-Rechenprogramm¹³ in der früher angegebenen Parametrisierung¹⁴ durch.



Ergebnisse und Diskussion

Reversible Veränderungen im absorptionsspektrometrischen Verhalten von organischen Verbindungen mit der Temperatur können im wesentlichen vier Ursachen haben: Assoziationsgewichte, Tautomeriegleichgewichte, Protonierungs- oder Deprotonierungsgleichgewichte und schließlich Konformationsgleichgewichte. Im Folgenden soll nun versucht werden, die Änderungen der Absorptionsspektren der einzelnen Verbindungen **1**–**4** mit der Temperatur auf diese Ursachen zurückzuführen bzw. sie gegebenenfalls auch auszuschließen.

1. Assoziationsgleichgewichte

In einer Studie über die Assoziation von Gallenpigmenten⁸ konnte für rubinoide Verbindungen gezeigt werden, daß sie in relativ unpolaren Lösungsmitteln ein Monomer–Dimer-Gleichgewicht eingehen. So zeigt **1** bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran ein *K* von $4,2 \cdot 10^4$ und **3** eine Gleichgewichtskonstante von $1,2 \cdot 10^4$. Dies bedeutet aber, daß in diesem Lösungsmittel im

Bereich von 10^{-4} mol l^{-1} dieses Gleichgewicht das absorptionspektrometrische Bild dominiert. Für dieses Gleichgewicht wurde für **3** auch eine Abschätzung der thermodynamischen Größen ΔH° (-7 kJ mol $^{-1}$) und ΔS° (50 J mol $^{-1}$ grad $^{-1}$) vorgenommen⁸. Hieraus folgt, daß bei einer Temperaturabsenkung um 200° sich die relative Konzentration an Dimerem auch bei sehr kleinen Konzentrationen gegebenenfalls um mehr als zwei Größenordnungen erhöhen kann.

Lambert-Beer-Experimente für **1**—**4** im gegenüber Tetrahydrofuran etwas unpolaren 2-Methyltetrahydrofuran geben für **2** und **4** im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bzw. 10^{-2} und 10^{-7} mol l^{-1} praktisch keine Veränderungen hinsichtlich Bandenlagen und relativen Intensitäten. Für **1** und **3** erhält man bei Raumtemperatur ein zu dem in Tetrahydrofuran analoges Verhalten, das in zwei Aspekten jedoch unterschieden ist: Im Bereich um 10^{-1} mol l^{-1} scheint es zur Ausbildung von Oligomeren zu kommen [**1**: 379 und 425 (sh) nm, Intensitätsverhältnis von kurz- zu langwelligen Banden ca. 3,6; **3**: 395 und 467 (sh) nm, Intensitätsverhältnis 5,0]. Das Dimere ist dann jeweils bis zu einem tieferen Konzentrationsbereich stabil¹⁵ [**1**: K ca. $9 \cdot 10^4$, Zweibandensystem bei 376 und 420 (sh) nm, Intensitätsverhältnis 4,0; **3**: K ca. $3 \cdot 10^4$, Zweibandensystem bei 396 und 445 (sh) nm, Intensitätsverhältnis 3,5]. Die jeweiligen Monomeren, die sich bei 10^{-7} mol l^{-1} beobachten lassen, zeigen demgegenüber ein etwas bathochrom verschobenes, hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse geringfügig verändertes Zweibandensystem [**1**: 384 und 425 (sh) nm, Intensitätsverhältnis 2,0; **3**: 408 und 450 (sh) nm, Intensitätsverhältnis 1,9].

Diese Spezies läßt sich jeweils auch durch Titration mit Methanol erhalten: In Mischungsreihen von 2-Methyltetrahydrofuran mit Methanol bei einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} an **3** ändert sich der Spektraltyp des Dimeren (396/445 nm) im Bereich von 3% Methanol zu jenem des Monomeren in 2-Methyltetrahydrofuran (408/450 nm), um dann ab etwa 10% kontinuierlich in den Spektraltyp des Monomeren in Methanol [415 (sh)/450 nm, Intensitätsverhältnis 0,8] überzugehen. Für **1** und **3** wurden für Methanol auch bei hohen Konzentrationen monomolekulare Lösungen nachgewiesen⁸.

Das spektroskopische Verhalten von in 2-Methyltetrahydrofuran gelöstem **1** und **3** bei Temperaturabsenkung bringt nun jene Komplikationen mit sich, die sich aus den thermodynamischen Daten von Tetrahydrofuranlösungen erwarten lassen. Geht man bei **1** und **3** von Lösungen aus, in denen das Dimere dominiert ($1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1}), so beobachtet man bei Temperaturabsenkung das Entstehen einer neuen Spezies (**1**: 446, 473 nm, Intensitätsverhältnis 0,6; **3**: 475 nm, Schulter bei 460 nm, Intensitätsverhältnis ca. 0,9; jeweils bei 100 K). Da diese bei geringeren Konzentrationen zurückgedrängt wird, um schließlich im Bereich von $1 \cdot 10^{-6}$ bzw.

$2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ einer neuen Spezies Platz zu machen [**1**: 370 (sh), 390 nm und 430 (sh) nm, Intensitätsverhältnis der „Hauptbanden“ 2,4; **3**: 419 und 462 (sh) nm, Intensitätsverhältnis der „Hauptbanden“ 2,7], muß es sich dabei um die spektroskopische Konsequenz eines Assoziations-

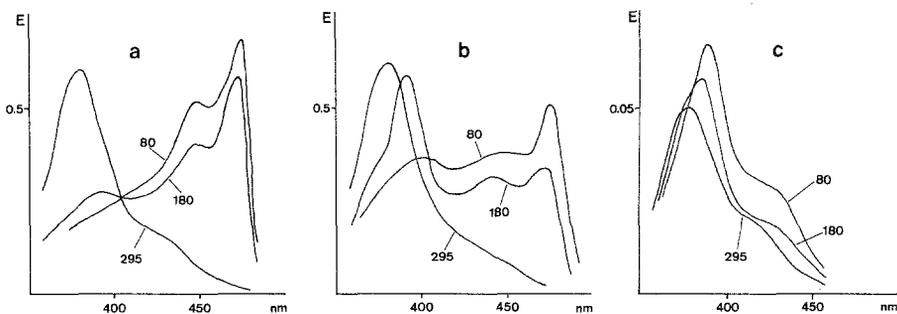


Abb. 1. UV-VIS-Spektrum von **1** in 2-Methyltetrahydrofuran [$c = 1 \cdot 10^{-4}$ (a), $1 \cdot 10^{-5}$ (b) und $1 \cdot 10^{-6}$ (c) mol l^{-1}] bei verschiedenen Temperaturen (K) [$d = 0,1$ (a); 1 b, c) cm]

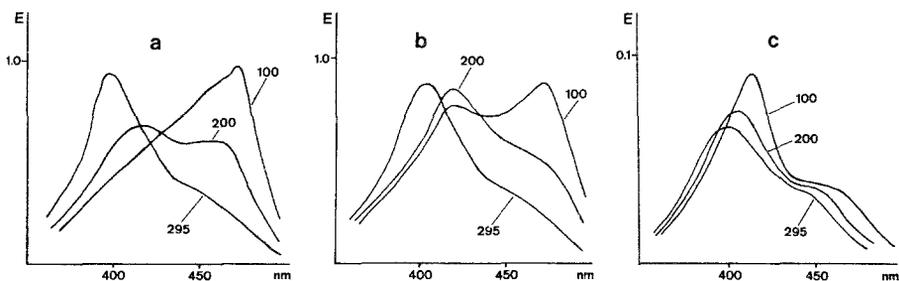


Abb. 2. UV-VIS-Spektrum von **3** in 2-Methyltetrahydrofuran [$c = 2 \cdot 10^{-4}$ (a), $2 \cdot 10^{-5}$ (b) und $2 \cdot 10^{-6}$ (c)] bei verschiedenen Temperaturen (K) [$d = 0,1$ (a); 1 (b, c) cm]

phänomens (Oligomerisierung) handeln. Inwieweit die letztgenannte Tieftemperaturspezies in hochverdünnten Lösungen dimeren Charakter hat (dies ließe sich aus den thermodynamischen Daten beim Tetrahydrofuran und auch aus den diskontinuierlichen spektralen Änderungen bei Temperaturniedrigung vermuten), konnte nicht schlüssig entschieden werden. In Abb. 1 und 2 ist dieses Erscheinungsbild zusammenfassend dokumentiert¹⁶.

2. Tautomeriegleichgewichte

Das Problem der Laktam—Laktim-Tautomerie bei Gallenfarbstoffen wurde mehrfach studiert¹⁷. Rubinoide Systeme liegen (basierend auf röntgenstrukturanalytischen und röntgenelektronenspektrometrischen Daten^{18, 19}) im kristallinen Zustand in einer Bis-Laktamform vor. Für Lösungen kann über die Einkoppelung eines Protonierungsgleichgewichtes geschlossen werden, daß die Laktamform um wenigstens vier Größenordnungen gegenüber der Laktimform stabilisiert wird¹². Diese Aussage ist direkt auf den Vergleich der relativen Basizitäten des Laktam-Carbonylsauerstoffes und des Laktimstickstoffes (gemessen jeweils an einem hinsichtlich der Tautomerie „fixierten“ Derivat) zurückzuführen. Für eine Klärung des Problems, ob Laktimformen das spektroskopische Verhalten von rubinoiden Verbindungen bei tiefen Temperaturen bestimmen, ist es daher lediglich erforderlich, die Frage zu beantworten, ob eine Annäherung oder gar Umkehr in den relativen Basizitäten dieser beiden Strukturelemente bei der Temperaturabsenkung auftritt.

Die beiden Partialstruktursysteme **5** und **6** wurden zunächst bei 293 K in 2-Methyltetrahydrofuran durch Zusatz von Schwefelsäure partiell protoniert und der Protonierungsgrad bei Temperaturabsenkung verfolgt. **5** ist bei 10^{-2} mol l⁻¹ H₂SO₄ zu etwa ein Drittel protoniert (**5**: 380 nm, **5**·H⁺: 420 nm), bei 100 K zur Hälfte, wobei die Bandenlagen nur geringfügig verschoben werden. **6** ist bei 10^{-4} mol l⁻¹ H₂SO₄ zu einem Viertel protoniert (**6**: 380 nm, **6**·H⁺: 440 nm), bei 100 K ist dieser Anteil auf etwa $\frac{7}{8}$ erhöht, wobei wiederum die Bandenlagen sich nicht wesentlich ändern. Dies bedeutet, daß bei Abkühlung offensichtlich beide Verbindungen basischer werden — ein Effekt, der bei **6** stärker ausgeprägt ist. Damit sollte sich aber an der Lage des Tautomeriegleichgewichtes — wenn man von einer weiteren Bevorzugung des Laktams bei tiefen Temperaturen absieht — keine prinzipiellen Änderungen ergeben. Ein analoges Bild beobachtet man bei den integralen Systemen **3** und **4**: 10^{-2} mol l⁻¹ Schwefelsäure protoniert **3** in 2-Methyltetrahydrofuran bei 290 K zur Hälfte (**3**·H⁺: 515 nm), was bei 100 K auf etwa zwei Drittel erhöht wird. **4** erfährt mit 10^{-4} mol l⁻¹ Schwefelsäure bei Raumtemperatur eine Protonierung zu einem Viertel (**4**·H⁺: 530 nm). Der Übergang zu 100 K läßt praktisch nur mehr eine protonierte Spezies erkennen. Die Bandenlage der protonierten Form erfährt in diesen Abkühlungsexperimenten bei **3** eine hypsochrome Verschiebung von 15 nm, bei **4** eine bathochrome Verschiebung von 5 nm.

Auch im Naturstoffsystem ist demnach ein Invertieren der Lage des Laktam—Laktim-Gleichgewichtes beim Abkühlen ausgeschlossen — es wird sogar eine weitere Bevorzugung der Laktamform eintreten, da die Basizität der Laktimform bedeutend stärker zunimmt als jene der Laktamform.

3. Protonierungs- und Deprotonierungsgleichgewichte

Da weder das Lösungsmittel noch die Verbindungen **1** und **3–6** über genügend saure Zentren verfügen, werden Banden, die solche Vorgänge signalisieren (vgl. die Bandenlagen der protonierten Spezies im vorangegangenen Abschnitt), in den Tieftemperaturspektren dieser Verbindungen nicht beobachtet. Lediglich beim Bilirubin selbst kündigt sich durch das Auftreten einer „Protonierungsbande“ bei 509 nm (82 K) an (s. Abb. 3), daß die pK_a -Werte von Laktam und Carbonsäure

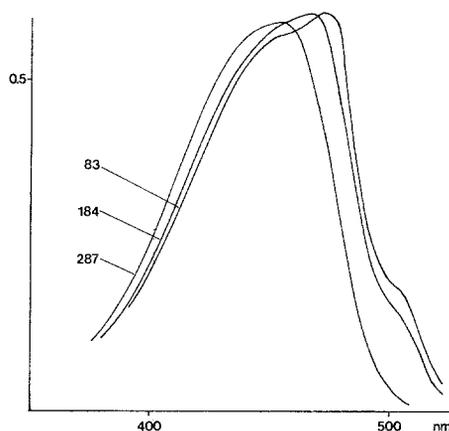


Abb. 3. UV-VIS-Spektrum von **2** in 2-Methyltetrahydrofuran ($c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) bei drei ausgewählten Temperaturen (K) [$d = 1 \text{ cm}$]

sich einander so weit nähern, daß eine partielle Umprotonierung zu einem Zwitterion im Bereich des Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen Laktam und Carboxylgruppe ermöglicht wird. Die Natur dieser Spezies wird einerseits durch den Vergleich mit der Lage der „Protonierungsbande“ bei **3** bzw. Zusatz von Säure zu **2**, andererseits durch den Hinweis erhärtet, daß diese Bande in **2** nicht auftritt, wenn die Lösung Ethyldiisopropylamin enthält.

Ebenso reicht die zu erwartende Basizitätserhöhung des Ethers 2-Methyltetrahydrofuran mit sinkender Temperatur nicht aus, die außerordentlich schwach aciden Protonen rubinoider Verbindungen²⁰ abzulösen. In den Tieftemperaturspektren der Verbindungen **1–6** finden sich keinerlei Anzeichen für einen solchen Vorgang.

4. Konformationsgleichgewichte

Kraftfeldrechnungen an rubinoiden Gallenfarbstoffen geben eine Energiehyperfläche, für die ein breites, flaches „Energietal“ charakteristisch ist¹. In

diesem „Tal“ liegen sämtliche, kaum voneinander energetisch unterschiedene Minima für Verbindungen (wie z. B. **1** und **4**), die nicht zur Ausbildung intramolekularer Nebervalenzbindungen befähigt sind. Ist jedoch eine Stabilisierung über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen möglich, so liegen zwei enantiomere Konformere vor, die nur unter Aufbietung beträchtlicher Energien ineinander überführt werden können — so z. B. bei **2** und insbesondere bei **4**.

Daraus läßt sich das spektroskopische Verhalten der Verbindungen **1**—**4** verstehen: Beim Bilirubin (**2**) liegt bei Raumtemperatur im unpolaren Lösungsmittel selbst bei höheren Konzentrationen eine monomolekulare Spezies vor, die konformativ homogen ist — wie ja auch ein diesbezügliches Experiment zur Interkonversion der beiden enantiomeren Konformeren²¹ nahelegt. An dieser energetisch stabilen Lage ändert sich auch bei Absenken der Temperatur praktisch nichts. Da auch Tieftemperatur-*Lambert-Beer*-Experimente bis $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ keine Hinweise auf die Konzentrationsabhängigkeit des Verhaltens zeigen, gibt mit Ausnahme der „Zwitterion“-Bande die Abb. 3 das Bild einer etwas bathochromen Verschiebung und Ausschärfung des Zweibandensystems (468 und 450 nm) wieder, dem offenbar ein Schwingungsprogressionszug überlagert ist, der eine zusätzliche Schulter bei 437 nm zur Folge hat. Solche Verschiebungen sind über die Einengung der durch kT Boltzmann-besetzten Energiemulden zu verstehen, die aus Anteilen des Skeletts, der Beweglichkeit an den Methinfragmenten und auch an den Vinylgruppen herrühren.

Interpretiert man die spektroskopischen Erscheinungen bei **1** und **3** im Hinblick auf die Konformationsanalyse, so ist äußerste Zurückhaltung geboten: Wie oben ausgeführt, ist nicht sichergestellt, daß bei tiefer Temperatur die vorliegende Spezies ein Monomeres ist. Hervorzuheben ist, daß sich beide Derivate sehr gleichartig verhalten (s. Abb. 1 und 2). Überdies zeigen *PPP*-Rechnungen, daß sich die Bandenlagen im Bereich der geometrischen Anordnungen für energetisch mögliche Konformere im „Energietal“ der Hyperfläche nur wenig unterscheiden, nur die relativen Intensitäten unterliegen gewissen Regelmäßigkeiten. Aus verhältnismäßig kleinen Änderungen der Absorptionsspektren auf bestimmte konformative Änderungen zu schließen, wäre demnach kaum mit einiger Sicherheit möglich.

Hier sei auch darauf hingewiesen, daß verschiedene Lösungsmittel auf ganz bestimmte Anordnungen stabilisierend wirken (vgl. das spektroskopische Erscheinungsbild des Monomeren in Methanol mit jenem des Monomeren z. B. in Tetrahydrofuran oder 2-Methyltetrahydrofuran!); wiederum reichen aber die beobachteten Unterschiede nicht aus, um über die Korrelation mit *PPP*-Rechnungen verlässliche Aussagen machen zu können.

Für **4** werden weder Assoziationsgleichgewichte (Tieftemperatur-*Lambert-Beer*-Experimente) noch Protonierungs- bzw. Deprotonierungsgleichgewichte gefunden. Hinsichtlich der Tautomerie wäre lediglich eine solche im Sinne der Pyrromethenonpartialstruktur denkbar, sie widerspricht ebenso den Erfahrungen an solchen Systemen: Die Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung von *O*-Methylpyrromethenonen zeigt eine nicht unbedeutende Aktivierungsbarriere²². Aus der Abb. 4 folgt mit gebotener Vorsicht, daß die beobachteten Änderungen im Absorptionsspektrum bei Absenkung der Temperatur auf die unterschiedliche Stabilisierung von Mitgliedern einer „Konformerenfamilie“ zurückzuführen ist.

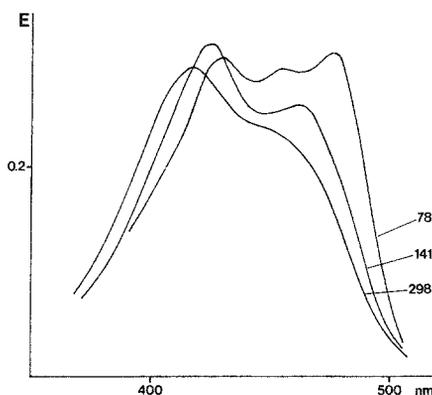


Abb. 4. UV-VIS-Spektrum von **4** in 2-Methyltetrahydrofuran ($c = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) in Abhängigkeit von der Temperatur (K) [$d = 1 \text{ cm}$]

Zusammenfassender Ausblick

Aus den vorliegenden Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit von Absorptionsspektren rubinoider Gallenfarbstoffe folgt, daß in erster Linie Assoziationsgleichgewichte das spektroskopische Verhalten bedingen. Bis zu Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ und darüber ist für **1** und **3** die Dimerisierung und Oligomerisierung bei tiefer Temperatur aus *Lambert-Beer*-Experimenten bei verschiedenen Temperaturen gesichert. Bei Bilirubin (**2**) kommt es bei tiefen Temperaturen zum partiellen Protonentransfer im Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen Laktam- und Carboxylfunktion unter Ausbildung eines Zwitterions. Assoziations- und Konformationsgleichgewichte haben auf die Spektren dieser Verbindung unter den untersuchten Bedingungen keinen nennenswerten Einfluß. In **4** liegt schließlich ein

System vor, bei dem die spektroskopischen Änderungen mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein Konformationsgleichgewicht zurückzuführen sind. Hinsichtlich des Gleichgewichtes zwischen Laktam- und Laktimform liegen bei tiefen Temperaturen für **1—3** keine entscheidenden Effekte vor — die stark dominierende Laktamform wird bei Temperaturerniedrigung noch stärker bevorzugt.

Für künftige Studien und die Interpretation bisheriger Daten ergibt sich damit insgesamt die Notwendigkeit, hinsichtlich der Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften rubinoider Verbindungen bei tiefen Temperaturen zunächst über die mitunter überraschend unterschiedliche Natur von Tieftemperaturspezies und Raumtemperaturspezies Klarheit zu schaffen. Hier ist es allen Einflüssen voran das Assoziationsgleichgewicht, das bei tiefen Temperaturen eine Sonderstellung einnimmt.

Dank

Die Vergabe von Mitteln aus dem Jubiläumsfonds der Oesterreichischen Nationalbank für den Ankauf von CA-Indizes sei dankend erwähnt. Die PPP-Rechnungen führte man am EDV-Zentrum der Universität Linz aus.

Literatur

- ¹ 42. Mitt.: *Falk H., Müller N.*, Mh. Chem. **112**, 1325 (1981).
- ² S. z. B. die Übersicht *McDonagh A. F.*, in: The Porphyrins **6**, 293.
- ³ *Dalton J., Milgrom L. R., Bonnett R.*, Chem. Phys. Lett. **61**, 242 (1979).
- ⁴ *Bonnett R., Dalton J., Hamilton D. E.*, J. C. S. Chem. Comm. **1975**, 639.
- ⁵ *Holzwarth A. R., Langer E., Lehner H., Schaffner K.*, Photochem. Photobiol. **32**, 17 (1980).
- ⁶ *Cu A., Bellak G. G., Lightner P.*, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 2579 (1975).
- ⁷ *Matheson I. B. C., Faini G. I., Lee J.*, Photochem. Photobiol. **21**, 135 (1975).
- ⁸ *Falk H., Schlederer T., Wolschann P.*, Mh. Chem. **112**, 199 (1981).
- ⁹ *Küster W.*, Z. physiol. Chem. **141**, 40 (1924).
- ¹⁰ *Fischer H., Plieninger H., Weissbarth O.*, Z. physiol. Chem. **268**, 197 (1941).
- ¹¹ *Falk H., Grubmayr K., Herzig V., Hofer O.*, Tetrahedron Lett. **1975**, 559.
- ¹² *Falk H., Gergely S., Grubmayr K., Hofer O.*, Ann. Chem. **1977**, 565.
- ¹³ *Bloor J. E., Brearley N.*, Can. J. Chem. **43**, 1761 (1965); QCPE-Programm Nr. 71|2.
- ¹⁴ *Falk H., Grubmayr K., Höllbacher G., Hofer O., Leodolter A., Neufingerl F., Ribo J. M.*, Mh. Chem. **108**, 1113 (1977).
- ¹⁵ In Lit.⁵ wurde für die Dimerisierung von **3** ein *K* von etwa 500 aus einer differentialosmometrischen Messung abgeleitet. Eine sichere Bestimmung dieser Größe kann jedoch nur aus der Messung der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten oder aus weitestgehenden *Lambert-Beer*-Studien erfolgen [s. Lit.^{8,14} sowie: *Wachter A., Simon W.*, Helv. Chim. Acta **52**, 371 (1969)]. Die Abschätzung von *K* in der vorliegenden Mitt. erfolgte nach dem in Lit.⁸ angegebenen Verfahren.
- ¹⁶ Damit ist nachgewiesen, daß es sich bei den in Lit.⁵ aufgefundenen Phänomenen um die Folgen eines Assoziationsgleichgewichtes handelt.

- ¹⁷ S. Lit.¹², die dort zit. Literatur und auch Lit.².
- ¹⁸ *Le Bas G., Allegrer A., Manguen Y., De Rango C., Bailly M.*, Acta Cryst. **B 36**, 3007 (1980); *Bonnett R., Davies J. E., Hursthouse M. B.*, Nature **267**, 326 (1976).
- ¹⁹ *Falk H., Grubmayr K., Thirring K., Gurker N.*, Mh. Chem. **109**, 1183 (1978).
- ²⁰ *Falk H., Leodolter A.*, Mh. Chem. **109**, 883 (1978).
- ²¹ *Manitto P., Monti D.*, J. C. S. Chem. Comm. **1976**, 122.
- ²² *Falk H., Grubmayr K., Neufingerl F.*, Mh. Chem. **110**, 1127 (1979).