

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 84. Mitt. [1]: Darstellung und Lumineszenz bichromophorer 5-Aryl-dipyrrinderivate

Heinz Falk* und **Gerhard Schoppel**

Institut für Chemie, Johannes-Kepler-Universität Linz, A-4040 Linz, Austria

On the Chemistry of Bile Pigments, LXXXIV: Preparation and Luminescence of Bichromophoric 5-Aryl-dipyrin Derivatives

Summary. 1,3- and 1,4-Bis-dipyrin-benzenes and their various zinc and difluoroboryl chelates are prepared. Their absorption and fluorescence spectra are compared with those of the corresponding mono-dipyrin derivatives. The conformations of these compounds are analyzed using the ring current model and absorption spectra. Dipole-dipole type transfer of excitation energy is discussed to represent a main photophysical channel in these compounds.

Keywords. 5-Aryl-dipyrins; Bichromophores; Fluorescence; Energy transfer.

Einleitung

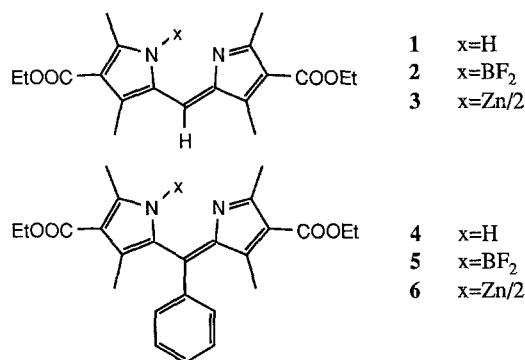
Bi- und oligochromophore Systeme sind häufig in natürlichen molekularen Strukturen, wie z. B. in den Lichtsammel- und Photosyntheseapparaten des Pflanzenreiches anzutreffen. Sie erfüllen dort vor allem Funktionen, die auf die Weitergabe optischer Anregungsenergie abzielen. In Hinblick auf die Wichtigkeit solcher Systeme scheint uns die Konzeption einfacher Modellverbindungen von Interesse, an denen, quasi isoliert, einzelne Schritte und Mechanismen studiert und dokumentiert werden können. Dieses Interesse richtet sich in erster Linie auf solche strukturelle Einheiten, die konformative Freiheiten aufweisen, wie dies in den Bilinchromophoren der Biliproteide der Fall ist. Als einen ersten Schritt in diese Richtung seien in der vorliegenden Mitteilung geeignete Dipyrrinderivate vorgestellt.

Ergebnisse und Diskussion

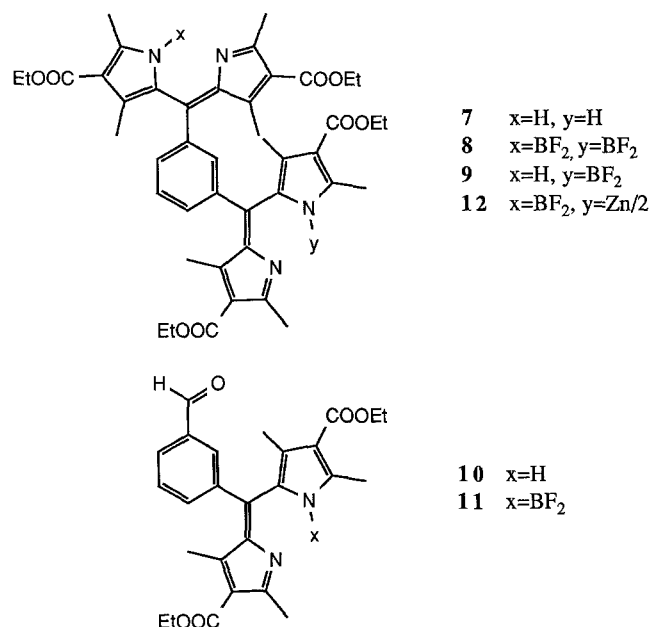
Syntheseaspekte

Um in räumlicher Hinsicht definierte relative Anordnungen zwischen den Dipyrrineinheiten eines bichromophoren Systems zu erzielen, haben wir auf unsere Erfahrungen mit 10-Aryl-bilindionen [2–5] zurückgegriffen. Die weitgehend perpendikuläre Anordnung zwischen Bilinchromophor und Arylrest gestattet es zwang-

los, zwei solcher Chromophore in gewinkelte Anordnung, die ja einem Maximum an Kopplung entsprechen sollte, zu bringen.

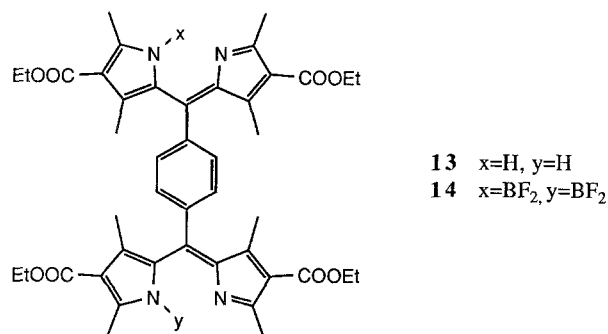


Als einfachstes Ausgangssystem für solche Studien bietet sich ein stabilisiertes Dipyrrolin an, das in Stellung 5 einen Arylrest trägt. Dementsprechend wurde zunächst als Modellsystem neben dem *meso*-unsubstituierten Dipyrrolin **1** [6] und dessen Difluoroboryl- und Zinkkomplex (**2**, **3**) durch Kondensation von zwei mol des korrespondierenden 2-Jodpyrrolderivates mit Benzaldehyd **4** dargestellt [6]. Sein Difluoroboryl- und Zinkchelate **5** und **6** sind ebenfalls in der üblichen Weise zugänglich.



Durch analoge Kondensation von Isophthalaldehyd wurde das bichromophore Dipyrrolinderivat **7** in glatter Reaktion erhalten. Sein Bis-difluoroborylchelate **8** ist ebenso wie ein oligomeres Zinkchelate zugänglich. Das Monodifluoroborylchelate **9** konnte jedoch nicht auf direktem Wege durch Einsatz entsprechender molarer Mengenverhältnisse erhalten werden, da dabei in jedem Fall das Bisprodukt **8** gebildet wird. Deshalb wurde zunächst das Monodipyrrolinderivat **10** durch Umsatz von Isophthalaldehyd mit dem entsprechenden Pyrrolsynthon erzeugt und dessen Di-

fluoroborylchelate **11** gebildet. Reaktion des Aldehyds **11** mit Pyrrolsynthon gab dann **9**, welches zum gemischten Bis-difluoroboryl-Zink-Chelat **12** derivatisiert werden konnte.



Die Darstellung korrespondierender Derivate auf der Basis von Terephthalaldehyd ist in analoger Weise möglich. Zu Vergleichszwecken wurden **13** und dessen Bis-difluoroborylchelate **14** dargestellt. Derivate auf der Basis von Phthalaldehyd waren bislang nicht zugänglich – offenbar sind in solchen Systemen die sterischen Anforderungen nicht auf direktem Weg erfüllbar.

Konformationsanalytische Aspekte

Für die Torsion zwischen Benzolring und „mittlerer Ebene“ des Dipyrinfragments in 5-Aryl-dipyrinen erhält man aus einer Abschätzung unter Verwendung des Ringstrommodells, wie bei den 10-Aryl-bilindionen [2] Winkel um etwa 60° . So findet man für **4** die „äußeren“ Methylgruppen in den Positionen „1“ und „9“ eine chemische Verschiebung $\delta_A = 2.57$ ppm, die mit dem Signal für CH_3 -1,3,7,9 von **1** gut vergleichbar ist. Für die „inneren“ Methylgruppen von **4** in den Positionen „3“ und „7“ findet man hingegen ein $\delta_I = 1.57$, womit aus der früher abgeleiteten geometrischen Beziehung [2] mit einem $\Delta\delta$ von etwa 0.9 bis 1.0 ein Torsionswinkel von $65 \pm 5^\circ$ folgt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei 10-Aryl-bilindionen [2]. In den Bis-dipyrinssystemen **7**, bzw. **13** ist $\Delta\delta$ mit etwa 0.7 ppm etwas kleiner (entsprechend einem Torsionswinkel von etwa 50°) und könnte damit auf eine Tendenz zur Einebnung durch Konjugation hinweisen. Die nicht-planare, bzw. nicht-orthogonale Konformation in den Bis-dipyrin-benzolen führt zu diastereomeren Konformeren; dies bedeutet also z. B. im Falle von **13** das Vorliegen jeweils eines *periplanaren* und eines *clinalen* Konformeren, wie sie in Abb. 1 in einer Newman-Projektion gezeigt sind.

Wegen des Abstandes zwischen den beiden Dipyrineinheiten ist anzunehmen, daß diese beiden Konformeren weitgehend gleiche Energie aufweisen, also in vergleichbaren Populationen vorliegen. Aus den Kernresonanzspektren (s. Exp. Teil)

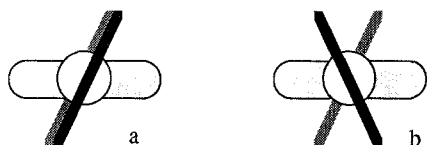


Abb. 1. Newman-Projektionen des *periplanaren* (a) und *clinalen* (b) Konformeren von **13**

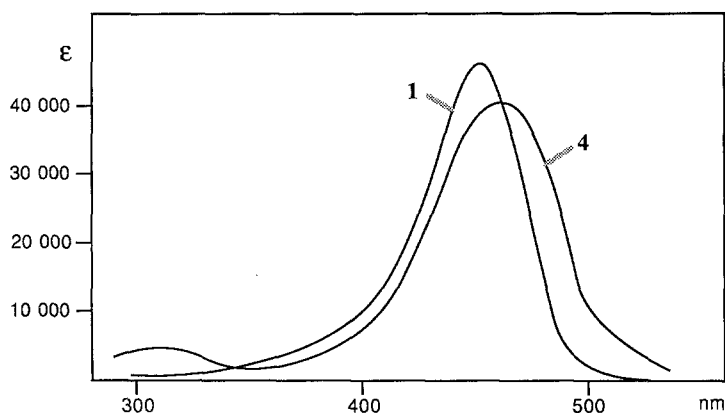


Abb. 2. Absorptionsspektren von **1** und **4** (CH_2Cl_2)

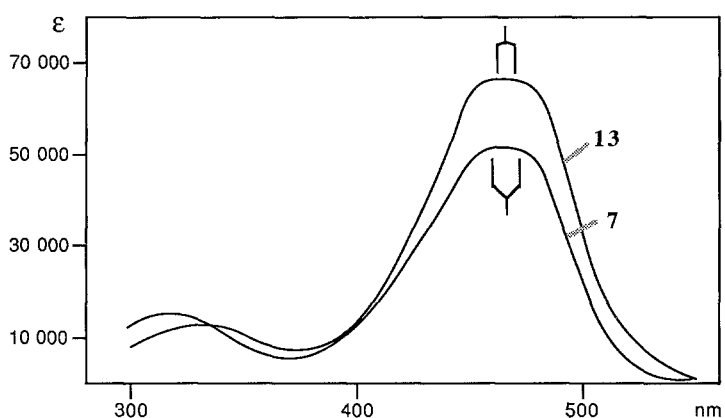


Abb. 3. Absorptionsspektren von **7** und **13** (CH_2Cl_2) und zu erwartende Excitationsaufspaltung der bichromophoren Systeme

von **7–14** ist bei Raumtemperatur kein Indiz für eine Behinderung der Interkonversion zwischen den Konformeren vorhanden. In den Dipyrrinbasen liegen diese Konformeren im Prinzip jeweils als zwei Tautomere vor. Aufgrund der raschen Äquilibrierung zwischen Tautomeren [5] hat dies aber keine Konsequenzen.

Wie auch bei den 10-Arylbilindionen [2] liefert der Vergleich der Lagen der Absorptionsbanden von unsubstituierten Dipyrrinen und 5-Aryl-dipyrrinen ein Argument für die weitgehende Unterbrechung der Konjugation zwischen Dipyrrinchromophor und Aromaten: So findet sich beim Übergang von **1** zu **4** eine bathochrome Verschiebung von 15 nm, was im Spektralbereich von 450 nm auf eine nur geringfügige Konjugation zwischen Benzolring und Dipyrrinchromophor hinweist. Der Vergleich der Absorptionsbanden von **1** und **4** (Abb. 2) zeigt, daß die langwellige Bande von **4** gegenüber jener von **1** signifikant verbreitert ist. Dies deutet darauf hin, daß der aus den NMR-Daten abgeleitete Torsionswinkel einen Mittelwert über eine thermisch besetzte Energiemulde darstellt.

Absorptionsspektroskopische Aspekte – Chromophorkopplung

Vergleicht man die Absorptionsspektren des 5-Aryldipyrrins **4** (Abb. 2) mit jenen der bichromophoren Systeme **7** und **13** (Abb. 3), so fällt eine weitere Verbreiterung

der langwelligen Absorptionsbande auf. Diese kann einerseits ihren Grund in der Anwesenheit der oben diskutierten *periplanaren* und *clinalen* Konformerpopulationen haben – allerdings sollten diese Konformerer näherungsweise gleiche Absorptionsspektren besitzen. Andererseits ist in den bichromophoren Derivaten eine dipolare Kopplung zwischen den beiden Subchromophoren zu erwarten. Eine Abschätzung für diese Excitationsaufspaltung aus $E = 2\mu^2\kappa/r^3$ [7] ergibt die in Abb. 3 gezeigten Erwartungswerte, wobei das Übergangsmoment μ der langwelligen Bande des Dipyrinchromophors aus dem Absorptionsspektrum von **4** zu 7.3 D abgeschätzt wurde, und der geometrische Faktor $\kappa = (\cos \alpha + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2)$ [7] aus Molekülmodellen zu -0.25 abgeleitet wurde. Die Energiedifferenzen von 217 cm^{-1} für **7** und von 141 cm^{-1} für **13** bedeuten für die Absorptionswellenlängen dieser beiden Verbindungen Aufspaltungen von weniger als 10 nm, was bei einer Bandenhalbwertsbreite von etwa 70 nm nicht beobachtet werden kann und lediglich zu einer Bandenverbreiterung führen sollte. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren, die sogar eine deutliche Abflachung im Gipfelbereich zeigen (Abb. 3). Die Daten für die Derivate **8** und **14** sind damit vergleichbar: obwohl bei den Difluorborylchelaten die Bandenhalbwertsbreite verglichen mit denen der Dipyrinbasen geringer ist, reicht dies für eine sichtbare Aufspaltung nicht aus.

Die beiden nicht-identischen Subchromophore in **9** geben sich jedoch durch diskrete Absorptionsbanden zu erkennen: So läßt sich die Absorption bei 503 nm dem chelierten Fragment zuordnen (**5**: 500 nm), wogegen die Schulter bei etwa 480 nm für das Dipyrinbasenfragment (**4**: 468 nm) charakteristisch ist.

Fluoreszenzspektroskopische Aspekte – Energietransfer

Während die freien Dipyrinbasen **1**, **4**, **7**, **10** und **13** und deren Salze, wie für Dipyrine charakteristisch [8], praktisch keine Fluoreszenz zeigen, emittieren die einfachen Difluorborylchelate, wie **2**, **5** und **11** mit Quantenausbeuten von 0.37 (515 nm), 0.35 (515 nm) und 0.35 (517 nm) – ein Bereich, der für solche Derivate typisch ist [8]. In den bichromophoren Systemen mit identischen Subchromophoren, wie **8** und **14** ist die Fluoreszenz deutlich gedämpft. Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten dieser beiden Verbindungen betragen 0.08 und 0.2, was auf eine entsprechende Excitonwechselwirkung hinweist. Da in diesen beiden Verbindungen der Winkelanteil des geometrischen Faktors κ^2 für die langwelligen Dipyrinübergänge ebenso wie alle anderen Faktoren, die sich ja auf den jeweiligen Subchromophor beziehen, gleich sein sollten – wenn man für den Energietransfer dipolare Übertragung zugrunde legt (Förster-Mechanismus; $k_{\text{ET}} = 9 (\ln 10) \kappa^2 J_{\Phi_{\text{D}}} / 128 \pi^5 n^4 N \tau_{\text{D}} r^6$ [9]), müßten sich die beiden Energietransfer-Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} wie die inversen sechsten Potenzen der Abstände zwischen den Subchromophoren verhalten. Abstände von 6.75 und 7.8 Å, wie sie aus Molekülmodellen abgeleitet wurden, führen zu einem Verhältnis von 0.4, was mit dem experimentellen Ergebnis befriedigend in Einklang ist, wenn man voraussetzt, daß k_{ET} und globale Fluoreszenzquantenausbeute korrelieren.

In bichromophoren Systemen mit nicht-identischen Subchromophoren ist als Konsequenz des Energietransfers abhängig von der Natur der Subchromophore die weitgehende Löschung der Fluoreszenz eines der beiden Subchromophore möglich.

Tatsächlich beobachtet man im Falle der Verbindung **9** praktisch keine Fluoreszenz (Quantenausbeute $\leq 10^{-2}$). Die hochwirksame strahlungslose Deexcitationsmode des Dipyrrinfragmentes [8] führt hier dazu, daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes für den Chelat-Subchromophor durch effiziente Übertragung von Anregungsenergie auf den Dipyrrinchromophor drastisch verkürzt wird, und damit Fluoreszenz nicht mehr beobachtbar ist. Analoge Verhältnisse liegen im Grunde bei den bichromophoren Dipyrrinonderivaten vor, bei denen die typische Photoreaktion der Diastereomerisierung durch die Quencher-Natur des zusätzlichen Chromophors unterbunden wird [10, 11].

Ebenso tritt bei **12** mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von ≤ 0.01 , wie aus der Lumineszenz des monochromophoren Zinkkomplexes **6** zu erwarten ($\Phi = 10^{-4}$), wegen des Anregungsstransfers praktisch keine Fluoreszenz des Difluorborylchelatafragmentes mehr auf.

Dank

Für die Aufnahme von Massen- und IR-Spektren, bzw. der osmometrischen Molmassenbestimmungen danken wir Herrn Dr. J. Lehner und Frau Ing. S. Wansch.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit Hilfe eines Kofler-Heiztischmikroskops (Reichert, Wien). Die ^1H -, IR-, UV-VIS-, Fluoreszenz- und M-Spektren wurden mit Hilfe der Bruker-WM-360-(Varian FT-80 A)-, Zeiss-IMR-, Perkin-Elmer-330-, Zeiss-MQ3- und Finnigan-MAT-115 Spektrometer erhalten. Die Bestimmung von Molmassen erfolgte mit Hilfe eines Knauer Differentialosmometers, Lösungsmittel Chloroform, Meßtemperatur 38 °C. Die Excitationsspektren waren in allen Fällen mit den Absorptionsspektren superponierbar. Als Lösungsmittel für die Fluoreszenzspektroskopie verwendete man Dichlormethan für die FS („Merck“); als Standard für die Bestimmung der Quantenausbeute kam Chininbisulfat zum Einsatz, bzw. verglich man mit den früher bestimmten Quantenausbeuten von Difluorboryl-hexamethyldipyrrin [9].

1,3,7,9-Tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin (1)

1 wurde nach [6] dargestellt. Schmp.: 188–190 °C. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, δ , CDCl_3): 7.96 (s, breit, NH), 7.0 (s, H-5), 4.29 (q, $J = 7$ Hz, 2Et), 2.57 (s, 2Me), 2.57 (s, 2Me), 1.36 (t, $J = 7$ Hz, 2Et) ppm. UV-VIS (CH_2Cl_2): 453 (46 200). UV-VIS (CH_3OH): 447 (43 500). UV-VIS (DMSO): 454 (45 000) nm (ϵ).

1,3,7,9-Tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-N,N-difluorboryl-dipyrrin (2)

Die Herstellung erfolgte in Analogie zu [12] aus **1**. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid mit Methylenchlorid erhielt man **2** in einer Ausbeute von 78% d. Th.; Schmp.: 258 °C. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, δ , CDCl_3): 7.38 (s, H-5), 4.33 (q, $J = 7$ Hz, 2Et), 2.81 (s, 2Me), 2.52 (s, 2Me), 1.38 (t, $J = 7$ Hz, 2Et) ppm. UV-VIS (CH_2Cl_2): 500 (121 700) nm (ϵ). Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\Phi = 0.37$ (515 nm; Anregung bei 340 und 500 nm).

Zink-bis-(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin) (3)

Dargestellt nach [13]. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, δ , CDCl_3): 7.39 (s, H-5), 4.25 (q, $J = 7$ Hz, 4Et), 2.58 (s, 4Me), 2.19 (s, 4Me), 1.31 (t, $J = 7$ Hz, 4Et) ppm. UV-VIS (CH_2Cl_2): 486 (208 000). UV-VIS (CH_3OH): 483 (208 000) nm (ϵ).

5-Phenyl-1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin (4)

Darstellung nach [14]; Schmp.: 156–158 °C. ¹H-NMR (80 MHz, δ, CDCl₃): 7.3 (m, 5 H, *Ph*), 4.22 (q, *J* = 7 Hz, 2*Et*), 2.56 (s, 2*Me*), 1.57 (s, *Me*), 1.29 (t, *J* = 7 Hz, 2*Et*) ppm. UV-VIS (CH₂Cl₂): 468 (40 200), 330 (5 000); UV-VIS (CH₃OH): 470 (33 300), 330 (6 000); UV-VIS (DMSO): 470 (35 600), 330 (6 000), UV-VIS (HMPT): 470 (28 200), 330 (6 000) nm (ε).

5-Phenyl-1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin-hydrochlorid (4 · HCl; C₂₅H₂₉N₂O₄Cl)

Herstellung in üblicher Weise aus **4** mit HCl; Schmp.: 203–204 °C. ¹H-NMR (80 MHz, δ, CDCl₃): 7.3 (m, 5 H, *Ph*), 4.30 (q, *J* = 2*Et*), 2.78 (s, 2*Me*), 1.84 (s, 2*Me*), 1.35 (t, *J* = 7 Hz, 2*Et*) ppm. UV-VIS (CH₂Cl₂): 510 (59 200), 372 (16 100); UV-VIS (CH₃OH): 508 (57 500), 378 (17 200); UV-VIS (DMSO): 515 (54 900), 382 (15 000) nm (ε).

5-Phenyl-1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-N,N-difluorboryl-dipyrrin (5; C₂₅H₂₇N₂O₄BF₂)

Die Herstellung erfolgte analog zu **2**, Ausbeute: 55%; Schmp.: 199–202 °C. ¹H NMR (80 MHz, δ, CDCl₃): 7.3 (m, 5 H, *Ph*), 4.26 (q, *J* = 7 Hz, 2*Et*), 2.83 (s, 2*Me*), 1.65 (s, 2*Me*), 1.31 (t, *J* = 7 Hz, 2*Et*) ppm. MS (70 eV, 190 °C): *m/e* (%) = 468 (100, *M*⁺), 423 (30), 422 (32), 394 (24), 300 (10), 299 (12), 147 (8), 69 (6), 57 (12), 43 (16). IR (KBr, cm⁻¹): 2970–2920, 1700, 1520. UV-VIS (CH₂Cl₂): 500 (119 300) nm (ε). Fluoreszenz (CH₂Cl₂): Φ = 0.35 (515 nm; Anregung bei 340 und 500 nm).

Zink-bis-(5-phenyl-1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin) (6; C₅₀H₅₄N₄O₈Zn)

8.4 mg (20 μmol) **4** löst man unter Erwärmen in 3 ml Ethanol. Nach Zugabe einer Lösung von 2.64 mg (10 μmol) Zinkperchlorat in 1 ml Ethanol gibt man noch ca. 7 μl (20 μmol) Ammoniaklösung zu und kocht 10 min unter Rückfluß. Man nimmt in 40 ml Methylenchlorid auf, wäscht mit Wasser (3 ×), trocknet über Natriumsulfat und rotiert ein. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid mit Methylenchlorid erhält man **6** in einer Ausbeute von 98% d. Th.; Schmp.: 243–245 °C. ¹H-NMR (80 MHz, δ, CDCl₃): 7.3 (m, 2*Ph*), 4.19 (q, *J* = 7 Hz, 4*Et*), 2.25 (s, 4*Me*), 1.56 (s, 4*Me*), 1.26 (t, *J* = 7 Hz, 4*Et*) ppm. UV-VIS (CH₂Cl₂): 492 (162 000), 325 (8 300); UV-VIS (CH₃OH): 490 (162 000), 330 (9 000). IR (KBr, cm⁻¹): 2900, 1690, 1490. Fluoreszenz (CH₂Cl₂): Φ = 10⁻⁴ (535 nm; Anregung bei 490 nm).

1,3-Bis-(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin-5-yl)-benzol-dihydrojodid (7 · 2 HI; C₄₄H₅₂N₄O₈I₂)

586 mg (2 mmol) 2-Jod-3,5-dimethylpyrrol-4-carbonsäureethylester [11] und 67 mg (0.5 mmol) Isophthaldialdehyd werden unter Erwärmen in 2 ml Ethanol gelöst, 120 μl konz. Salzsäure zugegeben und 10 min unter Rückfluß gekocht. 7.2 HI wird mit Wasser ausgefällt, abzentrifugiert und noch zweimal aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 90% d. Th. Schmp.: 200–204 °C. ¹H-NMR (80 MHz, δ, CDCl₃): 7.5 (m, 4 H, *Ph*), 4.25 (q, *J* = 7 Hz, 4*Et*), 2.83 (s, 4*Me*), 2.42 (s, 4*Me*), 1.39 (t, *J* = 7 Hz, 4*Et*) ppm. UV-Vis (CH₂Cl₂): 507 (87 890), 378 (21 460) nm (ε). IR (KBr, cm⁻¹): 31 705, 1 550, 1 525.

1,3-Bis(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl)-dipyrrin-5-yl)-benzol (7; C₄₄H₅₀N₄O₈)

Herstellung durch Freisetzung der Base aus 7.2 HI analog zu **1** und anschließende Chromatographie an Aluminiumoxid/Methylenchlorid + 0.6% N-Ethyl-N,N-diisopropylamin; Schmp.: Zers. ab 250 °C. ¹H-NMR (80 MHz, δ, CDCl₃): 7.5 (m, 4 H, Benzol), 4.26 (q, *J* = 7 Hz, 4*Et*), 2.55 (s, 4*Me*), 1.83 (s, 4*Me*), 1.31 (t, *J* = 7 Hz, 4*Et*) ppm. UV-VIS (CH₂Cl₂): 467 (49 050), 320 (13 800); UV-VIS (CH₃OH): 470 (36 490), 340 (17 630); UV-VIS (DMSO): 465 (39 090), 330 (14 560); UV-VIS (HMPT):

470 (34 490), 325 (16 860) nm (ϵ). IR (KBr, cm^{-1}): 3 300, 2 900, 1 700, 1 575. MS (70 eV, 120 °C): m/e (5) = 689 (20, *M*-HCOOEt), 642 (17), 560 (10), 522 (10), 438 (20), 414 (12), 350 (14), 296 (8), 271 (5), 215 (7), 191 (95), 163 (100), 147 (93), 118 (25), 81 (12).

1,3-Bis-(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-N,N-difluorboryl-dipyrrin-5-yl)-benzol
(**8**; $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_8\text{B}_2\text{F}_4$)

Die Herstellung aus **7** erfolgte analog zu **2**, bzw. **11**. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid erhielt man es in einer Ausbeute von 24% d. Th.; Schmp.: 299–300 °C. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, δ , CDCl_3): 7.5 (m, 4H, *Ph*), 4.28 (q, $J = 7$ Hz, 4*Et*), 2.81 (s, 4*Me*), 1.86 (s, 4*Me*), 1.32 (t, $J = 7$ Hz, 4*Et*) ppm. UV-VIS (CH_2Cl_2): 503 (178 260), 335 (16 300); UV-VIS (CH_3OH): 498 (178 260), 335 nm (15 000) nm (ϵ). IR (KBr, cm^{-1}): 2 980, 1 700, 1 500. Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\Phi = 0.08$ (525 nm; Anregung bei 340 und 500 nm).

1-(1,3,7,9-Tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin-5-yl)-3-(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-N,N-difluorboryl-dipyrrin-5-yl)-benzol (**9**; $\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_8\text{BF}_2$)

19.9 mg (40 μmol) **11** werden in 0.25 ml Chloroform p.A. gelöst. Man verdünnt mit 0.5 ml Ethanol p.A., löst 23.4 mg (80 μmol) 2-Jod-3,5-dimethylpyrrol-4-carbonsäurediethylester [11] darin, gibt 30 μl konz. Salzsäure dazu und kocht 45 min unter Rückfluß. Zur Aufarbeitung nimmt man in 50 ml Methylchlorid auf, wäscht mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung (3 \times), mit Wasser (1 \times) und trocknet über Natriumsulfat. Chromatographie an Aluminiumoxid-Platten 0.5 mm, Methylenchlorid + 0.3% N-Ethyl-N,N-diisopropylamin gibt **9** in einer Ausbeute von 30% d. Th.; Schmp.: 213–216 °C. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, δ , CDCl_3): 7.5 (m, 4H, *Ph*), 4.28 (2q, $J = 7$ Hz, 4*Et*), 2.82 (s, 2*Me*-Dipyrrin-BF₂), 2.55 (s, 2*Me*-Dipyrrin), 1.87 (s, 4*Me*), 1.33 (2t, $J = 7$ Hz, 4*Et*) ppm. UV-VIS (CH_2Cl_2): 503 (90 450), 485 (43 720), 335 (12 060). IR (KBr, cm^{-1}): 3 250, 2 960, 2 900, 1 690, 1 500. Fluoreszenz (CH_2Cl_2): $\Phi < 0.01$ (Anregung bei 340 und 500 nm).

Di-zink-tris-[1,3-bis-(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin-5-yl)-benzol]
($\text{C}_{132}\text{H}_{147}\text{N}_{12}\text{O}_{24}\text{Zn}_2$)

Die Herstellung eines Zinkkomplexes in Analogie zu **3** gibt in einer Ausbeute von 100% d. Th. eine Verbindung, deren osmometrische Molmasse von 2411 ± 10 ($M_{\text{ber.}} = 2416.4$) auf die angegebene Bruttozusammensetzung schließen läßt. UV-VIS (CH_2Cl_2): 492 (249 000), 350 (50 000) nm (ϵ). Durch das in diesem System zu erwartende Diastereomerenmisch konnten die stark verbreiterten $^1\text{H-NMR}$ -Signale nicht interpretiert werden.

3-(1,3,7,9-Tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrrin-5-yl)-benzaldehyd (**10**; $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$)

26.8 mg (200 μmol) Isophthaldialdehyd und 117.2 mg (400 μmol) 2-Jod-2,5-dimethylpyrrol-4-carbonsäurediethylester [11] löst man in 1.4 ml Ethanol p. A. und erwärmt auf 40 °C. Man gibt 100 μl konz. Salzsäure zu und rührt 40 min ohne weitere Erwärmung. **10.HI** wird mit Wasser gefällt, die gummiartige Masse in Wasser zerrieben, das dann vorliegende kristalline Material saugt man ab, wäscht mit Wasser und setzt anschließend die Base **10** wie oben beschrieben frei. Nach Chromatographie derselben an Kieselgel-Platten 0.5 mm, Chloroform + 5% Methanol + 5% Essigsäure erhält man **10** in einer Ausbeute von 35% d. Th.; Schmp.: 164–167 °C. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, δ , CDCl_3): 10.05 (s, CHO), 7.5 (m, 4H, *Ph*), 4.23 (q, $J = 7$ Hz, 2*Et*), 2.57 (s, *Me*), 1.53 (s, 2*Me*), 1.29 (t, $J = 7$ Hz, 2*Et*) ppm. UV-VIS (CH_2Cl_2): 468 (41 620) nm (ϵ). IR (KBr, cm^{-1}): 1 700, 1 685, 1 600, 1 560.

3-(1,3,7,9-Tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-N,N-difluorboryl-dipyrrin-5-yl)-benzaldehyd
(**11**; $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{BF}_2$)

9.93 mg (20 μmol) **10** werden in 15 ml über Al_2O_3 perkoliertem Dichlormethan gelöst. Man gibt je 60 μl Bortrifluoridetherat und N-Ethyl-N,N-diisopropylamin zu, rührt 5 min und kontrolliert den

Umsatz mit Hilfe qualitativer Dünnschichtchromatographie. Die Zugaben werden bis zum vollständigen Umsatz wiederholt. Zur Aufarbeitung löst man in Dichlormethan, wäscht mit Wasser basenfrei, trocknet über Natriumsulfat und rotiert ein. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan erhält man **11** in einer Ausbeute von 64% d. Th. als orange Kristalle; Schmp.: 211–213 °C. ¹H-NMR (360 MHz, δ, CDCl₃): 10.09 (s, CHO), 7.7 (m, 4H, Ph), 4.27 (q, *J* = 7 Hz, 2Et), 2.84 (s, 2Me), 1.62 (s, 2Me), 1.32 (t, *J* = 7 Hz, 2Et) ppm. UV-VIS (CH₂Cl₂): 502 (122 000), 340 (4 700) nm (ε). IR (KBr, cm⁻¹): 1 690, 1 525, 1 505. Fluoreszenz (CH₂Cl₂): Φ = 0.35 (517 nm; Anregung bei 340 und 500 nm).

Zink-bis-[1-(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrin-5-yl)-3-(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-N,N-difluorboryl-dipyrin-5-yl)-benzol] (**12**; C₈₈H₉₆N₈O₁₆ZnB₂F₄)

Man stellt eine Lösung von 16.2 mg (20 μmol) **9** in 10 ml Chloroform p.A. her und verdünnt mit 10 ml Ethanol p.A. Man tropft unter Rühren eine Lösung von 2.64 mg (10 μmol) Zinkperchlorat in 0.2 ml Ethanol zu und anschließend 0.2 ml N-Ethyl-N,N-diisopropylamin. Nach 10 min Rückflußkochen nimmt man in etwas Dichlormethan auf, wäscht mit Wasser basenfrei, trocknet über Natriumsulfat und rotiert ein. Das Produkt erhält man in einer Ausbeute von 90% d. Th. ¹H-NMR (80 MHz, δ, CDCl₃): 7.5 (m, 8H, Ph), 4.28 (8q, *J* = 7 Hz, 8Et), 2.82 (s, 4Me-Dipyrin-BF₂), 2.58, 2.49 (2s, 4Me-Dipyrin-Zn), 2.18, 2.14 (2s, 4Me-Dipyrin-BF₂), 1.93, 1.80 (2s, 4Me-Dipyrin-Zn), 1.32 (8t, *J* = 7 Hz, 8Et) ppm. UV-VIS (CH₂Cl₂): 502 (217 700), 490 (sh, 100 000), 335 (25 300) nm (ε). Fluoreszenz (CH₂Cl₂): Ø ≤ 0.01 (512 nm, Anregung bei 490 nm).

1,4-Bis-(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-dipyrin-5-yl)-benzol (**13**; C₄₄H₅₀N₄O₈)

Die Herstellung erfolgte nach [6], Ausbeute: 90% d. Th.; Schmp.: Zers. bei 260 °C. ¹H-NMR (80 MHz, δ, CDCl₃): 7.48 (s, 4H, Ph), 4.27 (q, *J* = 7 Hz, 4Et), 2.59 (s, 4Me), 1.79 (s, 4Me), 1.33 (t, *J* = 7 Hz, 4Et) ppm. UV-VIS (CH₂Cl₂): 467 (65 400), 330 (12 700); UV-VIS (CH₃OH): 470 (47 000), 350 (9 800); UV-VIS (DMSO): 471 (54 350); UV-VIS (HMPT): 468 (43 300) nm (ε). IR (KBr, cm⁻¹): 3 300, 2 880, 1 685, 1 550.

1,4-Bis(1,3,7,9-tetramethyl-2,8-diethyloxycarbonyl-N,N-difluorboryl-dipyrin-5-yl)-benzol (**14**; C₄₄H₄₈N₄O₈B₂F₄)

Die Herstellung erfolgt aus **13** analog zu **8**. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid erhielt man **14** in einer Ausbeute von 20% d. Th.; Schmp.: Zers. um 330 °C. Ein ¹H-NMR Spektrum konnte wegen der schlechten Löslichkeit dieser Verbindung nicht erhalten werden. UV-VIS (CH₂Cl₂): 500 (181 500) nm (ε), MS (70 eV, 150 °C): *m/e* (%) = 837 (50, *M*-HF), 643 (58), 600 (60), 423 (18), 357 (10), 167 (38), 138 (41), 95 (45), 81 (59), 57 (88), 43 (100). Fluoreszenz (CH₂Cl₂): Φ = 0.2 (530 nm; Anregung bei 340 und 500 nm).

Literatur

- [1] 83. Mitt.: Falk H., Wöss H. (1990) Monatsh. Chem. **121**: 59
- [2] Falk H., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1413
- [3] Falk H., Müller N., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1301
- [4] Falk H., Müller N., Wöss H. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 35
- [5] Falk H. (1989) The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments. Springer, Wien New York; Monatsh. Chem., Suppl. 1
- [6] Treibs A., Kolm H. (1958) Ann. Chem. **614**: 176
- [7] Fulton R. L., Gouterman M. J. (1961) J. Chem. Phys. **35**: 1059; (1964) J. Chem. Phys. **41**: 2280

- [8] Turro N. J. (1978) *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin, Menlo Park
- [9] Falk H., Neufingerl F. (1979) *Monatsh. Chem.* **110**: 987
- [10] Falk H., Grubmayr K., Neufingerl F. (1979) *Monatsh. Chem.* **110**: 1127
- [11] Falk H., Grubmayr K., Schlederer T. (1978) *Monatsh. Chem.* **109**: 1191
- [12] Falk H., Hofer O., Lehner H. (1974) *Monatsh. Chem.* **105**: 169
- [13] March F. C., Couch D. A., Emerson K., Ferguson J. E., Robinson W. T. (1971) *J. Chem. Soc. (A)* **1971**: 440
- [14] Treibs A., Hintermeier K. (1954) *Ann. Chem.* **592**: 11

Eingegangen 5. August 1989. Angenommen 5. September 1989