

## **Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, LVIII<sup>1</sup>** **Phytochrommodellstudien: Konformationsanalytische** **Untersuchungen an 2,3-Dihydrobilatrien-abc-Derivaten**

**Heinz Falk\*, Gerhard Kapl, Norbert Müller und Ulrich Zrunek**

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

*(Eingegangen 8. Juni 1984. Angenommen 20. Juni 1984)*

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, LVIII<sup>1</sup>.*  
*Phytochrome Model Studies: Conformational Analysis of 2,3-Dihydrobilatriene-*  
*abc Derivatives*

Two 3,4-dihydropyrromethenones and two 2,3-dihydrobilatrienes-abc O-methylated at rings A and D resp. have been prepared. Their configurations were established as (Z), (E), (Z, Z, Z) and (Z, Z, Z), respectively, using <sup>1</sup>H-NMR-techniques (NOE); they are also shown to exist predominantly in the lactam form. Within the pyrromethene fragment of the bilatrienes the pyrrolic and pyrroleninic ring type depends on the position of O-methylation. A helical all-synperiplanar conformation in solution could be established for all cases by applying the lanthanide induced shift (LIS) technique.

*(Keywords: <sup>1</sup>H-NMR; NOE; Lanthanide induced shifts; 3,4-Dihydropyrromethenones; 2,3-Dihydrobilatriene-lactim ethers)*

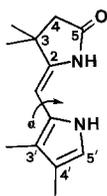
### **Einleitung**

2,3-Dihydrobilatriene-abc bilden das chromophore Strukturelement des pflanzlichen Photomorphogeneserezeptors Phytochrom<sup>2</sup>. Deshalb versuchte man, zunächst über das vergleichsweise leicht zugängliche Bilatrien-abc-Modellsystem Einblick in die Chemie, Stereochemie und Photochemie solcher Systeme zu gewinnen<sup>3</sup>. Nachdem nunmehr auch 2,3-Dihydrobilatriene-abc in ausreichenden Mengen und mit geeigneten Substitutionsmustern zugänglich geworden sind<sup>4,5</sup>, konzentrieren sich die Bemühungen auf dieses eigentliche chromophore System des Phytochroms. Mehrere Untersuchungen waren bisher der Tautomerie<sup>5,6</sup>, Diastereomerie<sup>7,8</sup>, dem Protonierungs- und Deprotonierungsverhalten<sup>6,9</sup> und der chemischen Reaktivität<sup>10</sup> dieser Verbindungsklasse gewidmet.

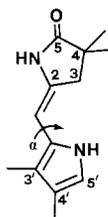
Die vorliegende Studie befaßt sich mit der Konformationsanalyse von 2,3-Dihydrobilatrienderivaten in Lösung.

### Methodisches

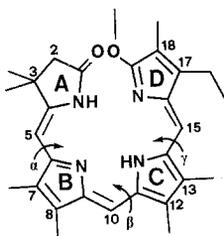
Für einen ersten Hinweis auf das konformative Verhalten und die Grenzen der Methodik stellten wir die beiden Verbindungen (*Z*)-1 und (*E*)-2 dar – Grenzsituationen der Partialstruktur 3,4-Dihydropyromethenon. Zur Abklärung der wichtigsten Voraussetzung für Konformationsanalysen in Lösung, nämlich der Kenntnis über Tautomerie und Konfiguration stehen die anlässlich der Untersuchung von Pyrromethenonen diskutierten<sup>6,11</sup> Standardverfahren (wie z. B. „Zinkverschiebung“, <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen, NOE-Messungen) zur Verfügung.



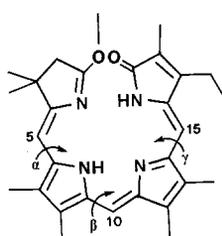
(Z)-1



(E)-2



(4Z, 9Z, 15Z)-3



(4Z, 10Z, 15Z)-4

Über den dann einzigen noch verfügbaren Freiheitsgrad – die Torsion an der exocyclischen Einfachbindung des Methinfragmentes – kann mit Hilfe der LIS-Technik<sup>12</sup> entschieden werden. Voraussetzungen für die Anwendung dieser Methodik sind, daß das Molekül koordinativ monofunktionell ist, durch die Komplexbildung an das Verschiebungsreagens keine Änderung seiner Konformation erfährt, und daß die für die Rechnung verwendeten LIS-Werte keine größeren Kontaktverschiebungsanteile enthalten. Die Pyrromethenone (*Z*)-1 und (*Z*)-2 weisen nur die Laktamgruppe auf, die mit dem Verschiebungsreagens (*Eudpm*<sub>3</sub>) koordinieren kann. Für die Auswertung mit einem iterativen Rechenverfahren<sup>12,13</sup> muß die Anzahl der verwendeten LIS-Daten größer oder wenigstens gleich der Anzahl der unabhängigen Variablen sein (4 für die Platzierung des magnetischen Zentrums sowie zusätzlich je 1 für jeden Torsionsfreiheitsgrad).

Diese Forderung nach koordinativer Monofunktionalität ist auch in den beiden 2,3-Dihydrobilatrienenderivaten (*Z, Z, Z*)-**3** und (*Z, Z, Z*)-**4** erfüllt. Wie sich schon bei der Konformationsanalyse von Bilatrienen-abc gut bewährt hat<sup>14,15</sup>, transformiert man jeweils eine Laktamgruppierung der endständigen Ringe A bzw. D in den Laktimmethylether, der gegenüber dem Verschiebungsreagens koordinativ inert ist. Die Tautomerisierung im Bereich des verbleibenden Laktamringes und im Pyromethenfragment, sowie das Zuordnungs- und Konfigurationsproblem klärte man, wie für analoge Verbindungen beschrieben (z. B.<sup>6</sup>), durch Kombination <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Techniken (Kopplungsverhalten, chemische Verschiebungen, NOE).

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Signalzuordnungen, Tautomerie, Konfigurationen

Die Signalzuordnungen für **1** sind einfach: aus ihrer Intensität folgen unmittelbar CH<sub>2</sub>-4 und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3 – da NH mit H-5' und H-5' seinerseits mit CH<sub>3</sub>-4' koppelt, ergibt sich die Zuordnung von –CH= und CH<sub>3</sub>-3! Das Auftreten von 2 NH-Signalen und von CH<sub>2</sub>-4 sowie die Untersuchungen an vergleichbaren Systemen (die eine thermodynamische Benachteiligung der Laktimform um mehrere Größenordnungen ergab<sup>6</sup>), zeigen für das Tautomeriegleichgewicht ein starkes Überwiegen der Laktamform. Die Konfiguration (*Z*)-**1** folgt schließlich aus der bathochromen Verschiebung des UV-Absorptionsmaximums bei Zusatz von Zinkacetat<sup>16</sup> sowie einem NOE zwischen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3 und –CH=.

Eine analoge Argumentation [mit Zuordnungen für (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4 und CH<sub>2</sub>-3, die unmittelbar aus der Intensität folgen, der Kopplung zwischen CH<sub>2</sub>-3 und –CH= sowie zwischen H-5' und CH<sub>3</sub>-4'] führt zur vollständigen Signalzuordnung für **2**. 2 NH-Signale, sowie der Verweis auf eine vorangegangene Studie<sup>6</sup> klärte die Tautomerisierung zugunsten der Laktamform und die Abwesenheit der „Zinkverschiebung“ ermöglichen für die exocyclische Doppelbindung den Schluß auf die Konfiguration (*E*).

Im Falle der Verbindung **3** ist die Zuordnung der Signale CH<sub>2</sub>-2, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3, CH<sub>2</sub>-17, CH<sub>3</sub>-17 und OCH<sub>3</sub> ebenfalls eindeutig. Die weiteren Zuordnungen stützen sich im wesentlichen auf die Beobachtung von NOEs und charakteristischen Fernkopplungen: Ein NOE zwischen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3 und CH-5, CH-5 und CH<sub>3</sub>-7, homoallylische Fernkopplung zwischen CH<sub>3</sub>-7 und CH<sub>3</sub>-8, NOE zwischen CH<sub>3</sub>-8 und CH-10, bzw. von letzterem weiter nach CH<sub>3</sub>-12, NOE zwischen H-15 und CH<sub>3</sub>-13 bzw. CH<sub>2</sub>-17, sowie eine Fernkopplung zwischen CH<sub>3</sub>-18 und H-15. Ein Vergleich der Signallagen von H-5, 10, 15 und CH<sub>3</sub>-18 mit jenen analoger Verbindungen<sup>5,6</sup>, zeigt ebenfalls Übereinstimmung. Das Laktam-Laktim-Gleichgewicht liegt auf Seiten der Laktamform – in Analogie zu einer vorangegangenen Untersuchung<sup>6</sup>. Hinsichtlich des Pyromethenfrag-

menten folgt aus der größeren Kopplung zwischen  $\text{CH}_3$ -7 und  $\text{CH}_3$ -8 jene Form, in der Ring B als Pyrroleninring und Ring C als Pyrrolring vorliegt<sup>5</sup>. Die Konfigurationszuordnung (4 Z, 9 Z, 15 Z) stützt sich auf die Beobachtung der NOEs zwischen  $(\text{CH}_3)_2$ -3 und H-5,  $\text{CH}_3$ -8 und H-10 sowie  $\text{CH}_2$ -17 und CH-15.

Die Analyse der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für **4** folgt gleichfalls aus den Zuordnungen für  $\text{CH}_2$ -2,  $(\text{CH}_3)_2$ -3,  $\text{CH}_2$ -17,  $\text{CH}_3$ -17 und  $\text{OCH}_3$ . Aus den Fernkopplungen zwischen  $\text{CH}_3$ -18 und H-15, sowie  $\text{CH}_3$ -12 und  $\text{CH}_3$ -13 einerseits sowie aus den NOEs zwischen  $(\text{CH}_3)_2$ -3 und H-5, H-5 und  $\text{CH}_3$ -7, H-10 und  $\text{CH}_3$ -8 bzw.  $\text{CH}_3$ -12, H-15 und  $\text{CH}_3$ -13 bzw.  $\text{CH}_2$ -17 andererseits ist wieder die vollständige Zuordnung ableitbar – sie ist ebenfalls in Übereinstimmung mit jener bei analogen Verbindungen<sup>6</sup>. Die Laktamform an Ring D ergibt sich aus Analogie zu früheren Untersuchungen<sup>14,17</sup>. Durch die Bildung der Laktimform an Ring A „kippt“ – wie die Fernkopplung zwischen  $\text{CH}_3$ -12 und  $\text{CH}_3$ -13 beweist – die Tautomerie im Bereich des Pyromethenfragmentes, so daß in (4 Z, 10 Z, 15 Z)-**4** der Ring B zum Pyrrolring wird!

Dies entspricht auch einer Optimierung der Wasserstoffbrückensituation (vgl. <sup>5,9</sup>). Die Konfiguration (4 Z, 10 Z, 15 Z) folgt schließlich aus den Kern-Overhauser-Effekten zwischen  $(\text{CH}_3)_2$ -3 und H-5,  $\text{CH}_3$ -12 und H-10 sowie  $\text{CH}_2$ -17 und H-15.

## 2. Konformationsanalyse

Änderungen an den Torsionswinkeln von Pyromethenonen und Bilatrienen führen – wie ausführliche Untersuchungen nachgewiesen haben<sup>18</sup> – zu Verschiebungen in den Absorptionsspektren. Zusatz von Verschiebungsreagens bewirkt bei **1** – **4** keine Beeinflussung ihrer Absorptionsspektren, womit eine Voraussetzung für die Anwendung der LIS-Technik (siehe unter „Methodisches“ und Lit.<sup>12</sup>) erfüllt ist. Für den Kontaktanteil an der induzierten Verschiebung ist die relative Signalverbreiterung ein guter Hinweis: Sie findet sich ausschließlich für  $\text{CH}_2$ -4 in (Z)-**1** sowie  $\text{CH}_2$ -2 in **3**, so daß diese Signale für die LIS-Auswertung nicht herangezogen werden können. Dies bestätigt auch die Regel, wonach der Abstand zwischen Koordinationszentrum und verwendetem Proton wenigstens vier Bindungen betragen sollte<sup>12</sup>.

Nun können beginnend mit (Z)-**1** zunächst die Geometrie der koplanaren Konformation unter Verwendung von Bindungsabständen und Bindungswinkeln aus Röntgenstrukturanalysen<sup>19</sup> festgelegt und dann für jeweils bestimmte Torsionen an der exocyclischen Einfachbindung des Methinfragmentes optimale Anordnungen von Ligand und magnetischem Zentrum (*R*-Wert<sup>12,13</sup>) berechnet werden: Dabei werden für die geminale Dimethylgruppierung und die  $\text{CH}_2$ -2-Gruppe in **4** jeweils der Positionsdurchschnitt – entsprechend einer Option des Programms<sup>13</sup>

– berücksichtigt. Man erhält so für (*Z*)-**1** ein  $R_{\min.} = 4,3\%$  bei einem Torsionswinkel  $\alpha = 22^\circ$ . Die Geometrie für den Reagens-Substratkomplex wird dabei wie üblich (z. B. <sup>14,15</sup>) mit einem Abstand zwischen O und Eu von 2,50 Å erhalten. Das Minimum in der Abhängigkeit des *R*-Wertes von  $\alpha$  ist scharf ausgeprägt und bietet bei etwa 90%iger Signifikanz (vgl. <sup>12</sup>) einen Spielraum von  $\pm 5^\circ$ . Die damit aufgefundene (*Z*)-synperiplanare Anordnung wird weiters auch durch einen NOE zwischen  $\equiv\text{CH}$  und  $\text{CH}_3\text{-}3'$  erhärtet.

Für (*E*)-**2** ergibt sich nach Anwendung dieses Verfahrens (ausgehend von der Startgeometrie, wie sie in der Formelübersicht gezeigt ist) ein  $R_{\min.} = 2,1\%$  für  $\alpha = 10^\circ \pm 5^\circ$ . Diese synperiplanare Anordnung wird wiederum durch die Beobachtung eines NOE zwischen  $=\text{CH}-$  und  $\text{CH}_3\text{-}3'$  gestützt.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit jenen bei Pyromethenonen <sup>20</sup> (wo  $\alpha$  etwa  $35^\circ$  ist), so fällt die etwas ausgeprägtere Planarität auf. Dies gilt aber vor allem bezüglich des (*E*)-konfigurierten Systems sowohl im Vergleich zu den Pyromethenonen als auch zu (*Z*)-**1**. Offenbar spielt hier die Geometrie des  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Zentrums 3 die entscheidende Rolle. Allerdings ist aber der stark veränderte Raumbedarf beim Übergang von  $\text{CH}_3$  zu H ebenfalls zu berücksichtigen.

Eine entsprechende Analyse der Verschiebungshyperfläche für die Torsionswinkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bei den Systemen **3** und **4** (dabei werden die Verschiebungen von  $\text{CH}_2\text{-}2$  wegen des Anteiles an Kontaktwechselwirkung und von  $\text{OCH}_3$  wegen des zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrades nicht für die rechnerische Auswertung verwendet) – zunächst mit einem grobmaschigen Inkrementennetz von  $20^\circ$  und feinerer Abtastung (bis  $1^\circ$ ) im Bereich des globalen Minimums für den *R*-Wert (vgl. <sup>14</sup>) – ergibt für (*Z, Z, Z*)-**3** bei  $R_{\min.} = 6,0\%$ ,  $\alpha = 15^\circ$ ,  $\beta = -3^\circ$  und  $\gamma = 6^\circ$ , für (*Z, Z, Z*)-**4** bei  $R_{\min.} = 6,8\%$ ,  $\alpha = 25^\circ$ ,  $\beta = 7^\circ$  und  $\gamma = 6^\circ$ , jeweils  $\pm 3^\circ$ . Außerhalb des Bereichs dieses Minimums liegt der *R*-Wert über 30%. Die Abstände zwischen Eu und O sind 2,3 bzw. 2,5 Å, also im üblichen Bereich <sup>12</sup>. Diese relativ flache syn-helikale Anordnung steht mit der Beobachtung von NOEs zwischen den Methinprotonen und den über die exocyclische Einfachbindung benachbarten Methylprotonen sowohl für **3** als auch für **4** im Einklang. Dabei trägt die Möglichkeit zur Ausbildung eines optimalen Wasserstoffbrückenbindungssystems sicher wesentlich zur Einebnung bei. In diese Richtung weist auch die Verringerung von  $\alpha$  für **3** gegenüber **1**. Selbstverständlich sind die obigen Winkelangaben keineswegs absolut aufzufassen, sondern eher für einen Vergleich konsistent. Überdies handelt es sich bei diesen Ergebnissen um ein *räumlich* und *zeitlich gemittelt* Bild, das sich beispielsweise über Konformerfamilien mit entsprechenden Winkelkombinationen von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  erstrecken kann (vgl. dazu auch <sup>18</sup>). Ebenso nimmt dieses Verfahren auch keine Rücksicht

auf gegebenenfalls vorhandene (mengenmäßig geringe) Anteile von Konformeren, die sich von der „mittleren“ Form sehr stark in den Torsionswinkeln unterscheiden. Solche untergeordnete Populationen geben sich gelegentlich durch ihre besonderen Emissionscharakteristika zu erkennen (für Bilatriene-abc siehe<sup>3b</sup>), sie dürften aber im Falle von Dihydrobilatrienen ebenfalls nur marginale Bedeutung haben (siehe dazu die Fluoreszenzdaten in<sup>9</sup>). Damit ist die Konformation von 2,3-Dihydrobilatrienen in Lösung insgesamt mit jenen von Bilatrienen-abc vergleichbar: Sie liegen ebenfalls überwiegend in einer all-synperiplanaren Anordnung vor.

### Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt P 4606) unterstützt. Unser Dank gilt Frau Ing. S. Wansch für die Aufnahme von IR-Daten, den Herren Dr. W. Buchberger und Dr. M. Ratzenhofer für die Aufnahme der Massenspektren. Die LIS-Rechnungen führte man am Rechenzentrum der Johannes-Kepler-Universität Linz durch.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) bestimmte man mit einem Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert). Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-, UV-VIS-, IR- und M-Spektren erfolgte mit den Varian FT-80-, Bruker-WM-360-, Perkin-Elmer-330-, Zeiss-IMR-25- und Finnigan-MAT-115-Spektrometern.

Für die NMR-Spektren diente CDCl<sub>3</sub> (99,9% D; vor Gebrauch über basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt. St. I, perkoliert) als Lösungsmittel, TMS als innerer Standard. Vor der Aufnahme von NOE-Differenzspektren (WM-360-Spektrometer, zur Aufnahmetechnik vgl.<sup>5</sup>) spülte man die Lösungen (*c* = 10<sup>-3</sup> mol l<sup>-1</sup>) 10 min mit Argon. Als Verschiebungsreagens diente Eu(*dpm*)<sub>3</sub> (Merck). Die Verschiebungen sind bis zu einem Substrat-Reagens-Verhältnis von 1 : 1 linear. Für die Details zur Messung der Verschiebungen vgl.<sup>12,14</sup>.

#### (*Z*)-1,3,4,5-Tetrahydro-3,3,3',4'-tetramethyl-5-oxo-2,2'-pyrromethen [(*Z*)-1]

130 mg (0,4 mmol) (*Z*)-1,3,4,5-Tetrahydro-3,3,3',4'-tetramethyl-5-oxo-2,2'-pyrromethen-5'-carbonsäure-*tert*-butylester<sup>11</sup> werden in 5 ml Trifluoressigsäure unter Argonschutz im Dunkeln 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abrotieren der Säure bei Raumtemperatur wird in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Zweimal mit je 10 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und zweimal mit je 10 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute 65 mg (73% d. Th.) vom Schmp. 139–141 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 80 MHz): 8,20 (breites s, NH), 7,55 (breites s, NH), 6,50 (breites s, H-5'), 5,30 (s, =CH–), 2,40 (CH<sub>2</sub>-4), 2,00 (s, CH<sub>3</sub>-4'), 1,95 (s, CH<sub>3</sub>-3'), 1,35 (s, 2 CH<sub>3</sub>-3) ppm.

Einstrahlen in das Signal von CH<sub>3</sub>-4' und D-Austausch der NH-Gruppen führt zur Schärfung des H-5'-Signals (*J* ~ 0,7 Hz). NOE-Differenzspektrum: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3 → =CH–, CH<sub>3</sub>-3' → =CH–.

LIS [Substrat/Eu(*dpm*)<sub>3</sub> = 1/0,33]: 16,0 (=CH–), 33,6 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3], –5,6(CH<sub>3</sub>-3'), –7,6 (CH<sub>3</sub>-4'), –26,4 (H-5') Hz.

IR (KBr):  $\nu = 1\,700, 1\,680\text{ cm}^{-1}$ .

UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max.}} = 296 (14\,000), 205 (10\,200)\text{ nm } (\epsilon)$ .

Bei Zusatz von  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  erfolgt Verschiebung auf 338 nm.

MS (70 eV, 60 °C):  $m/e$  (%) = 218 ( $M^+$ , 100), 203 (98), 175 (44), 160 (70), 133 (49), 109 (28), 108 (48), 95 (62), 94 (82), 83 (30), 80 (37), 77 (40), 69 (31), 57 (80).

Hochaufgel. MS:  $M_{\text{gef.}} = 218, 1131$ ;  $M_{\text{ber.}} = 218, 1419$ ;  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ .

*(E)*-1,3,4,5-Tetrahydro-3',4,4,4'-tetramethyl-5-oxo-2,2'-pyrromethen [(*E*)-2]

130 mg (0,4 mmol) (*E*)-1,3,4,5-Tetrahydro-3',4,4,4'-tetramethyl-5-oxo-2,2'-pyrromethen-5'-carbonsäure-*tert*-butylester<sup>11</sup> gaben in Analogie zur obigen Vorschrift für (*Z*)-1 73 mg (82% d. Th.) vom Schmp. 126–128 °C (unter teilweiser Umwandlung).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 80 MHz): 8,13 (breites s, NH), 7,63 (breites s, NH), 6,53 (breites s, H-5'), 5,77 (t,  $J = 1,8\text{ Hz}$ , =CH–), 2,77 (d,  $J = 1,8\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ -3), 2,00 (s,  $\text{CH}_3$ -4'), 1,96 (s,  $\text{CH}_3$ -3'), 1,26 (s, 2  $\text{CH}_3$ -4) ppm. Einstrahlen in das Signal von  $\text{CH}_3$ -4' und D-Austausch der NH-Gruppen führt zur Schärfung des Signals von H-5' ( $J \sim 0,7\text{ Hz}$ ). NOE-Differenz-Spektrum: beobachteter NOE zwischen =CH– und  $\text{CH}_3$ -3'.

LIS [Substrat/Eu(*dpm*)<sub>3</sub> = 1/0,33]: 5,7 (=CH–), 42,0 ( $\text{CH}_2$ -3), 3,4 ( $\text{CH}_3$ -4'), 0,0 ( $\text{CH}_3$ -3'), 68,0 ( $\text{CH}_3$ -4), 3,4 (H-5') Hz.

IR (KBr):  $\nu = 1\,680, 1\,660\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

UV ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max.}} = 299 (17\,200), 204 (10\,900)\text{ nm } (\epsilon)$ .

Keine Verschiebung bei Zusatz von  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

MS (75 eV, 60 °C):  $m/e$  (%) = 218 ( $M^+$ , 100), 203 (68), 175 (25), 134 (54), 133 (66), 108 (25), 106 (30), 94 (43), 77 (29), 65 (20), 51 (27), 49 (32), 42 (27).

Hochaufgel. MS:  $M_{\text{gef.}} = 218, 1425$ ;  $M_{\text{ber.}} = 218, 1419$ ;  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ .

*(4 Z, 9 Z, 15 Z)*-17-Ethyl-1-oxo-19-methoxy-3,3,7,8,12,13,18-heptamethyl-1,2,3,23-tetrahydro-1 H-bilin [(4 Z, 9 Z, 15 Z)-3]

72 mg (0,23 mmol) (*Z*)-1,3,4,5-Tetrahydro-3,3,3',4'-tetramethyl-5-oxo-2,2'-pyrromethen-5'-carbonsäure-*tert*-butylester<sup>11</sup> und 61 mg (0,23 mmol) 3-Ethyl-4-methyl-5-methoxy-2-(3,4-dimethyl-5-formyl-2-pyrrolyl-methylen)-1 H-pyrrol<sup>6</sup> kondensiert man in Analogie zu<sup>21</sup> in Trifluoressigsäure, reinigt wie dort beschrieben und erhält so 86 mg (95% d. Th.) vom Schmp. 205–208 °C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 360 MHz): 12,40 (breites s, 2NH), 6,60 (s, H-10), 6,41 (s, H-15), 5,37 (s, H-5), 3,83 (s, OCH<sub>3</sub>), 2,50 (q,  $J = 7,6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,27 (s,  $\text{CH}_2$ -2), 2,14 (s,  $\text{CH}_3$ -12), 2,12 (s-artig,  $\text{CH}_3$ -8), 2,11 (s,  $\text{CH}_3$ -13), 1,99 (s-artig,  $\text{CH}_3$ -7), 1,80 (s,  $\text{CH}_3$ -18), 1,37 (s, 2  $\text{CH}_3$ -3), 1,18 (t,  $J = 7,6\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm. Durch Einstrahlen in H-15 bzw.  $\text{CH}_3$ -18 und  $\text{CH}_3$ -7 bzw.  $\text{CH}_3$ -8 läßt sich die jeweilige Fernkopplung ( $J \sim 0,8\text{ Hz}$ ) dokumentieren.

NOE-Differenzspektrum: H-15 →  $\text{CH}_3$ -13 +  $\text{CH}_2$ -17, H-10 →  $\text{CH}_3$ -8 +  $\text{CH}_3$ -12, H-5 →  $\text{CH}_3$ -7 + ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-3.

LIS [Substrat/Eu(*dpm*)<sub>3</sub> = 1/0,33]: 20,2 (H-5), 11,4 (H-10), 42,9 (H-15), [42,5 (OCH<sub>3</sub>)], [54,9 ( $\text{CH}_2$ -2)], 32,3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18,5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14,8 ( $\text{CH}_3$ -18), 13,3 ( $\text{CH}_3$ -3), 8,9 ( $\text{CH}_3$ -7), 6,5 ( $\text{CH}_3$ -12), 6,5 ( $\text{CH}_3$ -13) Hz; Werte in [ ] wurden für die Rechnung nicht verwendet.

IR (KBr):  $\nu = 1\,735, 1\,720, 1\,630\text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max.}} = 610 (17\,000), 576$  (sh, 15 400), 350 (38 100), 269 (20 700) nm ( $\epsilon$ ).

MS (70 eV, 150 °C):  $m/e$  (%) = 472 ( $M^+$ , 100), 457 (73), 442 (8), 241 (11), 236 (12), 83 (7).

Hochaufgel. MS:  $M_{\text{gef.}}$  = 472,2842;  $M_{\text{ber.}}$  = 472,2838;  $C_{29}H_{36}N_4O_2$ .

(4*Z*, 10*Z*, 15*Z*)-17-Ethyl-19-oxo-1-methoxy-3,3,7,8,12,13,18-heptamethyl-2,3,19,22,24-pentahydro-bilin [(4*Z*, 10*Z*, 15*Z*)-4]

61 mg (0,18 mmol) 3,3,3',4'-Tetramethyl-3,4-dihydro-5-methoxy-2-2'-pyrromethen-5'-carbonsäure-*tert*-butylester<sup>7</sup> wird mit (Z)-4-Ethyl-3-methyl-5-(3,4-dimethyl-5-formyl-2-pyrrolylmethylen)-3-pyrrolin-2-on<sup>5</sup> kondensiert und ebenfalls in Analogie zu<sup>6</sup> gereinigt; man erhält so 28 mg (32% d. Th.) vom Schmp. 213–216 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 360 MHz): 9,51 (breites s, 2 NH), 6,81 (s, H-10), 5,95 (s, H-15), 5,68 (s, H-5), 3,73 (s, OCH<sub>3</sub>), 2,51 (q,  $J = 7,6$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,46 (s, CH<sub>2</sub>-2), 2,19 (s, CH<sub>3</sub>-8), 2,17 (s-artig, CH<sub>3</sub>-12), 2,06 (s-artig, CH<sub>3</sub>-13), 2,06 (s, CH<sub>3</sub>-7), 1,89 (s, CH<sub>3</sub>-18), 1,39 (s, 2 CH<sub>3</sub>-3), 1,20 (t,  $J = 7,6$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm. Durch Einstrahlen in H-15 bzw. CH<sub>3</sub>-18 und CH<sub>3</sub>-12 bzw. CH<sub>3</sub>-13 läßt sich die jeweilige Fernkopplung ( $J \sim 0,8$  Hz) dokumentieren.

NOE-Differenzspektrum: H 5 → (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3 + CH<sub>3</sub>-7, H-10 → CH<sub>3</sub>-8 + CH<sub>3</sub>-12, H-15 → CH<sub>3</sub>-3 + CH<sub>2</sub>-17.

LIS [Substrat/Eu(*dpm*)<sub>3</sub> = 1/0,33]: 38,3 (H-5), 13,4 (H-10), 39,5 (H-15), [70,3 (OCH<sub>3</sub>)], 110,9 (CH<sub>2</sub>-2), 21,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -19,9 (CH<sub>3</sub>-18, 36,3 (CH<sub>3</sub>-3), 3,2 (CH<sub>3</sub>-7), 2,1 (CH<sub>3</sub>-8), 6,6 (CH<sub>3</sub>-12), 9,6 (CH<sub>3</sub>-13) Hz; Werte in [ ] wurden nicht bei der Rechnung berücksichtigt.

IR (KBr):  $\nu = 1730, 1685 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max.}}$  = 671 (13 200), 626 (sh, 9 800), 346 (23 900), 277 (14 200) nm ( $\epsilon$ ).

MS (70 eV, 150 °C):  $m/e$  (%) = 472 ( $M^+$ , 45), 457 (24), 149 (28), 125 (14), 109 (30), 97 (40), 81 (48), 69 (73), 58 (100).

Hochaufgel. MS:  $M_{\text{gef.}}$  = 472,2834;  $M_{\text{ber.}}$  = 472,2838;  $C_{29}H_{36}N_4O_2$ .

## Literatur

- <sup>1</sup> LVII. Mitt.: Falk H., Müller N., Vormayr G., Org. Magnet. Res., im Druck.
- <sup>2</sup> Für eine Übersicht siehe: Rüdiger W., Scheer H., Encycloped. Plant Physiol. **16**, 119 (1983).
- <sup>3</sup> Siehe die beiden Übersichten: a) Scheer H., Angew. Chem. **93**, 230 (1981) und b) Braslavsky S. E., Holzwarth A. R., Schaffner K., Angew. Chem. **95**, 670 (1983).
- <sup>4</sup> Grubmayr K., Monatsh. Chem. **113**, 1073 (1982).
- <sup>5</sup> Falk H., Grubmayr K., Magauer K., Müller N., Zrunek U., Isr. J. Chem. **23**, 187 (1983).
- <sup>6</sup> Falk H., Zrunek U., Monatsh. Chem. **114**, 983 (1983).
- <sup>7</sup> Falk H., Grubmayr K., Kapl G., Müller N., Zrunek U., Monatsh. Chem. **114**, 753 (1983).
- <sup>8</sup> Falk H., Kapl G., Müller N., Monatsh. Chem. **114**, 773 (1983).
- <sup>9</sup> Falk H., Zrunek U., Monatsh. Chem. **114**, 1107 (1983).
- <sup>10</sup> Falk H., Zrunek U., Monatsh. Chem. **115**, 101 (1984).
- <sup>11</sup> Falk H., Grubmayr K., Kapl G., Zrunek U., Monatsh. Chem. **113**, 1329 (1982).
- <sup>12</sup> Hofer O., Topics in Stereochem. **9**, 111 (1976).
- <sup>13</sup> Programm PDIGM: Willcott III M. R., Lenkinski R. E., Davis R. E., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1742 (1972). Herrn Prof. Davis sind wir für die Überlassung eines Programmdecks sehr verbunden.

- <sup>14</sup> Falk H., Grubmayr K., Thirring K., Z. Naturforsch. **33 b**, 924 (1978).
- <sup>15</sup> Falk H., Thirring K., Z. Naturforsch. **34 b**, 1600 (1979).
- <sup>16</sup> Gossauer A., Blacha M., Sheldrick W. S., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1976**, 764.
- <sup>17</sup> Falk H., Gergely S., Grubmayr K., Hofer O., Ann. Chem. **1977**, 565.
- <sup>18</sup> Falk H., Höllbacher G., Monatsh. Chem. **109**, 1429 (1978); Falk H., Müller N., Tetrahedron **39**, 1875 (1983).
- <sup>19</sup> Einschlägige Daten, die aber hinsichtlich der Ergebnisse von LIS-Untersuchungen nicht kritisch sind, können entnommen werden aus: Kratky C., Jorde C., Falk H., Thirring K., Tetrahedron **39**, 1859 (1983) für den Monolaktimether des Aetiobiliverdin-IV- $\gamma$ , sowie Sheldrick W. S., Borkenstein A., Blacha-Puller M., Gossauer A., Acta Cryst. **B 33**, 3625 (1977) für das Dihydropyrrolinonfragment.
- <sup>20</sup> Falk H., Grubmayr K., Herzig U., Hofer O., Tetrahedron Lett. **1975**, 559; Falk H., Grubmayr K., Monatsh. Chem. **108**, 625 (1977).
- <sup>21</sup> Gossauer A., Blacha-Puller M., Zeisberg R., Wray V., Ann. Chem. **1981**, 342.