

Zur Chemie der Pyrrolpigmente, 63. Mitt.¹:

Phytochrommodellstudien: Das System 2,3-Dihydrobilatrien—Hexamethylphosphorsäuretriamid als Modell für gestreckte Chromophore

Heinz Falk*, Norbert Müller und Silvia Wansch

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

(Eingegangen 9. Januar 1985. Angenommen 28. Januar 1985)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments LXIII:
Phytochrome Model Studies: The System 2,3-Dihydrobilatriene—Hexamethyl-
phosphoric Acid Triamide as a Model for Stretched Chromophores*

Using hexamethylphosphoric acid triamide (*HMPT*) as solvent for bilatrienes-*abc* and mainly for 2,3-dihydrobilatrienes-*abc* (which serve as the most suitable models for the biliproteid chromophores) a small hypsochromic shift and a dramatic change of the relative intensities of short and long wavelength absorption bands, as compared to solutions in CCl_4 , is observed. Applying NMR-spectroscopic techniques (^{15}N -, ^{13}C -, ^1H -) a predominance of the (4*Z*, 9*E*, 15*Z*) diastereomer forming a 5*syn*-, 10*anti*-, 14*syn-periplanar* or *clinal* conformation is deduced. The stabilisation of this configuration and conformation arises from strong hydrogen bonds between the acidic protons of the bilins and *HMPT*. Interactions of this kind seem to be the main source of energy to stretch the otherwise coiled bilin chromophore of (4*Z*, 9*Z*, 15*Z*)-5*sp*, 10*sp*, 14*sp* geometry. Stretched systems of the type bilin-*HMPT* may serve as a valuable model for the natural biliproteides.

(*Keywords: Phytochrome models; 2,3-Dihydrobilatrienes-abc; Hexamethylphosphoric acid triamide; Stretched chromophore-conformation; NMR-techniques*)

Einleitung

Die weitgehend „gestreckte“ Konformation der prosthetischen Gruppe von Biliproteiden — wie Phycocyanin, Phycoerythrin und Phytochrom — wird einerseits von einer kovalenten Verankerung des Gallenfarbstoffes am Protein und andererseits von schwachen Wechselwirkungen

* Herrn Prof. Dr. A. Eschenmoser zum 60. Geburtstag gewidmet.

zwischen Chromophor und Protein verursacht. In vorangegangenen Mitteilungen konnte nachgewiesen werden, daß für eine solche Konformationsbeeinflussung hydrophobe² und sterische¹ Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle spielen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen¹ jedoch imstande sind, die Konformation des Chromophors zu steuern. Dies folgt aus der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den in Lösungen vorherrschenden Helix-Enantiomeren von Bilatrienen-abc und 2,3-Dihydrobilatrienen-abc durch chirale, polare Liganden. Die in diesem Fall auftretenden Wechselwirkungsenergien reichen wohl dazu aus, ein Helix-Enantiomer in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zu stabilisieren, sie sind jedoch zu gering, um den vorherrschenden Konformationstyp (4Z,9Z,15Z)-5sp,10sp,14sp der Helices zugunsten gestreckter Konformerer zu destabilisieren¹.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun versucht werden, Wasserstoffbrückenbindungen, welche die energetisch stärkste Form einer schwachen Wechselwirkung darstellen und die ja auch wesentlich zur intramolekularen Stabilisierung der Helix-Konformerer von Bilatrienen-abc und 2,3-Dihydrobilatrienen-abc beitragen, hinsichtlich einer Konformationsbeeinflussung des Chromophors zu untersuchen. Intermolekulare Kontakte dieser Art sollten ja vor allem in Proteiden eine entscheidende Rolle für die Stabilisierung bestimmter Konformationen spielen.

Ergebnisse und Diskussion

Für ein homogenes, nicht kovalent gebundenes Modellsystem zum Studium der intermolekularen Steuerung von Konformationsgleichgewichten durch Wasserstoffbrückenbindungen und damit verknüpft, auch durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, bietet sich die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels an. Dieses sollte vom Typ der aprotisch dipolaren Systeme mit möglichst geringer Dielektrizitätskonstante, hohem Dipolmoment und ausgeprägter Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaft sein. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) erfüllt diese Voraussetzungen: Es weist eine Dielektrizitätskonstante von nur 30³, ein Dipolmoment von 5.54 Debye (Benzol, 25 °C)⁴ und unter allen aprotisch dipolaren Lösungsmitteln wohl die ausgeprägteste Tendenz auf, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen³.

Die UV-VIS-Spektren von linearen Oligopyrrolen in HMPT

Der wohl empfindlichste Monitor für Änderungen des konformativen Verhaltens von Gallenfarbstoffen ist das Absorptionsspektrum. Wie aus Modellrechnungen^{5,6} und Experimenten^{7,8} mit kovalent fixierten linearen Tetrapyrrolen folgt, ist insbesondere das Verhältnis der Intensitäten der

kurzwelligen und langwelligen Hauptbanden (E_{UV}/E_{VIS}) ein guter Hinweis für das Vorliegen gestreckter oder helikaler Konformerer. Erstere zeichnen sich durch wesentlich geringere Werte für dieses Verhältnis aus (≤ 1). Im folgenden sollen deshalb die Absorptionsspektren von charakteristischen Partialstrukturmodellen und integralen Pigmenten in Tetrachlormethan (darin, wie auch in allen anderen bisher untersuchten Lösungsmitteln, liegen lineare Tetrapyrrole praktisch vollständig in einer helikalen Konformation vor^{9,10}, die weitgehend jener im kristallinen Zustand¹¹ entspricht) und *HMPT* verglichen werden.

a) Lineare Di- und Tripyrrole

Für Pyrromethene und Pyrromethenone ist auf Grund quantenchemischer Rechnungen¹² und auch aus experimentellen Untersuchungen¹³ nicht zu erwarten, daß eine durch Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel induzierte Konformationsänderung von *synclinalen* nach *anticlinalen* Anordnungen ausgeprägte Wirkungen auf die Absorptionsspektren ausübt. 3,3',4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2'-pyrromethen (**1**) zeigt dementsprechend beim Übergang von CCl_4 nach *HMPT* eine Intensivierung der Hauptbande bei 442 nm auf etwa das Doppelte, sie wird dabei auf 440 nm geringfügig hypsochrom verschoben. **1** · HBr zeigt eine hypsochrome Verschiebung von 488 nm nach 482 nm, ohne daß sich die Intensität der Bande dabei wesentlich ändert. Diese Phänomene liegen damit im Rahmen üblicher Lösungsmiteleinflüsse, zu deren Interpretation konformationelle Änderungen nicht herangezogen werden müssen. Dies gilt auch für die Pyrromethenone **2** und **3** [(*Z*)-4-Ethyl-3-methyl-5-(4-ethyl-3,5-dimethyl-pyrrolylmethylen)-3-pyrrolin-2-on und (*Z*)-1,3,4,5-Tetrahydro-3-methoxycarbonylmethyl-4,4,3',4'-tetramethyl-5-oxo-2,2'-pyrromethen-5'-carbonsäure-*tert*-butylester], bei denen weder signifikante Verschiebungen noch Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden beim Wechsel zwischen den beiden genannten Lösungsmitteln auftreten.

Im Falle der Tripyrrine bedingen konformationelle Änderungen des *syn*- zum *anti*-Typ an den beiden exocyclischen Einfachbindungen ebenfalls keine grundlegenden Änderungen der Chromophordimensionen: Der Vergleich des Tripyrrins **4** mit einem, am Pyrrol-N alkylierten Derivat **5** [(4*Z*,9*Z*)-12-Ethyl-2,3,7,8,13-pentamethyl-1,15-dihydro-17*H*-tripyrrin-1-on und (4*Z*,9*Z*)-2,3,7,8,17-Pentamethyl-1,15-dihydro-17*H*-tripyrrin-1-on] gibt jedoch einen ersten Hinweis auf konformationell verursachte spektroskopische Änderungen: Beim Übergang von CCl_4 zu *HMPT* beobachtet man im Falle von **4** eine Intensivierung des langwelligeren Bandensystems um etwa 10%, wobei eine Verschiebung von 542/510 (sh) nm nach 531/500 (sh) nm eintritt — bei **5** bleibt das Bandensystem hinsichtlich Lage und Intensität unverändert, lediglich die in CCl_4 gut ausgeprägte Bandenstrukturierung wird durch *HMPT* diffus.

b) Lineare Tetrapyrrole

Wie Abb. 1 veranschaulicht, wird für Aetiobiliverdin-IV- γ (**6**) — einem Vertreter der Bilatriene-abc, die als eine erste Modellnäherung für die nativen Chromophore diente — in *HMPT* eine ausgeprägte hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande (14 nm) gegenüber CCl_4 , unter gleichzeitiger Absenkung des $E_{\text{UV}}/E_{\text{VIS}}$ -Wertes von 3.0 auf 1.6 beobachtet. Dieser Effekt ist praktisch ausschließlich auf konformative Ursachen

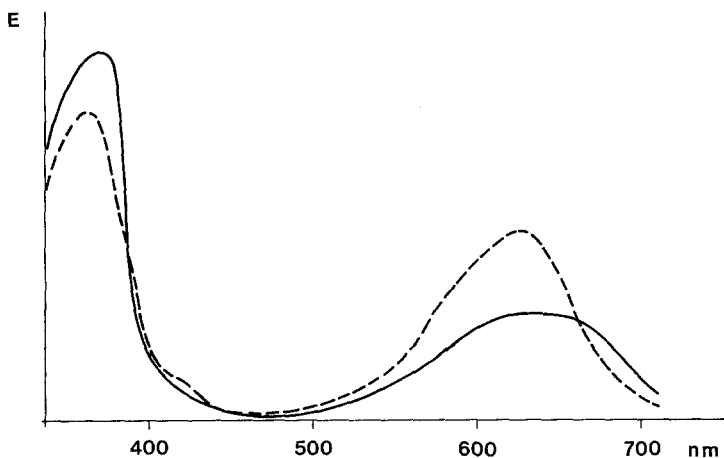


Abb. 1. UV-VIS-Spektren von **6** in CCl_4 (—) und *HMPT* (---); 293 K

zurückzuführen; dies zeigt der Vergleich der Spektren des hinsichtlich seiner Konformation fixierten $\text{N}_{21}, \text{N}_{24}$ -Methano-aetiobiliverdins-IV- γ (**7**): Der Wechsel des Lösungsmittels hat weder einen Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden (359 und 695 nm) noch auf das Bandenverhältnis von 4.8. Entsprechendes beobachtet man für Biliverdindimethylester (**8**), bei dem eine Verschiebung von 660/379 nm auf 650/381 nm und eine Änderung des Bandenverhältnisses von 3.4 auf 2.0 auftritt. Bei Biliverdin (**9**) ist die Verschiebung (657/380 nm nach 648/382 nm) und die Intensitätsänderung (3.0 auf 2.0) vergleichbar.

Aus dem Vergleich mit **7** folgt nach dem Intensitätskriterium⁵ für **6**, **8** und **9** demnach eine deutliche Zunahme der Population eines „gestreckten“ Konformeren auf Kosten der helikalen Konformerenfamilie. Für Bilatriene-abc konnte eine Verschiebung durch den Einfluß eines Lösungsmittels (z. B. CCl_4 nach Dimethylsulfoxid) in dieser Größenordnung bislang noch nicht beobachtet werden.

Dieses Bild ändert sich nochmals wesentlich für das Idealmodell der natürlichen Chromophore, die 2,3-Dihydrobilatriene-abc: Die Absorptionsbanden von **10** werden beim Übergang von CCl_4 zu HMPT (Abb. 2) sowohl hypsochrom verschoben (585/345 nm nach 565/321 nm) als auch hinsichtlich ihrer relativen und absoluten Intensitäten verändert — das Verhältnis $E_{\text{UV}}/E_{\text{VIS}}$ sinkt von 2.1 auf 0.9! Diese Änderung vollzieht sich, wie die Untersuchung einer Mischungsreihe CCl_4/HMPT zeigt, gleichförmig mit der sich ändernden Konzentration an HMPT , wobei diese

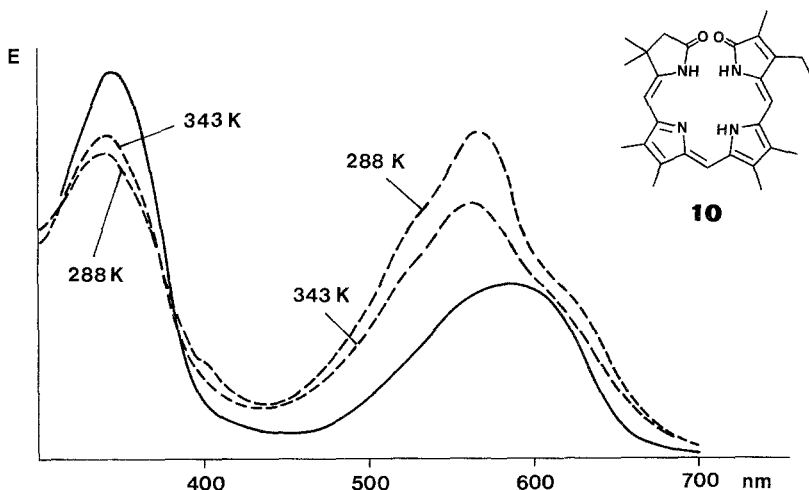


Abb. 2. UV-VIS-Spektren von **10** in CCl_4 (—) und HMPT (---)

Mischungsreihe von beiden Seiten her variiert werden kann. Um Artefakte auszuschließen, wurde darüber hinaus durch Isolieren von **10** aus einer HMPT -Lösung und übliche spektroskopische Feststellung der Identität (UV-VIS, IR, MS und $^1\text{H-NMR}$) sichergestellt, daß dabei **10** keine konstitutionelle Veränderung erleidet. Wie Abb. 2 auch zeigt, ist das Bandensystem hinsichtlich der Intensitätsrelation von der Temperatur abhängig — $E_{\text{UV}}/E_{\text{VIS}}$ ändert sich zwischen 15 und 70 °C reversibel von 0.9 auf 1.2. Dies weist darauf hin, daß im Falle des 2,3-Dihydrobilatriens **10** gestreckte Formen das Gleichgewichtssystem im Lösungsmittel HMPT dominieren, was einen grundlegenden Unterschied zum Bilatrien-abc-Modell bedeutet. Hier wird erneut evident, warum die Natur den 2,3-Dihydrochromophor dem vollständig ungesättigten System vorzieht: Offensichtlich ist das Dihydrossystem in konformationeller Hinsicht leichter zu lenken. Es sei ergänzt, daß das Verhältnis $E_{\text{UV}}/E_{\text{VIS}}$ in anderen

Lösungsmitteln bemerkenswert geringen Änderungen unterworfen ist: So beträgt es für **10** in CHCl_3 1.90, Methanol 2.0, Aceton 2.1 und in Dimethylsulfoxid 1.8.

Variation der peripheren Liganden des Chromophors hat keinen nennenswerten Einfluß: So zeigt *rac*-(*Z,Z,Z*)-17-Ethyl-1,19-dioxo-3-methoxycarbonylmethyl-2,2,7,8,12,13,18-heptamethyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21*H*-bilin (**11**) eine Verschiebung von 590/345 nm auf 570/342 nm und eine Intensitätsverhältnis-Änderung von 2.2 auf 1.1. Stark dipolare Liganden führen zu einer Verstärkung des Einflusses, wie das Beispiel von (3*R* bzw. 3*S*)-(*Z,Z,Z*)-17-Ethyl-1,19-dioxo-2,2,7,8,12,13,18-heptamethyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21*H*-bilin-3-(*S*)-alaninethylester-essigsäureamid (**12**) zeigt — in diesem Fall erfolgt eine relative Intensitätsänderung von 2.1 auf 0.7! Erwähnenswert ist, daß die intensiven chiroptischen Signale¹ von **12** in CCl_4 beim Übergang zu *HMPT* unter die Meßempfindlichkeit absinken.

Ein qualitativ analoges Verhalten wird auch für das Diastereomere (4*Z*,9*Z*,15*E*)-**10** beobachtet: Wohl erfolgt eine geringfügige bathochrome Verschiebung der langwelligen Bande (550/348 nm nach 560/345 nm) — wobei eine ausgeprägte Schulter bei 520 nm ausgebildet wird — das relative Intensitätsverhältnis ändert sich dabei aber in gewohnter Weise von 1.7 auf 1.0. Es sei angemerkt, daß dieses Diastereomere aus der *HMPT*-Lösung (2 h bei Raumtemperatur) unverändert zurückgewonnen werden kann.

Blockiert man jedoch acide Zentren des 2,3-Dihydrobilatriens-abc durch Alkylierung, wie dies in N_{21} -Methyl-**10** (**13**), C_1 -O-Methyl-**10** (**14**), C_{19} -O-Methyl-**10** (**15**) und $\text{N}_{21}, \text{N}_{24}$ -Dimethyl-**11** (**16**) der Fall ist, so tritt beim Übergang von CCl_4 nach *HMPT* kaum eine Änderung des Spektrentyps hinsichtlich Lagen und Intensitäten der Absorptionsbanden ein. Dies weist darauf hin, daß die Hauptursache für die Stabilisierung „gestreckter“ Zustände in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *HMPT* und aciden Protonen des Bilins liegt — das Dipolmoment des Chromophors wird durch die Alkylierungen ja nur sehr geringfügig verändert.

Strukturanalytische Charakterisierung der gestreckten Spezies

Für die Analyse struktureller Details, wie Tautomerie, Konfiguration und Konformation linearer Oligopyrrole im gelösten Zustand haben sich vor allem kernresonanzspektroskopische Verfahren bewährt: So kann aus der Anzahl und den chemischen Verschiebungen der Signale im ^{15}N -NMR-Spektrum auf die Tautomerie des Systems geschlossen werden¹⁴ und ^{13}C - bzw. ^1H -NMR-Daten (Verschiebungen, Kopplungen, NOE) liefern Informationen über Tautomerie¹⁵, Konfiguration an exocycli-

schen Doppelbindungen¹⁶ und über Torsionszustände an exocyclischen Einfachbindungen¹⁰. Damit soll nun versucht werden, die genannten strukturellen Details der in *HMPT* vorherrschenden Spezies von **10** aufzuklären, da ja die erwähnte Rückisolierung dokumentiert hat, daß die Konstitution der eingesetzten Derivate in *HMPT* nicht verändert wird.

a) Laktam-Laktim-Tautomerie

Als einziges verlässliches spektroskopisches Kriterium für die Festlegung der Laktam-Laktim-Tautomerie im gelösten Zustand konnte kürzlich die ¹⁵N-NMR-Spektroskopie etabliert werden¹⁴. Für **10**, das in CDCl₃ in der Bislaktamform vorliegt, beobachtet man Signale bei -223.2, -226.0 und -249.2 ppm, die den hinsichtlich der NMR-Zeitskala an Protonen fixierten Stickstoffatomen 21, 23 und 24 zuzuordnen sind (vgl.¹⁴). In *HMPT-d*₁₈ beobachtet man ebenfalls drei Signale, und zwar bei -208.4, -213.9 und -246.9 ppm. Diese beweisen, daß **10** auch in *HMPT* in der Bis-laktamform vorliegt, da ja Laktimsignale gegenüber Laktamsignalen über 100 ppm verschoben sein sollten¹⁴. Darüber hinaus zeigen diese Daten aber auch, daß die „Methentautomerie“ des Systems ebenfalls fixiert ist. Die ausgeprägten Verschiebungen der Signale beim Wechsel des Lösungsmittels sind weiters ein starkes Indiz dafür, daß die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken zu diesen Zentren hin erfolgt.

b) „Methentautomerie“

Für 2,3-Dihydrobilatriene-abc (wie **10**) stellte man im Gegensatz zu Bilatrienen-abc (wie **6** oder **8**) mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie^{15,18} fest, daß die Tautomerie des Pyrromethenfragmentes in Lösungsmitteln wie CDCl₃, Pyridin-*d*₅ oder Dimethylsulfoxid-*d*₆ fixiert ist. Das Proton ist dabei an N₂₃ lokalisiert. Vor dem Einsatz dieser Methoden müssen allerdings die NMR-Signale von **10** in *HMPT*-Lösung zweifelsfrei zugeordnet werden.

Die Signale des ¹H-NMR-Spektrums ordnet man in gewohnter Weise¹⁵ durch Beobachtung eines NOE zwischen den durch ihre Intensität *a priori* zuordenbare (CH₃)₂-Gruppierung in Position 3 und dem benachbarten =CH-5 und anschließende 2D-¹H-NMR-Korrelation über kleine Kopplungen [COSY: =CH-5—CH₃-7—CH₃-8—=CH-10—CH₃-12—CH₃-13—=CH-15—CH₃-18] zu. Die Zuordnung der Signale von CH₂-2 und CH₂CH₃-17 ist evident. Abb. 3 zeigt das Ergebnis.

Die in Abb. 4 gegebene Signalzuordnung erreicht man ebenfalls wie beschrieben¹⁷⁻¹⁹, durch INEPT (CH/CH₂/CH₃//C), Verschiebungsargumente (C=O, C-5, 10, 15) und 2D-¹³C-¹H-Korrelation.

Sowohl das Kopplungskriterium¹⁵ für CH₃-7,8 gegenüber CH₃-12,13,

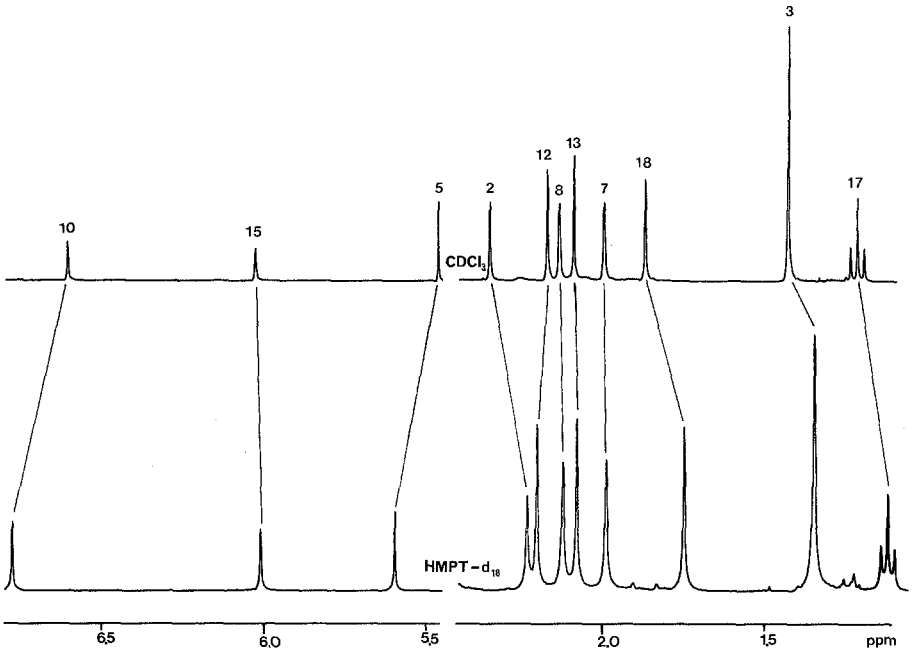


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von **10** in CDCl_3 und $\text{HMPT-}d_{18}$ [300 K; $c = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$] (das CH_2CH_3 -Quartett um 2.6 ppm ist in der Abb. nicht enthalten)

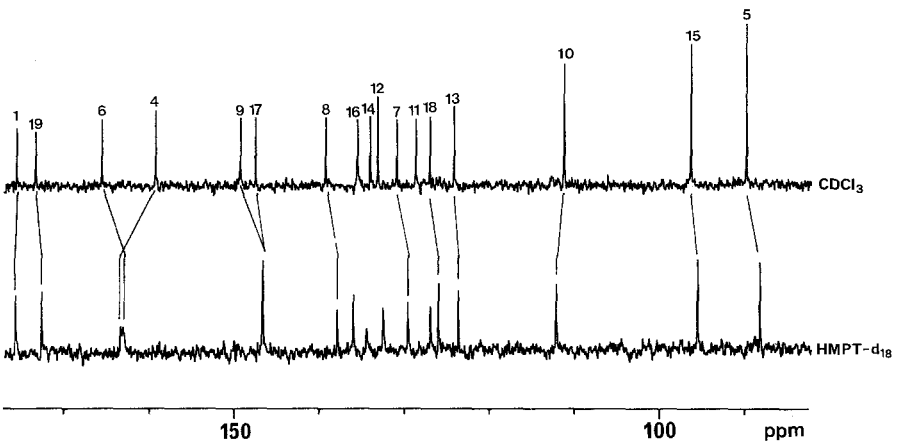


Abb. 4. Ausschnitte aus den ^{13}C -Spektren von **10** in CDCl_3 und $\text{HMPT-}d_{18}$ (300 K, $c = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)

als auch die charakteristische Verschiebung¹⁸ für C-6 bestätigen, daß **10** auch in *HMPT*-Lösungen mit fixierter Methentautomerie, d. h. N₂₃-H, gelöst ist.

c) Konfigurationen an exocyclischen Doppelbindungen

Wie die erfolgreiche Rückisolierung und das Verhalten von (4*Z*,9*Z*,15*E*)-**10** nachweisen, ist (4*Z*,9*Z*,15*Z*)-**10** in *HMPT*-Lösung

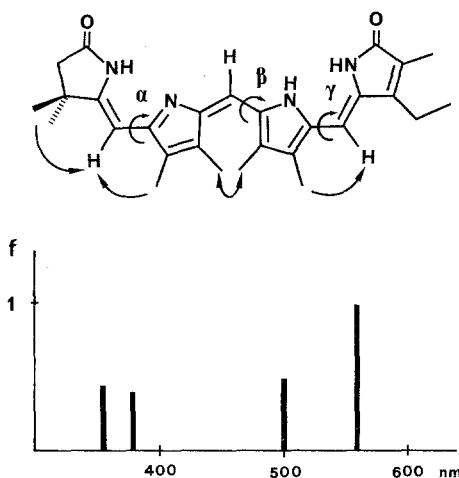


Abb. 5. NOE-Korrelationen (\curvearrowright), Konfigurationen und Konformation von **10** in *HMPT* sowie berechnetes UV-VIS-Spektrum (PPP-SCF-LCAO-MO-CI, Parametrisierung⁶) mit $\alpha = \gamma = 10^\circ$ und $\beta = 30^\circ$

hinsichtlich der Position 15 konfigurationsstabil. Die Beobachtung eines ausgeprägten NOE zwischen den Methylgruppen in 2 und =CH-5 beweist, daß auch die Konfiguration der Doppelbindung in Position 4 in *HMPT* als (*Z*) erhalten bleibt. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, wird in *HMPT* jedoch ein NOE zwischen den Methylgruppen in den Positionen 8 und 12 beobachtet, der eine Änderung der Konfiguration von (9*Z*) zu (9*E*) impliziert!

d) Konformation an exocyclischen Einfachbindungen

Aus der Beobachtung von NOE zwischen =CH-5—CH₃-7, CH₃-8—CH₃-12 und CH₃-13—=CH-15 (Abb. 5) folgt für **10** in *HMPT*-Lösung eine *5sc*, *10ac*, *14sc* bis *5sp*, *10ap*, *14sp* Konformation als dominierende Population. Abb. 5 zeigt auch das für plausible Torsionswinkel berechnete UV-VIS-Spektrum, das hinsichtlich Lagen und relativen Bandenintensi-

täten die experimentellen Daten (vgl. Abb. 2) gut reproduziert und damit einen zusätzlichen Hinweis auf die Konformation von **10** in *HMPT*-Lösung liefert.

e) Photophysik — Photochemie des Systems **10**-*HMPT*

Für **10** wird für Lösungen in Ethanol eine Fluoreszenz bei 640 nm mit einer Quantenausbeute von $3 \cdot 10^{-4}$ beobachtet²⁰. Bei Verwendung von *HMPT* als Lösungsmittel erfährt diese eine Verschiebung auf 670 nm, wobei die Quantenausbeute auf etwa 10^{-3} erhöht wird.

Bestrahlung von **10** in *HMPT* im Bereich der kurzwelligen oder der langwelligen Bande ergibt keine Anzeichen für die Bildung von Diastereomeren im Bereich des Methinfragmentes =CH-15.

Zusammenfassende Bemerkungen

Wie aus den UV-VIS- und NMR-Daten folgt, herrscht in Lösungen mit *HMPT* als Lösungsmittel vor allem bei 2,3-Dihydrobilatrienen-abc eine Population mit (4*Z*,9*E*,15*Z*)-5*syn*,10*anti*,14*syn*-Geometrie vor. Sie wird in erster Linie durch die Überkompensation des intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungssystems durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösungsmittel *HMPT* verursacht. Damit kann nun erstmals ein Modellsystem vorgestellt werden, in dem zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu einer fundamentalen Konformationsänderung des Chromophors führen. Offensichtlich sind die Wasserstoffbrückenbindungen, die dies verursachen, auch jene, die in den natürlichen Biliproteiden in erster Linie für die Stabilisierung bestimmter Konformere und Diastereomere verantwortlich sind.

Experimenteller Teil

Sämtliche linearen Oligopyrrole wurden bereits in der Literatur beschrieben: **1**²¹, **2**¹³, **3**²², **4**²³, **5**²⁴, **6**²⁵, **7**⁷, **8**⁹, **9**²⁶, **10**²⁰, **11**¹⁵, **12**¹, **13**¹⁶, **14**¹⁷, **15**¹⁷ und **16**¹⁶.

HMPT (p. S., Merck) destillierte man im Vak. unter Argonatmosphäre; CCl₄ (p. A., Merck) und *HMPT-d*₁₈ (Merck) verwendete man ohne weitere Behandlung.

Die spektroskopischen Messungen erfolgten mit Hilfe der Perkin-Elmer 330-, Bruker WM-360-, Jobin-Yvon-Mark-V- und Zeiss PMQ-3-Spektrometer. Die Details zur Anwendung einzelner spektroskopischer Techniken finden sich in der Literatur: ¹⁵N-Spektren bei natürlicher Isotopenkonzentration¹⁴, Differenz-NOE-Spektren¹⁵, COSY¹⁵, 2D-¹³C-¹H-Korrelation¹⁷⁻¹⁹, INEPT^{18,19}. Für die photophysikalischen Messungen vgl.²⁰.

Literatur

- ¹ 62. Mitt.: Falk H., Kapl G., Medinger W., Monatsh. Chem. **116**, 1065 (1985).
- ² Edinger J., Falk H., Müller N., Monatsh. Chem. **115**, 837 (1984).
- ³ Normant H., Angew. Chem. **79**, 1029 (1967).

- ⁴ *Dubois J. E., Viellard H.*, *J. Chim. Physique* **62**, 699 (1965).
- ⁵ *Burke M. J., Pratt D. C., Moscowitz A.*, *Biochemistry* **11**, 4025 (1972).
- ⁶ *Falk H., Gsaller H., Hubauer E., Müller N.*, *Monatsh. Chem.* **116**, 939 (1985).
- ⁷ *Falk H., Thirring K.*, *Tetrahedron* **37**, 761 (1981).
- ⁸ *Petrier C., Jardon P., Dupuy C., Gautron R.*, *J. Chim. Physique* **78**, 519 (1981).
- ⁹ *Falk H., Grubmayr K., Thirring K.*, *Z. Naturforsch.* **33b**, 924 (1978); *Falk H., Grubmayr K., Haslinger E., Schlederer T., Thirring K.*, *Monatsh. Chem.* **109**, 1451 (1978).
- ¹⁰ *Falk H., Kapl G., Müller N., Zrunek U.*, *Monatsh. Chem.* **115**, 1443 (1984).
- ¹¹ *Kratky C., Jorde C., Falk H., Thirring K.*, *Tetrahedron* **39**, 1859 (1983); *Kratky C., Falk H., Grubmayr K., Zrunek U.*, *Monatsh. Chem.* **116**, 761 (1985).
- ¹² *Falk H., Hofer O.*, *Monatsh. Chem.* **106**, 97 (1975).
- ¹³ *Falk H., Grubmayr K., Höllbacher G., Hofer O., Leodolter A., Neufingerl F., Ribó J. M.*, *Monatsh. Chem.* **108**, 1113 (1977).
- ¹⁴ *Falk H., Müller N.*, *Org. Magnet. Res.*, im Druck.
- ¹⁵ *Falk H., Grubmayr K., Magauer K., Müller N., Zrunek U.*, *Isr. J. Chem.* **23**, 187 (1983).
- ¹⁶ *Falk H., Grubmayr K., Kapl K., Müller N., Zrunek U.*, *Monatsh. Chem.* **114**, 753 (1983).
- ¹⁷ *Müller N.*, *Org. Magnet. Res.*, im Druck.
- ¹⁸ *Falk H., Grubmayr K., Müller N., Vormayr G.*, *Monatsh. Chem.* **116**, 53 (1985).
- ¹⁹ *Falk H., Müller N., Vormayr G.*, *Org. Magnet. Res.* **22**, 576 (1984).
- ²⁰ *Falk H., Zrunek U.*, *Monatsh. Chem.* **114**, 1107 (1983).
- ²¹ *Johnson A. W., Kay I. T., Markham E., Price R., Shaw K. B.*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3416.
- ²² *Grubmayr K.*, *Monatsh. Chem.* **113**, 1073 (1982).
- ²³ *Falk H., Gergely S., Grubmayr K., Hofer O.*, *Z. Naturforsch.* **32b**, 299 (1977).
- ²⁴ *Falk H., Grubmayr K.*, *Monatsh. Chem.* **108**, 625 (1977).
- ²⁵ *Falk H., Grubmayr K.*, *Synthesis* **1977**, 614.
- ²⁶ *McDonagh A. F., Palma L. A.*, *Biochem. J.* **189**, 193 (1980).