

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 64. Mitt.¹:

2,3,7,8,12,13,17,18,22,23-Decamethyl-1,24,25,29-tetrahydro-27H-pentapyrrin-1,24-dion, der erste Vertreter linearer Pentapyrrole: Darstellung und Struktur im gelösten Zustand

Heinz Falk* und Heinz Flödl

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

(Eingegangen 22. Januar 1985. Angenommen 12. Februar 1985)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, LXIV: 2,3,7,8,12,13,17,18,22,23-Decamethyl-1,24,25,29-tetrahydro-27H-pentapyrrin-1,24-dione, the First Member of Linear Pentapyrroles: Preparation and Structure in Solution

The title compound was prepared by acid catalyzed condensation of the appropriate pyrrole-2,5-dialdehyde and two equivalents of the corresponding pyromethenone. Its solution structure was deduced by ¹⁵N-, ¹³C- and ¹H-NMR to be the bislactam form with a fixation as the N₂₇-H-tautomer and configuration (4Z, 9Z, 15Z, 20Z) at the exocyclic double bonds. From NOE measurements and a comparison of its UV-VIS spectrum and PPP—SCF—LCAO—MO—CI spectra calculations an overall helical 5_{sp}, 10_{sp}, 14_{sp}, 19_{sp}-conformation with a dihedral angle of 20° at the exocyclic single bonds was deduced. Judging from spin—lattice relaxation times of the methyl groups its flexibility is lowered as compared to bilatrienes-abc. However, its helix interconversion barrier is still low enough to prohibit an identification of the enantiomeric helices, as shown by means of a chiral shift reagent.

(Keywords: Configuration; Conformation; NMR-Spectra; Pentapyrroles)

Einleitung

Von den linearen Polypyrrolen sind die di-, tri- und tetrapyrrolischen Systeme aus zwei Gründen Gegenstand intensiver Studien: Einmal stellen sie wertvolle Vorstufen für die Synthese makrozyklischer Polypyrrole, wie Porphine, Chlorine oder Corrine dar, die vorrangige physiologische Bedeutung besitzen. Zum andern sind lineare Tetrapyrrole als Vertreter

* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 80. Geburtstag gewidmet.

physiologischer Systeme (wie z. B. beim Hämmetabolismus, als Antennenpigmente für die Photosynthese bei gewissen Algen und als Photomorphogeneserezeptor in der Pflanzenwelt) selbst Ausgangspunkte für strukturelle, spektroskopische und funktionelle Untersuchungen.

In der Chemie der makrozyklischen Polypyrrole sind Systeme mit einer Ringgröße über das tetrapyrrolische System hinaus erst in jüngerer Zeit beschrieben worden — so z. B. Sapphyrine³ oder Penta- und Hexapyrrol-Makrozyklen⁴. Im Bereich der linearen polypyrrolischen Systeme gibt es mit Ausnahme eines „Hexa-pyrrens“⁵ keine Hinweise auf die Existenz linearer Penta- oder Hexapyrrole. Die Darstellung und Untersuchung solcher Systeme schien uns nun einerseits zur Ausweitung des Wissens über lineare Polypyrrole im allgemeinen, andererseits aber auch in Hinblick auf die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse als potentielle Carrier in Transportsystemen⁶ von Interesse. Über die Synthese des ersten Vertreters linearer Pentapyrrole und dessen Struktur in Lösung soll nun in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

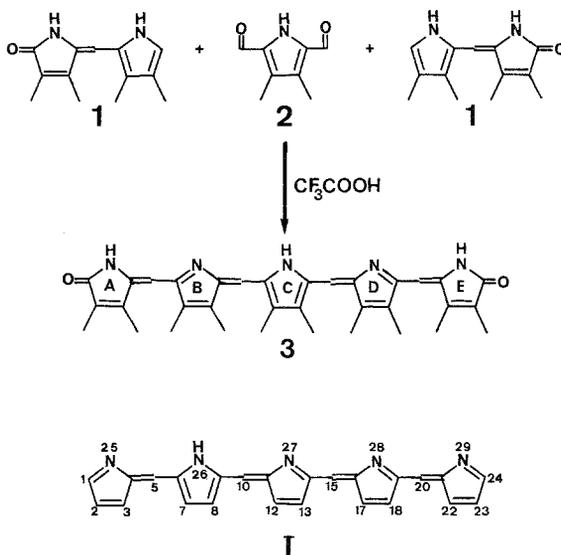
Synthetische Aspekte

Für die Synthese eines linearen pentapyrrolischen Gallenpigmentanalogons sind einige Synthesestrategien hinsichtlich der Verwendung von mono- bis tetrapyrrolischen Eduktfragmenten denkbar. Beschränkt man sich hiebei auf symmetrisch substituierte Verbindungen mit dem Ringsubstitutionsmuster A—B—C—B—A, so ergeben sich folgende Möglichkeiten, dieses System im abschließenden Schritt aus Ringsynthonen unter Knüpfung von höchstens zwei Bindungen in einem Synthesevorgang aufzubauen:



Dabei ist aber (1) der Abschlußschritt der als „Eintopfreaktion“ geführten Variante (3), und (2) läßt sich analog als Zwischenschritt der Variante (4) interpretieren. Für die Realisierung ist dann noch die günstigste Verknüpfungsreaktion zu bedenken — sie hat im Bereich linearer Polypyrrole in der Kondensation von Pyrrol- oder Polypyrrolaldehyden mit Pyrrolen (saure Bedingungen)⁷ oder Pyrrolinonen (basische Bedingungen)⁸ sicherlich die bewährtesten Vertreter. Dementsprechend würde (1) einen Tetrapyrrolaldehyd, (2) einen Tripyrrinaldehyd, (3) einen Tripyrrindialdehyd und (4) einen Pyrroldialdehyd als Aldehydedukt erfordern. Da die zweite Komponente Pyrrolinon [(1) und (3)] bzw. Pyrromethenon [(2)

und (4)] von der Zugänglichkeit her unproblematisch sind, ist die Verfügbarkeit des Aldehydedukts entscheidend. Deshalb haben wir den in der Formelübersicht gezeigten Weg der Kondensation des Pyrromethenons **1** mit dem gut zugänglichen Pyrroldialdehyd **2** in Trifluoressigsäure gemäß (4) beschrieben, wobei **3** in Ausbeuten um 70% erhalten wird.



An dieser Stelle scheint ein Kommentar zur Nomenklatur dieser Verbindungsklasse angebracht: In Analogie zur Benennung von Tripyrrinen und Bilinen⁹ schlagen wir vor, das maximal ungesättigte Stammsystem der linearen Pentapyrrole „Pentapyrrin“ zu nennen, wobei die Stellung des indizierten Protons anzuzeigen ist. Das Tautomere **I** in der Formelübersicht ist somit als „26*H*-Pentapyrrin“ zu bezeichnen, wobei die Bezifferung ebenfalls in Anlehnung an die Regeln⁹ bei tri- und tetrapyrrolischen Systemen erfolgt. Das Stammsystem von **3** ist demnach als 1,24,25,29-Tetrahydro-27*H*-pentapyrrin-1,24-dion zu benennen. Das Stammsystem von **3** als ein 1,24-Didehydro-1,24-*seco*-sapphyrin-1,24-dion zu bezeichnen, halten wir hingegen für wenig günstig. Hinsichtlich der Anwendung der stereochemischen Nomenklatur¹⁰ ergeben sich bei den Pentapyrrinen keine neuen Aspekte.

Die Struktur von 3 im gelösten Zustand

Für die Untersuchung der strukturellen Details, wie Tautomerie, Konfiguration und Konformation von **3** im gelösten Zustand ist zunächst die Festlegung der Konstitution Voraussetzung: Sie folgt aus der hinreichenden Übereinstimmung von berechneter und gefundener Molmasse im Massenspektrum, wie auch aus der rationalen Synthese entsprechend der Formelübersicht.

Tautomerie

Die Anwesenheit dreier acider Protonen im Molekül bedingt — wie auch bei den verdinoiden Verbindungen^{11,12} — zwei Arten der Tautomerie: einerseits die Laktam—Laktim-Tautomerie im Bereich der endständigen Ringe, andererseits eine Tautomerie vom Typ der vom Typ der „Methentautomerie“ im verbleibenden Tripyrrinfragment. Die Verteilung dreier acider Protonen auf die sieben Zentren (2 O + 5 N) ließe dann insgesamt 19 mögliche Tautomere erwarten.

Für die Festlegung der Laktam—Laktim-Tautomerie konnte kürzlich ein zuverlässiges Kriterium aus der ¹⁵N-NMR-Spektroskopie abgeleitet werden¹³: Laktam-Stickstoffsignale scheinen im Bereich um —245 ppm auf. Laktim-Stickstoffsignale sind demgegenüber positiv um etwa 100 ppm verschoben und zudem nur durch die Anwendung spezieller spektroskopischer Techniken beobachtbar. Das ¹⁵N-NMR-Spektrum (breitbandenkoppelt und NOE-verstärkt) von **3** bei natürlicher Isotopenverteilung zeigt Linien bei —217.6 und —242.4 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2, womit das Bis-Laktamtautomere für **3** festgelegt ist. Damit besteht gute Analogie zu den tetrapyrrolischen Systemen, für die ja in Lösung, wie auch im kristallinen Zustand die Bis-Laktam-Struktur abgeleitet wurde^{11,13}.

Bezüglich der „Methentautomerie“ erhebt sich die Frage, ob das acide Proton an einem der drei Ringe des Tripyrrinfragmentes von **3** fixiert ist oder ob es in einem rasch ablaufenden Tautomerisierungssystem über zwei oder alle drei Stickstoffe unter gleichzeitigem Wechsel von Pyrrol- und Pyrrolenintyp-Ring delokalisiert ist. Solche rasche Prozesse sind bei relativ symmetrischen Bilatrienen-abc aber auch bei Pyromethenen im Bereich des Methenfragmentes die Regel¹⁴. Zur Fixierung der Tautomerie kommt es hingegen z. B. bei 2,3-Dihydrobilatrienen-abc¹². Für die Klärung dieses Problems folgt der erste Hinweis ebenfalls aus dem oben erwähnten ¹⁵N-NMR-Spektrum: Die beobachtete Intensitätsrelation des verbleibenden Signals zum Laktamsignal spricht zunächst für den Stickstoffkern eines pyrrolischen Strukturelements, das auch durch die Lage des Signals bei —217.6 ppm gestützt wird, da man pyrrolische Stickstoffsignale im Bereich von —220 ppm zu erwarten hat¹³. Demgegenüber müßte das Signal für ein, in einem raschen dynamischen Austauschprozeß befindliches System um —170 ppm aufscheinen¹³. Aus dem ¹⁵N-NMR-Spektrum folgt somit, daß in **3** das verbleibende acide Proton *an einem der drei Ringe* des Tripyrrinfragmentes *fixiert ist*.

Um dieses Ergebnis auch hinsichtlich des Ortes des fixierten Pyrrolringes zu untermauern, muß zunächst eine Zuordnung der Signale des ¹H-NMR-Spektrums von **3** erfolgen, dessen Linienanzahl vorab eine C₂—Symmetrie signalisiert.

Die in Abb. 1 gegebene Zuordnung erfolgte über die Analyse des Fernkopplungsverhaltens durch die „resolution enhancement“-Technik und selektive Entkopplungsexperimente: Die Methylgruppen in Positionen 2 bzw. 23 geben die charakteristische Kopplung mit den Methinprotonen in Position 5 bzw. 20 mit ${}^6J = 0.5$ Hz, wie sie auch in verdinoiden Systemen beobachtet wird¹⁵. Auch die Lage des Signals ist typisch für Methylgruppen in Nachbarschaft zur Laktam-Carbonylgruppe¹⁵. Die Methylgruppen in 2 bzw. 23 geben eine ausgeprägte Kopplung mit jenen in Positionen 3 und 22 (${}^5J = 1.1$ Hz). Damit liegen die

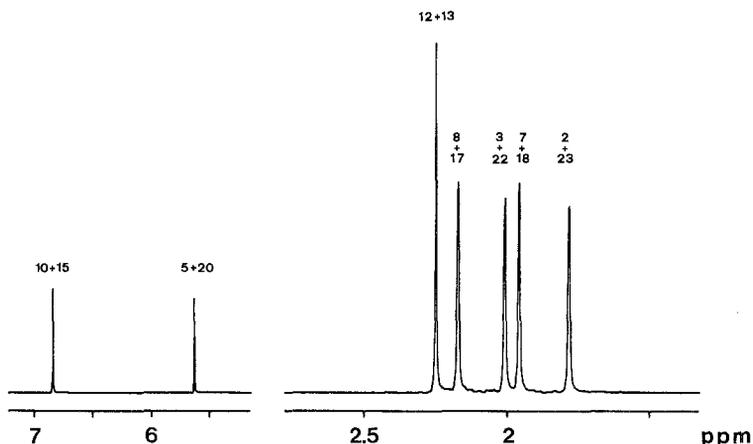


Abb. 1. ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in CDCl_3 ; $c = 0.005 \text{ mol l}^{-1}$; 300 K

Zuordnungen für die Signale der Protonen in 2,3,5,20,22,23 und, *per exclusionem*, von 10 und 15 fest. Die Protonen 7 + 18 und 8 + 17 geben die für Methylgruppen in Stellung 3,4 eines Pyrroleninrings charakteristische¹² Kopplung von ${}^5J = 1.0$ Hz, wogegen die Methylprotonen in den Positionen 12 und 13 mit keinem anderen Proton des Systems koppeln ($J \leq 0.05$ Hz). Demgegenüber besteht eine geringe Kopplung zwischen den Methylprotonen in 7 bzw. 18 mit den Methinprotonen in 10 bzw. 15 (${}^6J = 0.2$ Hz).

Aus diesem konsistenten Satz von Kopplungen folgt die eindeutige Signalzuordnung und daraus wiederum, daß *das acide Proton an N₂₇ fixiert* ist. In diese Richtung deutet aber auch das Auftreten von zwei NH-Signalen im Intensitätsverhältnis 1:2, deren Lage auf ein ausgeprägtes intramolekulares Wasserstoffbrückenbindungssystem schließen läßt.

Eine Bestätigung dafür wird auch aus dem ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten, in dem man 10 Signale für quartäre Kohlenstoffatome, 2 Signale für Methinkohlenstoffatome und 5 Signale für Methylgruppenkohlenstoffatome beobachtet (vgl. Exp. Teil). Im Bereich der Verschiebungen für $\text{C}=\text{X}$ -Gruppen treten zwei Signale auf, von denen das eine von den $\text{C}=\text{O}$ -Fragmenten in den Positionen 1 und 24 stammt und das andere einem

kanonisch strukturierten C=N-Fragment zuzuordnen ist. Signale in diesem Verschiebungsbereich treten nur für Pyrromethenfragmente mit fixiertem Tautomerie­system auf¹⁴. Dieser Befund zusammen mit der C₂—Symmetrie des Systems läßt demnach den Schluß auf ein kanonisch strukturiertes System mit fixierter Methentautomerie im Sinne einer Bindung des aciden Protons an N₂₇ zu.

Konfiguration

Die Konfiguration an den exozyklischen Doppelbindungen von **3** (es sind für C₂-symmetrische Pentapyrrine prinzipiell zehn Diastereomere möglich) folgt zunächst für die Positionen 4 und 20 mit entsprechender Vorsicht aus der Synthese zu (*Z*), da das Edukt-Pyrromethenon **1** (*Z*-konfiguriert ist. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen sind solche Systeme konfigurationsstabil, wie ja die Synthese der thermodynamisch instabilen, (*E*)-konfigurierten Bilatriene-abc und 2,3-Dihydrobilatriene-abc aus Pyrromethenonen mit (*E*)-Konfiguration beweist^{16,17}. Diese Zuordnung (4*Z*, 20*Z*) wird durch die Beobachtung eines NOE zwischen den Methylgruppen in Positionen 3 bzw. 22 und den Methinprotonen in 5 bzw. 20 bestätigt und durch das Auftreten eines NOE zwischen den Methylgruppen in Positionen 8 bzw. 17 und den Methinprotonen 10 bzw. 15 zur vollständigen Konfigurationszuordnung (4*Z*, 9*Z*, 15*Z*, 20*Z*)-**3** erweitert.

Konformation

Die Torsionswinkelbereiche an den exozyklischen Einfachbindungen sind ebenfalls über die Beobachtung von NOE abzuleiten: Da ein NOE zwischen den Methylgruppen in Positionen 7 bzw. 18 und den Methinprotonen in 5 bzw. 20 sowie zwischen 12 bzw. 13 und 10 bzw. 15 auftritt, folgt eine vorherrschende Population mit all-*synperiplanarer* bis all-*synclinaler* Konformation.

Im Gegensatz zu Bilatrienen-abc dürfte jedoch die Beweglichkeit des Moleküls im gelösten Zustand eingeschränkt sein, wie die Spin-Gitter Relaxationszeiten *T*₁ für die peripheren Methylgruppen signalisieren. Bei den eher flexiblen Bilatrienen-abc findet man für diese Gruppen stark unterschiedliche *T*₁-Werte (0.3—0.9 s)¹⁸, wogegen bei **3** für die Methylgruppenprotonen in Positionen 2,23,3,22,7,18,12 und 13 *T*₁ = 0.97 s und für CH₃-8,17 *T*₁ = 0.99 s gemessen werden. Allerdings ist die Beweglichkeit des Systems nicht so weit eingeschränkt, daß die beiden enantiomeren Helizes, die der aufgefundenen Konformation entsprechen, getrennt diagnostizierbar sind: So werden bei Zusatz eines chiralen Verschiebungsreagens im ¹H-NMR-Spektrum keine Hinweise auf das Vorliegen diastereomerer Protonensorten erhalten. Die Aktivierungsbarriere für die

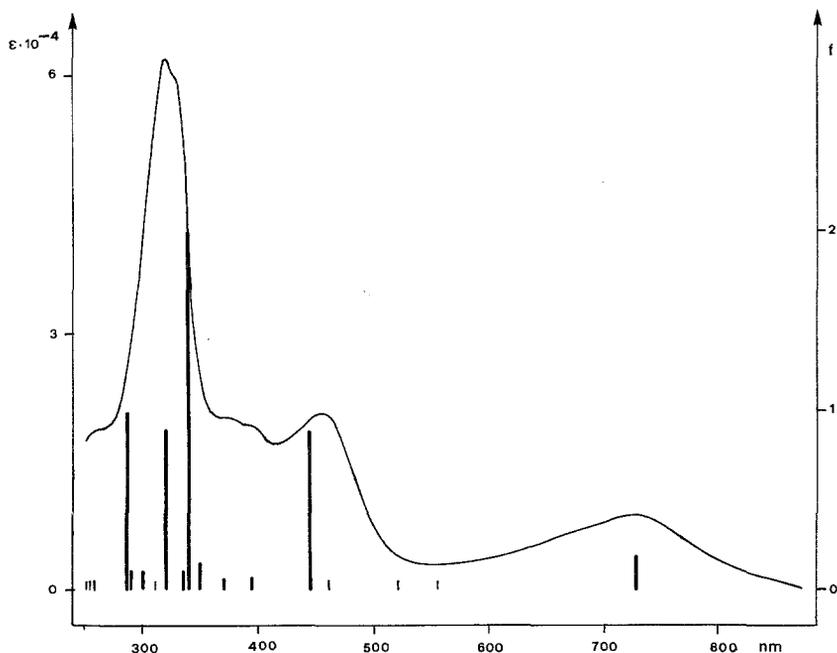


Abb. 2. Absorptionsspektrum von **3** in CHCl_3 und Ergebnis der $PPP\text{---}SCF\text{---}LCAO\text{---}MO\text{---}CI$ -Rechnung mit $\alpha = \beta = \gamma = \delta = 20^\circ$

Interkonversion der beiden enantiomeren Helizes ist demnach zu gering — da sich die beiden endständigen Laktamringe räumlich überdecken, kommt für diesen Vorgang nur eine Interkonversion über „gestreckte“ Formen in Frage. Dies ist ein Prozeß, der bei Bilatrienen-abc, wie aus Kraftfeldrechnungen¹⁹ folgt, gegenüber dem „Vorbeischwingen“ der Laktamringe energetisch etwas aufwendiger ist, bei den Pentapyrrinen aber offensichtlich zur günstigsten Trajektorie wird.

Hinsichtlich einer Abschätzung des Ausmaßes der Torsion an den exocyclischen Einfachbindungen kann aus der Inspektion eines Kalottenmodells zunächst abgeleitet werden, daß die Pentapyrrinhelix eine Summe der vier Torsionswinkel ($4\text{---}5\text{---}6\text{---}26 + 26\text{---}9\text{---}10\text{---}11 + 27\text{---}14\text{---}15\text{---}16 + 28\text{---}19\text{---}20\text{---}21 \equiv \alpha + \beta + \gamma + \delta$) von wenigstens 50° voraussetzt.

Eine bessere Abschätzung ist aber aus der Gegenüberstellung des Absorptionsspektrums und der Ergebnisse von $PPP\text{---}SCF\text{---}LCAO\text{---}MO\text{---}CI$ -Rechnungen in einer früher abgeleiteten Parametrisierung²⁰ unter Variation der vier Torsionswinkel möglich: Abb. 2 zeigt diesen Vergleich des in CHCl_3 gemessenen Spektrums mit dem Optimum der Rechnung, aus dem eine Winkelsumme von 80° folgt. Es sei darauf

hingewiesen, daß die Intensitätsrelation der beiden kurzwelligen Banden bei 320 und 340 nm außerordentlich empfindlich auf die Verdrillungswinkelsumme reagiert und diese beiden Banden bei $\alpha = \beta = \gamma = \delta = 18^\circ$ gleiche Intensität aufweisen — unterhalb dieses Wertes tritt eine Umkehr der Intensitätsrelation ein. Da aber das hier angewandte Verfahren hinsichtlich seiner quantitativen Aussagen nicht überbewertet werden sollte, wurde das Optimum für die nächste volle dekadische Winkelgröße angegeben. Da uns keine experimentelle Möglichkeit zur Verfügung steht,

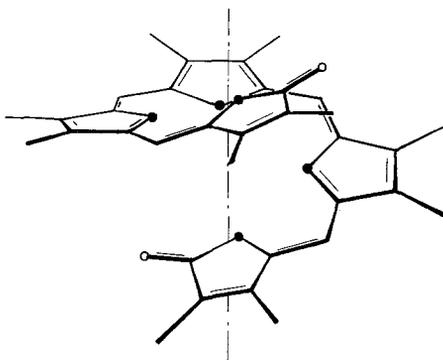


Abb. 3. Struktur von 3 in gelöstem Zustand (○ O; ● N)

unterschiedliche Verdrillungen an den einzelnen Methinfragmenten festzustellen, und da auch schon bei Bilatrienen-abc gefunden wurde, daß *PPP*-Rechnungen nur auf eine Änderung der Torsionswinkelsumme empfindlich sind²⁰, nahm man die einzelnen Winkel als gleichverteilt an.

Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung der Struktur von 3, die in stereochemischer Hinsicht als (4*Z*, 9*Z*, 15*Z*, 20*Z*)-5*sp*, 10*sp*, 14*sp*, 19*sp*-3 zu spezifizieren ist.

Das Absorptionsspektrum von 3 ist von der Art des Lösungsmittels weitestgehend unabhängig (vgl. Exp. Teil); sogar die Verwendung von Hexamethylphosphorsäure-triamid führt zu keinem Hinweis auf eine Chromophorstreckung, wie sie für Bilatriene-abc und insbesondere für 2,3-Dihydrobilatriene aufgefunden worden ist¹. Dies ergänzt den obigen Befund, nach dem die Beweglichkeit der Helix in Pertapyrrinen gegenüber jener der Bilatriene-abc eingeschränkt ist und weist darauf hin, daß die Pentapyrrinhelix offenbar durch ein effizientes *intramolekulares* Wasserstoffbrückenbindungssystem und durch sterische Effekte („Rückgratwirkung“ der peripheren Substituenten) und auch die Konjugation besonders stabilisiert ist. Es sei ergänzt, daß die Bestimmung der Molmasse an CHCl_3 -Lösungen im Bereich um 0.01 mol l^{-1} durch Dampfdruckosmo-

metrie keinen Hinweis auf die Ausbildung *intermolekularer* Kontakte erkennen läßt. Dieses Bild wird durch die Messung des ICD von **3** in Milchsäureethylester²¹ abgerundet — es wird dabei kein meßbares chiroptisches Signal ($\Delta\epsilon \leq 0.05$) erhalten. Die weitgehende Unabhängigkeit des Absorptionsspektrums von der Art des Lösungsmittels bestätigt aber auch ein weiteres Ergebnis der *PPP*-Rechnung: es sind nämlich die Dipolmomente der angeregten Zustände vom π -Dipolmoment des Grundzustandes (1.5 D) nur sehr geringfügig (± 0.5 D) unterschieden. Für derart geringe Änderungen des Dipolmomentes zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen ist ja keine ausgeprägte Solvatochromie zu erwarten.

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 5570) unterstützt. Für die Aufnahmen spektroskopischer Daten danken wir Frau Ing. S. Wansch und den Herren Dr. N. Müller und K. Grubmayr. Für die *PPP*-Rechnungen, die Herr Mag. G. Vormayr am Rechenzentrum der Universität Linz durchführte, danken wir ihm herzlich.

Experimenteller Teil

Den Schmelzpunkt bestimmte man mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop. Die spektroskopischen Daten erhielt man mit Hilfe der Bruker-WM-360-, Varian-FT-80-, Finnigan-MAT-212-, Perkin-Elmer-330-, Jobin-Yvon-Mark-V- und Zeiss-IMR-25-Spektrometer. Für die NMR-Spektren diente CDCl_3 (99.9% D, vor Gebrauch über Al_2O_3 perkoliert) als Lösungsmittel, *TMS* als innerer Standard. Bezüglich der Details für spezielle Techniken s. d. Lit.: NOE¹⁵, ¹³C-NMR¹⁴, ¹⁵N-NMR¹³. Als chirales Verschiebungsreagens diente Tris[3-(*tert*-butylhydroxymethylen)-*d*-camphorato]-europium (Uvasol, Merck). Die Lösungsmittel für UV-VIS-Spektren waren von spektroskopischer Qualität (Merck). Die osmometrische Molmassenbestimmung erfolgte mit Hilfe eines Knauer-Dampfdruckosmometers bei 45 °C in frisch über Al_2O_3 perkoliertem CHCl_3 (p. A., Merck); die Eichung erfolgte mit Benzil. Für die experimentellen Details zur Messung des ICD vgl.²¹

(4*Z*, 9*Z*, 15*Z*, 20*Z*)-2,3,7,8,12,13,17,18,22,23-Decamethyl-1,24,25,29-tetrahydro-27*H*-pentapyrrin-1,24-dion [**3**; $\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_2$]

432 mg (2.0 mmol) **1**²² löste man zusammen mit 151 mg (1.0 mmol) **2**²³ in 10 ml Trifluoressigsäure und rührt 1 h bei 70 °C (unter trockener Argonatmosphäre). Danach destilliert man die Trifluoressigsäure im Vakuum bei Raumtemperatur bis auf etwa 1 ml ab, löst den Rückstand in 100 ml CH_2Cl_2 , setzt 2 ml Triethylamin zu und schüttelt dreimal mit H_2O aus. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird abrotiert und der Rückstand an Silikagel mit CH_2Cl_2 /Ethylethanoat = 20/1 chromatographiert. Dabei erhält man 384 mg (70% d. Th.) schwarzer Kriställchen (CHCl_3) **3** vom Schmp. nicht unter 350 °C.

¹H-NMR (CDCl_3 , δ , 360 MHz): 10.4 (s, breit, NH), 8.82 (s, breit, 2 NH), 6.83 (s, =CH-10 + 15), 5.64 (s, =CH-5 + 20), 2.27 (s, CH_3 -12 + 13), 2.19 (s, CH_3 -8 + 17), 2.05 (s, CH_3 -3 + 22), 1.96 (s, CH_3 -7 + 18), 1.79 (s, CH_3 -2 + 23) ppm.

Aus „resolution enhancement“ und Einstrahlexperimenten (vgl.¹²) folgen: 2.27 (s), 2.19 (dq, $J_d = 0.2$ Hz, $J_q = 1.0$ Hz), 2.05 (q, $J = 1.1$ Hz), 1.96 (dq, $J_d = 0.2$ Hz, $J_q = 1.0$ Hz), 1.79 (dq, $J_d = 0.5$ Hz, $J_q = 1.1$ Hz) ppm.

NOE (80 MHz): 3 + 22 → 5 + 20; 7 + 18 → 5 + 20; 8 + 17 → 10 + 15; 12 + 13 → 10 + 15.

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, 90.56 MHz): 170.8 (2 C = O), 168.2 (2 C = N), 154.6, 142.8, 139.4, 139.3, 136.5, 133.6, 129.5 und 129.2 (je 2 = C=), 112.6 und 96.7 (je 2 = CH—), 9.8, 9.7, 9.5, 9.3 und 8.5 (je 2 CH₃) ppm.

¹⁵N-NMR (CDCl₃, δ, 36.54 MHz): —217.6 (1 N), —242.4 (2 N) ppm.

IR (Kr): $\nu = 1694, 1626, 1594$ cm⁻¹.

UV-VIS (CHCl₃; CCl₄): 255 (14 500), 319 (62 000), 329 (sh, 60 000), 378 (22 000), 398 (21 400), 454 (23 000), 725 (10 400) nm (ϵ); vgl. Abb. 2.

UV-VIS (Cyclohexan): 254 (13 500), 317 (44 900), 328 (sh, 42 100), 376 (18 800), 398 (17 900), 452 (20 000), 720 (8 600), nm (ϵ).

UV-VIS (1,4-Dioxan): 254 (16 000), 317 (54 500), 328 (sh, 49 700), 376 (20 700), 397 (20 400), 448 (22 300), 720 (10 000) nm (ϵ).

UV-VIS (Ethylethanoat): 316 (56 000), 330 (sh, 40 000), 376 (20 800), 396 (20 700), 446 (23 300), 713 (9 200) nm (ϵ).

UV-VIS (Aceton): 317 (56 600), 325 (sh, 52 400), 375 (22 200), 396 (22 600), 444 (25 300), 710 (10 000) nm (ϵ).

UV-VIS (Dimethylformamid): 318 (70 200), 330 (sh, 50 000), 377 (23 700), 399 (24 400), 446 (27 600), 715 (10 500) nm (ϵ).

UV-VIS (Dimethylsulfoxid): 319 (64 700), 330 (sh, 56 000), 378 (21 400), 398 (22 000), 447 (25 500), 713 (9 800) nm (ϵ).

UV-VIS (Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther): 319 (64 000), 330 (sh, 50 000), 375 (21 400), 397 (21 700), 448 (26 000), 715 (11 400) nm (ϵ).

MS (70 eV; 150 °C): m/e (%) = 547 (M^+ , 100), 532 (40), 442 (16), 427 (8), 411 (5), 334 (48), 321 (21), 306 (19), 274 (12), 229 (18), 227 (30), 216 (44), 201 (21), 173 (22), 145 (8), 133 (11), 124 (10), 108 (30), 94 (22), 79 (13), 77 (17), 67 (11), 65 (19), 54 (16), 53 (30).

$M_{\text{gef.}} = 547.38$; $M_{\text{ber.}} = 547.29$.

$M_{\text{osmometr.}} (\text{CHCl}_3, 45^\circ\text{C}, c = 0.005\text{--}0.02 \text{ mol l}^{-1}) = 538.2 \pm 5$.

Literatur

63. Mitt.: Falk H., Müller N., Wansch S., Monatsh. Chem. **116**, 1087 (1985).
- Für entsprechende Übersichten siehe: Dolphin D., The Porphyrins, I–VI. New York: Academic Press. 1979.
- Bauer V. J., Clive D. L. J., Dolphin D., Paine III J. B., Harris F. L., King M. M., Loder J., Wang S. C., Woodward R. B., J. Amer. Chem. Soc. **105**, 6429 (1983).
- Gossauer A., Bull. Soc. Chim. Belg. **92**, 793 (1983); Rexhausen H., Gossauer A., J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 275.
- Fischer H., Reinecke H., Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **251**, 205 (1938).
- Für lineare Polypyrrole als Ionophore siehe: Eichinger D., Falk H., Monatsh. Chem. **113**, 355 (1982).
- Siedel W., Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **237**, 8 (1935).
- Plieninger H., Lichtenwald H., Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **273**, 206 (1942); Plieninger H., Decker P., Ann. Chem. **598**, 198 (1956).
- Nomenclature of Tetrapyrroles: Pure Appl. Chem. **51**, 2251 (1979).
- Rules for the Nomenclature of Org. Chem.—Stereochemistry: Pure Appl. Chem. **45**, 13 (1976).

- ¹¹ Falk H., Gergely S., Grubmayr K., Hofer D., Ann. Chem. **1977**, 565. Für einen Überblick über die Struktur von Bilatrienen im kristallinen Zustand siehe: Sheldrick W. S., Isr. J. Chem. **23**, 155 (1983).
- ¹² Falk H., Grubmayr K., Magauer K., Müller N., Zrunek U., Isr. J. Chem. **23**, 187 (1983).
- ¹³ Falk H., Müller N., Org. Magnet. Res. **23**, 353 (1985).
- ¹⁴ Falk H., Grubmayr K., Müller N., Vormayr G., Monatsh. Chem. **116**, 53 (1985).
- ¹⁵ Falk H., Grubmayr K., Haslinger E., Schlederer T., Thirring K., Monatsh. Chem. **109**, 1451 (1978).
- ¹⁶ Gossauer A., Blacha-Puller M., Zeisberg R., Wray V., Ann. Chem. **1981**, 342.
- ¹⁷ Falk H., Grubmayr K., Kapl G., Müller N., Zrunek U., Monatsh. Chem. **114**, 753 (1983).
- ¹⁸ Falk H., Haslinger E., Schlederer T., Monatsh. Chem. **110**, 1287 (1979).
- ¹⁹ Falk H., Müller N., Tetrahedron **39**, 1875 (1983).
- ²⁰ Falk H., Höllbacher G., Monatsh. Chem. **109**, 1429 (1978).
- ²¹ Edinger J., Falk H., Jungwirth W., Müller N., Zrunek U., Monatsh. Chem. **115**, 1081 (1984).
- ²² Dobeneck H., Graf W., Ettel W., Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. **329**, 168 (1962); dafür wurde 3,4-Dimethylpyrrol²⁴ einerseits formyliert [Ofner S., Diss. ETH Nr. 6939, **1981**, 129; 97% d. Th.], andererseits zu 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on oxidiert (66% d. Th.) [Atkinson J. H., Atkinson R. S., Johnson A. W., J. Chem. Soc. **1964**, 5999] und anschließend in Analogie zur Vorschrift [Plieninger H., Decker M., Ann. Chem. **598**, 198 (1956)] kondensiert (91% d. Th.).
- ²³ Fischer H., Höfelmann H., Ann. Chem. **533**, 216 (1938). Da diese Synthese, wie auch jene von **1**²², vom gut zugänglichen²⁴ 3,4-Dimethylpyrrol ausgeht, ist dieses damit die einzige pyrrolische Vorstufe für die Synthese von **3**! Durch Einsatz der *Vilsmeier*-Formylierung anstelle der von *Fischer* beschriebenen, erzielt man ausgehend von 3,4-Dimethylpyrrol eine Gesamtausbeute an **2** von 76%. Die Synthese von **2** wurde kürzlich auch ausgehend von *tert*-Butyl-3,4,5-trimethylpyrrol-2-carboxylat in einer Gesamtausbeute von etwa 10% beschrieben²⁵. Es sei erwähnt, daß wir in nicht optimierten Ansätzen **2** in *einem* Schritt durch Diformylieren von 3,4-Dimethylpyrrol mit Triethyl-orthoformiat/Trifluoressigsäure in Ausbeuten um 13% erhalten konnten.
- ²⁴ Ichimura K., Ichikawa S., Imamura K., Bull. Chem. Soc. Jap. **49**, 115 (1976).
- ²⁵ Battersby A. R., Fookes S. J. R., Snow R. J., Chem. Soc., Perkin Trans. I, **1984**, 2733.