

## Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 59. Mitt.<sup>1</sup>:

### Phytochrommodellstudien: Ein <sup>13</sup>C-NMR-Kriterium für die Tautomerie am Methenfragment (N<sub>22</sub>—N<sub>23</sub>) von Bilatrienen-abc und 2,3-Dihydrobilatrienen-abc

Heinz Falk\*, Karl Grubmayr, Norbert Müller und Günther Vormayr

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

(Eingegangen 4. April 1984. Angenommen 27. April 1984)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments LIX:*

*Phytochrome Model Studies: A <sup>13</sup>C-NMR Criterion for the Tautomerism within the Methene Fragment (N<sub>22</sub>—N<sub>23</sub>) of Bilatrienes-abc and 2,3-Dihydrobilatrienes-abc*

By investigation of bilatrienes-abc possessing a rigid tautomeric structure within their pyrromethene fragment, using <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, a criterion for the fixation of tautomerism was deduced: if there is a signal in the otherwise unoccupied shift region between 157 and 170 ppm corresponding to an azomethine fragment, tautomerism is fixed. If there is no signal in this region there is a rapidly equilibrating system of the two possible tautomers. This criterion may be used as well for natural substitution patterns. Moreover, assignment of the <sup>13</sup>C-signals by correlation with the easily assigned <sup>1</sup>H-NMR signals establishes the position of the fixed tautomeric system. The criterion is applied as well to the 2,3-dihydrobilatrienes-abc where it is in accord with the results gained from a coupling criterion reported earlier.

(Keywords: Bilatrienes-abc; 2,3-Dihydrobilatrienes-abc; <sup>13</sup>C-NMR; Phytochrome models; Tautomerism)

### Einleitung

In einer vorangegangenen Mitteilung<sup>2</sup> konnten wir erstmals zeigen, daß bei Bilatrienen-abc mit ausreichender Störung der formalen C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Gerüsts sowie bei 2,3-Dihydrobilatrienen-abc die Tautomerie im Bereich des Pyrromethenfragmentes fixiert ist. Über einen weiten Temperaturbereich und in einer Reihe von Lösungsmitteln liegt demnach ein Ring als Pyrrolring, der andere als Pyrroleninring vor. Diese Information stammt aus dem Kopplungsverhalten von Methylgruppen-

protonen in den Positionen 7, 8, 12 und 13:  $^5J$  ist durch den ausgeprägteren Doppelbindungscharakter der dazwischenliegenden Ringbindung im Falle des Azafulvens etwa doppelt so groß wie beim Pyrrolring. Die Bevorzugung einer bestimmten tautomeren Form ist jeweils von einer Optimierung des Wasserstoffbrückenbindungssystems bestimmt, wobei das acidere Proton des gesättigten Laktamringes<sup>3</sup> von 2,3-Dihydrobilatrienen-abc bevorzugt an diesem beteiligt ist.

Die Anwendung dieses Kriteriums setzt die Analysierbarkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Substituenten in den Positionen 7, 8, 12 und 13 bezüglich der homoallylischen Kopplung zum jeweils benachbarten Substituenten voraus. Dies ist in den „natürlichen“ Systemen, wo Propionsäureseitenketten in den Positionen 8 und 12 zu finden sind, deren AA'BB'-Spinsysteme zu geringe Verschiebungsdifferenzen aufweisen, nicht gegeben. In Hinblick auf das Phytochromproblem<sup>4</sup> scheint uns deshalb ein generelles Kriterium, das auch auf natürliche Substitutionsmuster anwendbar ist, von Interesse — darüber berichten wir in der vorliegenden Mitteilung.

### Methodik und Experimentelle Details

Die Verbindungen **1** und **3–8** sind in der Literatur<sup>2,5,6</sup> beschrieben.

Da gelegentlich in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Bilatrienderivaten stark nach hohen Frequenzen verschobene, quartären C-Atomen zuzuordnende Signale auftraten<sup>7</sup>, konzentrierte sich das Interesse auf dieses Phänomen. Für die Zuordnung vor allem der quartären C-Atome in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren von Gallenfarbstoffen haben wir kürzlich eine Strategie entwickelt<sup>7</sup>, die auf der Korrelation dieser Atome mit peripheren Protonen über Fernkopplungen beruht.

Für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Spektren (305 K; TMS als innerer Standard) stand ein Bruker WM-360-Spektrometer ( $^{13}\text{C}$ -Frequenz 90,56 MHz) mit 5 mm Probenkopf zur Verfügung. Aufnahmeparameter für eindimensionale  $^{13}\text{C}$ -Spektren: Quadraturdetektion, 21 000 Hz spektrale Breite, 1,2 Hz digitale Auflösung; 25° (2  $\mu\text{s}$ )-Anregungspulse; 5 W Entkopplerleistung (Breitband) während 0,8 s Aquisitionszeit, 0,5 W während der zeitgleichen Relaxationsverzögerung, je nach Probenmenge wurden 400–8 000 Pulsresponse akkumuliert. 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskorrelation: Pulssequenz:  $\tau_{\text{R}}\text{-}[90^\circ(^1\text{H})]\text{-}t_1/2\text{-}[180^\circ(^{13}\text{C})]\text{-}t_1/2\text{-}\tau_1\text{-}[90^\circ(^1\text{H}), 90^\circ(^{13}\text{C})]\text{-}\tau_2\text{-}[\text{Breitbandentkopplung } (^1\text{H}, 1 \text{ W}), \text{FID}(^{13}\text{C})]$  mit Phasenzyklen zur Quadraturdetektion in  $t_1$  nach<sup>8</sup>.  $\tau_1 = 65 \text{ ms}$ ,  $\tau_2 = 32,5 \text{ ms}$ , für 128  $t_1$ -Inkrementen (1,58 ms) wurden je 400 FIDs akkumuliert.  $90^\circ(^{13}\text{C}) = 8 \mu\text{sec}$ ;  $90^\circ(^1\text{H}) = 23,4 \mu\text{s}$ ; spektrale Breiten: 270 Hz für  $^1\text{H}$ , 4 375 Hz für  $^{13}\text{C}$ .  $\tau_{\text{R}} = 1,5 \text{ s}$ , Gesamtdauer der Aquisition: 30 h.

Die Aufnahme und Datenverarbeitung erfolgte mit der Bruker-Software DISN 83, vor den 2D-Fourier-Transformationen wurden die FIDs mit optimierten Lorentz-Gauß-Funktionen in beiden Dimensionen multipliziert. Für die selektiven Polarisationstransferexperimente wurde die INEPT-Methode durch Ersetzen des ersten nicht selektiven  $90^\circ(^1\text{H})$ -Pulses durch einen selektiven (3,5 ms) modifiziert:  $\tau_{\text{R}}\text{-}[90^\circ \text{ sel. } (^1\text{H})]\text{-}\tau_1\text{-}[180^\circ(^1\text{H}), 180^\circ(^{13}\text{C})]\text{-}\tau_1\text{-}[90^\circ(^1\text{H}), 90^\circ(^{13}\text{C})]\text{-}\tau_1\text{-}[180^\circ(^1\text{H}), 180^\circ(^{13}\text{C})]\text{-}\tau_1\text{-}[\text{Breitbandentkopplg. } (^1\text{H}, 1 \text{ W}), \text{FID}(^{13}\text{C})]$ ; mit  $\tau_1 = 50 \text{ ms}$ ,  $\tau_{\text{R}} = 2 \text{ s}$ , spektrale Breite: 800 Hz; 1 000 Pulsresponse wurden für C-6 von

(*Z, Z, E*)-**4** akkumuliert. Die Zuordnungen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Substanzen **1–8** sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

*(Z)*-3,4-Dimethyl-5-(1,3,4-trimethyl-2-pyrrolylmethylen)-3-pyrrolin-2-on

Übliche basische Kondensation<sup>9</sup> von 1,3,4-Trimethyl-2-pyrrol-carbaldehyd<sup>9</sup> mit 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on<sup>10</sup> (24 h) ergab eine Ausbeute von 48% d. Th.; Schmp. 215 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 360 MHz): 6,99 (s, breit, NH), 6,48 (s, CH-5'), 5,87 (s, –CH=), 3,47 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 2,10 (s,  $\text{CH}_3$ -4), 1,99 (s,  $\text{CH}_3$ -3'), 1,97 (s,  $\text{CH}_3$ -4'), 1,91 (s,  $\text{CH}_3$ -3) ppm.

IR (KBr):  $\nu = 1670, 1650 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 378 (15468), 258 (12081) \text{ nm} (\epsilon)$ .

MS (70 eV, 150 °C):  $m/e$  (%) = 230 ( $M^+$ , 100), 215 (28), 201 (21), 187 (37), 147 (52), 144 (30), 133 (20), 132 (34), 131 (35), 130 (22), 120 (32), 118 (24), 108 (43), 106 (34), 93 (22), 91 (42), 80 (40), 79 (54), 77 (95).

*(Z, Z, Z)*-1,19-Dioxo-3-ethyl-2,7,8,12,13,17,18,23-octamethyl-1,19,23,24-tetrahydro-21-bilin (2)

530 mg (*Z*)-3,4-Dimethyl-5-(1,3,4-trimethyl-2-pyrrolylmethylen)-3-pyrrolin-2-on kondensiert man analog<sup>11</sup> mit 594 mg (*Z*)-4-Ethyl-3-methyl-5-(3,4-dimethyl-5-formyl-2-pyrrolyl-methylen)-3-pyrrolin-2-on<sup>2</sup>. Säulenchromatographie an Alox 90 (Akt. II–III) (Petrolether/Methylenchlorid/Methanol = 20/10/2) und anschließend Säulenchromatographie an Alox 90 (Methylenchlorid/Methanol = 200/1) gibt 426 mg (49,4% d. Th.) vom Schmp. 262 °C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 360 MHz): 6,83 (s, =CH-10), 6,01 (s, =CH-15), 5,90 (s, =CH-5), 3,71 (s,  $\text{NCH}_3$ ), 2,51 (q,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,22 (s,  $\text{CH}_3$ -12), 2,19 (s,  $\text{CH}_3$ -8), 2,16 (s,  $\text{CH}_3$ -7), 2,07 (s,  $\text{CH}_3$ -17), 2,02 (s,  $\text{CH}_3$ -13), 1,94 (s,  $\text{CH}_3$ -2), 1,83 (s,  $\text{CH}_3$ -18), 1,19 (t,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

IR (KBr):  $\nu = 1705, 1683, 1630, 1532 \text{ cm}^{-1}$ .

UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 572 (31490), 356 (29375) \text{ nm} (\epsilon)$ .

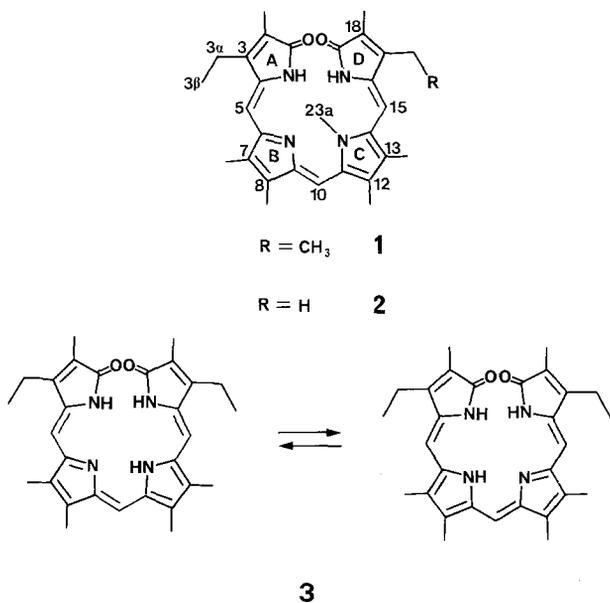
Hochaufgel. MS:  $M_{\text{ber.}} = 470,61; M_{\text{gef.}} = 470,44$ .

## Ergebnisse und Diskussion

### A. Festlegung des Kriteriums an Derivaten mit fixierter Tautomerie

Fixiert man die Tautomerie-situation eines Bilatrienes-abc durch N-Methylierung im Bereich des Pyrromethenfragmentes, wie dies in **1** realisiert ist (dies hatte auch für die eingangs erwähnte Studie<sup>2</sup> als fixiertes Referenzmaterial gedient), so kann bei bereits zugeordnetem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale über ein zweidimensionales  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Korrelationsspektrum über die entsprechenden Fernkopplungen erfolgen<sup>7</sup>. Dies zeigt Abb. 1 für den Bereich der quartären olefinischen C-Atome – alle anderen lassen sich sehr einfach durch ein DEPT-Experiment<sup>12</sup> zuordnen, wobei allerdings zunächst jene der Ringe A und D nicht unterschieden werden können. Dies kann über die Untersuchung von **2** erfolgen: Beim Übergang von  $\text{C}_2\text{H}_5$  zu  $\text{CH}_3$  werden durch einen Hyperkonjugationseffekt (vgl. <sup>13</sup>) die Signale von C-17 um etwa 6,5 ppm

nach tieferen, von C-18 um etwa 0,8 und von C-16 um etwa 1,8 ppm nach höheren Frequenzen verschoben. Entscheidend ist bei diesem Experiment der Befund, nach dem das Signal für C-6, entsprechend dem Vorliegen als einziges azaanaloges Carbonyl-C-Atom, in den Verschiebungsbereich von etwa 165 ppm gelangt, ein Bereich, der frei von sonstigen Signalen ist.



Diese gut abgesetzte Resonanz verschwindet sofort, wenn man vom Derivat mit fixierter Tautomerie zu einem solchen übergeht, bei dem die beiden möglichen Tautomeren in einen rasch verlaufenden Gleichgewichtsprozeß involviert sind. Abb. 2 zeigt sehr deutlich, daß durch diesen raschen Tautomerisierungsvorgang ein Mittelungsprozeß für die einzelnen Signale auftritt, der dann auch die extreme Signallage des Azomethinfragmentes aufhebt — die Anzahl der Signale wird halbiert. Damit ergibt sich also für ein bezüglich der Tautomerie im Bereich des Pyrromethenfragmentes fixiertes System als *Kriterium* das *Vorliegen eines Signals im Bereich um 165 ppm*. Den Mittelungsprozeß beobachtet man im Falle des Verbindungspaares **1** und **3** auch ausgezeichnet über das erwähnte unterschiedliche Kopplungsverhalten der vier Methylgruppen in den Positionen 7, 8, 12 und 13 im Falle der fixierten Tautomerie. Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, daß für Phorcabilin und Isophorcabilin, die auf Grund von Verbrückungen in Hinblick auf die Pyrromethentautomerie ebenfalls fixiert sind, auch <sup>13</sup>C-Signale bei 164,3 und 163,4 ppm gefunden worden sind<sup>14</sup>.

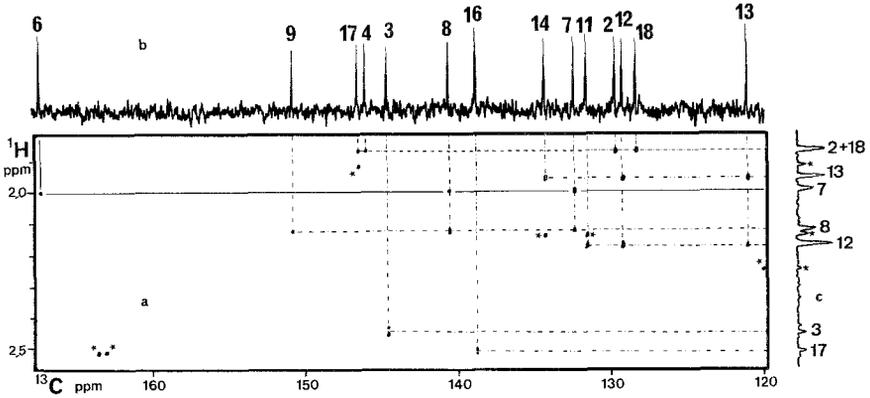


Abb. 1. 2D- $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -korreliertes NMR-Spektrum (360, 13/90, 56 MHz) von **1** ( $\text{CDCl}_3$ ); \*: Faltungsartefakte

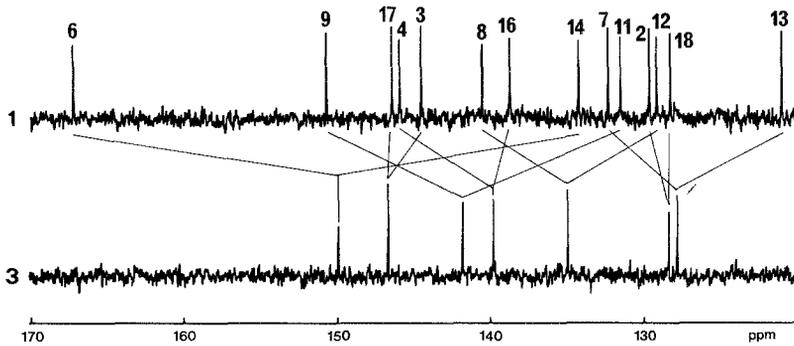


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **1** und **3** ( $\text{CDCl}_3$ ) der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Ring-C-Atome, ausgenommen die beiden Carbonyl-C-Atome

### B. Testfälle

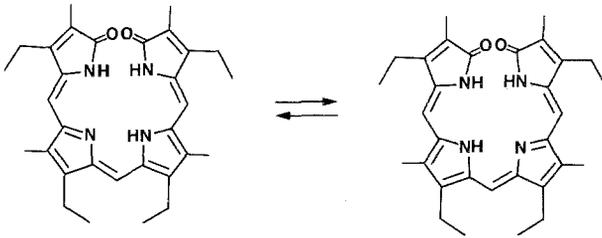
Für das Diastereomerenpaar (*Z, Z, Z*)-**4** und (*Z, Z, E*)-**4** ist wegen des Diethylmethyl-Substitutionstyps am Pyrromethenfragment die Anwendung des „Kopplungskriteriums“<sup>2</sup> nicht möglich, da die Kopplungsverhältnisse dadurch kompliziert werden, daß die Methylenprotonen der Ethylgruppen auf Grund der inhärenten Chiralität der Chromophorhelix diastereotop sind. Es kann daher als Testsystem für natürlich substituierte Bilatriene-abc dienen:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von (*Z, Z, Z*)-**4** sind aus der Literatur<sup>15,16</sup> bekannt. Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von *all*-(*Z*)-**4** zeigt kein Signal im Bereich um 165 ppm<sup>16</sup>. Das entsprechende (*Z, Z, E*)-konfigu-

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen von **1–8** in  $\text{CDCl}_3$  (**1–4, 8**) bzw.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**5–7**)

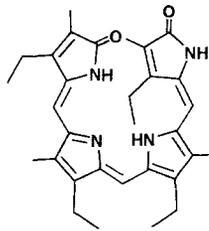
Position	Verbindung								
	1	2	3	(ZZZ)-4	(ZZE)-4	5	6	7	8
1	172,5	172,5	172,5	172,7	171,5 <sup>a</sup>	181,5	181,5	181,5	181,5
2	129,6	129,6	128,4	128,3	130,9 <sup>b</sup>	46,6	46,6	46,6	46,3
3	144,5	144,5	146,7	146,4	144,8 <sup>c</sup>	42,9	42,9	42,9	42,7
4	146,0	145,9	139,8	139,8	145,9 <sup>c</sup>	151,3	151,1	151,3	150,5
5	96,2	96,2	96,4	96,3	97,1	92,3	92,5	92,5	92,6
6	167,3	167,3	149,9	149,8	163,3	165,7	165,3	165,9	165,3
7	132,3	132,3	127,8	126,9	132,9 <sup>b,e</sup>	131,2	137,7	131,4	137,4
8	140,5	140,5	135,0	141,3	140,0 <sup>d</sup>	139,6	139,3	139,8	138,9
9	150,7	150,7	141,8	140,8	148,4	149,8	149,8	150,0	149,6
10	117,4	117,3	113,8	113,8	114,9	112,0	112,2	112,0	111,8
11	131,5	131,5	141,8	140,8	130,4 <sup>b</sup>	129,0	129,3	128,5	128,0
12	129,1	129,2	135,0	141,3	142,1 <sup>d</sup>	133,1	133,2	133,3	132,8
13	121,1	120,9	127,8	126,9	122,5	124,4	124,5	131,3	130,7
14	134,3	134,3	149,9	149,8	137,3 <sup>e</sup>	134,2	134,3	133,6	133,1
15	97,2	97,2	96,4	96,3	101,1	96,5	96,3	96,2	96,0
16	138,8	140,6	139,8	139,8	135,4 <sup>e</sup>	136,3	136,3	136,2	136,8
17	146,4	139,9	146,7	146,4	146,0 <sup>c</sup>	147,8	147,9	148,0	141,7
18	128,2	129,0	128,4	128,3	129,2	127,7	127,7	127,7	128,0
19	172,0	171,8	172,5	172,7	171,0 <sup>a</sup>	174,3	174,0	174,0	173,7
2 $\alpha$	8,5 <sup>a</sup>	8,5	8,4	8,2	8,3	20,0	20,0	20,0	19,7
2 $\alpha$						25,8	25,9	25,9	25,9
3 $\alpha$	14,4	14,4	14,4	14,5	14,5	35,8	36,0	36,0	35,9
3 $\beta$	17,7 <sup>b</sup>	17,7 <sup>a</sup>	17,9	17,8	17,7	172,9	173,0	173,0	172,8
3 $\gamma$						52,1	52,1	52,2	51,9
7 $\alpha$	10,1 <sup>c</sup>	10,1 <sup>b</sup>	9,5	9,4	9,4	9,7	14,9	9,8	14,7
7 $\beta$							18,1		17,7
8 $\alpha$	9,8 <sup>c</sup>	9,8 <sup>b</sup>	9,6	16,1	16,0	9,8	9,6	9,9	9,5
8 $\beta$				17,8	17,9				
12 $\alpha$	11,4 <sup>d</sup>	11,3 <sup>c</sup>	9,6	16,1	16,0	9,4	9,4	9,3	9,1
12 $\beta$				17,8	17,9				
13 $\alpha$	11,0 <sup>d</sup>	11,0 <sup>c</sup>	9,5	9,4	9,4	9,3	9,4	15,8	15,5
13 $\beta$								17,9	17,6
17 $\alpha$	14,6	10,0	14,4	14,5	14,5	14,6	14,5	14,6	9,9
17 $\beta$	18,0 <sup>b</sup>		17,9	17,8	19,3	18,2	18,2	18,2	
18 $\alpha$	8,4 <sup>a</sup>	8,6	8,4	8,2	8,7	8,4	8,4	8,4	8,6
23 $\alpha$	34,4	34,5							

<sup>a,b,c,d,e</sup> Signale, die für die jeweilige Verbindung mit dem gleichen Buchstaben indiziert sind, können untereinander in ihrer Zuordnung vertauscht werden.

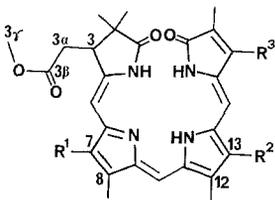
rierte Diastereomere ist thermisch relativ labil.  $^{13}\text{C}$ -Spektren können insbesondere mit Hochfeldgeräten aber trotzdem noch hinreichend gut erhalten werden<sup>16</sup>, jedoch reicht die Lebensdauer für ein 2 D-Experiment für die vollständige Zuordnung, wie sie an 1 demonstriert wurde, nicht



(z,z,z) - 4



(4z,10z,15e) - 4



- |   |   |
|---|---|
| $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ , $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ | 5 |
| $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ | 6 |
| $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ , $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_5$ | 7 |
| $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ | 8 |

aus. Die ausgeprägte Verschiebung im Bereich der Methingruppensignale war in einer früheren Mitt.<sup>16</sup> schon als stereochemisches Kriterium für die Ableitung der Konfiguration an exocyclischen Doppelbindungen vorgeschlagen worden. Wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses (100 MHz-Gerät) war uns damals aber das für diese Untersuchung wesentliche, aber intensitätsarme Signal der Azomethinposition entgangen<sup>16</sup>. Mit Hilfe des Hochfeldgerätes (360 MHz) ist aber die Messung dieser Resonanz problemlos, es wird bei 163,3 ppm gefunden. Damit steht fest, daß im (Z,Z,E)-konfigurierten Bilatrien 4 die Tautomerie im

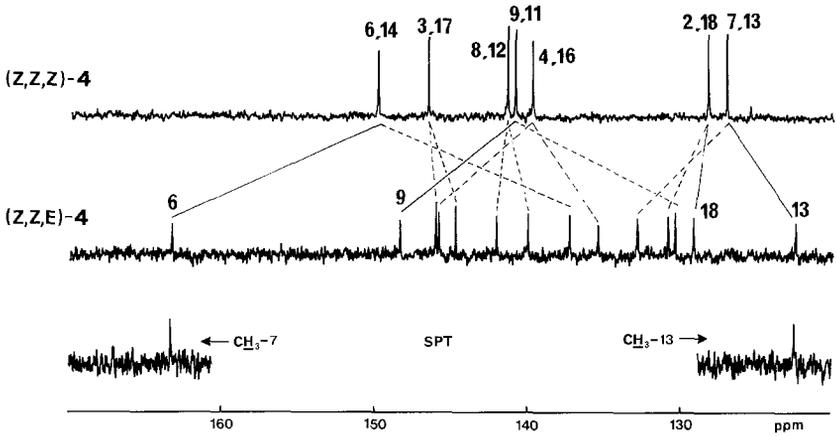


Abb. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $(Z, Z, Z)$ -4 und  $(Z, Z, E)$ -4 ( $\text{CDCl}_3$ ) der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Ring-C-Atome, ausgenommen die beiden Carbonyl-C-Atome, sowie selektiver Populationstransfer (SPT) für  $(Z, Z, E)$ -4

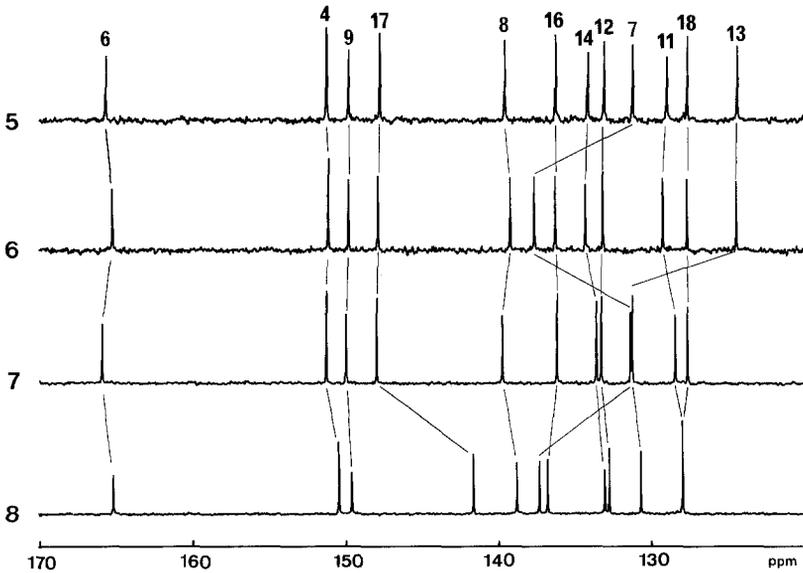


Abb. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 5, 6, 7 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) und 8 ( $\text{CDCl}_3$ ) der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Ring-C-Atome, ausgenommen die beiden Carbonyl-C-Atome

Pyrromethenfragment fixiert ist. Selektiver Polarisationsstransfer von  $\text{CH}_3$ -7 bzw.  $\text{CH}_3$ -13 nach der von INEPT abgeleiteten oben beschriebenen Methode erlaubt die Festlegung der Position 6 für das Azomethin-C-Atom (siehe Abb. 3), woraus die in der Formelübersicht aufscheinende Struktur (4 Z, 9 Z, 15 E)-4 folgt.

In der Literatur finden sich auch die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungsbereiche der quartären Zentren der Biliverdin-IX  $\alpha$ -, -IX- $\beta$ - und -IX- $\gamma$ -dimethylester — sie liegen im Bereich unterhalb von 152 ppm<sup>14</sup>. Für das interessierende Paar C-6/C-14 werden, wenn auch ohne präzise Zuordnung, Werte um 148 und 151 ppm berichtet<sup>14</sup>. Dies bedeutet, daß in diesen Biliverdinestern das Tautomeriegleichgewicht nicht fixiert ist, und demnach in allen Fällen ein Gemisch der beiden nicht identischen Tautomeren, die in raschem Austausch stehen, vorliegt! Möglicherweise sind manche dynamische Effekte des photophysikalischen Bereiches<sup>17</sup> darauf zurückzuführen, daß in diesen Fällen Mischsysteme vorliegen, deren Zusammensetzung nicht wesentlich vom Verhältnis 1:1 abweichen.

Für das Phytochrommodellpigment 5 ergab die Auswertung des Kopplungskriteriums, wie auch die Röntgenstrukturanalyse, ein fixiertes Tautomeriegleichgewicht, wie es in der Formelübersicht als (4 Z, 9 Z, 15 Z)-5 dargestellt ist. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, ist für 5 auch das  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskriterium mit einem Signal bei 165,7 ppm erfüllt. Da für diese Verbindung die Signale des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums bereits zugeordnet sind<sup>7</sup>, folgt auch gleich die Information, daß das Azomethinsystem mit der Position 6 zusammenfällt — dies ist in bester Übereinstimmung mit den oben zitierten Ergebnissen. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, läßt sich dieses  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskriterium unmittelbar auf Moleküle anwenden, die den Einsatz des Kopplungskriteriums<sup>2</sup> auf Grund des Substitutionsmusters im Methenfragment nicht mehr gestatten.

### C. Strategie zur Anwendung bei Bilatrienen-abc und 2,3-Dihydrobilatrienen-abc mit „natürlichem“ Substitutionsmuster

Liegt nun ein System mit natürlichem Substitutionsmuster vor, so trägt es in der Regel in Positionen 7 und 13 Methylgruppen, wogegen 8 und 12 längere Seitenketten aufweisen. Das Problem der Tautomerie im Pyrromethenfragment (d. h. an den Ringen B und C, bzw. bezüglich  $\text{N}_{22}$  und  $\text{N}_{23}$ ) löst man mit Hilfe des  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungskriteriums in folgender Weise:

1. Aufnahme des ungekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums, dabei ergeben sich die folgenden beiden Möglichkeiten:

1.1. Es tritt kein Signal eines quartären C-Atoms im Bereich von 157 bis 170 ppm auf. Dies bedeutet, daß ein rascher Tautomerieprozeß zwischen zwei tautomeren Formen verläuft.

1.2. Im genannten Verschiebungsbereich tritt ein solches Signal (meist mit etwas geringerer Intensität!) auf. Dies bedeutet eine Fixierung auf eine tautomere Spezies.

Je nach Problemstellung kann diese Aussage genügen. Sollte auch der Ort der Fixierung von Interesse sein, so wird

2. das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen und in der üblichen Weise zugeordnet. Für die Zuordnung der strategisch wichtigen Methylgruppen in Positionen 7 und 13 ist das NOE-Differenzspektrum von Vorteil — Übertragungen von CH-5 und CH-15, die ihrerseits leicht auf Grund von Fernkopplungen mit Gruppen an den Ringen A und D identifiziert werden können, machen diese Zuordnung leicht zugänglich.

3. Es wird durch ein heteronukleares Polarisationstransferexperiment festgestellt, welche dieser beiden Methylprotonensignale mit dem strategischen Hochfrequenzsignal zusammenhängt. Dies löst dann das Zuordnungsproblem in ausreichendem Maße, was einen relativ geringen Zeitaufwand erfordert.

Für Moleküle, die — wie der Großteil der natürlich vorkommenden Gallenfarbstoffe — in den Positionen 7 und 13 Methylsubstituenten besitzen, bietet sich eine einfachere Möglichkeit der Korrelation mit dem C-Atom 13, das wie aus den Abbildungen 1–4 und der Tabelle 1 ersichtlich ist, ebenfalls in einem isolierten Spektralbereich zwischen 120 und 125 ppm zu liegen kommt, wenn die Tautomerie fixiert ist. Das Polarisationstransferexperiment mit diesem C ergibt eine mehr als doppelt so hohe Empfindlichkeit als das entsprechende an C-6.

4. Sollte die vollständige Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Signale erforderlich sein, bedient man sich der kürzlich beschriebenen 2D-Korrelationsstrategie<sup>7</sup> — der Zeitaufwand ist in diesem Fall dann natürlich beträchtlich größer.

### Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde teilweise aus dem Projekt Nr. 2111 des Hochschuljubiläumsfonds der Oesterreichischen Nationalbank unterstützt.

### Literatur

- <sup>1</sup> 58. Mitt.: Falk H., Kapl G., Müller N., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **115**, 1443 (1984).
- <sup>2</sup> Falk H., Grubmayr K., Magauer K., Müller N., Zrunek U., *Isr. J. Chem.* **23**, 187 (1983).
- <sup>3</sup> Falk H., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **114**, 1107 (1983).
- <sup>4</sup> Siehe d. Überblick: *Shropshire jr. W., Mohr H.*, *Encycl. Plant Physiol.* **16 A, B**: Photomorphogenesis, 1983.
- <sup>5</sup> Falk H., Grubmayr K., *Synthesis* **1977**, 614.
- <sup>6</sup> Falk H., Grubmayr K., *Angew. Chem.* **89**, 487 (1977).
- <sup>7</sup> Falk H., Müller N., Vormayr G., *Org. Magn. Res.*, im Druck.

- <sup>8</sup> *Bax A., Morris G. A.*, J. Magn. Res. **42**, 501 (1981).
- <sup>9</sup> *Falk H., Thirring K.*, Z. Naturforsch. **34b**, 1148 (1979).
- <sup>10</sup> *Atkinson J. H., Atkinson R. S., Johnson A. W.*, J. Chem. Soc. **1964**, 5999.
- <sup>11</sup> *Gossauer A., Blacha-Puller M., Zeisberg R., Wray V.*, Ann. Chem. **1981**, 342.
- <sup>12</sup> *Bendall M. R., Doddrell D. M., Pegg D. T., Hull W. E.*, High Resolution Multipulse NMR Spectrum Editing and DEPT. Karlsruhe: Bruker. 1982.
- <sup>13</sup> *Wehrli F. W., Wirthlin T.*, Interpretation of Carbon-13-NMR-Spectra. London: Heyden. 1978.
- <sup>14</sup> *Petrier C., Dupuy C.*, Org. Magn. Res. **21**, 221 (1983).
- <sup>15</sup> *Falk H., Grubmayr K., Haslinger E., Schlederer T., Thirring K.*, Monatsh. Chem. **109**, 1451 (1978).
- <sup>16</sup> *Falk H., Grubmayr K., Haslinger E.*, Monatsh. Chem. **110**, 1429 (1979).
- <sup>17</sup> *Braslavsky S. E., Holzwarth A. R., Schaffner K.*, Angew. Chem. **95**, 670 (1983).