

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 61. Mitt.¹:

Phytochrommodellstudien — Absorptionsspektren und strukturelle Aspekte von 2,3-Dihydrobilatrienen-abc aus der Sicht eines semiempirischen quantenchemischen Verfahrens (PPP-SCF-LCAO-MO-CI)

Heinz Falk*, Harald Gsaller, Elisabeth Hubauer und Norbert Müller

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

(Eingegangen 7. September 1984. Angenommen 22. November 1984)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, LXI: Phytochrome Model Studies: Absorption Spectra and Structural Aspects of 2,3-Dihydrobilatrienes-abc in View of a Semiempirical Quantum Chemical Treatment (PPP-SCF-LCAO-MO-CI)

The parameters of a PPP-SCF-LCAO-MO-CI treatment adjusted earlier for studies in the bilatriene-abc series are checked by means of a 3,4-dihydropyrromethenone of known conformation. This method is then applied to the calculation of π -electron densities, bond orders, reactivities and absorption spectra of the various tautomeric forms, diastereomers and conformations of the 2,3-dihydrobilatriene-abc chromophore, which is of interest as the prosthetic group of the plant photoreceptor phytochrome and of antenna pigments of algae. The results are compared to ¹³C-, ¹⁵N-NMR and X-ray data as well as absorption spectra of available tautomeric model compounds and diastereomers with conformations known from experiment. The monomeric nature of the absorbing species is checked in some cases by vapour pressure osmometry. In case of the 2,3-dihydrobilatrienes-abc in their N₂₃-H tautomeric form (which was consolidated experimentally earlier) isomerization of the (Z,Z,Z) configured parent compound does not yield significant changes of the type of absorption spectra. The "stretched chromophore criterion" deduced by *Moscowitz* et al. for bilatrienes-abc (i.e., the intensity of the long wavelength band exceeds that of the short wavelength band) is refined for the 2,3-dihydro-derivatives, as only conformational changes from *syn* to *anti* at the single bonds 10–11 and 14–15 yield this effect. This change at 10–11 may be discriminated from the one at 14–15 by a strong secondary band in the long wavelength region.

(Keywords: Absorption spectra; Conformation; PPP-Calculation; 2,3-Dihydrobilatrienes-abc; Phytochrome models)

Einleitung

Für die strukturellen Änderungen im Verlauf der molekularen Vorgänge bei der Transformation des Phytochroms, des pflanzlichen Photorezeptors der Photomorphogenese², gibt es eine sehr beschränkte Anzahl von Observablen. Die wohl augenfälligsten und wichtigsten sind jene der Absorption des Lichtes³. Für die einzelnen strukturellen Aspekte des Phytochromchromophors (er ist durch die Gallenfarbstoffe des 2,3-Dihydrobilatrientyps repräsentiert) liegen nun zahlreiche Befunde an Modellverbindungen vor, die wohl zum Großteil mit ihren absorptionspektroskopischen Konsequenzen korreliert sind⁴, eine zusammenhängende Darstellung aus der Sicht eines semiempirischen quantenchemischen Rechenverfahrens steht jedoch noch aus. Solche Verfahren bieten bei sorgfältiger Parametrisierung und entsprechender Vorsicht die Möglichkeit, auf die absorptionspektroskopischen Eigenschaften experimentell nicht, oder kaum faßbarer Spezies zu extrapolieren. Es sei an dieser Stelle aber auch angemerkt, daß wegen der Vieldeutigkeit der Observablen der umgekehrte Vorgang — aus dem Absorptionsspektrum auf Grund einer solchen Rechnung auf strukturelle Details zu schließen — vermieden werden sollte und nur im äußersten Fall möglichst unter Hinzuziehung unabhängiger Experimente anzuwenden ist.

In der Literatur scheinen einige diesbezügliche Rechnungen auf^{5–10}, sie wurden jedoch mit Ausnahme unserer Bemühungen um die Biladiene-ac und Bilatriene-abc¹¹ nicht für das vorliegende Problem parametrisiert und geben deshalb nur ein sehr qualitatives Bild der Struktur-Absorptionsspektren-Korrelation. Zudem wurden gelegentlich für eine solche Korrelation physikalisch kaum relevante Strukturvariable für die Charakterisierung struktureller Änderungen verwendet. Daß der von uns für Bilatriene-abc erstellte Parametersatz auch für die Behandlung abgeleiteter Phänomene verwendbar ist, zeigt eine Studie über die Resonanz-Raman-Spektroskopie solcher Verbindungen¹².

Die vorliegende Mitteilung hat nun die Adaption der früher für *PPP*-Rechnungen an Bilatrienen-abc erstellten Parametersatzes¹¹ auf 2,3-Dihydrobilatriene-abc und die Anwendung dieses Verfahrens auf strukturelle Details dieser Verbindungsklasse zum Ziele. Für die experimentellen Absorptionsspektren soll außerdem sicher gestellt werden, daß sie von monomolekular gelösten Spezies stammen.

Methodik

Die Rechnungen führte man mit dem *PP-SCF-LCAO-MO-CI*-Verfahren durch¹³. Die Konfigurationswechselwirkung (CI) erstreckte man dabei auf alle Übergänge oberhalb von 180 nm, da sich schon früher herausgestellt hatte¹¹, daß

die Berücksichtigung energetisch höher liegender Übergänge praktisch keinen Einfluß auf die Ergebnisse zeitigt, die Rechenzeit aber dadurch verlängert wird.

Zur Eichung des früher mitgeteilten¹¹ Parametersatzes für die korrekte Beschreibung des Dihydrolaktamfragmentes zog man eine konformationsanalytische Untersuchung¹⁴ an einem 3,4-Dihydropyrromethenon heran. Um sicherzustellen, daß die experimentellen Absorptionsspektren auch tatsächlich von einer monomolekular gelösten Spezies herrühren, soll im Rahmen dieser Mitteilung auch die Assoziationsbereitschaft von 3,4-Dihydropyrromethenonen und 2,3-Dihydrobilatrienen-abc mit Hilfe der Dampfdruckosmometrie und von *Lambert-Beer*-Experimenten abgeklärt werden.

Da das *PPP*-Verfahren hinsichtlich der Strukturvariablen, wie Bindungswinkel und Bindungslängen, weitestgehend unempfindlich ist, wurden für die Rechnungen kanonische Strukturformeln mit Größen angesetzt, wie sie aus der Röntgenstrukturanalyse von Partialstrukturen und integralen Pigmenten zugänglich sind¹⁵.

Ergebnisse und Diskussion

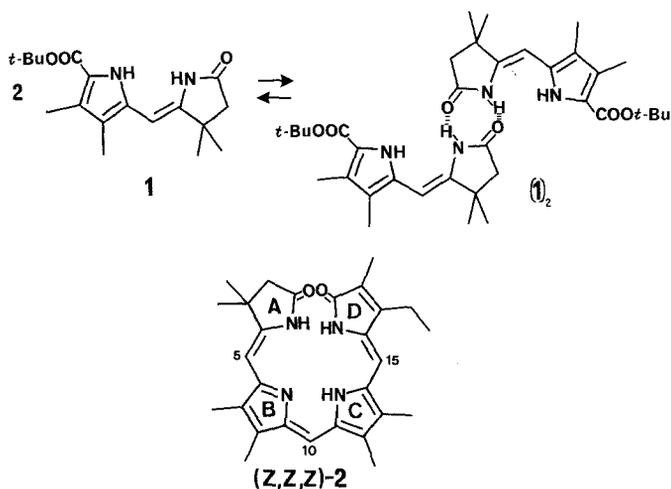
1. Zur Assoziation von 3,4-Dihydropyrromethenonen und 2,3-Dihydrobilatrienen-abc

Messung der scheinbaren Molmassen von **1**, gelöst in Chloroform in Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ mol kg⁻¹ ergibt Werte von 327,1 bis 346,4 ($M_{\text{ber.}} = 318,4$). Auswertung nach Lit.¹⁶ führt für ein Dimerisierungsgleichgewicht zur Gleichgewichtskonstante von 2,9 kg mol⁻¹, was im charakteristischen Bereich der Dimerisierung von Laktamen¹⁷ [(**1**)₂] liegt. Sie ist jedoch gegenüber der spezifischen Dimerisierung der Pyrromethenone¹⁸, bei denen auch das pyrrolische NH in das Wasserstoffbrückenbindungssystem mit einbezogen ist, um drei Größenordnungen kleiner. Dieser Befund wird auch durch ein *Lambert-Beer*-Experiment gestützt: Im Konzentrationsbereich zwischen $1,4 \cdot 10^{-1}$ mol l⁻¹ und $1,4 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ (CHCl₃) wird nur eine geringfügige hypsochrome Verschiebung (2 nm) bei gleichbleibendem Bandentyp erhalten. Das experimentelle Spektrum, das in Abb. 1 für den Vergleich mit den Ergebnissen der *PPP*-Rechnung herangezogen wird, wurde bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ aufgenommen und ist deshalb charakteristisch für die monomolekular gelöste Spezies **3**.

Für das 2,3-Dihydrobilatrien **2** wird im Konzentrationsbereich zwischen $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol kg⁻¹ und $1,2 \cdot 10^{-1}$ mol kg⁻¹ (CHCl₃) eine konstante scheinbare Molmasse von 460 ± 10 erhalten, was auf Grund $M_{\text{ber.}} = 458,6$ bedeutet, daß auch in relativ konzentrierten Lösungen **2** monomolekular gelöst vorliegt. Im *Lambert-Beer*-Experiment zeigt sich das Absorptionsspektrum unabhängig von der Konzentration (Abb. 2). Dieses Ergebnis ergänzt zwanglos die Aussagen einer Studie über das Absorptionsverhalten von Bilatrienen-abc¹⁹.

In diesem Zusammenhang ist es auch von Interesse, Studien dieser Art

auf den Bereich tiefer Temperaturen auszudehnen: Unabhängig von der Konzentration erhält man für **2** bei 77 K ein langwelliges Zweibandensystem (2-Methyltetrahydrofuran). Während bei der Abkühlung die ur-



sprüngliche Lage und Intensität der einen Bande erhalten bleibt (590 nm), wächst die zweite Bande bei 616 nm auf vergleichbare Intensität an. Ein analoges Verhalten wird auch beim Actiobiliverdin-IV- γ (633 nm bei 300 K, 633 und 686 nm bei 77 K in 2-Methyltetrahydrofuran, unabhängig von der Konzentration) beobachtet. Daß es sich hierbei offensichtlich um ein konformativ bedingtes Phänomen handelt, zeigt das Experiment für das N₂₁-N₂₄-methylenverbrückte Actiobiliverdin-IV- γ ²⁰: Gegenüber dem Spektrum bei 300 K (692 nm) tritt lediglich eine geringfügige Verschiebung (696 nm) beim Übergang zu 77 K ein.

2. Zum Parametersatz

Für die Parameteradaptierung des Dihydrolaktam-Partialstruktursystems wählte man Verbindung (Z)-**3** aus, für die kürzlich mit Hilfe der LIS-Methode für Lösungen in Chloroform eine Torsion von $\alpha = 22 \pm 5^\circ$ an der exocyclischen Einfachbindung abgeleitet werden konnte¹⁴. Dieser Winkelbereich gilt für eine 90%ige Signifikanz und ist sicherlich *cum grano salis* zu betrachten, weshalb wir für die vorliegende Untersuchung einen größeren Spielraum von $\pm 10^\circ$ vorgeben. Für die PPP-Rechnung verwendet man den früher beschriebenen Parametersatz¹¹ — dabei setzt man im Dihydrolaktamring an die Positionen 2 und 5 jeweils ein Methylgruppenäquivalent (in Abb. 1 durch —= symbolisiert), um so

zunächst die Zahl der anzupassenden Parameter möglichst gering zu halten. Der Winkel α wird dann zwischen 10° und 30° variiert und die so erhaltenen Ergebnisse in Abb. 1 dem Absorptionsspektrum von (Z)-3 gegenübergestellt. Wie aus der Abb. 1 ersichtlich ist, beschreibt die Rechnung die experimentellen Daten hinreichend genau, so daß von einer zusätzlichen Justierung der Parameter für das Dihydrilaktamfragment Abstand genommen werden kann.

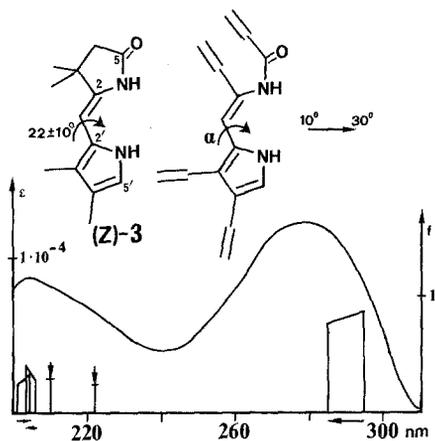


Abb. 1. Absorptionsspektrum von (Z)-3 in CHCl_3 ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) und PPP-Rechnergebnisse für $\alpha = 30^\circ$ bis $\alpha = 10^\circ$ (\rightarrow); dieser Bereich wird durch die Breite der Balken überdeckt

3. PPP-Rechnergebnisse und Eigenschaften von (Z,Z,Z)-konfigurierten 2,3-Dihydrobilatrienen-abc

Führt man die PPP-Rechnung unter Verwendung des oben erwähnten Parametersatzes für das chromophore System von (Z,Z,Z)-2 aus, wobei die Torsionswinkel an den drei Methineinfachverbindungen 15° , 10° und 15° gesetzt werden (Werte, wie sie für die Struktur dieser Verbindungen im gelösten¹⁴, wie in kristallinen^{15d} Zustand plausible sind), so erhält man die in Abb. 2 eingetragenen Bandenlagen. Intensitäten und Polarisationen. Die Übereinstimmung mit den Bandenlagen und relativen Intensitäten von 2 sind ausgezeichnet. Wie aus Messungen des Lineardichroismus²¹ von 2,3-Dihydrobilatrienen in gestreckten Polyethylenfolien hervorgeht, stimmen auch die in der Modellrechnung erhaltenen Polarisationen der beiden Hauptbanden mit dem Experiment überein.

Diese Ergebnisse zeigen darüber hinaus, daß der oben eingeführte

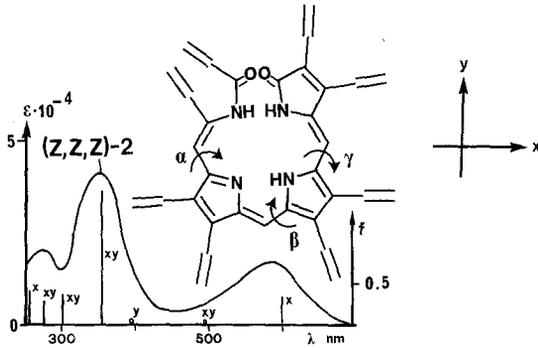


Abb. 2. PPP-Rechnungsergebnisse (Balken, $\alpha = \gamma = 15^\circ$, $\beta = 10^\circ$ und und Absorptionsspektrum von (Z,Z,Z)-2 (CHCl_3 , $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$)

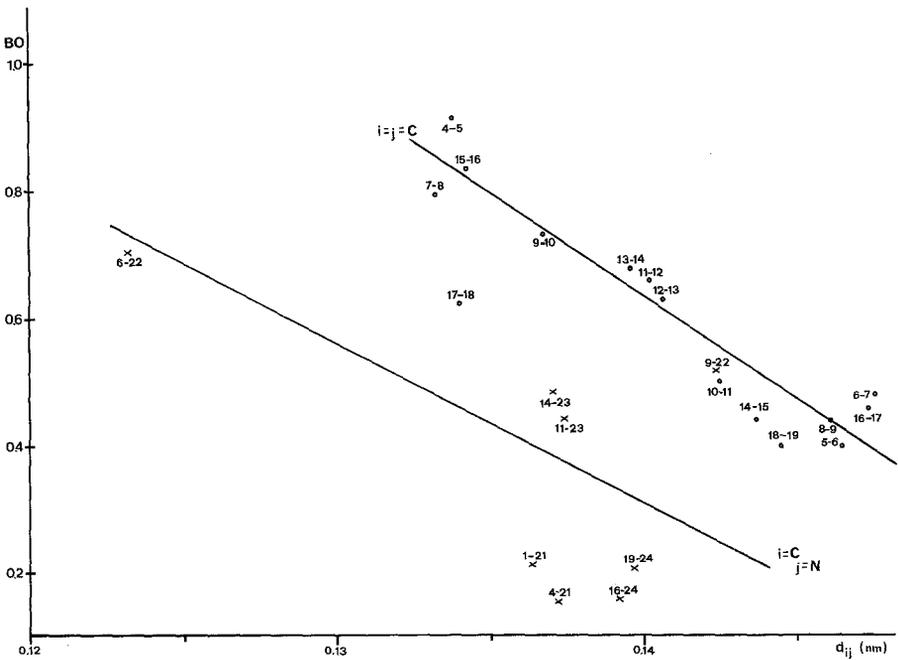


Abb. 3. Korrelation der Bindungsordnung (BO) aus der PPP-Rechnung mit den röntgenstrukturanalytisch ermittelten Bindungsabständen^{15d} (d_{ij}) von (Z,Z,Z)-2

Parametersatz für die Beschreibung der Absorptionsspektren von 2,3-Dihydrobilatrienen optimal geeignet ist und damit eine relevante Beschreibung auch für experimentell zunächst nicht zugängliche Spezies erwartet werden kann.

Die folgenden Korrelationen sollen nun die Verwendbarkeit der *PPP*-Daten für Aussagen hinsichtlich weiterer statischer und dynamischer Aspekte abklären.

Für den Grundzustand erhält man im Rahmen dieser Rechnung Bindungsordnungen und π -Elektronendichten. Erstere sind in Abb. 3 den Daten aus einer röntgenstrukturanalytischen Untersuchung^{15d} an (*Z,Z,Z*)-**2** gegenübergestellt, letztere werden in Abb. 4 mit den chemischen Verschiebungen der ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Spektren korreliert.

Es zeigt sich dabei anhand Abb. 3, daß die Korrelation der Bindungsordnungen mit den experimentellen Bindungsabständen^{15d} zufriedenstellend ist, wenn man zwischen den unterschiedlichen Bindungstypen unterscheidet. Bindungen zwischen Kohlenstoffen einerseits und zwischen Kohlenstoff und Stickstoff andererseits, erfüllen die Korrelationsgeraden $BO(C-C) = -31,64d_{ij}(C-C) + 5,06$, bzw. $BO(C-N) = -25,46d_{ij}(C-N) + 3,87$, mit Korrelationskoeffizienten von 0,95 und 0,81. In diesem Zusammenhang bemerkenswert ist, wie schon anlässlich der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung^{15d} erwähnt, daß die Bindung 4—5 „stärker“ ist als jene in 15—16. Die thermische Stabilität der Diastereomeren läuft jedoch diesem Umstand entgegen²². Offensichtlich ist die ausgeprägte thermische Labilität des $4(Z) \rightleftharpoons 4(E)$ -Systems in der Mechanistik des Isomerisierungsprozesses begründet.

Für eine Korrelation der π -Elektronendichteverteilung mit spektroskopischen Daten gilt natürlich besondere Vorsicht. Abb. 4 zeigt dies vor allem für die ¹³C-NMR-Daten. Man erhält gute Ergebnisse für einheitliche Kohlenstofftypen, wie z. B. für die Methinfragmente in Positionen 5, 10 und 15. Für die quartären C-Atome können aber natürlich einerseits Effekte aus der Anisotropie von Heteroatomen (4, 6, 9, 11, 14, 16, 19), andererseits aus Hyperkonjugationseffekten (4, 7, 8, 12, 13, 17, 18) Einfluß nehmen. Ebenso werden die relativen Unterschiede zwischen Pyrrol- und Laktam-Typ-Stickstoffkernen auf der einen Seite und des Pyrrolentyps auf der anderen von der Rechnung gut interpretiert — die detaillierten Einflüsse aus der Umgebung der einzelnen Zentren (insbesondere die Wasserstoffbrückenbindungssituation) führen aber dann zu entsprechender Modulation der chemischen Verschiebung der einzelnen ¹⁵N-Kerne (Abb. 4).

Die Ladungsdichteverteilung, bzw. die Koeffizienten von HOMO und LUMO an den einzelnen Zentren bieten über das *Fukui*-Modell²⁴ auch die Möglichkeit, Reaktivitäten abzuschätzen. Schema 1 zeigt das Dominieren der nucleophilen Substituierbarkeit (N) in Position 10 — diese ist aber

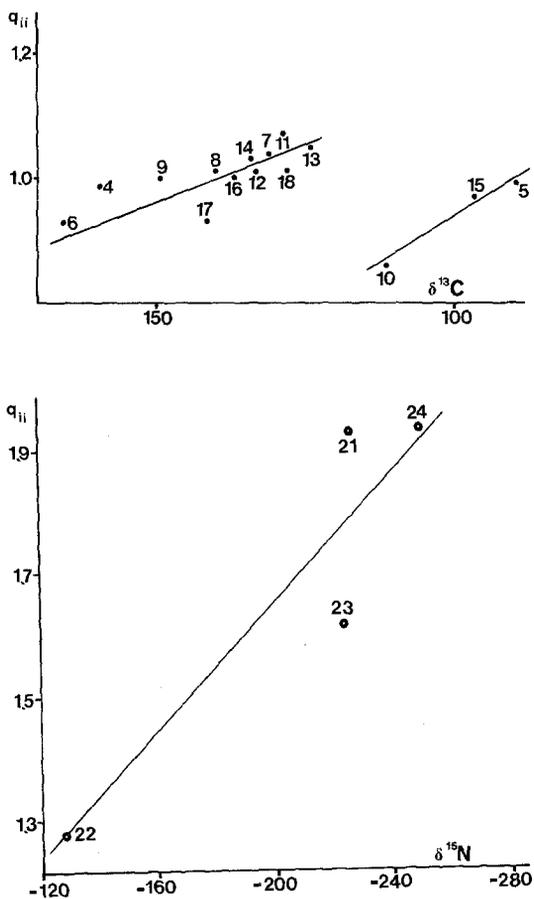
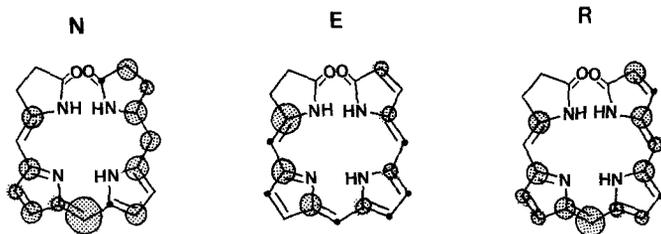


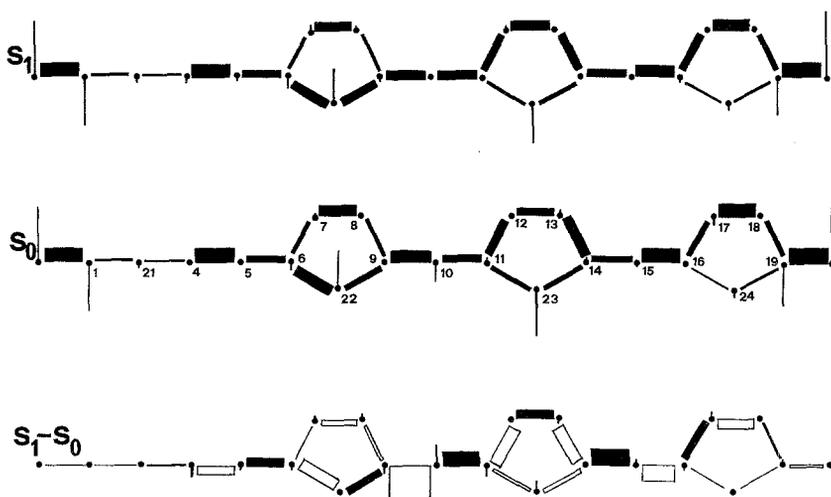
Abb. 4. Korrelation der π -Elektronendichten (q_{ii}) mit den chemischen Verschiebungen (δ) aus den ^{13}C - und ^{15}N -Kernresonanzspektren^{23,1}

Schema 1



gegenüber jener bei Bilatrien-abc¹¹ etwas vermindert, was auch experimentell gefunden wird²⁵. Der nucleophile Angriff in Position 4, wie er bei einer Laktonbildungsreaktion experimentell belegt ist²⁶, steht im Gegensatz zur leichteren elektrophilen Substitution (E) der Positionen 5/15 wie die Rechnung anzeigt und wie sie auch für Bilatriene-abc beobachtet wird¹¹, die ja an dieser Stelle gut nitrierbar sind²⁷. Wie schon vermutet, dürfte auch demnach die Laktonisierung über einen anderen Mechanismus ablaufen. Die radikalische Angreifbarkeit (R) sollte vor allem in den Bereichen der exocyclischen Doppelbindungen ausgeprägt sein, wofür aber hinsichtlich der Mechanistik kaum experimentell ausreichend gesichertes Material vorliegt.

Schema 2



In Schema 2 werden Elektronendichteverteilungen und Bindungsordnungen des Chromophorgrundzustandes jenen des tiefsten Anregungszustandes gegenübergestellt und die Änderungen bei der Anregung (S_1-S_0) verdeutlicht. Die Bindungsstrichstärken in S_0 und S_1 sind dabei proportional der Bindungsordnung, die vertikalen Linien an den Zentren stehen für die Ladungsdichten an diesen Stellen — entsprechendes gilt für das Differenzhistogramm, worin positive Änderungen der Bindungsordnungen durch volle Balken dargestellt sind. Besonders auffällig ist der Ausgleich der Bindungsalternanz bei Anregung im Bereich der Methinbrücken. Dieser Effekt ist stark ausgeprägt für Position 10 und 15, wogegen er für 5 nur angedeutet wird. Dies ist ein Hinweis auf die hohe Regioselektivität²⁸ der Photokonversion der Diastereomeren. Aus

Schema 2 ist auch zu entnehmen, daß die primär im Pyrromethenpartialstruktursystem lokalisierte Ladungsverschiebung sehr gering ist — das Dipolmoment des S_1 -Zustandes beträgt 2,36 D. Der geringe Unterschied zum π -Dipolmoment des Grundzustandes, für den aus der Rechnung ein Wert von 4,01 D erhalten wird, kommt experimentell in der wenig ausgeprägten Solvatochromie von (Z,Z,Z) -**2** zum Ausdruck: Die langwellige Bande dieser Verbindung kommt in Tetrachlorkohlenstoff bei 575 nm, in Chloroform bei 570 nm in Aceton bei 590 nm in Methanol bei 580 nm und in Dimethylsulfoxid bei 582 nm zu liegen.

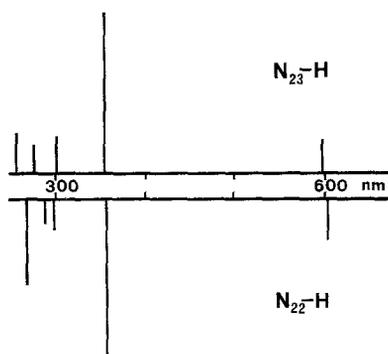


Abb. 5. PPP-Rechenergebnisse für (Z,Z,Z) -**2** als N_{22} -H — und N_{23} -H — Tautomeres; $\alpha = \gamma = 15^\circ$, $\beta = 10^\circ$ in beiden Fällen

4. Zur Tautomerie

Für 2,3-Dihydrobilatriene-abc, wie **2**, sind zwei Tautomeriegleichgewichte von Interesse. Einerseits kann das acide Proton des Pyrromethenfragmentes an einem der beiden Ringe lokalisiert sein, bzw. in spektroskopischer Hinsicht durch einen rasch ablaufenden Tautomerieprozeß das Gemisch der beiden Tautomeren vorliegen. Andererseits sind die beiden Laktamringe einer Laktam-Laktim-Tautomerie zugänglich. Experimentell konnte gesichert werden, daß das acide Proton an die Position 23 fixiert ist, und zwar sowohl im kristallinen^{15d}, als auch im gelösten Zustand^{1,22,23,29}. Im kristallinen Zustand^{15d}, wie auch in Lösungen³⁰ dominiert die Bis-Laktamform.

Wie Abb. 5 zeigt, besteht rechnerisch zwischen den beiden Methentautomeren ein experimentell relevanter Unterschied bestenfalls im kurzwelligen Bereich, wenn man davon ausgeht, daß die Umwandlung zu *keiner* Änderung der Konformation führt.

Die Ergebnisse entsprechender Rechnungen für die beiden Laktimethylether unter der Voraussetzung gleichbleibender Torsionswinkel an den Methinbrücken werden in Abb. 6 dem Ergebnis für die Laktamform gegenübergestellt und mit den experimentell erhaltenen Spektren von **(Z,Z,Z)-4a** und **(Z,Z,Z)-4b** verglichen. Die unterschiedliche bathochrome Verschiebung, die in der Ausweitung des Konjugationssystems bei

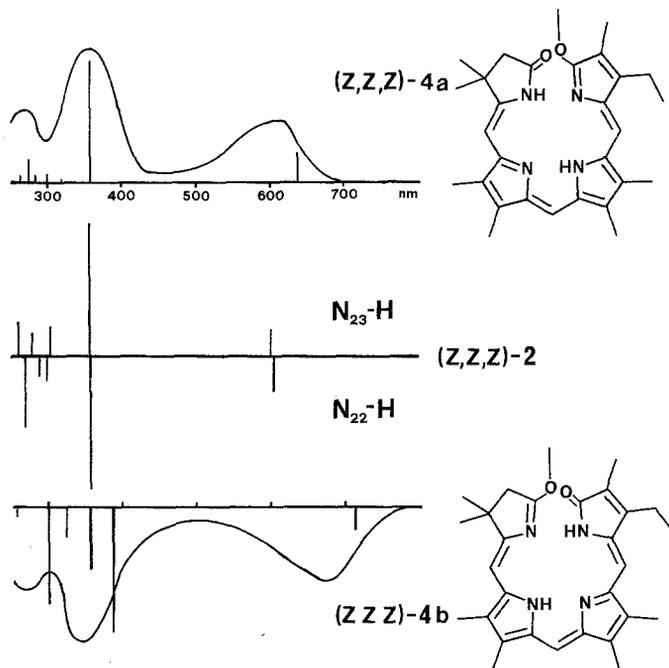


Abb. 6. PPP-Rechenergebnisse für **(Z,Z,Z)-2** und seine beiden Laktimether **(Z,Z,Z)-4a** und **(Z,Z,Z)-4b**; $\alpha = \gamma = 15^\circ$, $\beta = 10^\circ$

(Z,Z,Z)-4b ihre Ursache hat, wird von der Rechnung einwandfrei widergegeben. Quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wäre dann durch eine Änderung der Torsionswinkel an den Methineinfachbindungen zu erzielen. Für experimentelle Daten zu diesem Konformationsproblem siehe Lit.¹⁴.

5. Diastereomere 2,3-Dihydrobilatriene-abc

Ändert man systematisch bei gleichbleibender Torsion an den Methineinfachbindungen des chromophoren Systems von **2** die Konfigurationen der exocyclischen Doppelbindungen, so erhält man einen Satz von acht

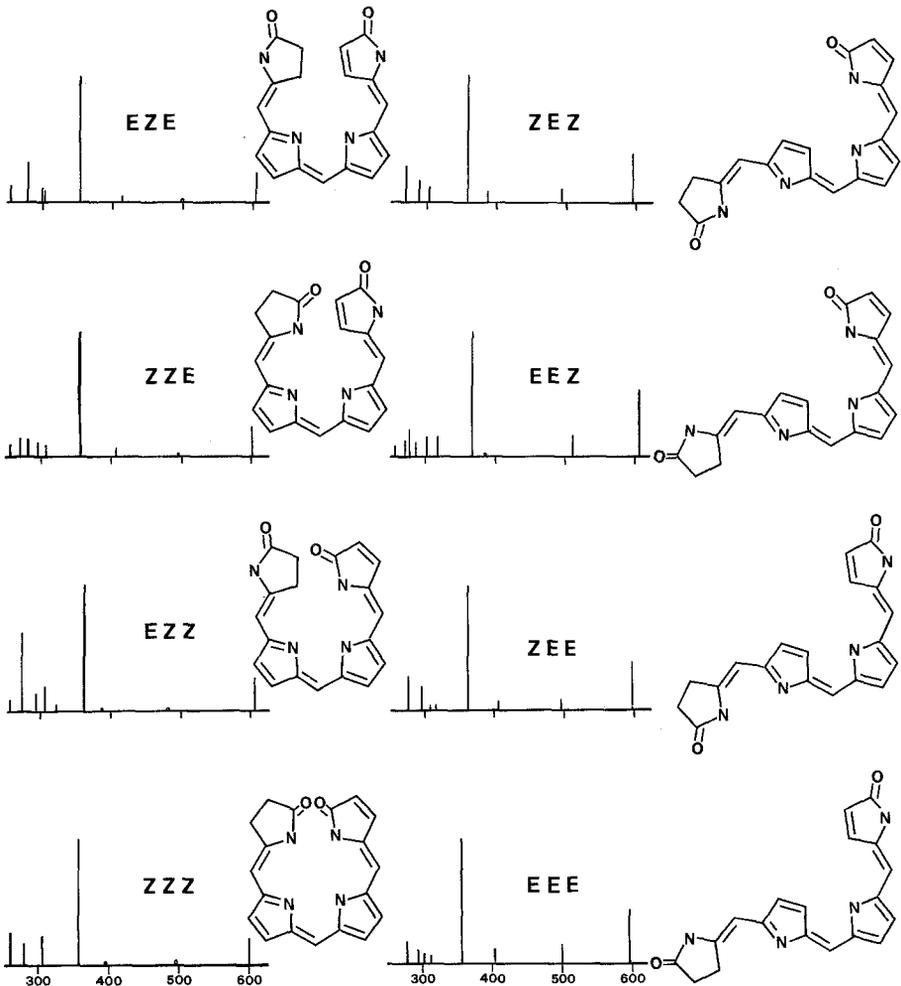
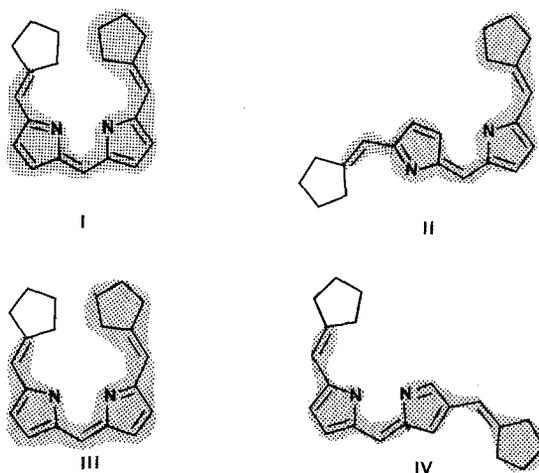


Abb. 7. PPE-Rechenergebnisse für die diastereomeren 2,3-Dihydrobilatriene-abc

Diastereomeren. Sie sind in Abb. 7 mit den dazugehörigen berechneten Spektren zusammengefaßt. Ebenso wurde das optimale Wasserstoffbrückenbindungssystem des (Z,Z,Z)-Diastereomeren beibehalten.

Aus topologischer Sicht erkennt man zwei Chromophortypen (I, II, Schema 3) die aus der Änderung der Konfiguration der 9,10-ständigen Doppelbindung resultieren.

Schema 3



Im Rahmen der (9*Z*)-Familie bleibt die Änderung der Konfigurationen in den Positionen 4 und 15 ohne weitreichende Konsequenzen — weder die Bandenlagen noch das Intensitätsverhältnis der beiden „Hauptbanden“ unterliegen merklichen Einflüssen. Der Wechsel in die (9*E*)-Familie führt zu einer geringen Änderung des Intensitätsverhältnisses der beiden „Hauptbanden“, deren Lage bleibt aber ebenfalls weitgehend erhalten. Lediglich Nebenbanden, die im (9*Z*)-Fall vernachlässigbare Intensität aufweisen, sind in der (9*E*)-Reihe intensiver. Diese weitgehende Unempfindlichkeit der spektroskopischen Eigenschaften gegenüber konfigurativen Änderungen wird aus der Betrachtung von Schema 3 verständlich: Beim Übergang von I nach II ändert sich an den wesentlichen Dimensionen des chromophoren Skeletts wenig, da bei der Isomerisierung um die Bindung 9—10 nur ein Ring weggeklappt wird, der für das Konjugationssystem eher die Bedeutung eines Substituenten hat. Im Falle des „unnatürlichen“ Tautomeren vom Typ III führt hingegen Isomerisierung an der Bindung 10—11 zu einer Streckung des chromophoren Systems, die, wie Abb. 8 zeigt, zu einer Intensitätsumkehr der beiden Hauptbanden führt.

Daß die Diastereomerieeinflüsse vom *PPP*-Modell gut beschrieben werden, soll abschließend durch die Gegenüberstellung von Rechenergebnissen und experimentellen Spektren von (*Z,Z,Z*)-**5** und (*E,Z,Z*)-**5**, bzw. (*Z,Z,Z*)-**2** und (*Z,Z,E*)-**6** demonstriert werden (Abb. 9, 10). Die hypsochrome Verschiebung im Falle des Diastereomerenpaares **2** kann (s. unten) über eine stärkere Torsion an 14—15 beschrieben werden. Die

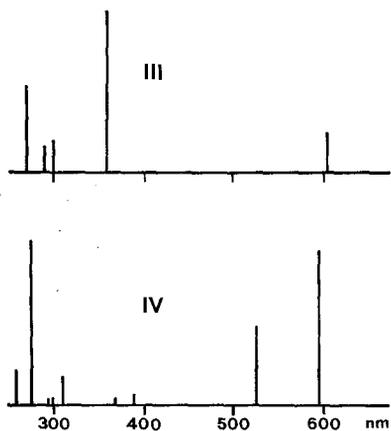


Abb. 8. PPP-Rechenergebnisse für die diastereomeren Tautomere von **2**, III und IV

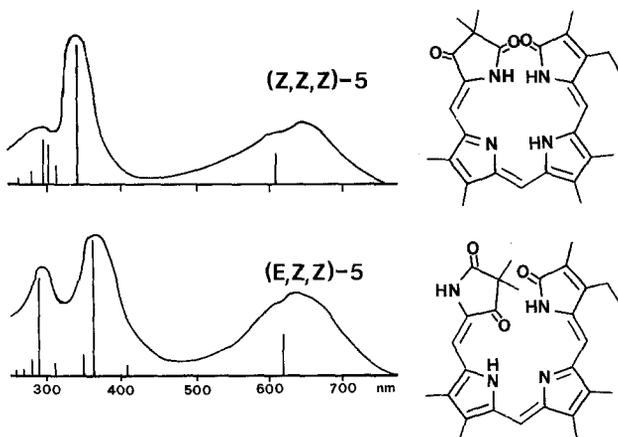


Abb. 9. PPP-Rechenergebnisse und Absorptionsspektren (CHCl_3) für $(4Z,9Z,15Z)\text{-5}$ und $(4E,10Z,15Z)\text{-5}$; $\alpha = \beta = \gamma = 10^\circ$

Konformation an dieser Bindung ist, wie NOE-Experimente zeigen²⁸, *synclinal*. Im Falle des Oxosystems **5** werden besonders eindrucksvoll die Intensitätsverschiebungen im kurzwelligen Teil des Spektrums beschrieben — für eine Röntgenstrukturanalyse dieses Diastereomerenpaares siehe Lit.³¹.

6. Konformationsanalytische Aspekte

Dieser Abschnitt konzentriert sich auf zwei wesentliche Problemstellungen: Einerseits soll der Frage nachgegangen werden, wie sehr sich die graduelle Torsion an den exocyclischen Einfachbindungen auswirkt, andererseits sollten die Spektrentypen für die Konforemerenfamilien der

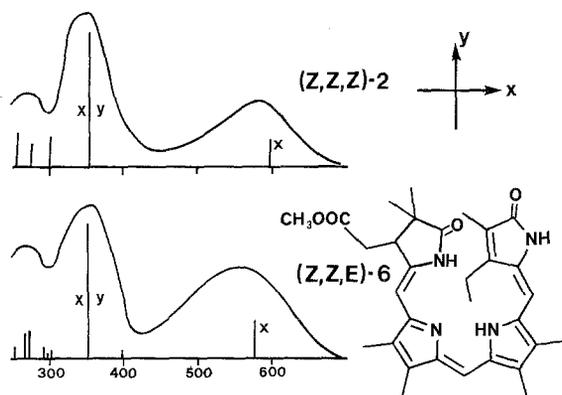


Abb. 10. PPP-Rechnungsergebnisse und Absorptionsspektren (CHCl_3) für $(4Z,9Z,15Z)\text{-}2$, $\alpha = \gamma = 15^\circ$, $\beta = 10^\circ$ und $(4Z,9Z,15E)\text{-}6$, $\alpha = \beta = \gamma = 15^\circ$

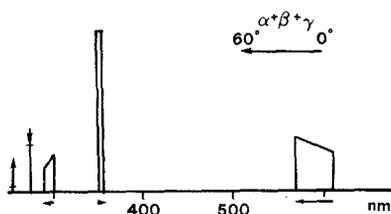


Abb. 11. PPP-Rechnungsergebnisse für die Bandenverschiebungen und Intensitätsänderungen des chromophoren Systems von $(Z,Z,Z)\text{-}2$ bei Änderung der Torsionswinkelsumme $\alpha + \beta + \gamma$ von 0° nach 60°

beiden, für das Phytochromproblem wesentlichen Diastereomeren der Konfigurationen $(4Z,9Z,15Z)$ und $(4Z,9Z,15E)$ untersucht werden. Diese Beschränkung wird durch die große Anzahl der prinzipiell möglichen extremen Konformationszustände in den acht Diastereomeren (= 64) aufgezungen.

Was die zunächst aufgeworfene Frage anlangt, beobachtet man, daß die spektroskopischen Verschiebungen und Intensitätsänderungen praktisch nicht hinsichtlich des Ortes differenzieren, an dem die Torsion durchgeführt wird, d. h. es wird für eine Konformation des $(Z,Z,Z)\text{-}2$

Derivates mit $\alpha = \beta = \gamma = 10^\circ$ dasselbe Ergebnis erhalten, wie im Falle der Konformation, die durch $\alpha = \gamma = 0^\circ$, $\beta = 30^\circ$ gegeben ist. Daraus folgt, daß für die Lage der Absorptionsbanden in der *PPP*-Rechnung im wesentlichen die Winkelsumme $\alpha + \beta + \gamma$ ausschlaggebend ist, mithin also aus einer Übereinstimmung von Rechnung und Absorptionsdaten lediglich auf die Summe geschlossen werden kann. Abb. 11 zeigt für das chromophore System von (*Z,Z,Z*)-**2** die Verschiebungsbreite und Intensitätsänderung der einzelnen Banden bei Variation der Winkelsumme zwischen 0 und 60° . Analoge Ergebnisse erhält man für die anderen Mitglieder der Diastereomerenfamilie, insbesondere für jenes der Konfiguration (*4Z,9Z,15E*).

Dieses Resultat gilt selbstverständlich nur im Bereich kleiner Torsionswinkeländerungen (d. h. $\alpha + \beta + \gamma \leq 60^\circ$). Wird nämlich im Grenzfall einer der Torsionswinkel 90° , so wird der Spektrentyp des partiell entkoppelten Chromophors erhalten (z. B.: $\alpha = 90^\circ$, Violintyp; $\beta = 90^\circ$, Rubintyp). Wird der Torsionswinkel an einer bestimmten Methingruppe größer als 90° , so tritt man in die Konformerfamilien des *anti*-Typs ein, was in der Folge zu diskutieren ist.

Für die Untersuchung der Spektrentypen wurden für das (*Z,Z,Z*)-konfigurierte chromophore System die acht prinzipiell möglichen *syn-anti*-Konformationen durchgerechnet, wobei die Abweichung von der planaren Anordnung jeweils den Werten $\alpha = \gamma = 15^\circ$, $\beta = 10^\circ$ entsprechen, um so die Vergleichbarkeit der Resultate sicherzustellen, d. h. also z. B. $\alpha_s = 15^\circ$: synperiplanar, $\alpha_a = 165^\circ$ ($180 - \alpha_a = \alpha_s$!): antiperiplanar. In Abb. 12 sind diese Ergebnisse zusammengefaßt. Daraus wird unmittelbar evident, daß es drei Spektrentypen (a, b, c) gibt, die sich durch die relativen Intensitäten von drei Banden unterscheiden.

Der Phänotyp a wird im Falle zirkulärer Anordnungen (*sss* und *ass*) erhalten und entspricht dem gewohnten Bild der Absorptionsspektren von 2,3-Dihydrobilatrienen-abc (vgl. z. B. Abb. 10). Eine intensive kurzwellige Bande und eine schwächere im langwelligen Bereich dominieren das Spektrum. Streckung im Bereich der Bindung 14—15 (*ssa*, *asa*) erzeugt den Typ b, der durch die starke Intensivierung der langwelligen Bande unter gleichzeitiger Reduktion der Intensität der kurzwelligen Bande charakterisiert wird. Zwischen diesen beiden Banden treten Absorptionen auf, die beim Typ a vernachlässigbare Intensität besitzen. Zur Intensitätsinversion gestreckter Formen im Bereich der Bindung 14—15 tritt bei *anti*-Konformationen im Bereich der Bindung 10—11 ein kräftiger Intensitätsgewinn der „zweiten“ langwelligen Bande, so daß beim Phänotyp die beiden langwelligen Banden die Spektren dominieren. Besonders bemerkenswert ist also, daß die Intensitätsrelation der „zirkulären“ Anordnung in 2,3-Dihydrobilatrienen-abc sich nicht durch eine beliebige Streckung umkehren läßt, sondern daß dazu eine Änderung der

Konformation von *syn* nach *anti* (und nicht etwa der *Konfiguration*, wie im vorangegangenen Abschnitt illustriert!) an der Bindung 14—15 oder 10—11 erforderlich ist, wobei zwischen diesen beiden Möglichkeiten aufgrund

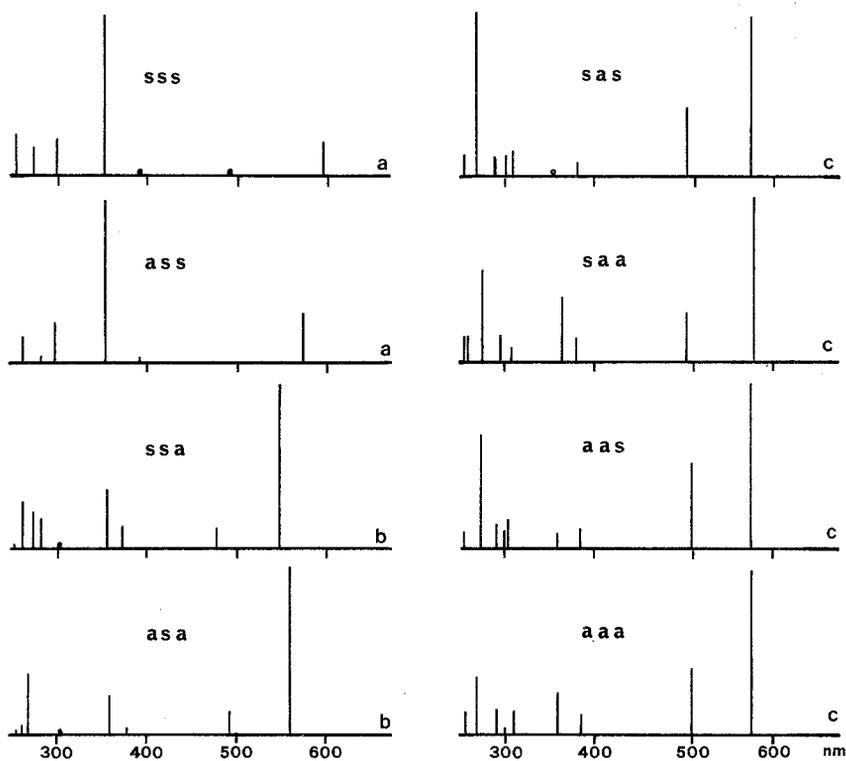
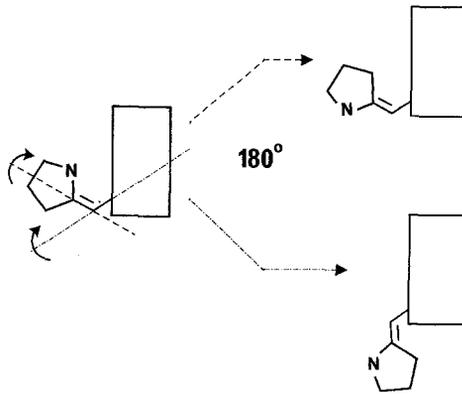


Abb. 12. PPP-Rechenergebnisse für das chromophore System von (*Z,Z,Z*)-2 in den Konformationen 5 *syn*-10 *syn*-14 *syn* (*sss*), 5 *anti*-10 *syn*-14 *syn* (*ass*), 5 *syn*-10 *syn*-14 *anti* (*ssa*), 5 *anti*-10 *syn*-14 *anti* (*asa*), 5 *syn*-10 *anti*-14 *syn* (*sas*), 5 *syn*-10 *anti*-14 *anti* (*saa*), 5 *anti*-10 *anti*-14 *syn* (*aas*) und 5 *anti*-10 *anti*-15 *anti* (*aaa*), wobei $\alpha_s = 180 - \alpha_a = \gamma_s = 180 - \gamma_a = 15^\circ$ und $\beta_s = 180 - \beta_a = 10^\circ$; Spektrentypen a, b, c

der Intensität der zweiten langwelligen Bande zu unterscheiden ist. Damit kann das ursprüngliche Kriterium für gestreckte Formen des Bilatrien-abc-Chromophors⁵ für diese Verbindungsgruppe und damit den eigentlichen Chromophor des Phytochroms präzisiert werden: Wie schon die Konfigurationsänderungen an der 5-Methinposition bleibt auch die konformative Änderung von *syn* nach *anti* in diesem Bereich ohne

wesentliche Konsequenzen für den Spektrentyp (vgl. dazu die Chromophortypen des Schema 3). Nur die Konformationsänderung an 10—11 und/oder 14—15 führt zur Intensitätsinversion der „Hauptbanden“. Dies erklärt sich vor allem aus der Tatsache, daß die Rotation um 180° an der exocyclischen Doppelbindung lediglich Ringatome vertauscht, bei Rotation an exocyclischen Einfachbindungen jedoch mit der Rotationsbewegung auch eine Translation eines exocyclischen Doppelbindungsfragmentes mitsamt dem daran befindlichen Ringsystem verknüpft ist (Schema 4).

Schema 4



Die Konformationsanalyse des für das Phytochromproblem² relevanten Diastereomeren der Konfiguration (4*Z*,9*Z*,15*E*) liefert ein völliges analoges Bild: Wie in Abb. 11 läßt sich das berechnete Spektrum der Abb. 10 für (*Z,Z,E*)-2 dem experimentellen Befund anpassen. Eine verstärkte Torsion an der Bindung 14—15 ist dafür, wie mit Kraftfeldrechnungen belegt³², naheliegend. Daß im Bereich des (*E*)-konfigurierten Fragmentes die Konformation in Lösung 14-*synclinal* ist, kann aus einschlägigen NOE-Experimenten abgeleitet werden²⁸.

Geht man nun für das (*Z,Z,E*)-Diastereomere in Analogie zu Abb. 12 vor, so erhält man, wie zu erwarten, ein vergleichbares Bild: Die Konformationen *sss* und *ass* sind wiederum zum Spektrentyp a, *ssa* und *asa* zum Typ b und jene, die im Bereich der 10-Methingruppe *anti* angeordnet sind, zum Phänotyp c zugehörig. Auch für dieses Diastereomere folgen damit die beim (*Z,Z,Z*)-Diastereomeren abgeleiteten „Streckungskriterien“. Als Beleg seien in Abb. 13 die berechneten Spektren der *ssa*, der *sas* und der *saa* Konformationen dargestellt.

Ergänzend sei noch bemerkt, daß die Bindungsordnungen und die π -Ladungsdichteverteilung von Grundzustand und tiefstem angeregtem

Zustand für die einzelnen Diastereomeren und ihre Konformationsfamilien vom Bild, das für die (Z,Z,Z) -*sss*-Spezies (vgl. Schemata 1 und 2) erhalten wurde, weitgehende Übereinstimmung zeigen, wenn die Abweichung von der planaren Anordnung gleichgehalten wird.

Im Hinblick auf das Phytochromproblem und auch die Algenbiliproteide ergibt sich aus dieser Untersuchung die Notwendigkeit, die Natur

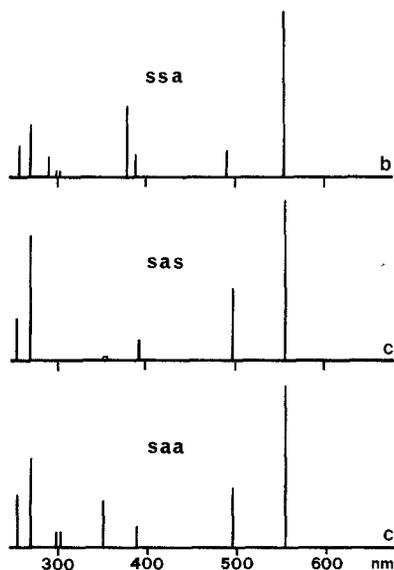


Abb. 13. PPP-Rechnergebnisse für das chromophore System von $(4Z,9Z,15E)$ -2 in den Konformationen $5\text{ syn-}10\text{ syn-}14\text{ anti}$ (*ssa*), $5\text{ syn-}10\text{ anti-}14\text{ syn}$ (*sas*) und $5\text{ syn-}10\text{ anti-}14\text{ anti}$ (*saa*) mit $\alpha_s = \gamma_s = 15^\circ$, $\beta_s = 10^\circ$, $\beta_a = 170^\circ$ und $\gamma_a = 165^\circ$

einer ausgeprägten Schulter der langwelligen Bande experimentell abzuklären. Dies sollte dann einen Hinweis auf die Stereochemie im Bereich des 10-Methinfragmentes ermöglichen. Das gilt streng zwar nur unter der Annahme ungeladener Chromophore, wie aus Abschätzungen jedoch folgt, ändert die Deprotonierung an N_{21} oder Protonierung an N_{22} den Spektrentyp nur geringfügig.

Experimenteller Teil

Die in der vorliegenden Mitteilung verwendeten Verbindungen wurden bereits beschrieben: (Z) -**1**³³, (Z,Z,Z) -**2**³⁴, (Z) -**3**¹⁴, (Z,Z,Z) -**4 a**¹⁴, (Z,Z,Z) -**4 b**¹⁴, (Z,Z,Z) -**5**²⁸, (E,Z,Z) -**5**²⁸, (Z,Z,Z) -**6**²⁸ Aetiobiliverdin-IV- γ ³⁵, N_{21} - N_{24} -Methano-aetiobili-

verdin-IV- γ^{20} . Als Lösungsmittel fanden solche von Uvasol-Qualität (Merck) Verwendung; CHCl_3 wurde vor Gebrauch jeweils über Al_2O_3 perkoliert, 2-Methyltetrahydrofuran (Fluka) destillierte man vor Gebrauch über K unter Argonatmosphäre.

Die Absorptionsspektren erhielt man mit Hilfe eines Perkin-Elmer-330-Spektralphotometers, für Tieftemperaturmessungen stand dazu ein Oxford-CF 204-Kryostat, bzw. ein optisches Quarz-*Dewar*-System zur Verfügung.

Die Molmassenbestimmungen erfolgten mit einem Knauer-Dampfdruck-Osmometer bei 37 °C in CHCl_3 (Uvasol, vor Gebrauch über Al_2O_3 , Akt. II, perkoliert).

Die Rechnungen führte man am Rechenzentrum der *Johannes-Kepler*-Universität durch.

Literatur

- ¹ 60. Mitt.: Falk H., Müller N., Organ. Magnet. Res., im Druck.
- ² Für Übersichten s. *Encycl. Plant Physiol.* **16 A** und **16 B** (1983).
- ³ Falk H., Light Absorption of Bilatrienes-abc and 2,3-Dihydrobilatrienes-abc. In: Tetrapyrroles. Optical Properties and Structure. De Gruyter. (Im Druck.)
- ⁴ Vgl. dazu die vorangegangenen Mitt. dieser Reihe.
- ⁵ Burke M. J., Pratt D. C., Moscowitz A., *Biochemistry* **11**, 4025 (1972).
- ⁶ Sugimoto T., Onishi M., Suzuki H., *J. Phys. Soc. Jap.* **43**, 619 (1976); Sugimoto T., Inoue Y., Suzuki H., Furuya M., *Photochem. Photobiol.* **39**, 697 (1984).
- ⁷ Chae Q., Song P., *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4176 (1975).
- ⁸ Wagniere G., Blauer G., *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 7806 (1976).
- ⁹ Scheer H., Formanek H., Schneider S., *Photochem. Photobiol.* **36**, 259 (1982).
- ¹⁰ Scharnagl C., Köst-Reyes E., Schneider S., Köst H. P., Scheer H., *Z. Naturforsch.* **38 c**, 951 (1983).
- ¹¹ Falk H., Höllbacher G., *Monatsh. Chem.* **109**, 1429 (1978).
- ¹² Margulies L., Toporowicz M., *J. Amer. Chem. Soc.* **106**, 7331 (1984); wir sind Herrn Prof. Margulies für die Übersendung des Manuskripts sehr verbunden.
- ¹³ Bloor J. E., Brearly N., *Can. J. Chem.* **43**, 1761 (1965); QCPE-Programm Nr. 71/2.
- ¹⁴ Falk H., Kapl G., Müller N., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **115**, 1442 (1984).
- ¹⁵ a) Kratky C., Jorde C., Falk H., Thirring K., *Tetrahedron* **39**, 1859 (1983); b) Sheldrick W. S., *Isr. J. Chem.* **23**, 155 (1983); c) Kratky C., Falk H., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **116**, 607 (1985); d) Kratky C., Falk H., Grubmayr K., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **116**, 761 (1985).
- ¹⁶ Wachter A., Simon W., *Helv. Chim. Acta* **52**, 371 (1969).
- ¹⁷ Franzen J. S., Stephens R. E., *Biochem.* **2**, 1321 (1963).
- ¹⁸ Falk H., Grubmayr K., Höllbacher G., Hofer O., Leodolter A., Neufingerl F., Ribó J. M., *Monatsh. Chem.* **108**, 1113 (1977).
- ¹⁹ Falk H., Schlederer T., Wolschann P., *Monatsh. Chem.* **112**, 199 (1981).
- ²⁰ Falk H., Thirring K., *Tetrahedron* **37**, 761 (1981).
- ²¹ Falk H., Margulies L., unveröffentlicht.
- ²² Falk H., Kapl G., Müller N., *Monatsh. Chem.* **114**, 773 (1983).
- ²³ Falk H., Müller N., Vormayr G., *Organ. Magnet. Res.* **22**, 576 (1984); Falk H., Grubmayr K., Müller N., Vormayr G., *Monatsh. Chem.* **116**, 53 (1985).
- ²⁴ Fukui K., Yonezawa T., Nagata C., *J. Chem. Phys.* **26**, 831 (1957).
- ²⁵ Falk H., Rothböck M., in Vorbereitung.

- ²⁶ Falk H., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **115**, 101 (1984).
- ²⁷ Bonfiglio J. V., Bonnett R., Buckley D. G., Hamzetash D., Hursthouse M. B., Abdul Malik K. M., Naithani S. C., Trotter J., *J. Chem. Soc. Perkin I* **1982**, 1291.
- ²⁸ Falk H., Grubmayr K., Kapl G., Müller N., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **23**, 187 (1983).
- ³⁰ Falk H., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **114**, 983 (1983).
- ³¹ Kratky C., Falk H., Grubmayr K., *Monatsh. Chem.* **116**, 745 (1985).
- ³² Falk H., Müller N., *Tetrahedron* **39**, 1875 (1983).
- ³³ Falk H., Grubmayr K., Kapl G., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **113**, 1329 (1982).
- ³⁴ Falk H., Zrunek U., *Monatsh. Chem.* **114**, 1107 (1983).
- ³⁵ Falk H., Grubmayr K., *Synthesis* **1977**, 614.