

**Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 74. Mitt. [1]:
Zur Steuerung des Diastereomeren- und Konformerengleichgewichts von Bilatrienen-abc durch 10-Heteroarylsubstituenten mit Wasserstoffbrücken-Acceptor- und Donorfunktionen**

Heinz Falk*, Norbert Müller und Helmut Wöss

Institut für Chemie, Johannes-Kepler-Universität, A-4040 Linz, Austria

(Eingegangen 16. Dezember 1986. Angenommen 14. Januar 1987)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, LXXIV:
Control of the Diastereomeric and Conformational Equilibria of Bilatrienes-abc by 10-Heteroaryl Substituents with Hydrogen Bonding Acceptor and Donor Functions*

10-(2-Pyridyl)-, 10-(2-pyrrolyl)-, and 10-(2-imidazolyl)-bilatrienes-abc were prepared and their configurations and conformations in several solvents were investigated using UV-VIS-spectroscopy and NMR-techniques. Whereas the pyridyl and the pyrrolyl derivatives adopt the common circular helical arrangement of the bilin chromophor in a variety of solvents like chloroform, methanol, and dimethylsulfoxid, the imidazolyl derivative exhibits a dramatic solvent dependence of its geometry. It is of circular helical form in methanol; in chloroform, however, it adopts a "stretched" arrangement at the 10-methine position with an intermediate exchange (NMR-timescale) between the two identical tautomers at room temperature. In dimethylsulfoxide the population of the two diastereomers is comparable and exchange at room temperature is slow enough to allow their characterisation by ¹H-NMR. A variable temperature study allowed a determination of thermodynamic and kinetic parameters for this isomerising system.

(Keywords: 10-Heteroaryl-bilatrienes-abc; Hydrogen bonding; Conformational analysis; ¹-NMR; Solvent dependence)

Einleitung

Als prosthetische Gruppe der Phycocyanine und des Phytochroms nehmen 2,3-Dihydrobilatriene-abc eine weitgehend gestreckte Konformation ein. Dementsprechend zielen Modellversuche darauf ab, diese Art der Geometrie auch ohne die Vermittlung eines Proteins zu provozieren. Im System 2,3-Dihydrobilatrien-abc—Hexamethylphosphorsäuretriimid ist es kürzlich erstmals gelungen, den sonst circular-helikalen

Chromophor mit (4*Z*,9*Z*,15*Z*)-5*sp*,10*sp*,14*sp*-Geometrie in einer „gestreckten“ Anordnung mit (4*Z*,9*E*,15*Z*)-5*sp*,10*ap*,14*sp*-Geometrie zu stabilisieren [2]. Da hierbei in erster Linie ein intermolekulares Wasserstoffbrückenbindungssystem eine Rolle spielt, schien es nun wünschenswert, ein Modellsystem zu konzipieren, in dem entsprechende intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungssysteme dafür sorgen, daß solche gestreckten Anordnungen spontan ausgebildet werden. Dafür schienen uns heterocyclische Analoga der kürzlich vorgestellten 10-Arylbilatriene-abc [1] geeignet. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich nun mit der Darstellung und strukturanalytischen Untersuchung solcher Systeme.

Ergebnisse und Diskussion

Prinzipielle Aspekte

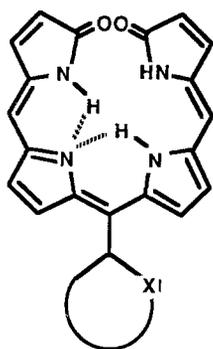
Eine Entkopplung des ausgeprägten und effizienten intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungssystems vor allem im Bereich des Pyrromethenfragments von Bilatrienen-abc könnte durch einen in Position „10“ des Chromophors angebrachten Heteroarylrest auf zweierlei Weise erzwungen werden. Einerseits kann dies unter Heranziehung eines orthoständigen Heteroatoms mit einsamem Elektronenpaar, das als Acceptor einer Wasserstoffbrücke zum pyrrolischen Fragment dienen kann (I = II, Schema 1), versucht werden. Andererseits bietet ein Heteroaromat mit acidem Wasserstoff, d. h. einem Wasserstoffbrückendonator in dieser Position, eine komplementäre Möglichkeit für dieses Vorhaben (III = IV, Schema 1).

Als konkrete Realisierung ist für das System I = II der Pyridinring und für das System III = IV der Pyrrolring eine naheliegende Wahl. Im Extremfall könnte man sowohl Acceptor- wie Donorfunktion in einem einzigen Arylrest vereinigen, wie dies in Schema 1 am System V = VI gezeigt ist. Für die Realisierung eines solchen Systems ist wohl der Imidazolring der erfolgversprechendste Kandidat.

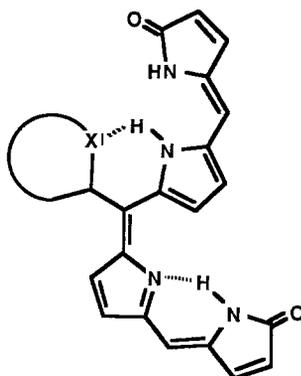
Syntheseaspekte

Während das Pyridinderivat 1 unter Verwendung von HCl oder Trifluoressigsäure in der kürzlich beschriebenen Weise [1] problemlos erhalten werden kann, sind Pyrrolderivate nur zugänglich, wenn der Pyrrolring in seinen Elektronendonoreigenschaften durch wenigstens zwei Substituenten mit elektronenanziehenden Eigenschaften abgeschwächt wird. Dies führt aber nur bei Verwendung von HCl zur Bildung von 2, mit Trifluoressigsäure als Kondensationskatalysator ist dieser Reaktion kein Erfolg beschieden. Ein 10-Aryl-rubin mit diesem Substitutionsmuster am Pyrrolring ist in der Literatur schon früher von *Hans*

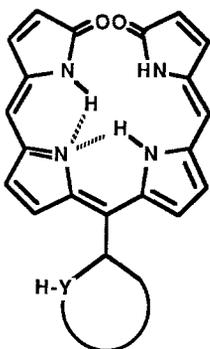
Schema 1



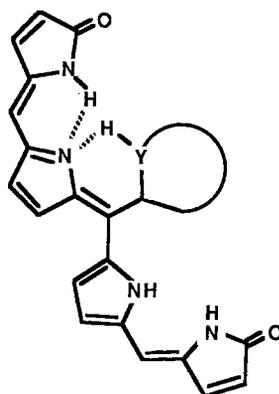
I



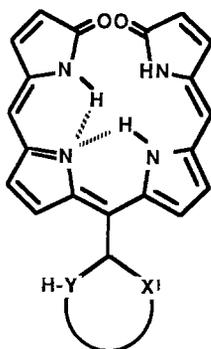
II



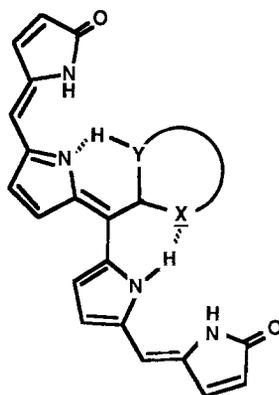
III



IV

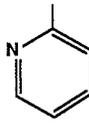
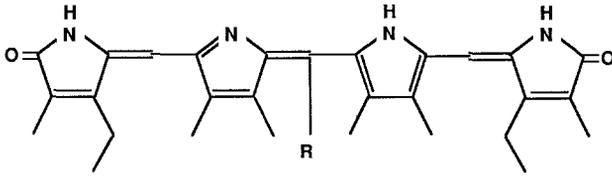
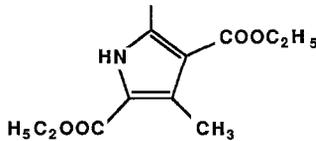
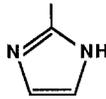


V



VI

Fischer im Zusammenhang mit der Aufklärung der *Gmelin*-Reaktion beschrieben worden [3]. Das Imidazolderivat **3** wird wiederum in der üblichen Weise [1] unter Verwendung von HCl problemlos erhalten.

**1****2****3****4****5**

Strukturelle Aspekte

Wie in der vorangegangenen Mitteilung [1] gezeigt, sind in Hinblick auf das strukturelle Verhalten von 10-Arylbilatrienen-abc (**4**) im Vergleich zu Bilatrienen-abc (**5**), die Abhängigkeit der Absorptionsspektren vom Lösungsmittel (das Verhältnis der Extinktionen von kurz- zu langwelliger Bande für die circular-helikale Anordnung von Bilatrienen-abc liegt im Bereich zwischen 3 und 4, wogegen für „gestreckte“ Geometrie dieses Verhältnis um und unter 1 liegt) und der Einfluß des Ringstromeffekts auf die zum Arylrest benachbarten Chromophorsubstituenten gute Indikato-

ren. 10-Arylbilatriene-abc (wie **4**) zeigen nach diesen Untersuchungen ebenfalls das für Bilatriene-abc (**5**) charakteristische Verhalten — der Bilinchromophor nimmt eine circular-helikale Geometrie [(4*Z*,9*Z*,15*Z*)-5*sp*,10*sp*,14*sp*] ein, die die vorherrschende Population in sämtlichen Lösungsmitteln charakterisiert, lediglich in Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*) wird teilweise eine „gestreckte“ Anordnung mit (4*Z*,9*E*,15*Z*)-5*sp*,10*ap*,14*sp*-Geometrie populiert. Die Ebene des Arylrestes in 10-Arylbilatrienen-abc mit circular-helikaler Anordnung ist gegenüber der „mittleren Chromophorebene“ um etwa 60° tordiert. Dementsprechend sind auch die Protonenresonanzsignale der Methylgruppen in den Positionen „8“ und „12“ von 10-Arylbilatrienen-abc durch den Ringstromeffekt gegenüber jenen von **5** um etwa 0.8 ppm diamagnetisch verschoben. Die entsprechenden Daten für die Verbindungen **1** und **2** (Abb. 1) belegen zweifelsfrei, daß weder die Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften des Pyridinringes von **1** noch die Wasserstoffbrückendoneigenschaften des Pyrrolringes von **2** ausreichen, um eine ausgeprägte Änderung des Konformationsgeschehens gegenüber 10-Arylbilatrienen, wie **4** (und damit gegenüber Bilatrienen-abc, wie **5**) zu bewirken. Damit kommt diesem System eine vorherrschend populierte circular-helikale Anordnung des Chromophors im Sinne der Geometrie von I und III zu, wobei in aprotisch polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid und *HMPT* die Populationen etwas in Richtung der Anordnungen II und IV verschoben werden (für Bilatriene-abc, wie **5**, vgl. [2]).

Die Situation ändert sich jedoch dramatisch im Falle des 10-Imidazolylderivates **3** (s. Abb. 1): Wie das Intensitätsverhältnis im wenig polaren Lösungsmittel Chloroform zeigt, liegt der Bilinchromophor überwiegend in einer gestreckten Anordnung vor. Im polaren protischen Lösungsmittel Methanol ist hingegen die circular-helikale Anordnung überwiegend populiert! In polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylsulfoxid oder *HMPT*, liegen offenbar beide Formen in vergleichbaren Anteilen vor. Die strukturellen und dynamischen Details dieses hochinteressanten Systems werden über die Kernresonanzspektroskopie zugänglich:

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** in Methanol-*d*₄ zeigt einerseits die für die circular-helikale Anordnung des Bilinchromophors charakteristischen Kern-*Overhauser*-Effekte zwischen CH₃CH₂-3,17 und CH-5,15 bzw. CH₃-7,13 und CH-5,15 sowie zwischen CH₃-8,12 und den beiden Imidazolprotonen, wobei letzterer negatives Vorzeichen hat und möglicherweise aus einem Transfer über das Imidazol-N-D-Fragment zustande kommt. Andererseits beobachtet man die charakteristische diamagnetische Verschiebung des Signals für CH₃-8,12 durch den Ringstromeffekt auf 1.36 ppm (vgl. [1]). Damit ist für Methanol als Lösungsmittel die Struktur der vorherrschenden Spezies von **3** als (4*Z*,9*E*,15*Z*)-5*sp*,10*ap*,14*sp* bzw.

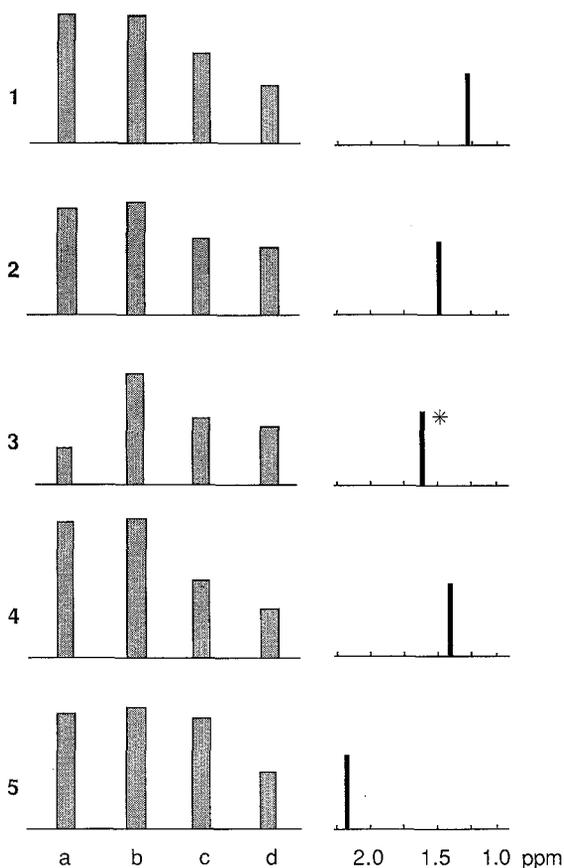


Abb. 1. UV-VIS- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1**–**5**: Verhältnis der Extinktionen von kurz- und langwelliger Absorptionsbande in CHCl_3 (a), CH_3OH (b), CH_3SOCH_3 (c) und HMPT (d); δ ... chemische Verschiebung der Protonen CH_3 -8,12 (CDCl_3) bei 300 K bzw. 211 K (*)

(4*Z*,10*E*,15*Z*)-5*sp*,9*ap*,14*sp* (vgl. Formelschema, A) festgelegt. Man beachte, daß sich in diesem Fall die Spezifizierung (9*E*) bzw. (10*E*) und 10*ap* bzw. 9*ap* aus der höheren Priorität des Imidazolringes ergibt, was aber an der circular-helikalen Anordnung des Bilinchromophors nichts ändert! Die Geschwindigkeit des intramolekularen Protonenaustausches innerhalb des Pyrromethenfragmentes (Gleichgewicht a) in Methanol, d. h. also zwischen dem 22*H*- und dem 23*H*-Tautomeren, ist gemessen an der NMR-Zeitskala rasch, so wie dies ja auch bei 10-Arylbilatrienen-abc [1] und Bilatrienen-abc [4] generell zu beobachten ist. Eine Verbreiterung der Signale für die Imidazolprotonen und für CH_3 -8,12 weist auf eine

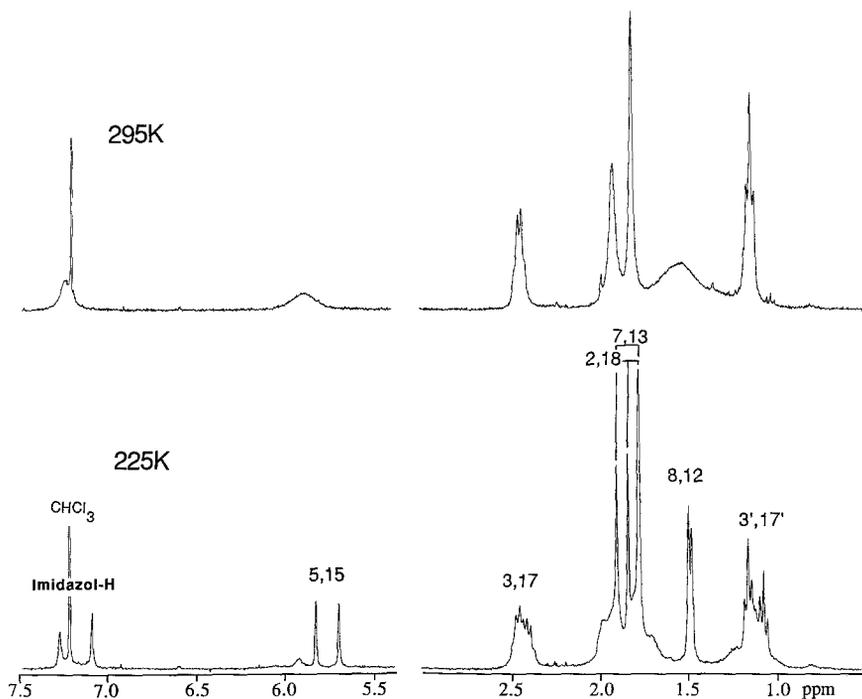


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren von 3 in CDCl₃ bei 295 und 225 K

Diastereometrie aufgrund der gehinderten Rotation am 10-Methinfragment hin.

Demgegenüber zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von 3 in Chloroform bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signalgruppen, die eine Lokalisierung oder gar Interpretation unmöglich machen. Erst bei Abkühlung (bis 211 K) wird der Austauschprozeß langsam genug, um die Beobachtung von einer gegenüber symmetrisch substituierten Bilatrienen-abc verdoppelten Anzahl an Signalen zuzulassen, die zwei genau im Verhältnis 1 : 1 populierten Spezies zuzuordnen sind. Diese Populationsverteilung erweist sich über das mögliche Beobachtungstemperaturintervall von etwa 40° als temperaturunabhängig, was auf ein austauschendes System zweier identischer Tautomerer hinweist. Für den Protonenübergang zwischen den beiden Tautomeren lassen sich die kinetischen Parameter aus insgesamt fünf Koaleszenzphänomenen abschätzen: $\Delta G_{298}^\ddagger = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 168 \text{ J mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$. Kern-Overhauser-Effekte lassen sich bei 225 K jeweils für diese Spezies zwischen CH₃CH₂-3,17 und CH-5,15 bzw. CH₃-7,13 und CH-5,15 nachweisen, die Geometrie an den

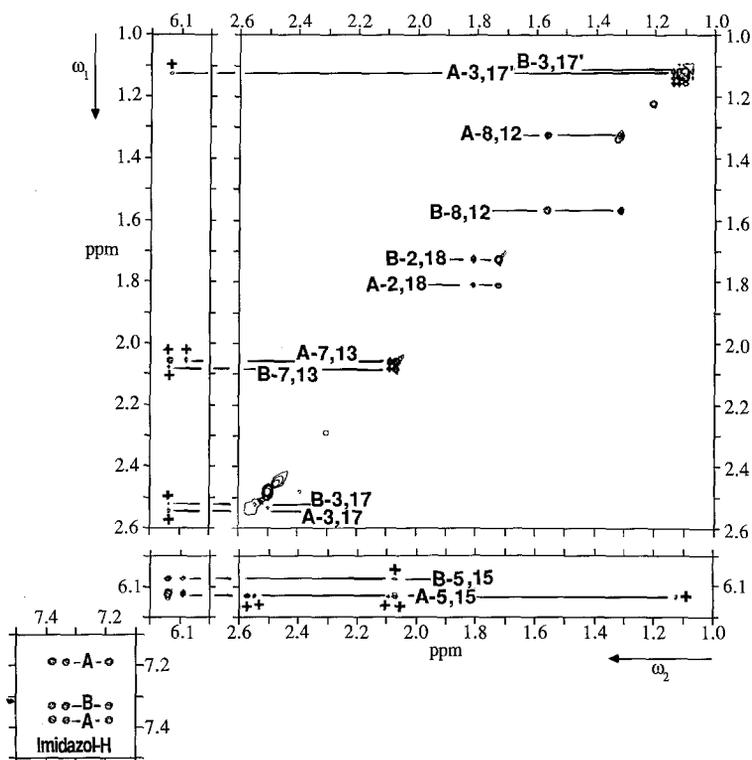


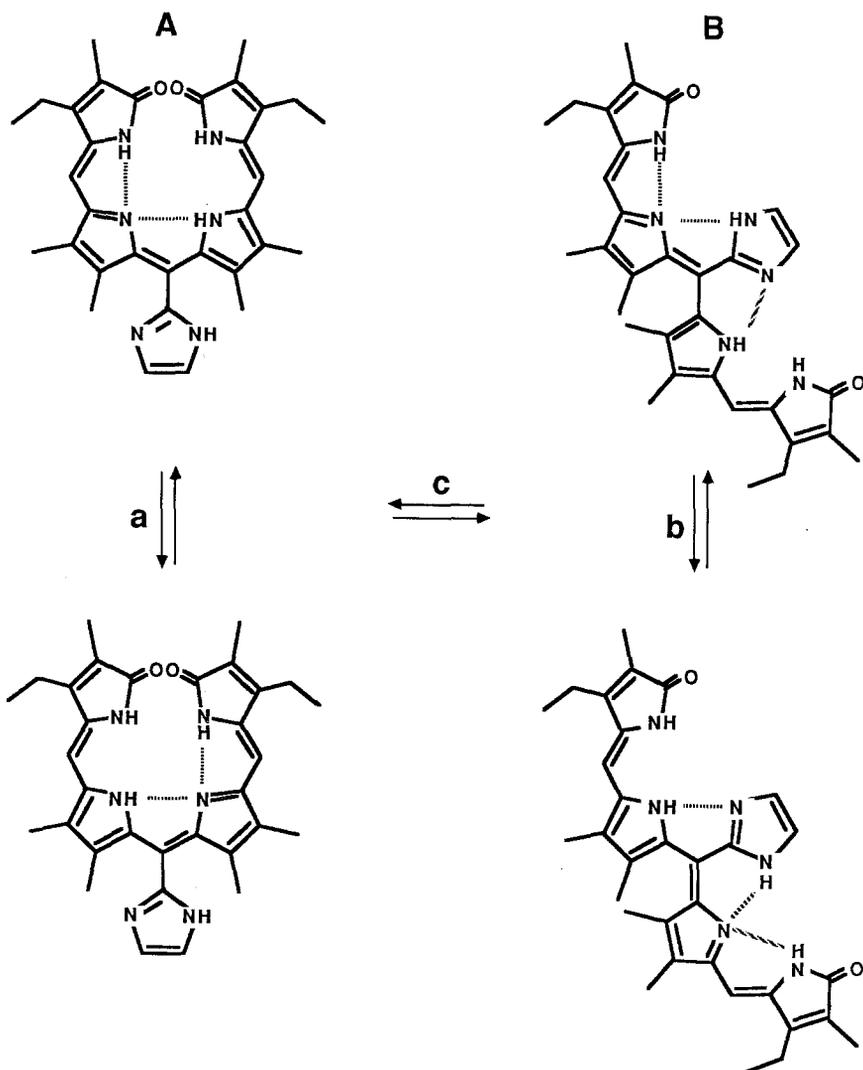
Abb. 3. NOESY-Experiment für **3** in Dimethylsulfoxid bei 298 K (die nicht mit einem Vorzeichen versehenen Austausch- und Diagonalpeaks haben negatives Vorzeichen)

beiden terminalen Methinfragmenten ist deshalb (4*Z*)-5*sp* und (15*Z*)-14*sp*. Dagegen findet man keinen Magnetisierungstransfer zwischen CH₃-8,12 und den Imidazolprotonen. Ebenso sind die Signale von CH₃-8,12 nicht durch einen Ringstromeffekt nach niedrigerer Frequenz verschoben (Abb. 1).

Das ¹³C-NMR-Spektrum in Chloroform zeigt bei Raumtemperatur eine starke Verbreiterung im Bereich der quartären Kohlenstoffsignale. Bei Absenkung der Temperatur auf 260 K beobachtet man das Erscheinen eines charakteristischen Signals bei 154 ppm, das, wie an entsprechenden Systemen beobachtet [5], dem C=N-Signal (C-6) zuzuordnen ist. Spektren bei tieferen Temperaturen konnten in diesem Fall wegen der Löslichkeit von **3** nicht erhalten werden. Damit handelt es sich in Chloroformlösungen von **3** um das Gleichgewichtssystem (b im Formelschema) zwischen zwei identischen Tautomeren (B) der Geometrien

(4*Z*,9*Z*,15*Z*)-5*sp*,10*sp*,14*sp* und (4*Z*,10*Z*,15*Z*)-5*sp*,9*sp*,14*sp*, wobei wiederum zu beachten ist, daß es sich hierbei um eine gestreckte Anordnung handelt und die Zuordnung (9*Z*)-10*sp* bzw. (10*Z*)-9*sp* aus der formalen Situation (der Imidazolring hat in seiner Priorität Vorrang vor dem Pyrrolring) resultiert.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur zeigt schließlich zwei Sätze von Signalen im Verhältnis 3:1



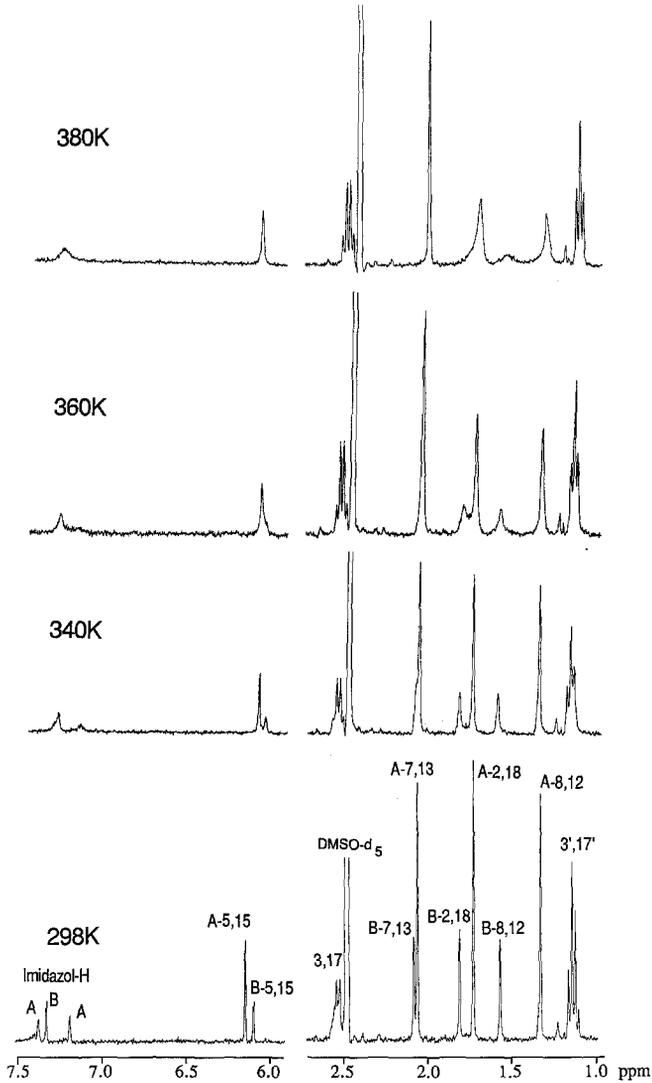


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **3** in Dimethylsulfoxid

populierter nichtidentischer Spezies A und B. Die vorwiegend populierte Spezies A kann auf Grund der Lage des durch den Ringstromeffekt verschobenen Signals von CH_3 -8,12 bei 1.32 ppm unmittelbar einer circular-helikalen Anordnung zugeordnet werden. Ein qualitatives *For-sén-Hofmann*-Experiment und anschließend das 2D-NOE und Aus-

tausch-Spektrum (vgl. Abb. 3) ermöglichen jeweils Zuordnung und Konformationsbestimmung im Bereich der Methinfragmente in Positionen 5 und 15, d. h. Kern-*Overhauser*-Effekte zwischen H-5 und CH_3CH_2 -3, CH_3CH_2 -3 bzw. CH_3 -7 der Spezies A. Austauschphänomene zwischen A und B sind für jeweils die Signale entsprechend CH_3 -8, CH_3 -7, CH_3 -2, CH-5,15 und die Imidazol-Protonen zu beobachten. Zusätzlich beobachtet man transferierte Kern-*Overhauser*-Effekte von H-5 der Form A auf CH_3CH_2 -3 und auf CH_3 -7 der Form B sowie von H-5 der Form B auf CH_3 -7 der Form A. Dementsprechend stehen in diesem System die gestreckte Anordnung, wie sie in Chloroformlösungen bevorzugt wird, und die circular-helikale Anordnung, wie sie in methanolischer Lösung auftritt, miteinander im Gleichgewicht.

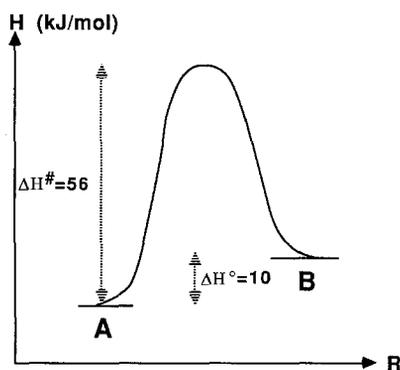


Abb. 5. Enthalpieprofil für das Gleichgewichtssystem der gestreckten und circularen Formen von 3

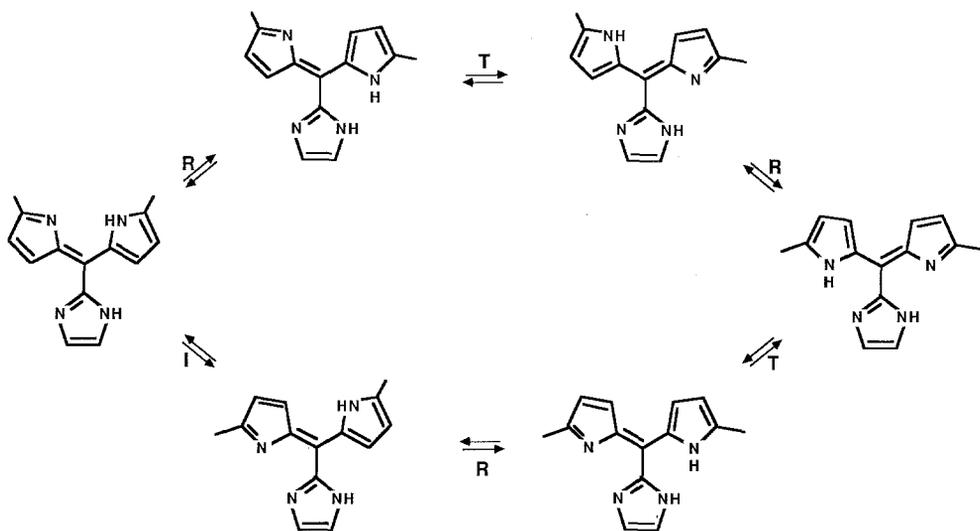
Abbildung 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von 3 in Dimethylsulfoxidlösung, wobei mit fallender Temperatur nacheinander vier Koaleszenzphänomene zugänglich werden, und zwar für CH_3 -8, CH_3 -2, CH-5,15 und CH_3 -7.

Aus diesen Daten läßt sich der vollständige Satz der thermodynamischen und kinetischen Parameter des Systems ableiten, wie dies in Abb. 5 illustriert ist ($\Delta G_{298}^\circ = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -5.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 37 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 56 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -63 \text{ J mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$).

Wie die Linienformen der Spektren in Abb. 4 aber auch zeigen, sind in Dimethylsulfoxidlösungen die Tautomerisierungsprozesse (Wege a, b in der Formelübersicht) sowohl für die gestreckte als auch für die circular Form gemessen an der ^1H -NMR-Skala sehr rasch. Dieser Umstand läßt damit auch bezüglich des Ablaufes der Interkonversion zwischen gestreckter und circularer Anordnung Vermutungen zu: Für diesen Inter-

konversionsprozeß (Weg c in der Formelübersicht) gibt es im Prinzip zwei mögliche Wege, wie dies in Schema 2 gezeigt ist. Einerseits eine Abfolge von Rotation (R) an der Einfachbindung 10—11, Tautomerisierung (T) des 23*H*- zum 22*H*-Tautomeren und Rotation (R) an der so entstandenen Einfachbindung 9—10. Der zweite Weg beinhaltet die Isomerisierung (I) an der Doppelbindung 9—10 und anschließende Relaxation durch Rotation an der Einfachbindung 10—11 (R) mit nachfolgender Tautomerisierung (T). Da, wie oben diskutiert, die Tautomerisierungsvorgänge in Dimethylsulfoxid rasch sind und Rotationen an Einfachbindungen in diesem Fall ebenfalls energetisch eher wenig gehindert sind, ist zu vermuten, daß der Interkonversionsprozeß bevorzugt über den ersten Weg und nicht über die Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung abläuft. In dieser Richtung ließe sich auch die relativ hohe Aktivierungsentropie dieses Vorganges interpretieren.

Schema 2



Damit liegt aber für die Interkonversion zwischen gestreckten und circularen Formen von Bilatrienen-abc erstmals eine obere Grenze für die Aktivierungsenthalpie von etwa 50 kJ mol^{-1} vor, da ja in diesen die zu erwartende zusätzliche Hinderung durch den 10-Imidazolring wegfällt.

Die Ursache für das Verhalten des Systems 3 liegt in der delikaten Balance der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungssysteme: Während im polaren protischen Lösungsmittel Methanol das übliche Wasserstoffbrückenbindungsmuster des circular-helikalen Anordnungs-

typs von Bilatrienen-abc und 10-Arylbilatrienen-abc dadurch aufrechterhalten werden kann, daß die beiden Zentren des Imidazolrestes durch die Solvatisierung (Methanol stellt ja sowohl einen Wasserstoffbrücken-Donor als auch einen Akzeptor dar!) blockiert werden (A), überwiegt im wenig polaren Lösungsmittel Chloroform der Energiegewinn aus den drei intramolekularen Wasserstoffbrücken im System B gegenüber nur zwei möglichen im System A (Formelübersicht). Da die polaren aprotischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxid oder *HMPT* lediglich eine Wasserstoffbrückenacceptorfunktion anzubieten haben, wird der Imidazolring nur teilweise beansprucht — die Folge ist ein vergleichbar populiertes Gleichgewichtssystem zwischen den beiden Formen A und B.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit einem Heitztschmikroskop nach *Kofler* (Reichert, Wien). Die IR-, UV-VIS- und M-Spektren wurden mit Hilfe der Zeiss-IMR-, Perkin-Elmer-330- und Finnigan-MAT-115-Spektrometer erhalten. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-WM-360-Spektrometer aufgenommen, das mit einer B-VT-1000-Temperaturereinheit ausgestattet ist (geeicht mit CH₃OH im Tieftemperaturbereich und mit Glycol im Hochtemperaturbereich). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit selektiven 5-mm-Probenköpfen gemessen. Das NOESY-Experiment wurde mit der in [6] beschriebenen Pulssequenz (Mischungszeit 900 msec) durchgeführt, wobei durch Verwendung der TPPI-Technik (time proportional phase incrementation [7]) und entsprechende Datenmanipulation ein phasensensitives, rein absorptives Spektrum zu erzielen ist. Es wurde keine Nullquantenunterdrückung angewandt. Durch die phasensensitive Darstellung ist es möglich, positive NOE-Kreuzpeaks und negative Austauschkreuzpeaks zu unterscheiden. Es wurden 256 *t₁*-Inkrementen zu je 2 K Datenlänge und je 64 scans mit einer spektralen Breite von 2800 Hz in beiden Dimensionen aufgenommen. Vor der 2D-*Fourier*-Transformation wurde mit ($\pi/4$)-verschobenen Sinusfensterfunktionen multipliziert und auf 2 K \times 2 K mit Null aufgefüllt. Der 90°-Pulswinkel war 6,5 μ s. Für die Messungen verwendete man jeweils Lösungen von 10⁻³ mol l⁻¹ in CDCl₃, die vorher 15 min mit Argon gespült wurden. Die Verbindungen 1–3 erhält man nach der folgenden allgemeinen Vorschrift (s. [1]); 4 und 5 finden sich in Lit. [1].

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1–3

230 mg (1 mmol) 4-Ethyl-3-methyl-5-(3,4-dimethyl-pyrrol-2-yl-methyliden)-3-pyrrolin-2-on [8] wird zusammen mit 0,5 mmol des 2-Heteroarylaldehyds (2-Pyridin- und 2-Imidazol-carbaldehyd: Aldrich; 4-Methyl-3,5-dicarbomethoxy-pyrrol-2-aldehyd: [9]) in 2 ml 25%iger HCl suspendiert und 20 min bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird in ein Zweiphasensystem von je 50 ml CH₂Cl₂ und H₂O eingetragen, mit CH₂Cl₂ extrahiert, die CH₂Cl₂-Phase mit 5%iger NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abrotiert. Der Rückstand wird in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und eine Lösung von 113 mg 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (0,5 mmol) in 5 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 0,5 h Rühren bei Raumtemperatur setzt man eine Lösung von 100 mg Ascorbinsäure in 100 ml H₂O zu und extrahiert mit CHCl₃. Nach Waschen der organischen Phase mit 2%iger Triethylaminlösung und Wasser wird mit CH₂Cl₂/CH₃OH = 400/1 bis 100/1 an Al₂O₃ chromatographiert.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(2-pyridyl)-1,19,21,24-tetrahydro-23 H-bilin-1,19-dion [**1**; C₃₄H₃₇N₅O₂]

1 wird mit einer Ausbeute von 68% d. Th. erhalten; Schmp.: 266—268 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 8.8—7.3 (m, 5 H-Pyridyl), 6.15 (s, H-5,15), 2.58 (q, *J* = 7.7 Hz, CH₂CH₃-3,17), 2.04 (s, CH₃-7,13), 1.86 (s, CH₃-2,18), 1.27 (s, CH₃-8,12), 1.25 (t, *J* = 7.7 Hz, CH₂CH₃-3,17) ppm.

NOE: H-5,15 → CH₃-7,13, CH₂-3,17; CH₃-8,12 → H-Pyridin.

IR (KBr): ν = 1 668, 1 692 cm⁻¹.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} = 378 (64 200), 656 (17 300) nm (ε); UV-VIS (CH₃OH): λ_{max} = 375 (55 400), 658 (15 400) nm (ε); UV-VIS (Dimethylsulfoxid): λ_{max} = 381 (42 000), 648 (18 900) nm (ε); UV-VIS (HMPT): λ_{max} = 378 (42 000), 635 (24 700) nm (ε).

MS (70 eV, 150 °C): *m/e* (%) = 547 (17), 532 (34), 271 (11), 230 (11), 149 (15), 123 (12), 97 (29), 86 (64), 84 (100), 69 (48), 57 (85).

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(4-methyl-3,5-dicarbethoxy-2-pyrrolyl)-1,19,21,24-tetrahydro-23 H-bilin-1,19-dion [**2**; C₄₀H₄₇N₅O₆]

2 wird in einer Ausbeute von 21% d. Th. erhalten; Schmp.: 153—156 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 9.41 (breit, —NH), 6.16 (s, H-5,15), 4.30 (q, *J* = 7.0 Hz, OCH₂CH₃-5'), 4.0 (q, *J* = 7.5 Hz, OCH₂CH₃-3'), 2.68 (s, CH₃-4'), 2.60 (q, *J* = 7.6 Hz, CH₂CH₃-3,17), 2.07 (s, CH₃-7,13), 1.86 (s, CH₃-2,18), 1.49 (s, CH₃-8,12), 1.37 (t, *J* = 7.0 Hz, OCH₂CH₃-5'), 1.26 (t, *J* = 7.6 Hz, —CH₂CH₃-3,17), 0.85 (t, *J* = 7.5 Hz, OCH₂CH₃-3') ppm.

NOE: H-5,15 → CH₃-7,13, CH₂-3,17.

IR (KBr): ν = 1 690 cm⁻¹.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} = 386 (52 700), 670 (17 000) nm (ε); UV-VIS (CH₃OH): λ_{max} = 380 (50 700), 660 (15 100) nm (ε); UV-VIS (Dimethylsulfoxid): λ_{max} = 392 (45 100), 650 (20 700) nm (ε); UV-VIS (HMPT): λ_{max} = 380 (40 800), 640 (22 400) nm (ε).

MS (70 eV, 150 °C): *m/e* (%) = 693 (71), 678 (39), 648 (36), 647 (42), 587 (40), 574 (42), 449 (48), 391 (14), 324 (38), 234 (100), 219 (60), 178 (55), 163 (63), 91 (36), 57 (61).

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(2-imidazolyl)-1,19,21,24-tetrahydro-23 H-bilin-1,19-dion [**3**; C₃₂H₃₆N₆O₂]

3 wird in einer Ausbeute von 38% d. Th. erhalten; Schmp.: 325 °C (Zers.).

¹H-NMR (CD₃OD, δ, 360 MHz): 7.23 (breit, 2 H-Imidazolyl), 6.23 (s, H-5,15), 2.55 (q, *J* = 7.7 Hz, CH₂CH₃-3,17), 2.04 (s, CH₃-7,13), 1.76 (s, CH₃-2,18), 1.36 (s-verbreitert, CH₃-8,12), 1.17 (t, *J* = 7.7 Hz, CH₂CH₃-3,17) ppm.

NOE: s. Abb. 3.

IR (KBr): ν = 1 665, 1 695 cm⁻¹.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} = 380 (30 700), 645 (30 400) nm(ε); UV-VIS (CH₃OH): λ_{max} = 380 (46 400), 665 (14 500) nm(ε); UV-VIS (Dimethylsulfoxid): λ_{max} = 392 (38 600), 640 (21 100) nm(ε); UV-VIS (HMPT): λ_{max} = 390 (24 900), 630 (21 500) nm(ε).

MS (70 eV, 150 °C): *m/e* (%) = 536 (64), 520 (45), 399 (5), 309 (13), 218 (28), 203 (52), 189 (18), 175 (41), 161 (100).

Literatur

- [1] 73. Mitt.: *Falk H, Wöss H* (1987) *Monatsh Chem* 118 (in Druck)
- [2] *Falk H, Müller N, Wansch S* (1985) *Monatsh Chem* 116: 1087
- [3] *Fischer H, Hess R* (1931) *Hoppe Seylers Z Physiol Chem* 194: 193
- [4] *Falk H, Grubmayr K, Magauer K, Müller N, Zrunek U* (1983) *Isr J Chem* 23: 187
- [5] *Falk H, Müller N, Vormayr G* (1984) *Org Magn Reson* 22: 576
- [6] *Jeener J, Meier BH, Bachmann P, Ernst RR* (1979) *J Chem Phys* 71: 4546
- [7] *Bodenhausen G, Vold RL, Vold RR* (1980) *J Magn Reson* 37: 93
- [8] *Falk H, Leodolter A, Schade G* (1978) *Monatsh Chem* 109: 183
- [9] *Fischer H, Halbig P* (1926) *Liebigs Ann Chem* 447: 123