

**Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 77. Mitt. [1]
Synthese und Struktur von *b-Nor*-bilatrienen-*abc* und
b-Nor-biladienen-*ac* bzw. *Bi-9,9'*-dipyrrinonylidenen
und *Bi-9,9'*-dipyrrinonylenen**

Heinz Falk^{a,*}, Heinz Flödl^{a,†} und Ulrike Gabriella Wagner^b

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

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Austria

(Eingegangen 13. August 1987. Angenommen 2. September 1987)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments LXXVII: Synthesis and Structure of *b-Nor*-biladienes-*ac* and *b-Nor*-bilatrienes-*abc*, i.e., *Bi-9,9'*-dipyrrinonyles and *Bi-9,9'*-dipyrrinonylidenes, respectively*

B-Nor-biladienes-*ac* are prepared by oxidative coupling of dipyrinones in nearly quantitative yields. Further oxidation of these derivatives yields *b-nor*-bilatrienes-*abc*. Constitutions, tautomerism, configurations at exocyclic double bonds, and conformations at exocyclic chromophore single bonds are determined for the crystalline state and their states of solution using X-ray structural analysis and spectroscopic methods, respectively. *B-nor*-biladienes-*ac* are found to be of (4*Z*,15*Z*)5*sp*,9*sc*,14*sp* geometry, *b-nor*-bilatrienes-*abc* are planar systems of (4*Z*,9*E*,15*Z*) configuration in the crystal, whereas in solutions there are indications of a more twisted conformation at their exocyclic chromophore single bonds.

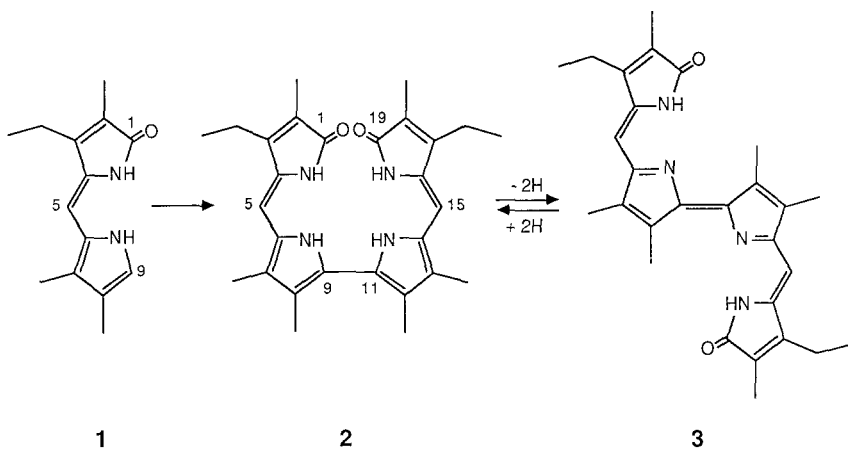
(Keywords: *b-Nor*-bilatriene-*abc*; *b-Nor*-biladienes-*ac*, X-Ray-crystallography, Structures in solution and crystals; Tautomerism; Configuration; Conformation)

Einleitung

In der vorangegangenen Mitt. [1] haben wir die Synthese von 2,2'-Bipyrrolen durch oxidative Kupplung entwickelt, wodurch über den damit in guten Ausbeuten auch zugänglichen 2,2'-Bipyrrol-5,5'-dicarbaldehyd entsprechende lineare Tetrapyrrole des *b-Nor*-Typs zugäng-

† Herr Dipl.-Ing. Heinz Flödl hat uns am 11. April 1988 für immer verlassen — wir trauern um ihn.

lich werden. Es war aber auf der Basis dieser oxidativen Kupplungsreaktion auch denkbar, daß Dipyrrinone ebenfalls zu einer solchen Dimerisierung fähig sein sollten, was dann auf direktem Weg zum angestrebten Chromophorsystem führen sollte. Die vorliegende Mitteilung berichtet nun über Synthese und Struktur von solchen, durch oxidative Kupplung von Dipyrrinonen zugänglichen linearen *b-Nor*-Tetrapyrrolen bzw. Bi-9,9'-dipyrrinonylen und Bi-9,9'-di-pyrrinonylidenen [2]. Systeme dieses Typs werden in der Literatur vereinzelt beschrieben [3—5], ihre Darstellung ist jedoch vergleichsweise aufwendig.



Ergebnisse und Diskussion

Syntheseaspekte

Wie aus den Ergebnissen der erwähnten Bipyrrrolsynthese [1] erwartet, erfolgt bei Umsatz von in Position „9“ unsubstituierten Dipyrrinonen wie **1** mit einer Reihe von Oxidationsmitteln Dimerisierung zum *b-Nor*-Biladien-*ac* **2**, die abhängig vom gewählten Oxidationsmittel von einer Oxidation zum *b-Nor*-Bilatrien-*abc* **3** gefolgt werden kann. In letzterem Fall läßt sich praktisch *in situ* **3** durch Umsatz mit Natriumborhydrid zu **2** reduzieren, wogegen in ersterem Fall die Oxidation von **2** zu **3** mit potenten Oxidationsmitteln unproblematisch ist. So sind, wie Tabelle 1 zeigt, für den Oxidationsschritt von **1** nach **2** neben Eisen-(III) auch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -(III) und in geringerem Maße auch SOCl_2 , SCl_2 oder CuCl_2 geeignet — der Schritt von **2** nach **3** bzw. direkt von **1** ausgehend nach **3** läßt sich mit Hilfe von AgNO_3 , N-Brom-succinimid, Chloranil oder *DDQ* erzielen. Ebenso führt aber auch anodische Oxidation von **1** bei einem Potential von 900 mV, wie im Exp. Teil beschrieben, zu quantitativen Ausbeuten an **3** bzw. durch nachfolgende Reduktion zu **2**. Für den

Tabelle 1. Umsetzungen von **1** zu **2** bzw. **3** (wenn nicht anders angegeben bei Raumtemperatur)

Edukt	Reagens	Molverhältnis	Reaktionsbedingungen	Produkt (%)	
				2	3
1	SCl ₂	1:1	CH ₂ Cl ₂ /5 min	40	40
1	S ₂ Cl ₂	1:1	CH ₂ Cl ₂ /5 min	40	40
1	SOCl ₂	1:1	CH ₂ Cl ₂ /5 min	50	0
1	SO ₂ Cl ₂	2:1	CH ₂ Cl ₂ /5 min	20	40
1	N-Bromsuccinimid	2:1	CHCl ₃ /2 h	10	80
1	N-Chlorsuccinimid	2:1	CHCl ₃ /50 °C/2 h	10	70
1	Na ₂ Cr ₂ O ₇	2:1	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂ /2 d	0	10
1	FeCl ₃	4:1	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂ /0.5 h	60	30
1	FeCl ₃	2:1	CH ₂ Cl ₂ /K ₂ CO ₃ /12 h	98	0
1	AgNO ₃	2:1	CH ₂ Cl ₂ /RT/1 h	5	95
1	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2:1	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂ /2 min	90	5
1	K ₃ [Fe(CN) ₆]	2:1	1 N HCl(CH ₂ Cl ₂)/10 min	0	50
1	CuCl ₂	2:1	H ₂ O/CH ₂ Cl ₂ /2 h	40	20
1	<i>p</i> -Chinon	1:1	CH ₂ Cl ₂ /40 h	0	5
1	Anthrachinon	1:1	CH ₂ Cl ₂ /40 h	0	0
1	Chloranil	1:1	CH ₂ Cl ₂ /0.5 h	0	95
1	Hg(NO ₃) ₂	2:1	CH ₂ Cl ₂ /40 h	0	0
2	<i>DDQ</i>	1:1	<i>THF</i> /RT/0.5 h	0	98
2	Chloranil	1:1	CH ₂ Cl ₂ /1 h	0	98
2	<i>p</i> -Chinon	1:1	CH ₂ Cl ₂ /1 h	0	98
2	FeCl ₃	2:1	CH ₂ Cl ₂ /1 h	0	98
2	AgNO ₃	2:1	CH ₂ Cl ₂ /1 h	0	98

reduzierenden Schritt von **3** nach **2** kommen neben Borhydrid auch Zinn(II)-Chlorid oder Ascorbinsäure in Frage. Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen sind in der Regel leicht an den quantitativen Bereich heranzuführen.

Strukturelle Aspekte des *b*-Nor-Biladiens-ac **2**

Das Massenspektrum und die einfach zuordenbaren Signale des ¹H-NMR-Spektrums, wie auch die Anzahl der Signale des ¹³C-NMR-Spektrums, bestätigen die Konstitution von **2** im Sinne eines *b*-Nor-Biladiens-ac. Die Beobachtung von Kern-Overhauser-Effekten zwischen CH₂-3,17 und CH-5,15 einerseits und CH₃-7,13 und CH-5,15 andererseits belegen die Konfigurationen (4*Z*,15*Z*) sowie die Konformationen 5-*synperiplanar* bis 5-*synclinal* und 14-*synperiplanar* bis 14-*synclinal*. In Analogie zu den Dipyrinonen (IR, *pK_a* ≈ -2; [6]) sollte in Lösung das Bis-Laktam-Tautomere vorwiegend populiert sein. Bezüglich der konformativen Situation an der Biaryl-Bindung läßt sich eine Abschätzung aus

der Gegenüberstellung des UV-VIS-Spektrums mit einer Serie von Modellrechnungen vom *PPP*-SCF-LCAO-MO-CI-Typ [7] in Abhängigkeit von den Torsionswinkeln an den exocyclischen Einfachbindungen des Konjugationssystems von **2** erhalten: Wie Abb. 1 zeigt, geben Torsionen von je 20° an den Einfachbindungen 5—6 und 14—15, sowie von 65° an der Bindung 9—11 ausreichende Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Spektrenphänotyp. Es zeigt sich bei diesen Rechnungen, daß vor allem die Lage der langwelligen Bande empfindlich auf die Torsion an 9—11 reagiert. Aus diesen Befunden ist demnach eine, an

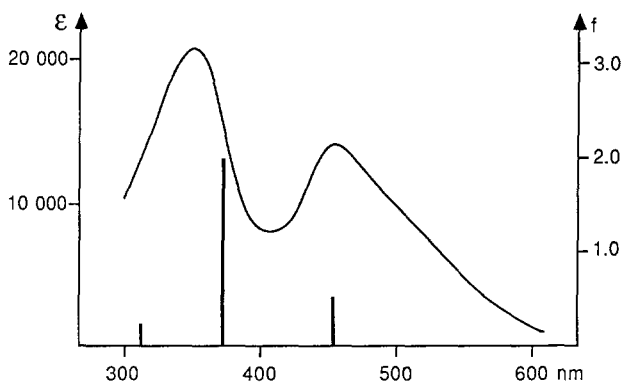


Abb. 1. UV-VIS-Spektrum von **2** (CH_3OH , CH_2Cl_2) und *PPP*-Ergebnisse für Torsionen von 20° , 65° und 20° an den exocyclischen Chromophoreinfachbindungen 5—6, 9—11 und 14—15

der Biarylbindung stark verdrehte synclinale Anordnung im gelösten Zustand abzuleiten. Eine scheinbare Molmasse von 834 ± 4 (CHCl_3) weist auf intensive Assoziatbildung hin.

Die wegen der Instabilität von Kristallen lediglich abschätzende Röntgenstrukturanalyse von kristallinem **2** ergänzt dieses Bild: Das Molekül liegt wie Abb. 2 zeigt, aufgrund der C—O-Bindungslängen von $1.20 \pm 0.03 \text{ \AA}$ als Bislactamtautomer vor. Hinsichtlich der übrigen Bindungsabstände ist die Analyse (vgl. Exp. Teil) nicht genau genug, um das alternierende Bindungsmuster der Dipyrinonfragmente detailliert erkennen zu lassen — dies wird vor allem auch durch Fehlordnungen im Bereich einer Ethylgruppe und von Solvatchloroform bedingt. Nichtsdestoweniger ist die Biarylbindung zwischen den Positionen „9“ und „11“ mit $1.48 \pm 0.03 \text{ \AA}$ klar als schwach konjugationsverkürzte Einfachbindung, wie sie auch durch eine Bindungsordnung von 0.17 in der *PPP*-Rechnung ausgewiesen wird, festzulegen. Die wesentlichen Torsionswin-

kel im Bereich der Methinfragmente und des Biarylfragmentes sind ebenfalls gut ableitbar: Die Torsionen betragen an den exocyclischen Einfachbindungen für eine jeweils *synperiplanare* Anordnung (5—6 bzw. 13—14) 26 bzw. 28° — das Biarylfragment liegt in einer *synclinalen* Konformation vor, die Verdrillung der beiden Pyrrolringe gegeneinander beträgt 38°.

Wie in entsprechenden Dipyrrinonen [9] beobachtet man eine deutliche Aufweitung der Bindungswinkel im Bereich der Methinfragmente. Man erhält Werte von 131 und 126° für die Winkel 4—5—6 und 13—14—15.

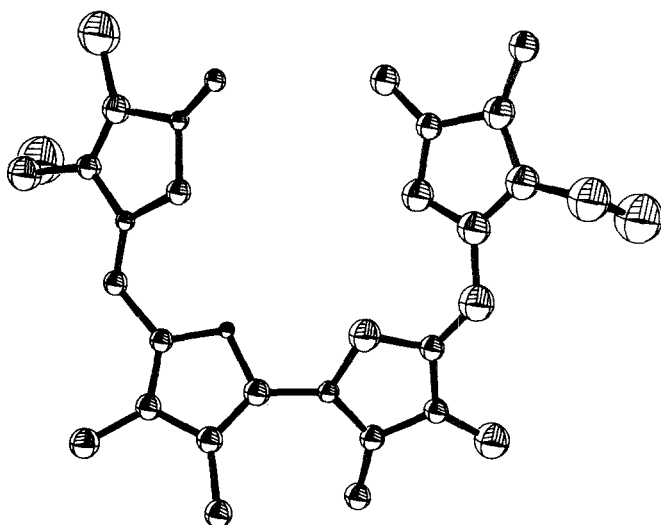


Abb. 2. ORTEP-Darstellung [8] der molekularen Struktur von 2

Strukturelle Aspekte des *b*-Nor-Bilatriens-*abc* 3

Die Konstitution von 3 folgt zweifelsfrei aus Massenspektrum, entsprechenden Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Linienzahl des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums. Kern-*Overhauser*-Effekte zwischen CH_2 -3,17 und CH -5,15 sowie CH_3 -7,13 und CH -5,15 lassen die stereochemische Zuordnung der (4*Z*,15*Z*)-Konfiguration und von 5,15-*synperiplanaren* bis *synclinalen* Konformationen zu. Man beobachtet aber auch eine Intensitätserhöhung des Signals der Methylgruppen in den Positionen „8“ und „12“ bei Einstrahlung in den Frequenzbereich der beiden NH-Protonen, was die Konfiguration an der Biaryliden-Doppelbindung als (9*E*) festlegt. Zu 2 vergleichbare Signale im Carbonylbereich des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums deuten auf das Vorliegen eines Bis-Laktam-Tautomeren hin, was auch durch die Beobachtung einer Kopplung (1 Hz) zwischen den Methylgrup-

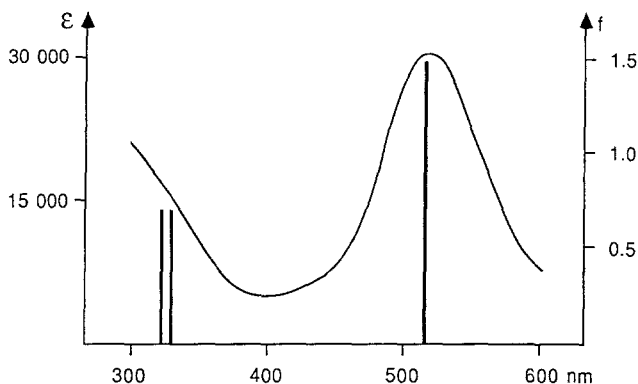


Abb. 3. UV-VIS-Spektrum von **3** (CH_2Cl_2) und *PPP*-Ergebnisse für Torsionen von 55° an den exocyclischen Chromophoreinfachbindungen 5—6 und 14—15

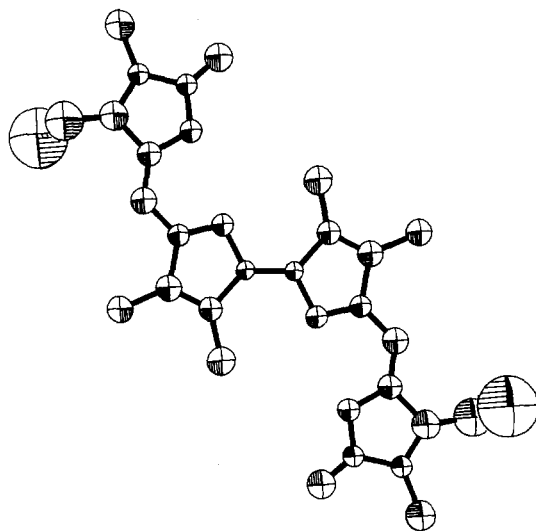


Abb. 4. ORTEP-Darstellung [8] der molekularen Struktur von **3**

pen 7,13 und 8,12 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gestützt wird. Ein Vergleich experimenteller UV-VIS-Spektren und *PPP*-Rechnungen unter Variationen der Torsionswinkel an den beiden Methinfragmenten läßt, wie Abb. 3 zeigt, auf eine gewisse Verdrillung in diesem Bereich schließen.

Allerdings ist dieser Hinweis mit der gebotenen Vorsicht zu behandeln, da das UV-VIS-Spektrum eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt (Exp. Teil) und sowohl eine konzentrationsabhängige IR-Bande bei 3270 cm^{-1} (CHCl_3) wie auch eine scheinbare Molmasse von

642 ± 4 (45 °C, CHCl₃) bei einer Formelmolmasse von 456 auf starke Assoziation in unpolaren Lösungsmitteln hindeuten.

Die wiederum wegen der mechanischen Instabilität der Kristalle lediglich abschätzende Röntgenstrukturanalyse von kristallinem **3** erhärtet, wie Abb. 4 zeigt, auch diese Aussagen.

Die zentrosymmetrische Struktur des Moleküls erlaubt trotz fehlgeordneter Ethylgruppen im Gegensatz zu **2** eine vernünftige Detaillierung der Chromophorstruktur, die man auch als jene eines vinylogen (pyrrologenen) Isoindigos [10] auffassen könnte.

Die ausgeprägte Bindungsalternanz im Sinne des Formelbildes ist gut ersichtlich. Sie erlaubt die Festlegung der Bislactamform im kristallinen Zustand auf der Basis einer C—O-Bindungslänge von 1.24 Å. Der Doppelbindungscharakter der Bindungen 4—5, 7—8 und 6—22 sind mit 1.33, 1.34 und 1.31 Å stark ausgeprägt, während der Biarylidensbindungsabstand (9—11) mit 1.41 Å im Bereich typischer Aromatenbindungsabstände liegt, wie er auch mit einer Bindungsordnung von 0.69 aus der PPP-Rechnung zum Ausdruck kommt. Die Bindungswinkel im Bereich der Methinfragmente (21—4—5, 4—5—6, 5—6—22) sind mit 125, 127 und 122° wenig gegenüber dem Normalwert für sp²-hybridisierte Zentren aufgeweitet und sollten damit eine effiziente intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem, allerdings wenig basischen ($pK_a \approx 2.5$) pyrroleninischen Stickstoffatom und dem aciden Lactam-Proton ermöglichen. Das Molekül ist eben gebaut — Torsionsabweichungen aus der Molekülebene liegen für die Chromophoratome innerhalb von etwa 1°. Konfiguration und Konformation lassen sich damit als (4*Z*,9*E*,15*Z*)-5*sp*,14*sp* festlegen.

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde durch eine Förderung des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. P5570) ermöglicht. Herrn Doz. Dr. C. Kratky (Univ. Graz) sind wir für seine Förderung und sein Interesse sehr verbunden. Frau Ing. S. Wansch danken wir für Molmassenbestimmungen und die Aufnahme von IR-Spektren; Herrn Dipl.-Ing. J. Lehner danken wir für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte bestimmte man mit Hilfe eines Koffler-Heiztischmikroskops (Reichert, Wien), sie sind unkorrigiert. Die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, UV-VIS-, IR- und M-Spektren erhielt man auf den Bruker-WM-360-, Perkin-Elmer-330-, Zeiss IMR- und Finnigan-MAT-CH-115-Spektrometern. Osmometrische Molmassenbestimmungen erfolgten mit Hilfe eines Knauer-Dampfdruckdifferentialosmometers. pK_a -Werte schätzte man durch spektrophotometrische Titrationsen ab. Die Röntgenstrukturanalysen erfolgten bei Raumtemperatur (**3**) bzw. 102 K (**2**) auf einem modifizierten Stoe 4-Kreisdiffraktometer mit MoK α -Strahlung

Tabelle 2. Experimentelle Parameter und Meßdaten der Röntgenstrukturanalysen von 2 und 3

	2	3
Kristallgröße [mm ³]	0.3 × 0.2 × 0.2	0.2 × 0.2 × 0.1
Summenformel	C ₂₈ H ₃₄ N ₄ O ₂ · CHCl ₃	C ₂₈ H ₃₂ N ₄ O ₂
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /a
Zelldimensionen a [Å]	15.944 (20)	7.327 (5)
b [Å]	17.453 (6)	12.281 (9)
c [Å]	20.749 (8)	14.029 (6)
β [°]	93.58 (6)	77.57 (4)
V [Å ³]	5762.9 (17)	1233.0 (7)
Berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.332	1.230
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	8	2
Zahl und 2θ-Bereich von Reflexen zur Bestimmung der Gitterparameter	52; 7° ≤ 2θ ≤ 21°	21; 12° ≤ 2θ ≤ 19°
Grenzen der Intensitätsdatensammlung	3.5° ≤ 2θ ≤ 40° -15 ≤ h ≤ 15 0 ≤ k ≤ 16 0 ≤ l ≤ 19	5° ≤ 2θ ≤ 50° -8 ≤ h ≤ 8 0 ≤ k ≤ 14 0 ≤ l ≤ 16
Zahl der beobachteten Reflexe	3846	2553
Zahl der unabhängigen Reflexe	3433	1874
Zahl der signifikanten Reflexe [F > × σ(F ₀)]	1770	916
Zahl der Observablen	4	3
Zahl der Parameter	1770	918
R/R _w -Faktor nach Verfeinerung	190	86
	0.257/0.279	0.207/0.207
Verfeinerungsbedingungen:		
Nach der Formel		
$F_w = a/[\sigma^2(F) + b(F^2)]$		
a/b	4.18/0.016	4.65/0.002
Nichtwasserstoffatome	isotrop, C3—C31 fix 1.46 Å C31—C32 fix 1.50 Å	isotrop C3—C14 fix 1.46 Å C14—C15 fix 1.50 Å
Wasserstoffatome	isotrop, berechnet	isotrop, berechnet

(λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator). Weitere experimentelle Details finden sich in den Tabellen 2—4. Zur Auswertung der Daten wurden folgende Computerprogramme in teilweise modifizierter Form herangezogen: MULTAN [11], SHELX [12], PLUTO [13] und ORTEP [8]. Die Kristalle von 2 und 3 wurden aus CHCl₃/n-Hexan bei Kühlschranktemperatur gezüchtet.

(4Z,15Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-nor-biladien-ac-1,19-dion [2; C₂₈H₃₄N₄O₂]

230 mg (1 mmol) 3-Ethyl-2,7,8-trimethyl-10H-dipyrin-1-on [14] wird in 200 ml CH₂Cl₂ (p. A.) gelöst, 325 mg (2 mmol) wasserfreies FeCl₃ und 5 g trockenes K₂CO₃ zugegeben und 12 h bei Raumtemperatur unter Argonschutz gerührt, das Reaktionsgemisch wird filtriert, abrotiert und rasch an Al₂O₃-Dünnschichtplatten mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Dabei erhält man 224 mg roter Kristalle (98% d. Th.); Schmp. 302 °C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 10.80 (s, breit, 2 NH), 10.78 (s, breit, 2 NH), 6.16 (s, —CH-5,15), 2.37 (q, *J* = 7.1 Hz, CH₂CH₃-3,17), 2.21 (s, CH₃-8,12), 2.13 (s, CH₃-7,13), 1.56 (s, CH₃-2,18), 1.02 (t, *J* = 7.1 Hz, CH₂CH₃-3,17) ppm.

NOE: CH-5,15 ↔ CH₃-3,17; CH₃-7,13.

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, 56 MHz): 174.60, 145.9, 131.8, 127.8, 125.5, 124.2, 124.1, 117.4, 101.0, 14.8, 14.1, 11.4, 10.0, 8.1 ppm.

IR (KBr): 3 190, 1 661, 1 634 cm⁻¹.

Tabelle 3. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) für die Nichtwasserstoffatome von **2**

Atom	X/a	Y/b	Z/c	Ueq
C-1	3755(14)	2805(12)	6996(11)	282(57)
C-2	2878(16)	3014(14)	6722(12)	406(65)
C-3	2452(14)	3101(14)	7301(13)	457(70)
C-4	3007(17)	3008(15)	7838(13)	445(73)
C-5	2818(19)	3015(15)	8522(13)	533(74)
C-6	3303(14)	2876(12)	9060(11)	268(55)
C-7	3288(14)	3107(12)	9701(11)	266(57)
C-8	3932(14)	2707(12)	10093(10)	263(58)
C-9	4308(13)	2196(11)	9677(10)	199(51)
C-10	5001(15)	1647(13)	9801(11)	308(59)
C-11	5251(14)	1166(12)	10294(11)	305(59)
C-12	5965(14)	754(12)	10106(11)	290(58)
C-13	6131(14)	1007(12)	9496(10)	237(52)
C-14	6817(14)	767(12)	9057(11)	260(56)
C-15	6764(12)	787(10)	8428(9)	163(49)
C-16	7468(14)	713(12)	8028(11)	266(56)
C-17	7168(15)	816(13)	7410(11)	343(61)
C-18	6227(13)	1018(11)	7363(10)	157(47)
N-19	3812(14)	2827(11)	7666(10)	428(55)
N-20	3909(13)	2282(12)	9030(10)	437(57)
N-21	5544(10)	1536(8)	9201(7)	111(38)
N-22	6055(11)	963(10)	8021(8)	266(46)
O-23	4440(10)	2673(8)	6672(7)	357(41)
O-24	5765(8)	1103(7)	6912(6)	193(35)
C-25	2589(15)	2937(14)	6082(11)	349(62)
C-26	1544(15)	3229(15)	7296(16)	723(93)
C-27	1343(27)	4048(15)	7451(20)	963(121)
C-28	2788(19)	3691(16)	9933(14)	562(79)
C-29	4199(14)	2880(13)	10784(11)	320(57)
C-30	4771(14)	978(13)	10668(10)	321(59)
C-31	6398(14)	154(13)	10518(11)	384(61)
C-32	8381(15)	449(14)	8254(13)	520(71)
C-33	8953(28)	1147(22)	8218(20)	1074(127)
C-34	7677(21)	861(19)	6764(15)	779(93)

- UV-VIS (CH₂Cl₂): 354 (20 100), 445 (13 900) nm (ε).
 UV-VIS (CH₃OH): 354 (20 100), 445 (13 900) nm (ε).
 UV-VIS (Dimethylsulfoxid): 368 (20 000), 460 (27 200) nm (ε).
 UV-VIS (Hexamethylphosphorsäuretriamid): 368 (12 800), 472 (34 600) nm (ε).
 MS (70 eV, 150 °C): *m/e* (%) = 458 (100, M⁺), 336 (3), 229 (10), 214 (5), 67 (3), 57 (5), 44 (22).
 Molmasse (osmometrisch, CHCl₃, 10⁻² mol/kg, 45 °C): 843.3 ± 3.5.

(4*Z*,9*E*,15*Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-nor-bilatrien-*abc*-1,19-dion [**3**; C₂₈H₃₂N₄O₂]

450 mg (1 mmol) **2** wird in 150 ml Tetrahydrofuran (p. A.) gelöst und im Verlauf von 0.5 h eine Lösung von 227 mg (1 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (*DDQ*) in 50 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zugegibt. Nach Zugabe von 420 mg Ascorbinsäure, 200 ml CH₂Cl₂ und 300 ml 2.5% wäbr. NH₃-Lösung wird die organische Phase nochmals mit 2.5% wäbr. NH₃ und H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Man erhält 448 mg blauviolette Kristalle (98% d. Th); Schmp. nicht unterhalb von 350 °C. Zur Charakterisierung wurde eine Probe aus CH₂Cl₂/Methylethanoat/Petrolether unkristallisiert.

¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 10.65 (s, breit, 2NH), 5.93 (s, =CH-5,15), 2.56 (d, *J* = 1 Hz, CH₃-8,12), 2.53 (q, *J* = 7.7 Hz, CH₂CH₃-3,17), 2.11 (d, *J* = 1 Hz, CH₃-7,13), 1.97 (s, CH₃-2,18), 1.21 (t, *J* = 7.7 Hz, CH₂CH₃-3,17) ppm.

NOE: NH ↔ CH₃-8,12; CH-5,15 ↔ CH₃-7,13; CH₃-7,13.

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, 90.53 MHz): 172.3, 172.1, 155.2, 148.4, 146.1, 142.0, 138.3, 130.8, 95.8, 17.7, 14.6, 14.3, 9.9, 8.5 ppm.

UV-VIS (CH₂Cl₂): 260 (26 000), 518 (30 000) nm (ε).

UV-VIS (CH₃OH): 268 (20 000), 504 (30 000) nm (ε).

UV-VIS (Dimethylsulfoxid): 540 (31 000) nm (ε).

Tabelle 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) für die Nichtwasserstoffatome von **3** [Inversionszentrum zwischen (9—11)]

Atom	X/a	Y/b	Z/c	Ueq
C-1	2054(22)	1680(12)	1060(12)	388(39)
C-2	2177(23)	2789(11)	774(12)	382(40)
C-3	1778(31)	3431(16)	1608(17)	705(58)
C-4	1453(26)	2852(14)	2448(13)	508(46)
C-5	897(29)	2850(15)	3394(14)	592(55)
C-6	487(24)	2080(12)	4149(13)	412(41)
C-7	-148(28)	2390(16)	5214(14)	585(52)
C-8	-463(25)	1448(14)	5702(14)	486(45)
C-9	15(22)	571(11)	4957(11)	302(35)
N-10	1597(19)	1646(11)	2026(10)	439(37)
N-11	595(18)	1027(11)	3994(9)	417(35)
O-12	2222(18)	870(11)	523(9)	688(41)
C-13	2763(35)	3158(18)	-280(16)	743(65)
C-14	2211(45)	4590(17)	1693(27)	1237(111)
C-15	459(75)	5282(51)	1877(59)	3109(532)
C-16	-440(28)	3571(15)	5584(15)	595(52)
C-17	-1094(31)	1270(17)	8784(15)	691(59)

UV-VIS (Hexamethylphosphorsäuretriimid): 548 (26 200) nm (ϵ).

IR (KBr): 1 708, 1 620, 1 588 cm^{-1} .

IR (CHCl_3): 3 270 cm^{-1} nur in Lösungen mit einer Konzentration $\geq 0.01 \text{ mol l}^{-1}$.

MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 456 (47, M^+), 441 (5), 97 (7), 95 (6), 85 (7), 83 (7), 81 (7), 71 (11), 69 (15), 67 (10), 57 (23), 56 (8), 55 (23), 45 (7), 44 (100), 43 (34), 41 (26), 32 (12).

Molmasse (osmometrisch, CHCl_3 , 10^{-2} mol/kg , 45 °C): 642 ± 4 .

Darstellung von 3 bzw. 2 durch anodische Oxidation

23 mg (0.1 mmol) des oben verwendeten Dipyrrens wird in 20 ml einer 0.1 molaren Lösung von Et_4NBr in CH_3CN (p. A.) suspendiert, 5 min entgast und 1 h bei Raumtemperatur bei einem Potential von + 900 mV (5 mA) elektrolysiert (Potentiostat Mod. 363, EG und G Princeton Appl. Res.; 50 ml Dreihalskolben, Platin-Arbeits Elektroden; Bezugselektrode Ag/AgCl/ges. KCl-Lösung). Abrotieren, Aufnehmen in 25 ml CH_2Cl_2 , mit H_2O Waschen und Trockenfiltrieren gibt nach Abrotieren quantitative Ausbeute an 3. 2 wird aus der CH_2Cl_2 -Lösung durch Titrieren mit einer NaBH_4 -Lösung in CH_3OH nach Waschen, Trocknen, Abrotieren und Chromatographie wie oben beschrieben, mit einer Ausbeute von 97% d. Th. erhalten.

Literatur

- [1] 76. Mitt.: Falk H, Flödl H (1988) Monatsh Chem 119: 247
- [2] Für die Nomenklatur dieser Systeme gibt es zwei etwa gleichwertige Möglichkeiten — durch Angabe des „fehlenden“ Methinfragmentes unter Beibehaltung des Stammsystem-Trivialnamens durch das Präfix „Nor“, wie dies früher vorgeschlagen wurde [3], oder aber vor allem für symmetrische Substitutionsmuster durch Indikation des Verdopplungsmultiplikativs für den entsprechenden Dipyrrenrest
- [3] Dolphin D, Grigg R, Johnson AW, Leng J (1965) J Chem Soc 1965: 1460
- [4] Fischer H, Stachel A (1939) Hoppe Seylers Z Physiol Chem 258: 121
- [5] Bauer VJ, Clive DLJ, Dolphin D, Paine III JB, Harris FL, King MM, Loder J, Wang SWC, Woodward RB (1983) J Am Chem Soc 105: 6429
- [6] Falk H, Gergely S, Grubmayr K, Hofer O (1977) Liebigs Ann Chem 1977: 565
- [7] Bloor JE, Brearley N (1965) Can J Chem 43: 1761; QCPE Programm Nr 71/2. Parameter: Falk H, Höllbacher G (1978) Monatsh Chem 109: 1429
- [8] Johnson CK (1976) Ortep report ORNL 5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, U.S.A.
- [9] Cullen, DA, Pepe G, Meyer Jr EF, Falk H, Grubmayr K (1979) J Chem Soc Perkin Trans II 1979: 999; Hori A, Mangani S, Pepe S, Meyer Jr EF, Cullen DL, Falk H, Grubmayr K (1981) J Chem Soc Perkin Trans II 1981: 1525
- [10] Gordon PF, Gregory P (1987) Organic chemistry in colour. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, p 216
- [11] German G, Main P, Woolfson MM (1971) Acta Cryst A 27: 368
- [12] Sheldrick GM (1976) SHELX 76, a program for crystal structure determination. University of Cambridge, England
- [13] Motherwell S (1976) PLUTO. University of Cambridge, England
- [14] Dobeneck H, Graf W, Ettl W (1962) Hoppe Seylers Z Physiol Chem 329: 168