

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 85. Mitt. [1]: Darstellung und Lumineszenz hetero-bichromophorer Oligopyrrol-Systeme

Heinz Falk*, Karl Grubmayr und Martha Marko

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

On the Chemistry of Bile Pigments, LXXXV:

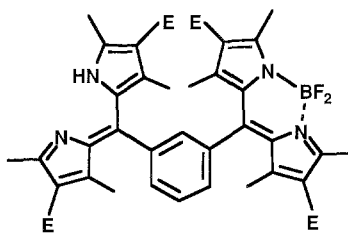
Preparation and Luminescence of Hetero-Bichromophoric Oligopyrrole-Systems

Summary. Systems consisting of a bilindione or dipyrrizone chromophore and a covalently attached, but nonconjugated, fluorescing naphthyl, anthranyl, and indolyl residue were prepared and their luminescence properties measured. Excitation energy is very effectively quenched by the dipyrrizone radiationless deexcitation channel of bilins as well as by the photodiastereomerization mode of dipyrrizone fragments. A Förster type energy transfer mechanism is inferred from intermolecular Stern-Volmer kinetics in solvents of different viscosity.

Keywords. Bichromophores; Fluorescence; Quenching; Energy transfer; Dipyrrizones; Biladiene-*ab*-dione; 2,3-Dihydrobilindiones.

Einleitung

Bichromophore Systeme stellen wichtige Modelle für das Studium des Energie-transfers dar. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung [1] wurde erstmals ein Modellsystem für den Transfer von Anregungsenergie zwischen gleichen oder derivativ veränderten dipyrrolischen Einzelchromophoren in „homobichromophoren“ Systemen, wie beispielsweise **I** ($E = \text{COOEt}$), beschrieben und analysiert. Es konnte in dieser Studie gezeigt werden, daß die extrem effizienten Deexcitationsmoden, die charakteristisch für Dipyrripartialstrukturen sind [2], die Fluoreszenz von kovalent, aber nicht konjugiert verknüpften Emittlern praktisch vollständig löschen.



I

In der vorliegenden Mitteilung soll nun versucht werden, einen solchen Anregungsenergietransfer zwischen konstitutionell nicht verwandten, kovalent verknüpften, jedoch nicht in Konjugation zueinander stehenden Chromophoren, zu studieren. Dazu sollten einerseits Chromophore mit Dipyrrinfragmenten (Violin und 2,3-Dihydrobilindion) oder vom Dipyrrinontyp als Quenchereinheiten, andererseits effiziente Emitterchromophore mit abgestuften Emissionsbandenlagen miteinander in Wechselwirkung gebracht werden. Die erste Chromophorkategorie sollte in Hinblick auf die Antennenpigmente des Photosyntheseapparates von Algen [3] und dem Photorezeptor Phytochrom [4], Biladien-*ab*-dione und 2,3-Dihydrobilindione, aber auch ein Dipyrrinon umfassen. Dabei zielen die beiden ersten Chromophormodelle auf den äußerst effizienten Quenchprozeß der Dipyrrin-Deexzitationsmode [2] ab, das Dipyrrinon repräsentiert mit seiner Photodiastereomerisierungs-Deexzitationsmode [5] ebenfalls ein potentielles Quenchsystem. Als Emitterchromophore wählte man Naphthalin-, Anthracen- und Indol-Reste.

Ergebnisse und Diskussion

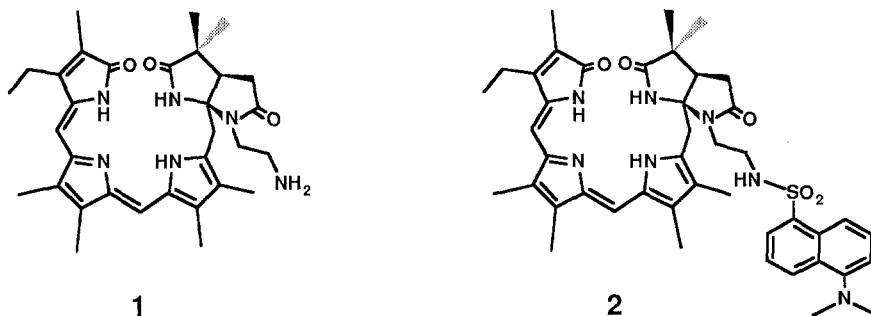
Synthesen

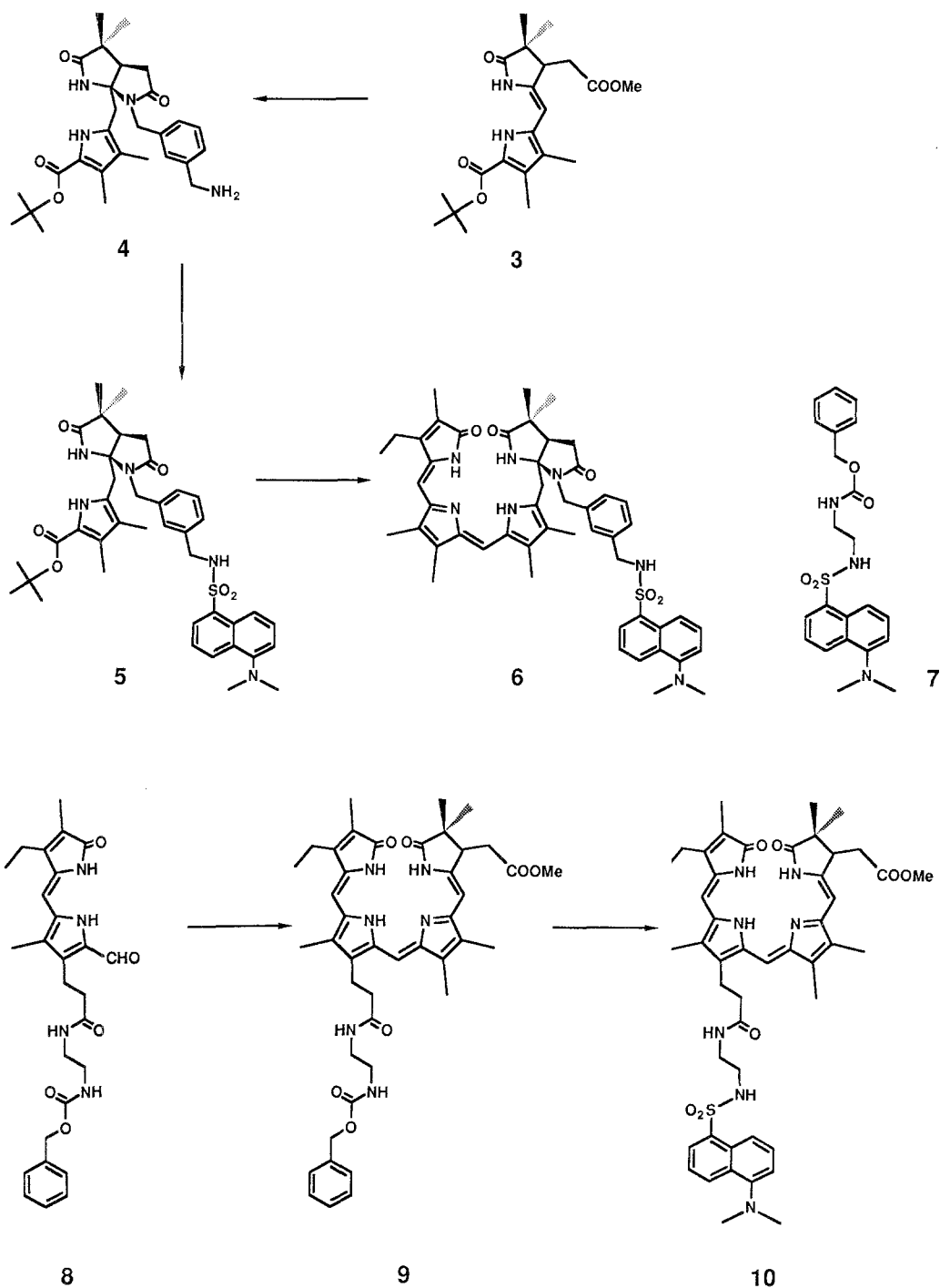
Das Dansylderivat **2** erhielt man aus dem früher beschriebenen [6] Ethylendiaminabkömmling **1** durch Umsatz mit Dansylchlorid. Die Synthese des Biladien-*ab*-dion-Dansylamid-Heterobichromophorsystems **6** erfolgte ausgehend vom 2,3-Dihydrodipyrrinon **3**. Verbindung **3** wurde in Analogie zur Synthese von **1** mit 1,3-Bis-aminomethyl-benzol in der früher beschriebenen Weise [6] zum aminofunktionalisierten Derivat **4** umgesetzt und dann mit Dansylchlorid zu **5** derivatisiert. Kondensation von **5** mit dem entsprechenden Dipyrrinon-9-aldehyd in saurer Lösung entsprechend der üblichen Dipyrrinbildungsreaktionen [7] lieferte dann in glatter Umsetzung das Heterobichromophorsystem **6**. Als Emissionsreferenz stellte man **7** durch Derivatisierung des Produkts aus der Reaktion von Carbobenzoxychlorid und Ethylendiamin mit Dansylchlorid dar.

Das 2,3-Dihydrobilindion-Dansyl-System **10** erhielt man aus dem Carbobenzoxyderivat **9** durch Hydrogenolyse und anschließende Derivatisierung mit Dansylchlorid. Verbindung **9** ist durch Kondensation des entsprechenden Carbobenzoxy-dipyrrinoncarbaldehyds **8** mit dem 2,3-Dihydrodipyrrinon **3** erhältlich.

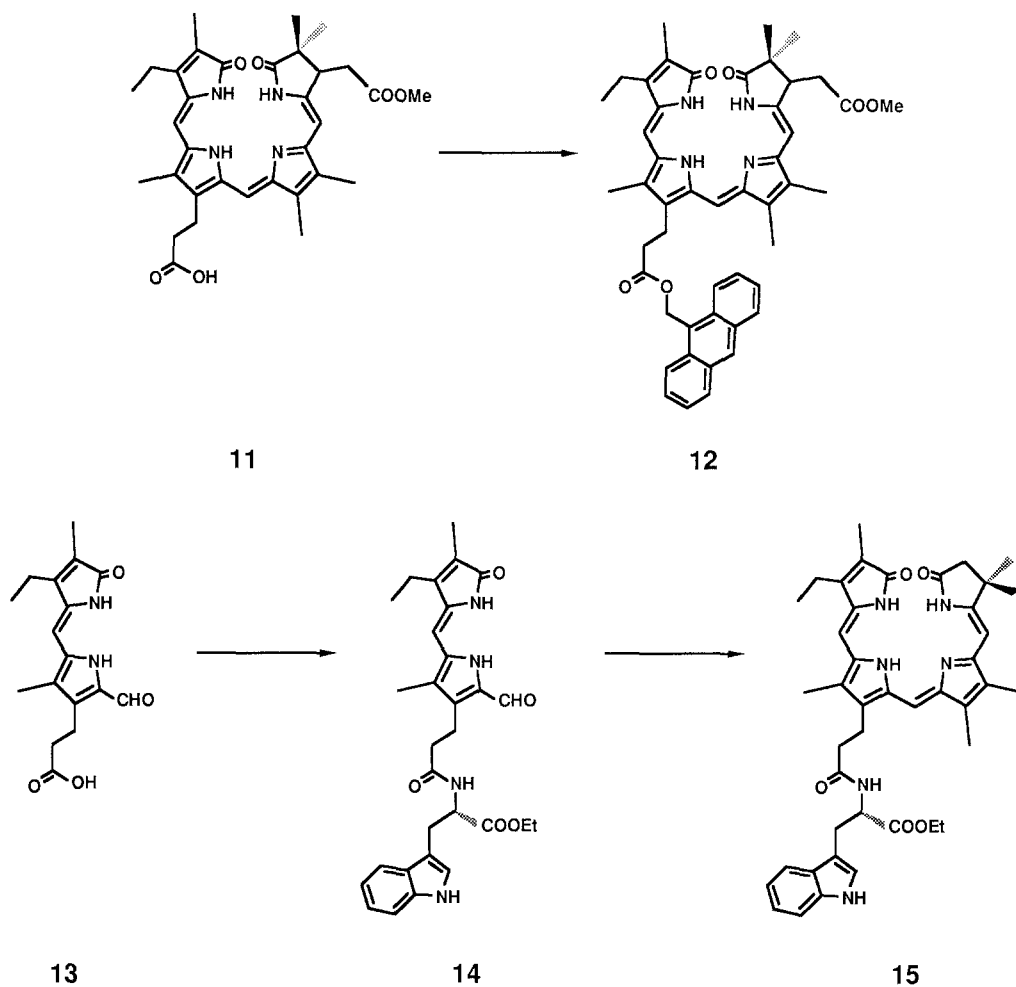
Das Anthracenderivat **12** war unmittelbar aus dem Cäsiumsalz der 2,3-Dihydrobilindionpropionsäure **11** durch Umsatz mit 9-Chlormethylantracen zugänglich.

Die Synthese des 2,3-Dihydrobilindion-Tryptophanamids **15** erfolgte durch Kondensation des korrespondierenden Dipyrrinon-Tryptophanylderivates **14** mit





einem geeigneten 2,3-Dihydrodipyrinon. Das Edukt **14** ist aus der Carbonsäure **13** durch Aktivierung mit Carbonyldiimidazol und darauffolgendem Umsatz mit Tryptophanethylester einfach darstellbar. Auf analoge Weise stellte man das Dipyrinon-Tryptophan-System **17** dar. Als entsprechende Emissionsreferenzverbindungen dient das Dipyrinon **18** sowie N-Acetyl-tryptophan-ethylester **19**.



Fluoreszenzspektroskopie

Vergleicht man die Emissionsspektren der Emissionsreferenzen (Einstrahlen jeweils in das Maximum der Absorption des Emitters) **1** ($\Phi_{F(527\text{nm})} < 5 \cdot 10^{-4}$) und **2** ($\Phi_{F(527\text{nm})} = < 10^{-3}$) mit jenem des Derivates **7** ($\Phi_{F(527\text{nm})} = 0.29$), so fällt die dramatische Verringerung der Fluoreszenz des Dansylchromophors auf; dies bedeutet, daß bei Anregung des Dansylchromophors die Anregungsenergie unmittelbar auf den Violinchromophor mit seinem effektiven strahlungslosen Deexzitationskanal der Dipyrrinmode [2] übertragen wird. Wird die mittlere Distanz zwischen Dansylrest und Violinchromophor durch den Einschub eines aromatischen Restes in **6** etwas vergrößert, ändert dies nichts am Ergebnis ($\Phi_{F(527\text{nm})} < 10^{-3}$). Fügt man in Ergänzung dieser Experimente zu einer Lösung von **7** in steigender Konzentrationsreihe den Quencher **1** zu, so erhält man die in Abb. 1 gezeigte Stern-Volmer-Abhängigkeit [8] der relativen Fluoreszenzquantenausbeute von der Konzentration. Daraus errechnet sich eine experimentelle Stern-Volmer-Geschwindigkeitskonstante von etwa $130\,000\text{ mol}^{-1}$, was auf einen sehr effizienten Energietransfer hinweist. Ändert man nun die Viskosität des Lösungsmittels durch Übergang von Methanol ($\eta = 13.9\text{ cP}$) zu einer Mischung von Glycerin mit 1% Methanol

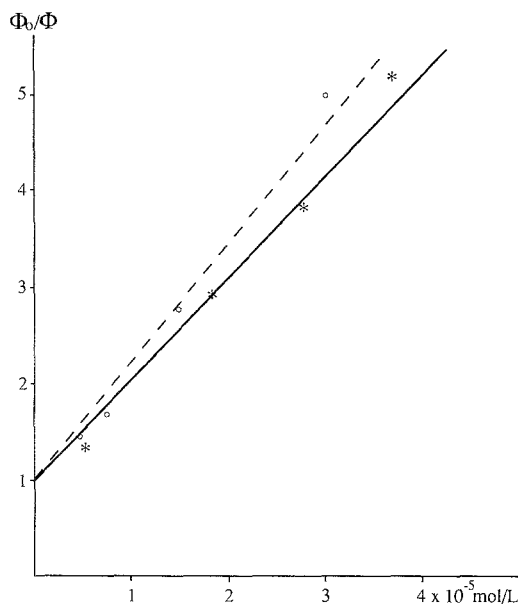
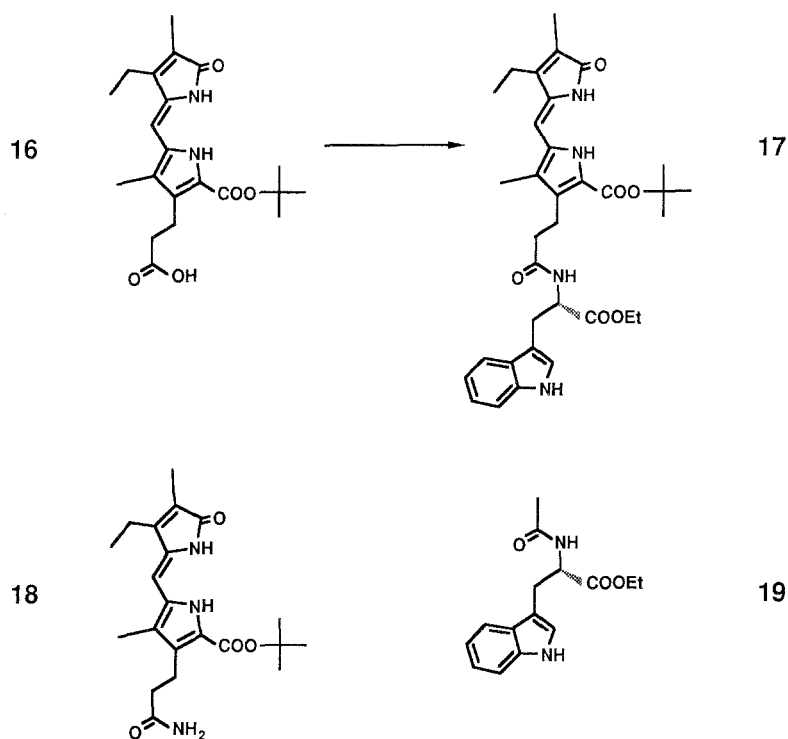


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der relativen Fluoreszenzquantenausbeute Φ_0/Φ (Stern-Volmer Auftragung [8]) von 7 ($c = 1.7 \cdot 10^{-5}$ mol/l) bei Zusatz von 1 in Methanol (-) und Glycerin + 1% Methanol (---) bei 24 °C

($\eta = 6.64 \cdot 10^6$ cP; $\Phi_{F(527)} = 0.10$), so sollten im Falle eines Försterschen (Dipol-Dipol-)Mechanismus diese beiden Abhängigkeiten vergleichbar sein, im Falle einer Kontakt-Energieübertragung jedoch stark voneinander abweichen, da ja in letzterem Fall neben der Übertragungskinetik auch die Diffusionskinetik entscheidend ist [8]. Wie Abb. 1 zeigt, ist die Energieübertragung nur mit einem Försterschen Mechanismus zu vereinbaren.

Der 2,3-Dihydrobilindionchromophor verhält sich ebenfalls analog zum Violinchromophor. Für das Dansylderivat **10** findet man bei Einstrahlen in das Absorptionsmaximum des Emitters ein $\Phi_{F(527\text{nm})} < 10^{-3}$. Als weitere Möglichkeit zur Auslotung des Emitter-Quencher-Systems ist nun im nächsten Schritt die Variation der Emissionsbandenlage des Emitters von Interesse: Es erfolgt jedoch sowohl für den Anthrylrest in **12** ($\Phi_{F(410\text{nm})} < 10^{-3}$) als auch für den Indolrest des Tryptophanylderivates **15** ($\Phi_{F(365\text{nm})} < 10^{-3}$) praktisch vollständige Löschung, wie der Vergleich mit den Referenzverbindungen 9-Chlormethylantracen ($\Phi_{F(410\text{nm})} = 0.33$) und **19** ($\Phi_{F(365\text{nm})} = 0.21$) beweist.

Das Dipyrrinonderivat **17** zeigt lediglich die Fluoreszenz des Dipyrrinonfragmentes ($\Phi_{F(445\text{nm})} = 0.02$), im Bereich der Tryptophanfluoreszenz ($\Phi_{F(365\text{nm})} < 10^{-3}$) wird aber eine effektive Dämpfung erhalten. Die Dipyrrinonfluoreszenz von **17** entspricht dabei jener des Vergleichsmaterials **18** ($\Phi_{F(465\text{nm})} = 0.02$). Das bedeutet demnach, daß der Deexzitationspfad der Photodiastereomerisierung [5] ebenfalls geeignet ist, als Quencher für Anregungsenergie zu fungieren.

Dank

Für die Aufnahme von Massen- und IR-Spektren danken wir der Fa. Chemserv, Linz, und Frau Ing. S. Wansch.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit Hilfe eines Kofler-Heiztischmikroskops (Reichert, Wien). Die ¹H-, IR-, UV-VIS-, Fluoreszenz- und M-Spektren wurden mit Hilfe der Bruker-WM-360-, Zeiss-IMR-, Perkin-Elmer-330-, Hitachi-U-3210-, Zeiss-MQ 3- und Finnigan-MAT-115-Spektrometer erhalten. Die Exzitationsspektren waren in allen Fällen mit den Absorptionsspektren superponierbar. Als Lösungsmittel für die Fluoreszenzspektroskopie verwendete man „Methanol für die Fluoreszenzspektroskopie“ („Merck“) und Glycerin, p. A.; die Lösungen entgaste man durch Spülen mit Argon; als Standards für die Bestimmung der Quantenausbeuten kam Chininbisulfat und Naphthalin zum Einsatz [9]. Die Quantenausbeuten wurden für den Brechungsindex des Lösungsmittels korrigiert [9]. Für die Messungen mit Glycerin als Lösungsmittel wurden die Proben in Methanol gelöst und diese Lösung in Glycerin so überführt, daß eine Mischung von Glycerin und 1% Methanol entstand.

rac-4¹-(Aminoethyl)-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-3²-oxopyrrolo[2,3-c]biladien-b,c-1,19(21H,24H)-dion (1)

Verbindung **1** erhielt man nach [6].

rac-4¹-[(5-Dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl)-aminoethyl]-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-3²-oxo-pyrrolo[2,3-c]biladien-b,c-1,19(21H,24H)-dion (2, C₄₃H₅₁N₇O₅S)

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu [10]. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel; CH₂Cl₂/CH₃OH = 40/1) gereinigt; Schmp. 270–271 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ, CDCl₃): 8.55 (s, breit, –NH); 8.51, 8.32, 7.50 (je 1 H, ABX-System-Naphthalin, A = H-7, B = H-9, X = H-8, J_{AB} = 0.0 Hz, J_{BX} = 8.3 Hz, J_{AX} = 8.2 Hz); 8.23, 7.54, 7.15 (je 1 H, AMX-System-Naphthalin, A = H-4, M = H-3, X = H-2, J_{AM} = 7.2 Hz, J_{MX} = 7.2 Hz, J_{AX} = 0.8 Hz); 6.71 (s, =CH-10); 6.01 (s, =CH-15); 3.62–3.71 (m, 1 H), 3.33–3.45 (m, 1 H), 3.05–3.15 (m, 2 H, –N–CH₂–CH₂–N–); 3.24, 2.73 (je 1 H, AB-System, CH₂-5, J_{AB} = 15 Hz); 2.87 (s, CH₃–N–CH₃); 2.40, 2.18–2.05, 2.05–1.85 (je 1 H, AMX-System, durch CH₃-Signale

überdeckt); 2.16 (s, CH₃-12); 2.13 (s, CH₃-8); 2.02 (s, CH₃-13); 1.98 (s, CH₃-17); 1.93 (s, CH₃-7); 1.91 (s, CH₃-18); 0.84 (s, CH₃-2); 0.71 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): λ_{\max} = 552 (24 800), 326 (41 000) nm (ϵ). IR (KBr): ν = 2 845, 1 708, 1 135, 934, 783 cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 778 (7), 554 (4), 443 (29), 335 (39), 169 (100), 108 (28), 42 (26), 32 (38).

rac-3¹-Methoxycarbonylmethyl-1-oxo-2,3-dihydro-2,2,7,8-tetramethyldipyrin-9-(10H)-carbonsäure-tert-butylester (3)

Verbindung 3 stellte man nach [10] dar.

rac-4¹-[3-Aminomethyl-phenyl]-methyl-1,3²-dioxo-2,3,3¹,3²,4,5-hexahydro-2,2,7,8-tetramethyl-pyrrolo[2,3-c]-dipyrin-9-(10H)-carbonsäure-tert-butylester (4, C₂₈H₃₈N₄O₄)

100 mg (0.25 mmol) 3 wurden in 50 μ l Toluol mit 350 μ l (2.7 mmol) m-Xylylendiamin 4 h unter Argonschutz und unter Rühren auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, 5mal mit je 20 ml Wasser gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert. Nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel: CH₂Cl₂/Aceton/CH₃OH = 5/5/1) erhielt man 65 mg (52% der Th.); Schmp. 103–105 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl₃): 9.56 (s, breit, –NH); 8.33 (s, breit, –NH); 7.45–7.14 (m, 4H, –Phenyl); 4.72, 4.41 (je 1 H, AB-System, –CH₂–N-Pyrrolo, J_{AB} = 15.0 Hz); 3.87–3.62 (m, 2H, –CH₂–NH₂); 2.88, 2.69 (je 1 H, AB-System, CH₂-5, J_{AB} = 15.6 Hz); 2.42, 2.25–2.03, 1.98–1.86 (je 1 H, AMX-System, durch CH₃-Signale überdeckt); 2.18 (s, CH₃-8); 1.91 (s, CH₃-7); 1.53 (s, tert-Butyl-); 0.98 (s, CH₃-2); 0.95 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): λ_{\max} = 320 (sh), 280 (14 300) nm (ϵ); „Zinkacetatbande“: 352 nm IR (KBr): ν = 1 657, 1 274, 1 143, 770 cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (3) = 494 (3), 351 (7), 287 (100), 209 (54), 241 (7), 120 (50), 91 (19), 77 (9); 41 (15).

rac-4¹-[3-(N-5-Dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl-aminomethyl)-phenyl-methyl]-1,3²-dioxo-2,3,3¹,3²,4,5-hexahydro-2,2,7,8-tetramethyl-pyrrolo[2,3-c]-dipyrin-9-(10H)-carbonsäure-tert-butylester (5, C₄₀H₄₉N₅O₆)

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu [10]. Nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; CH₂Cl₂/CH₃OH = 40/1) erhielt man 28 mg 5 (38% der Th.); Schmp. 134–136 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl₃): 9.10 (s, breit, –NH); 8.51, 8.34, 7.46 (je 1 H, ABX-System-Naphthalin, A = H-7, B = H-9, X = H-8, J_{AB} = 0.0 Hz, J_{BX} = 7.8 Hz, J_{AX} = 8.3 Hz); 8.23, 7.49, 7.15 (je 1 H, AMX-System-Naphthalin, A = H-4, M = H-3, X = H-2, J_{AM} = 8.4 Hz, J_{MX} = 7.2 Hz, J_{AX} = 0.0 Hz); 7.37, 7.24, 7.05, 6.96 (je 1 H, ABCD-System-Xylyl, A = H-2, B = H-4 bzw. H-6, C = H-5, D = H-6 bzw. H-4); 6.30 (s, breit, –NH); 4.53, 4.34 (je 1 H, AB-System, –CH₂–N-Pyrrolo, J_{AB} = 15.0 Hz); 4.08–4.01 (m, 2H, –CH₂–NH₂); 2.92, 2.83 (je 1 H, AB-System, CH₂-5, J_{AB} = 15.6 Hz); 2.87 (s, CH₃–N–CH₃); 2.46, 2.34, 2.18 (je 1 H, AMX-System, A = 3¹, M = H–C–H, X = H–C–H, J_{AM} = 7.2 Hz, J_{MX} = 16.8 Hz, J_{AX} = 7.8 Hz); 2.15 (s, CH₃-8); 1.91 (s, CH₃-7); 1.49 (s, tert-Butyl-); 0.96 (s, CH₃-2); 0.91 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): λ_{\max} = 325 (sh), 257 (23 200) nm (ϵ); „Zinkacetatbande“: 342 nm. IR (KBr): ν = 1 668, 1 437, 1 300, 1 138, 789 cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 520 (100), 353 (9), 286 (5), 269 (19), 184 (3), 171 (28), 105 (9), 56 (25), 44 (69).

rac-4¹-[3-(N-5-Dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl-aminomethyl)-phenyl-methyl]-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-3²-oxopyrrolo-[2,3-c]biladien-b,c-1,19(21H,24H)-dion (6, C₄₉H₅₅N₇O₅S)

Kondensation von 0.03 mmol 5 und 0.036 mmol Dipyrinon-9-aldehyd entsprechend [7] lieferte nach Reinigung des Rohprodukts durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel; CH₂Cl₂/CH₃OH = 30/1) 12 mg (51% der Th.) 6; Schmp. 145–148 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, δ , CDCl_3): 9.66 (s, breit, $-\text{NH}$); 8.47, 8.28, 7.45 (je 1 H, ABX-System-Naphthalin, A = H-7, B = H-9, X = H-8, $J_{\text{AB}} = 0.0$ Hz, $J_{\text{BX}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{AX}} = 7.2$ Hz); 8.22, 7.51, 7.10 (je 1 H, AMX-System-Naphthalin, A = H-4, M = H-3, X = H-2, $J_{\text{AM}} = 6.6$ Hz, $J_{\text{MX}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{AX}} = 0.0$ Hz); 7.30, 7.22, 7.05, 6.88 (je 1 H, ABCD-System-Xylyl, A = H-2, B = H-4 bzw. H-6, C = H-5, D = H-6 bzw. H-4); 6.68 (s, =CH-10); 5.94 (s, =CH-15); 5.70 (s, breit, $-\text{NH}$); 4.68, 4.38 (je 1 H, AB-System, $-\text{CH}_2-\text{N-Pyrrolo}$, $J_{\text{AB}} = 15.0$ Hz); 4.07 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$); 2.94, 2.55 (je 1 H, AB-System, CH_2-5 , $J_{\text{AB}} = 15.6$ Hz); 2.86 (s, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$); 2.53, 2.43, 2.11–2.16 (je 1 H, AMX-System, durch CH_3 -Signale überdeckt); 2.13 (s, CH_3-12); 2.11 (s, CH_3-8); 2.08 (s, CH_3-13); 2.02 (s, CH_3-17); 1.95 (s, CH_3-7); 1.89 (s, CH_3-18); 0.89 (s, CH_3-2); 0.75 (s, CH_3-2) ppm. UV-VIS (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 551$ (18 900), 323 (34 800) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 2845, 1657, 1585, 1138, 786$ cm^{-1} . MS (70 eV, 150°C): m/e (%) = 628 (3), 520 (17), 519 (51), 353 (6), 286 (11), 269 (17), 230 (27), 216 (22), 171 (100), 154 (14), 127 (12), 108 (29), 42 (13).

N_T-(Benzyloxycarbonyl)-N²-(5-dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl)-1,2-diaminoethan
(7, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$)

Ausgehend von 100 mg (0.5 mmol) N-(Benzyloxycarbonyl)-1,2-diaminoethan [12] erhielt man analog zur Darstellung von Verbindung **2** nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 100/1$) 165 mg (75% der Th.) **7**; Schmp. $120-121^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, δ , CDCl_3): 8.54, 8.26, 7.51 (je 1 H, ABX-System-Naphthalin, A = H-7, B = H-9, X = H-8, $J_{\text{AB}} = 0.0$ Hz, $J_{\text{BX}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{AX}} = 9.0$ Hz); 8.23, 7.51, 7.16 (je 1 H, AMX-System-Naphthalin, A = H-4, M = H-3, X = H-2, $J_{\text{AM}} = 6.6$ Hz, $J_{\text{MX}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{AX}} = 0.0$ Hz); 7.38–7.29 (m, 5 H, Phenyl); 5.30 (s, breit, $-\text{NH}$); 5.03 (s, CH_2 -Benzyl); 3.25–3.21 (m, $\text{CH}_2-\text{NH}-$); 3.06–3.01 (m, $\text{CH}_2-\text{NH}-$); 2.89 (s, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$) ppm. UV-VIS (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 335$ (5 200), 249 (17 800) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 1689, 1525, 1270, 1165, 796, 585$ cm^{-1} . MS (70 eV, 150°C): m/e (%) = 427 (73), 336 (6), 250 (8), 235 (23), 171 (100), 154 (13), 91 (47), 65 (2), 62 (6).

2,7-Dimethyl-3-ethyl-9-formyl-dipyrinon-8-(benzyloxycarbonyl-aminoethyl)-propylamid
(8, $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_5$)

Mit 64 mg (0.2 mmol) **13** und 0.3 mmol N-Benzyloxycarbonyl-1,2-diaminoethan erhielt man entsprechend [12] nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 15/1$) 76 mg (78% der Th.) **8**; Schmp. $219-221^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, δ , CD_3OD): 9.47 (s, $-\text{CHO}$); 7.23 (s, breit, Phenyl); 6.01 (s, =CH-5); 4.96 (s, CH_2 -Benzyl); 3.23–3.20 (m, 2 H), 3.10–3.06 (m, 2 H) ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ durch Lösungsmittelsignal teilweise verdeckt); 2.94 (t, 2 H), 2.31 (t, 2 H) ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $J = 6.6$ Hz); 2.50 (q, 2 H, CH_2-CH_3 , $J = 6.0$ Hz); 2.02 (s, CH_3-7); 1.80 (s, CH_3-2); 1.09 (t, 3 H, CH_2-CH_3 , $J = 6.0$ Hz) ppm. UV-VIS (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 420$ (sh), 397 (16 800) nm (ϵ); „Zinkacetatbande“: 464 nm. IR (KBr): $\nu = 1655, 1546, 1263, 980, 691$ cm^{-1} . MS (70 eV, 150°C): m/e (%) = 492 (16), 474 (48), 384 (27), 340 (100), 298 (11), 269 (16), 255 (10); 108 (36), 91 (64), 79 (42), 51 (11), 44 (9).

1,19-Dioxo-17-ethyl-3-methoxycarbonylmethyl-2,2,7,8,13,18-hexamethyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21H-bilin-8-(N-benzyloxycarbonyl-aminoethyl)-propylamid (**9**, $\text{C}_{43}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_7$)

Durch Kondensation von 0.15 mmol **3** und 0.15 mmol **8** in Analogie zu [7] und nachfolgender Reinigung des Rohproduktes mittels präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 25/1$) erhielt man 38 mg (35% der Th.) **9**; Schmp. $91-95^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, δ , CDCl_3): 7.28–7.36 (m, 5 H, Phenyl); 6.62 (s, =CH-10); 5.95 (s, =CH-15); 5.93 (s, breit, $-\text{NH}$); 5.44 (s, =CH-5); 5.13 (s, breit, $-\text{NH}$); 5.04 (s, CH_2 -Benzyl); 3.73 (s, $\text{O}-\text{CH}_3$); 3.44, 2.74, 2.49 (je 1 H, AMX-System, A = H-3¹, M = H-C-H, X = H-C-H, $J_{\text{AM}} = 6.3$ Hz, $J_{\text{MX}} = 9.0$ Hz, $J_{\text{AX}} = 7.2$ Hz); 3.29–3.26 (m, 2 H); 3.24–3.20 (m, 2 H, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$); 2.92 (t, 2 H), 2.34 (t, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $J = 5.4$ Hz); 2.50 (q, 2 H,

CH₂-CH₃, $J = 6.0$ Hz); 2.10 (s, CH₃-8); 1.06 (s, CH₃-13); 1.93 (s, CH₃-7); 1.83 (s, CH₃-18); 1.22 (t, 3 H, CH₂-CH₃, $J = 6.0$ Hz); 1.20 (s, CH₃-2); 1.06 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 579$ (15 000), 342 (36 100) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 1 665, 1 215, 1 136, 692$ cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 764 (8), 656 (13), 590 (13), 464 (13), 356 (12), 290 (32), 256 (38), 213 (34), 108 (100), 91 (39), 79 (97), 51 (23).

1,19-Dioxo-17-ethyl-3-methoxycarbonylmethyl-2,2,7,8,13,18-hexamethyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21H-bilin-8-[N-(dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl)-aminoethyl]-propylamid (10, C₄₇H₅₇N₇O₇S)

Durch Hydrogenolyse von 0.05 mmol **9** [6] und nachfolgende Umsetzung mit Dansylchlorid analog zur Darstellung von Verbindung **2** erhielt man 18 mg (42% der Th.) **10**. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels präparativer Schichtchromatographie (Al₂O₃; CHCl₃/CH₃OH = 120/1); Schmp. 101–103 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl₃): 8.50, 8.18, 7.47 (je 1 H, ABX-System-Naphthalin, A = H-7, B = H-9, X = H-8, $J_{AB} = 0.0$ Hz, $J_{BX} = 9.0$ Hz, $J_{AX} = 7.8$ Hz); 8.12, 7.53, 7.15 (je 1 H, AMX-System-Naphthalin, A = H-4, M = H-3, X = H-2, $J_{AM} = 7.2$ Hz, $J_{MX} = 6.3$ Hz, $J_{AX} = 1.2$ Hz); 6.59 (s, =CH-10); 5.98 (s, =CH-15); 5.75 (m, -NH); 5.46 (s, =CH-5); 5.40 (s, breit, -NH); 3.74 (s, O-CH₃); 3.45, 2.76, 2.23 (je 1 H, AMX-System, A = H-3¹, M = H-C-H, X = H-C-H, $J_{AM} = 6.0$ Hz, $J_{MX} = 9.0$ Hz, $J_{AX} = 7.2$ Hz); 3.19–3.13 (m, 2 H), 2.93–2.85 (m, 2 H, -N-CH₂-CH₂-N-, teilweise überdeckt); 2.89 (t, 2 H), 2.15 (t, 2 H, -CH₂-CH₂-, $J = 6.6$ Hz); 2.50 (q, 2 H, CH₂-CH₃, $J = 7.8$ Hz); 2.11 (s, CH₃-8); 2.10 (s, CH₃-13); 1.93 (s, CH₃-7); 1.83 (s, CH₃-18); 1.23 (t, 3 H, CH₂-CH₃, $J = 7.8$ Hz); 1.20 (s, CH₃-2); 1.06 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 573$ (11 200), 342 (30 800) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 1 665, 1 218, 1 125, 786$ cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 863 (3), 591 (39), 575 (11), 485 (9), 409 (8), 304 (18), 290 (100), 256 (57), 213 (98), 171 (16), 109 (16), 95 (45), 65 (14), 41 (18).

1,19-Dioxo-17-ethyl-3-methoxycarbonylmethyl-2,2,7,8,13,18-hexamethyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21H-bilin-8-propionsäure (11, C₃₃H₄₀N₄O₆)

Kondensation von 0.15 mmol **3** und 0.15 mmol **13** entsprechend [7] lieferte nach Reinigung des Rohproduktes durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel; CHCl₃/Aceton/CH₃OH = 50/50/10) 49 mg **11** (54% der Th.); Schmp. 184–187 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl₃): 6.77 (s, =CH-10); 5.88 (s, =CH-15); 5.51 (s, =CH-5); 3.76 (s, O-CH₃); 3.41, 2.72, 2.54 (je 1 H, AMX-System, A = H-3¹, M = H-C-H, X = H-C-H, $J_{AM} = 2.4$ Hz, $J_{MX} = 14.4$ Hz, $J_{AX} = 7.2$ Hz); 2.76 (t, 2 H), 2.41 (t, 2 H) (-CH₂-CH₂-, $J = 6.6$ Hz); 2.52 (q, 2 H, CH₂-CH₃, $J = 9.0$ Hz); 1.98 (s, CH₃-8); 1.97 (s, CH₃-13); 1.94 (s, CH₃-7); 1.89 (s, CH₃-18); 1.25 (s, CH₃-2); 1.23 (t, 3 H, CH₂-CH₃, $J = 9.0$ Hz); 1.15 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): $\lambda_{\max} = 57$ (12 000), 338 (28 000) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 1 675, 1 590, 1 182, 940, 695$ cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 591 (10), 533 (10), 424 (9), 316 (34), 302 (100), 258 (59), 229 (82), 213 (58), 188 (27), 108 (47), 95 (34), 44 (96).

1,19-dioxo-17-ethyl-2,2,7,8,13,18-hexamethyl-8-(9-methylanthryl-oxycarbonyl)-propyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21H-bilin (12, C₄₈H₅₀N₄O₆)

Die Darstellung erfolgte durch Alkylierung des Cäsiumsalzes der 2,3-Dihydrobilindion-propionsäure **11** mit 9-Chlormethylanthracen in Analogie zu [14]. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, 5mal mit je 20 ml Wasser und 1mal mit NaCl-Lsg. gewaschen, über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel; CH₂Cl₂/CH₃OH = 70/1) gereinigt. Ausbeute: 12 mg (21% der Th.); Schmp. 93–94 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl₃): 8.22, 7.97, 7.54–7.44 (m, 9 H, Anthracen); 6.45 (s, =CH-10); 6.11 (s, -CH₂-Anthracen); 5.84 (s, =CH-15); 5.48 (s, =CH-5); 3.75 (s, O-CH₃); 3.46, 2.81, 2.50

(je 1 H, AMX-System, A = H-3¹, M = H-C-H, X = H-C-H, $J_{AM} = 3.6$ Hz, $J_{MX} = 12.6$ Hz, $J_{AX} = 7.2$ Hz); 2.92 (t, 2 H), 2.59 (t, 2 H) (-CH₂-CH₂-, $J = 6.6$ Hz); 2.52 (q, 2 H, CH₂-CH₃, $J = 9.0$ Hz); 1.99 (s, CH₃-8); 1.96 (s, CH₃-13); 1.93 (s, CH₃-7); 1.84 (s, CH₃-18); 1.23 (s, CH₃-2); 1.22 (t, 3 H, CH₂-CH₃, $J = 9.0$ Hz); 1.10 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): $\lambda_{max} = 571$ (12 000), 338 (28 000) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 1 695, 1 190, 728$ cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 684 (5), 681 (17), 588 (3), 491 (20), 478 (30), 382 (6), 301 (9), 288 (17), 229 (13), 191 (100), 178 (57), 94 (13), 55 (10).

2,7-Dimethyl-3-ethyl-9-formyl-dipyrrin-1-on-8-propionsäure (13)

Verbindung **13** erhielt man nach [14].

2,7-Dimethyl-3-ethyl-9-formyl-dipyrrin-1-on-8-[N-(S)-tryptophan-ethylester]-propionsäureamid (14, C₃₀H₃₄N₄O₅)

Die Darstellung erfolgt in Analogie zu [13]. Nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; CH₂Cl₂/CH₃OH = 20/1) erhielt man 75 mg (89% der Th.); Schmp. 120–124 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ , CD₃OD): 7.46–6.89 (m, 5 H, Indol); 5.99 (s, =CH-); 4.63–4.59 (m, 1 H, -CHCOO); 4.02–3.98 (m, 2 H, COOCH₂CH₃); 3.12–3.02 (m, 2 H, CH₂-Indol); 2.89 (t, 2 H), 2.36 (t, 2 H) (-CH₂-CH₂-, $J = 6.9$ Hz); 2.51 (q, 2 H, CH₂-CH₃, $J = 7.2$ Hz); 1.97 (s, CH₃-7); 1.82 (s, CH₃-2); 1.15 (t, 3 H, COOCH₂-CH₃, $J = 6.6$ Hz); 1.04 (t, 3 H, -CH₂-CH₃, $J = 7.2$ Hz) ppm. UV-VIS (CH₃OH): $\lambda_{max} = 382$ (24 300), 260 (21 900) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 1 652, 1 435, 1 150, 738$ cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 530 (2), 383 (3), 315 (6), 253 (3), 215 (8), 130 (100), 117 (6), 77 (6), 45 (7), 31 (17).

1,19-Dioxo-17-ethyl-3,3,7,8,13,18-hexamethyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21H-bilin-8-[N-(S)-tryptophanethylester]-propionsäureamid (15, C₄₃H₅₀N₆O₅)

Kondensation von 53 mg (0.1 mmol) **14** und 32 mg (0.1 mmol) 1-Oxo-3,3,7,8-tetramethyl-2,3-dihydrodipyrrin-9-(10H)-carbonsäure-*tert*-butylester [18] entsprechend [7] lieferte nach Reinigung des Rohproduktes mittels präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel; CH₂Cl₂/CH₃OH = 25/1) 39 mg (62% der Th.) **15**; Schmp. 116–118 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl₃): 8.84 (s, breit, -NH); 7.39, 7.26–7.24, 7.10–6.98 (m, 5 H, Indol); 6.64 (s, =CH-10); 6.48 (m, -NH); 5.97 (s, =CH-15); 5.86 (d, -NH, $J = 6.5$ Hz); 5.45 (s, =CH-5); 4.73–4.69 (m, 1 H, -CHCOO); 4.08–3.95 (m, 2 H, COOCH₂CH₃); 3.23–3.05 (m, 2 H, CH₂-Indol); 2.89 (m, 2 H), 2.30 (m, 2 H) (-CH₂-CH₂-CO-12); 2.47 (q, 2 H, CH₂-CH₃, $J = 7.2$ Hz); 2.36 (s, CH₂-2); 2.16 (s, CH₃-8); 2.07 (s, CH₃-13); 1.99 (s, CH₃-7); 1.85 (s, CH₃-18); 1.41, 1.39 (je 3 H) (CH₃-3); 1.17 (t, 3 H, COOCH₂-CH₃, $J = 6.3$ Hz); 1.15 (t, 3 H, -CH₂-CH₃, $J = 7.2$ Hz) ppm. UV-VIS (CH₃OH): $\lambda_{max} = 584$ (12 800), 346 (32 800) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 1 668, 1 205, 937, 734$ cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 731 (48), 730 (100), 601 (5), 502 (6), 471 (8), 446 (11), 373 (7), 287 (7), 218 (32), 203 (23), 130 (37), 57 (6), 41 (8).

2,7-Dimethyl-3-ethyl-9-tert-butylloxycarbonyl-dipyrrin-1-on-8-propionsäure (16)

Verbindung **16** erhielt man nach [14].

2,7-Dimethyl-3-ethyl-9-tert-butylloxycarbonyl-dipyrrin-1-on-8-[N-(S)-tryptophanethylester]-propionsäureamid (17)

Verbindung **17** erhielt man nach [15].

2,7-Dimethyl-3-ethyl-9-tert-butyloxycarbonyl-dipyrryn-1-on-8-propionsäureamid (18, C₂₁H₂₉N₃O₄)

Mit 77 mg **13** und 1 ml NH₃ (25%) erhielt man entsprechend [13] und anschließende Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; CH₂Cl₂/CH₃OH = 20/1) 69 mg (90% der Th.) **18**; Schmp. 221–222 °C.

¹H-NMR (360 MHz, δ, CDCl₃): 9.06 (s, breit, –NH); 8.33 (s, breit, –NH); 5.96 (s, =CH–); 2.98 (t, 2H), 2.40 (t, 2H) (–CH₂–CH₂–, *J* = 8.2 Hz); 2.46 (q, 2H, CH₂–CH₃, *J* = 7.2 Hz); 2.08 (s, CH₃-7); 1.93 (s, CH₃-2); 1.60 (s, *tert*-Butyl); 1.21 (t, 3H, CH₂–CH₃, *J* = 7.2 Hz) ppm. UV-VIS (CH₃OH): λ_{max} = 398 (sh), 382 (20 600) nm (ε); „Zinkacetatbande“: 436 nm. IR (KBr): ν = 1 653, 1 438, 1 265, 1 160, 669 cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): *m/e* (%) = 387 (23), 332 (100), 314 (26), 287 (30), 272 (30), 243 (18), 213 (5), 106 (3), 57 (5), 41 (7).

N-Acetyl-(S)-tryptophanethylester (19)

Verbindung **19** erhielt man nach [17].

Literatur

- [1] 84. Mitt.: Falk H., Schoppel G. (1990) *Monatsh. Chem.* **121**: 67
- [2] Falk H., Grubmayr K., Neufingerl F. (1979) *Monatsh. Chem.* **110**: 1127; Pardo J. A., Lugtenburg J., Canters G. W. (1985) *J. Phys. Chem.* **89**: 4272; für eine zusammenfassende Diskussion der strahlungslosen Deexzitationsprozesse in linearen Oligopyrrolen siehe: Falk H. (1989) *The Chemistry of Linear Oligopyrroles*. Springer, Wien New York, S. 469
- [3] Scheer H., Schneider S. (1988) *Photosynthetic Light Harvesting Systems*. de Gruyter, Berlin
- [4] Kendrick R. E., Kronenberg G. H. M. (1986) *Photomorphogenesis in Plants*. Martinus Nijhoff, Dordrecht
- [5] Für eine zusammenfassende Diskussion siehe: Falk H. (1989) *The Chemistry of Linear Oligopyrroles*. Springer, Wien New York, S. 454
- [6] Falk H., Grubmayr K., Marko M. (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 771
- [7] Gossauer A., Blacha-Puller M., Zeisberg R., Wray V. (1981) *Ann. Chem.*: 342
- [8] Turro N. J. (1978) *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin/Cummings, Menlo Park, Calif.
- [9] Eaton D. F. (1988) *Pure & Appl. Chem.* **60**: 1107
- [10] Yijima C., Hino F., Suda K. (1982) *Synthesis*: 610
- [11] Grubmayr K. (1982) *Monatsh. Chem.* **113**: 1073
- [12] Atwell G. J., Denny W. A. (1984) *Synthesis*: 1032
- [13] Falk H., Kapl G., Medinger W. (1985) *Monatsh. Chem.* **116**: 1079
- [14] Gisin B. F. (1973) *Helv. Chim. Acta* **56**: 1481
- [15] Gossauer A., Mische D. (1974) *Ann. Chem.*: 352
- [16] In Analogie zu [13]
- [17] Niedrich H., Pirwitz J. (1972) *J. Prakt. Chem.* **314**: 735
- [18] Falk H., Grubmayr K., Kapl G., Zrunek U. (1982) *Monatsh. Chem.* **113**: 1329

Eingegangen 7. November 1989. Angenommen 28. November 1989