

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 86. Mitt. [1]: Darstellung, Struktur und Eigenschaften bichromophorer 10-Arylbilin-1,19-dione**

Heinz Falk* und **Helmut Wöss**

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

On the Chemistry of Bile Pigments, LXXXVI: Synthesis, Structures and Properties of Bichromophoric 10-Aryl-1,19-bilindiones

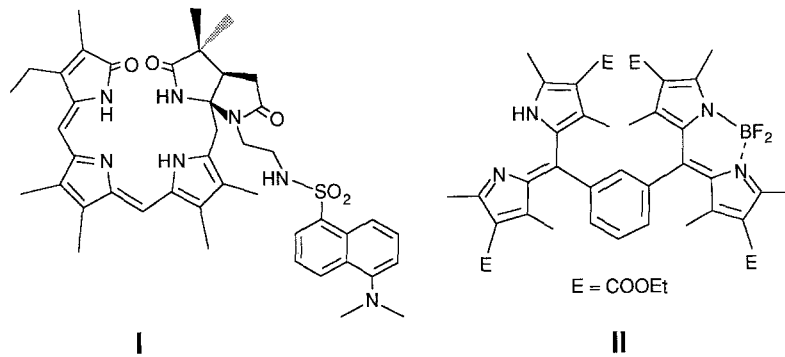
Summary. Bichromophoric systems with bilindione residues attached to various positions of benzene, naphthalene, biphenylene, and anthracene moieties were prepared. Their conformational analysis using NMR and UV-VIS techniques reveal arrangements in which the two bilindione chromophores are fixed in defined arrangements with respect to each other. Calculations and absorption spectra at room temperature and 77 K point to a strong dipolar coupling which leads to a recognizable splitting of the long wavelength bands. Moreover, bilindione chromophores attached in positions α and β of a naphthalene ring behave distinctly different thus providing a means to construct chromophore systems which, although virtually identical, are different with respect to their local conformations, and accordingly to their absorption spectra.

Keywords. Bichromophores; 10-Aryl-1,19-bilindiones; Conformational analysis; Absorption spectra; Exciton coupling.

Einleitung

Oligochromophore Bilinsysteme bilden die essentiellen Bestandteile des Antennenaggregats photosynthetisierender Blau- und Braunalgen [2]. Strukturelle Details dieser, als Phycobilisomen bezeichneten Gebilde, sind aus röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen bekannt [3, 4], und es gibt zahlreiche Studien zur Mechanistik des Anregungstransfers [5]. In zwei vorangegangenen Mitteilungen haben wir über die Darstellung und Untersuchung einfacher Modellsysteme für den Transfer von Anregungsenergie auf der Basis hetero- und homo-bichromophorer Verbindungen berichtet [1, 6]. Dabei bediente man sich kovalent verknüpfter Einheiten, bestehend einerseits aus Bilinchromophor und Fluoreszerchromophor, wie zum Beispiel **I** [1], und andererseits aus gleichen oder derivativ veränderten dipyrrolischen Systemen, wie sie beispielsweise in **II** vorhanden sind. Bei diesen Untersuchungen konnte eine effektive Übertragung von Anregungsenergie zwischen den Chromophoren auf der Basis eines Förster-Mechanismus bzw. eine starke Kopplung zwischen den Chromophoren nachgewiesen werden.

** Herrn Professor Dr. E. Hengge mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.



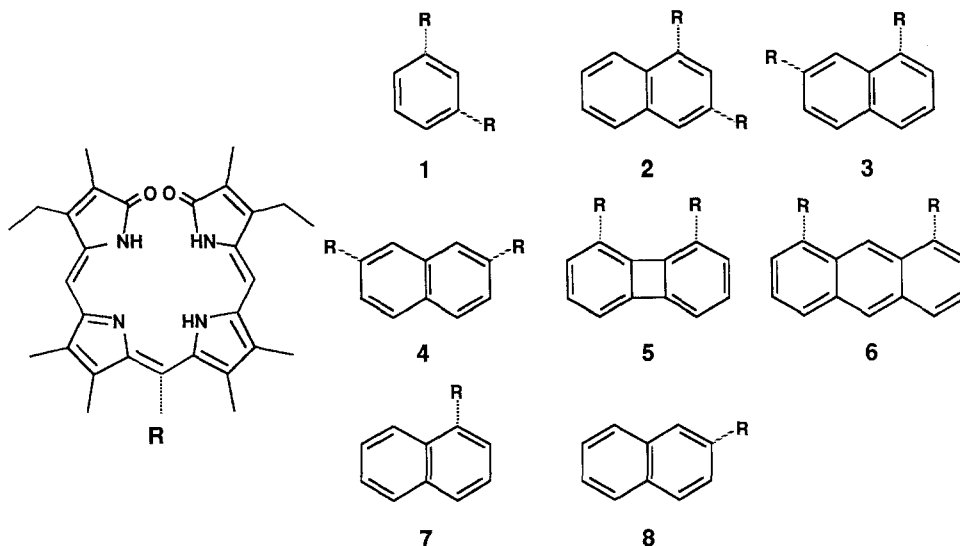
In der vorliegenden Mitteilung sollen nunmehr diese Untersuchungen auf das für natürliche Systeme wesentliche Gebiet der bichromophoren Bilinderivate ausgedehnt werden, indem geeignete bichromophore Bilindionsysteme mit definierter relativer räumlicher Fixierung dargestellt und studiert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Syntheseaspekte

Um definierte räumliche Anordnungen zwischen den Bilinchromophoren eines bichromophoren Systems zu erzwingen, haben wir sowohl auf unsere diesbezüglichen Erfahrungen mit 10-Aryl-bilindionen [7–10] und bichromophoren 5-Aryl-dipyrrinderivaten [6] zurückgegriffen, als auch die einschlägigen Studien auf dem Gebiet bichromophorer Porphyrinderivate beachtet [11–13]. Die nahezu perpendikuläre Anordnung zwischen dem Bilinchromophor und dem Arylrest in 10-Aryl-bilindionen ermöglicht es, auf sehr einfache Weise zwei solcher Chromophore in interessierenden relativen Lagen zueinander zu fixieren.

Kondensation von 3-Ethyl-2,7,8-trimethyl-dipyrrin-1-on mit dem jeweiligen aromatischen Dialdehyd in saurer Lösung lieferte die entsprechenden rubinoiden Systeme, die dann unmittelbar in roher Form mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon in guten bis mäßigen Ausbeuten zu den bichromophoren Bilindionen 1–6



oxidiert werden konnten. Das bichromophore 1,4-disubstituierte Benzolderivat konnte nicht erhalten werden, da die, wohl in guten Ausbeuten gebildete, rubinoide Vorstufe bei der Oxidation nicht definierte dunkel gefärbte Produktgemische ergab, aus denen sich keine verdinoiden Materialien isolieren ließen. Wir vermuten, daß es in diesem Fall zur Bildung von *p*-Chinodimethen-analogen Systemen kommt. Das 1,4-disubstituierte Naphthalinderivat wird wohl gebildet, ließ sich jedoch wegen seiner Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln weder reinigen noch charakterisieren. Die 1,2-disubstituierten Analoga waren auch über die kürzlich beschriebene Variante einer Synthese entsprechender bichromophorer Porphyrine [14] nicht zugänglich, da das primär eingeführte Bilindion den für die Abspaltung der Dithianschutzgruppe nötigen Reaktionsbedingungen nicht widersteht. Die monochromophoren Derivate **7** und **8** erhielt man in Analogie zu den oben beschriebenen bichromophoren Systemen.

Konformationsanalytische Aspekte

In den ¹H-NMR-Spektren der bichromophoren Systeme **1**–**6** stellt man weitgehende Entsprechung mit den Daten fest, die man von 10-Aryl-bilindionen erhalten hat [7]. Die Dipyririn-Tautomerisierung verläuft, gemessen an der NMR-Zeitskala, sehr rasch, so daß ein (isoliert) betrachteter Bilinchromophor in einer C₂-symmetrischen Anordnung vorliegt. NOE-Effekte zwischen den Methinprotonen H-5 bzw. H-15 und den Methylgruppen in den Positionen „7“ bzw. „13“ und den Ethylgruppen „3“ und „17“ legen die Konfigurationen und Konformationen in den Dipyririnonfragmenten als 4*Z* bzw. 15*Z* und 5*sp* bzw. 14*sp* fest. Aus der diamagnetischen Verschiebung der Signale der Methylgruppen „8“ und „12“ um etwa 1 ppm, durch den Ringstrom des 10-ständigen Arylsubstituenten verursacht, kann der Torsionswinkel zwischen Arylfragment und der mittleren Ebene des Dipyrrinteiles mit einem Wert von 60 bis 70° abgeschätzt werden. Bei den durch Naphthalin verbrückten Systemen stellt man generell fest, daß die Methylgruppen „8“ und „12“ des an eine α-Position des Naphthalins geknüpften Bilinchromophors in einem größeren Ausmaß diamagnetisch verschoben sind als die korrespondierenden Methylsubstituenten eines an eine β-Position gebundenen Bilinchromophors – die Beiträge der einzelnen Benzolkerne zum Ringstrom sind additiv. Im Falle der Bichromophore **2** und **3** wird dieser Befund neben den NOE-Effekten zwischen den Methylgruppen „8“ und „12“ und den Protonen des Naphthalinsystems dazu verwendet, den einzelnen Bilinchromophoren einen vollständigen Satz von Verschiebungen zuzuordnen. Eine gewisse Sonderstellung nehmen die cofacialen Bichromophore **5** und **6** ein. Während im über Anthracen verknüpften System **6** die Hochfeldverschiebung der erwähnten Methylsignale etwa 1.2 ppm beträgt (verursacht durch den ausgeprägteren Ringstromeffekt des Anthracens), stellt man beim

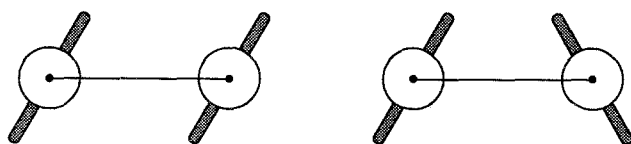


Abb. 1. Newman-Projektion jeweils in Richtung der Aryl-C-10-Bindung; die Ebene des Aromaten ist durch die Verbindungslinie der C-Aryl-Atome dargestellt

Tabelle 1. UV-VIS Spektren von monochromophoren Systemen in Abhängigkeit des Arylrestes „R“ in Position „10“ des Bilinchromophors; E_k/E_l gibt das Verhältnis der Intensitäten von kurzwelliger und langwelliger Absorptionsbande an

R	CHCl ₃		E_k/E_l	DMSO		E_k/E_l
	λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)		λ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	
Phenyl [7]	378	648	3.9	384	622	2.29
Mesityl [9]	403	652	3.7	380	655	3.62
9-Phenanthryl [9]	382	654	3.8	384	657	3.49
α -Naphthyl (7)	378	658	3.4	385	658	3.10
β -Naphthyl (8)	383	650	4.0	391	632	2.10

entsprechenden Biphenylen-Analogen **5** nur eine Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 0.4$ ppm fest, welche durch das 12π -Elektronensystem des Biphenylens [15] verursacht wird.

Aus einem Vergleich der Absorptionsspektren eines unsubstituierten Bilins mit den bichromophoren Systemen **1–6** folgt unmittelbar, daß die Bilinchromophore in den letztgenannten Systemen die „übliche“ [10], circulärhelikale Geometrie [(4Z, 9Z, 14Z) 5*sp*, 10*sp*, 14*sp*] annehmen. Bei **2** und besonders beim *meta*-phenylen-verknüpften Derivat **1** fällt auf, daß die ¹H-Resonanzsignale – bei **2** insbesondere jene, die dem Chromophor in Position „3“ der Naphthalinbrücke zuzuordnen sind – wesentlich verbreitert sind. Dieser Befund und die Tatsache der unstrukturierten, breiten Banden in den UV-Vis Spektren können mit dem Vorliegen diastereomerer Konformerer (Atropisomerie) erklärt werden, die dann auftreten, wenn der Torsionswinkel ϕ zwischen der Ebene des Arylfragments und des Bilinchromophors von 90° verschieden ist. Abbildung 1 zeigt die daraus resultierenden prinzipiell möglichen geometrischen Anordnungen.

Zur diesbezüglichen Diskussion der Absorptionsspektren der Systeme **1–6** ist es zweckmäßig, auch Vertreter von 10-Aryl-Bilindionen mit einzubeziehen: Die Daten aus Tabelle 1 lassen erkennen, daß die langwellige Absorptionsbande umso stärker bathochrom verschoben wird, je größer der Raumbedarf des 10-ständigen Substituenten ist. Diese Verschiebung kann mit einer stärkeren Einebnung des Bilindion-Dipyrrinfragments durch den „Buttressing“-Effekt des Arylrestes erklärt werden. Besonders interessant ist in dieser Beziehung der Unterschied zwischen den Absorptionsbandenlagen und damit der Geometrie der 10- α - und 10- β -Naphthylbilindione **7** und **8**. Die unterschiedliche Positionierung eines Bilindions am Naphthalinkern ermöglicht es demgemäß, identische, jedoch konformationell differenzierte Chromophore an ein und demselben Gerüst anzubringen!

Während in Chloroformlösung die Chromophore weitgehend in einer cyclisch-helikalen Geometrie vorliegen, stabilisiert Dimethylsulfoxid auch in gewissem Ausmaß eine Population mit offener, gestreckter Konformation [(4Z, 9E, 15Z) 5*sp*, 10*sp*, 15*sp*]. Allerdings wird diese Tendenz zur Stabilisierung einer gestreckten Geometrie mit zunehmender Größe des Arylrestes stark herabgesetzt. Diese qualitativen Aussagen können vor allem für die durch Naphthalin verbrückten Systeme **2–4** geltend gemacht werden; das als Indikator für die Geometrie verwendete Verhältnis der Intensität der kurz- bzw. langwelligen Bande liegt meist zwischen

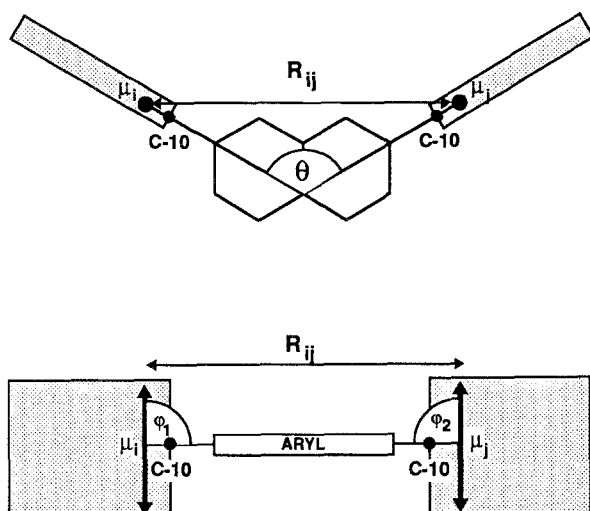


Abb. 2. Schematische Darstellung der geometrischen Relation der Dipol-Übergangsmomente μ_i und μ_j in den Dipyrriinfragmenten. R_{ij} gibt den Abstand der Schwerpunkte von μ_i und μ_j an, θ bezeichnet den Interplanarwinkel der gemittelten Ebenen der Bilinchromophore (grau dargestellt), ϕ_1 und ϕ_2 geben den Diederwinkel zwischen R_{ij} und μ_i bzw. μ_j an

2.8–4.0 (1.9–3.0) in CHCl_3 (*DMSO*). Die bereits diskutierten, durch Atropisomerie begründeten Diastereomeren können die Breite der Absorptionsbanden für die Systeme **1–4** bedingen, für die vergleichbare UV-VIS Spektren zu erwarten sind. In diesen Erörterungen werden die Systeme **5–6** ausgenommen, da aufgrund der cofacialen Anordnung der Bilinchromophore andere Spektrentypen erhalten werden (s. u.).

Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, daß prinzipiell auch die Dipyrriintautomerie zu zusätzlichen Formen in diesen bichromophoren Systemen führt: $H22H22'$, $H23H23'$, $H22H23'$, $H23H22'$; bei äquivalenten Lagen für die Bilindionreste wie in **1** und **4–6** wird $H22H22' = H23H23'$ und $H22H23' = H23H22'$. Da aber aus den NMR-Spektren kein Hinweis auf eine Fixierung solcher Tautomerer erhalten wird (s. o.), haben wir sie auch nicht explizit berücksichtigt, sind uns aber dessen bewußt, daß auch dieser Aspekt zur Verbreiterung von Absorptionsbanden führen kann.

Aspekte der Chromophor-Kopplung

Da eine veränderte Geometrie im Bereich der Dipyrriinfragmente für **5–6** auf Grund übereinstimmender Daten aus den NMR-Spektren für **1–4** ausgeschlossen werden kann, sollten die unterschiedlichen Bandenlagen und Bandenformen in erster Linie auf eine dipolare Kopplung der einzelnen Bilinchromophore zurückzuführen sein.

Die nach $\Delta E = 5.034 \cdot 10^{15} \cdot D \cdot [\cos\theta - 3 \cos\phi_1 \cos\phi_2] \cdot R_{ij}^{-3} \text{ cm}^{-1}$ [16] erhaltenen Werte für eine Abschätzung der Excitonaufspaltung sind neben den geometrischen Parametern (vgl. Abb. 2) in Tabelle 2 enthalten. Die Dipolstärke D wird dabei mit den Beziehungen (1) und (2) [17] aus dem UV-VIS-Spektrum [7] eines 10-Phenyl-bilindions [$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3) = 648 (14900) \text{ nm} (\epsilon)$] mit einem Wert von $D = 17 \cdot 10^{-36} \text{ erg/cm}^3$ abgeschätzt. Die Orientierung des Übergangsmoments des langwelligen Übergangs wurde in Einklang mit experimentellen und semiempirischen Ergebnissen [10] im Schwerpunkt des Dipyrriinpartialstrukturelements und

Tabelle 2. Geometrische Parameter zur Ermittlung der Exciton-Aufspaltung; die letzte Spalte gibt die aus ΔE_{ij} resultierende Aufspaltung im Bereich der langwelligen Bande in nm an

Verbindung	R_{ij} (10^{-8} cm)	θ	$\varphi_1 = \varphi_2$	ΔE_{ij} (cm^{-1})	$\Delta\lambda$ (nm)
2	6	120°	90°	195	8
3	6	60°	90°	195	8
4	9	120°	90°	60	3
5	3.5	0°	90°	2050	80
6	3.9	0°	90°	1450	60

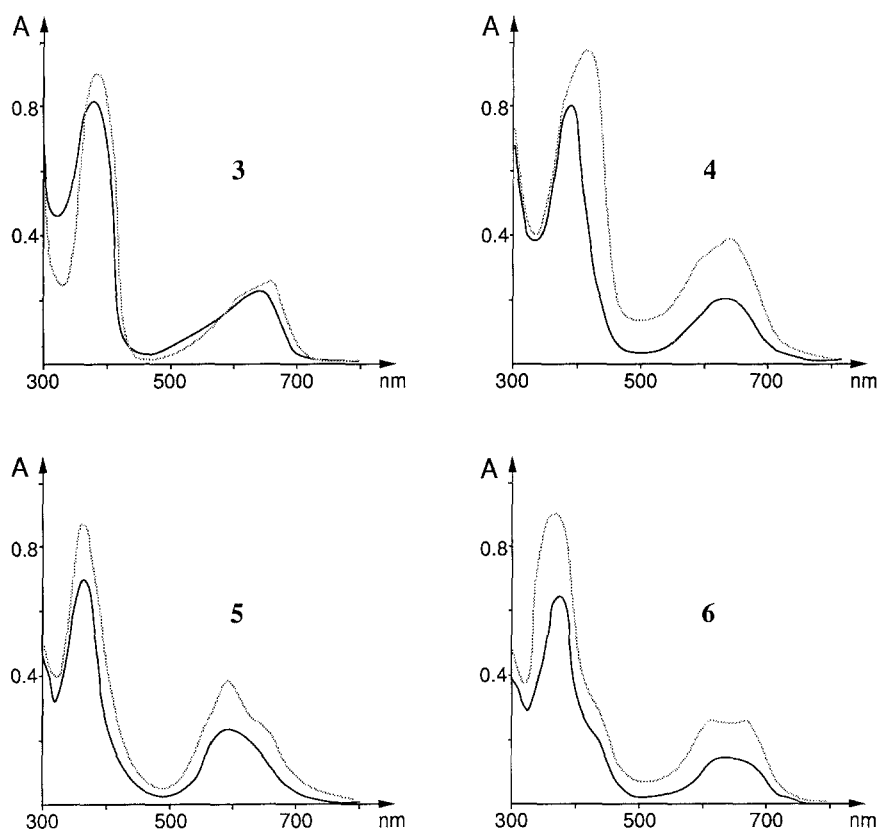


Abb. 3. Absorptionsspektren der Verbindungen 3–6 in EPA bei 290 (—) und 77 K (···)

senkrecht zur Methinachse bzw. in einer mittleren Ebene des Dipyrrinfragmentes angeordnet.

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot (\epsilon_{\max} \cdot \Delta\nu_{1/2}) \quad (1)$$

mit f ... Oszillatorstärke, $\Delta\nu_{1/2}$... Bandenbreite des Übergangs bei halber maximaler Absorption in cm^{-1}

$$D = 2.12 \cdot 10^{-30} \cdot f(\nu_{\max})^{-1} \text{ erg cm}^3 \quad (2)$$

mit ν_{\max} ... Wellenzahl des Übergangs.

Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren von **3–6** der Abb. 3 (EPA; 77 K) verdeutlichen gegenüber den entsprechenden Spektren bei Raumtemperatur die durch Diastereomere und Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursachte Bandenverbreiterung. Im Falle des bichromophoren Systems **6** nimmt die langwellige Bande eine Sattelform an, wobei sich zwei Maxima bei 620 und 680 nm ausbilden; beim durch Biphenylen verbrückten System **5** stellt man neben einer leichten Verschiebung des Absorptionsmaximums von 600 nach 592 nm eine markante Ausbildung einer Schulter im Bereich von 640–680 nm fest. Die im Vergleich zu **5** und **6** deutlich verminderte Aufspaltung der langwelligen Bande bei **1** bis **4** wird durch zwei geometrische Faktoren bedingt: zum einen durch die größere Distanz R_{ij} , zum anderen durch die andere relative Orientierung der Bilinchromophore (Interplanarwinkel θ) zueinander. Zwar werden die – durch Unterdrückung von Rotations- und Schwingungszuständen – jeweils langwelligen Banden der Verbindungen **3** und **4** etwas schmaler und in ihrer Intensität verstärkt, die Excitonaufspaltung äußert sich aber lediglich in einer Ausprägung von Schultern und ist natürlich nicht von der um etwa 8 nm verschiedenen Absorptionslage zu unterscheiden, wie sie für am Naphthalinkern α - bzw. β -ständige Bilindionreste (s. d. Verbindungen **7** und **8** in Tabelle 1) charakteristisch ist. Wie die Raumtemperaturspektren von **1** und **2** zeigen, tritt – wie aus den Daten der Tabelle 1 (und dem Vorliegen von Diastereomeren entsprechend Abb. 1 sowie von Dipyrrintautomeren) nicht anders zu erwarten – lediglich Bandenverbreiterungen im Bereich der langwelligen Absorptionsbande auf.

Im Bereich der kurzwelligen Absorptionsbanden ist die Excitonkopplung in den bichromophoren Systemen **1–6** experimentell nicht nachweisbar: Einerseits führt im Bereich der kurzwelligen Absorption eine bestimmte Excitonaufspaltung zu einem geringeren Wellenlängenunterschied als im langwelligen Bereich und andererseits wird durch die in Richtung der Dipyrrinonpartialstrukturen der Bilinchromophore polarisierten Übergänge [10] keine optimale Kopplungsgeometrie erreicht.

Dank

Für die Aufnahme von IR- und Massenspektren danken wir Frau Ing. S. Wansch sowie Herrn Doz. Dr. A. Nikiforov (Institut für Organische Chemie der Universität Wien) sehr herzlich. Herrn Doz. Dr. N. Müller sind wir für Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit einem Kofler-Heiztischmikroskop (Reichert, Wien). Die ^1H -, IR-, UV-VIS- und M-Spektren wurden mit Hilfe der Varian FT80-A- bzw. Bruker-WM-360-, Zeiss-IMR-, Perkin-Elmer-330-, Hitachi-U-3210- und Finnigan-MAT-311A-Spektrometer erhalten. Die Tieftemperatur-Absorptionsspektren erhielt man mit Hilfe eines Tieftemperatur-Dewar-Systems an EPA Matrices (Ether/Pentan/Ethanol = 5/5/2).

A) Allgemeine Vorschrift zur Synthese von bichromophoren, 10-Aryl-substituierten rubinoiden Systemen
0.2 mmol 3-Ethyl-2,7,8-trimethyldipyrrin-1-on [18] und 0.05 mmol des entsprechenden Dialdehyds werden in 4 ml CH_2Cl_2 , p.A., mit 100 μl Trifluoressigsäure versetzt und 12 h unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in 100 ml CH_2Cl_2 eingetragen, mit 5% NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und abrotiert.

B) Allgemeine Vorschrift zur Oxidation der rubinoiden Systeme aus A)

Das Rohprodukt aus A) wird nach kurzem Trocknen am Ölpumpenvakuum in ca. 30 ml absolutem THF (Na, Benzophenon) mit der äquivalenten Menge an 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon in 10 ml absolutem THF versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann rotiert man das Lösungsmittel bis auf ca. 10 ml ab, trägt in ein Zweiphasensystem bestehend aus 100 ml CHCl₃ und 100 ml 2%-wäßriger Ascorbinsäurelösung ein und extrahiert mit CHCl₃. Die vereinten organischen Phasen werden mit halbgesättigter Na₂CO₃ Lösung (3 × 100 ml), danach mit Wasser (Zusatz von NaCl zur besseren Phasentrennung) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und abrotiert. Der Rückstand wird durch präparative Dünnschichtchromatographie (Al₂O₃, CH₂Cl₂/Ethylethanoat = 5/1) gereinigt.

(Z,Z,Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-[3-((Z,Z,Z)-3,17-diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-(21H,24H)-bilin-1,19-dion-10-yl)-phenyl]-(21H,24H)-bilin-1,19-dion (1; C₆₄H₇₀N₈O₄)

Die Darstellung mit Isophthalaldehyd (Fluka) den Vorschriften A) und B) folgend, liefert **1** in einer Ausbeute von 44% d. Th.; Schmp.: ab 287 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz, 313 K): 7.5 und 7.0 (m, H-Phenyl), 6.1 (4H, s-förmig, =CH-5,15), 2.55 (8H, d-förmig, CH₂CH₃-3,17), 2.1, 1.85 (24H, s-förmig, CH₃-2,7,13,18), 1.30 (12H, t-förmig, CH₂CH₃-3,17), 1.25 (12H, s-förmig, CH₃-8,12) ppm. Sämtliche Signale sind sehr breit und die Multipletts kaum strukturiert. ¹³C-NMR (CDCl₃, δ, 90.55 MHz, INEPT); 96.7 (C-5,15), 17.9 (CH₂CH₃-3,17,3',17'), 14.5 (CH₂CH₃-3,17,3',17'), 13.5, 9.7, 8.3 (je 4CH₃) ppm. IR (KBr): ν = 1665, 1080 cm⁻¹. UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} = 396 (62 470), 616 (23 460); UV-VIS (DMSO): λ_{max} = 388 (58 930), 621 (30 970); UV-VIS (MeOH): λ_{max} = 392 (40 980), 600 (15 280), 670 (sh, 11 120) nm (ε). MS (FAB, 8 kV, Xe, 15 μA, Matrix: 1,2,3-Butantriol/*p*-Nitrobenzylalkohol/Phosphorsäure = 4/4/2): *m/e* (%) = 1016 (1.5, [M+2]⁺), 1015 (2.5, [M+1]⁺), 788 (4.5), 559 (3.4), 469 (1.6), 371 (3.8), 311 (5.3), 241 (12), 230 (6.2). *M*_{ber.} = 1014.5, *M*_{gef.} = 1015.1.

(Z,Z,Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-[4-((Z,Z,Z)-3,17-diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-(21H,24H)-bilin-1,19-dion-10-yl)-phenyl]-(21H,24H)-bilin-1,19-dion (C₆₄H₇₀N₈O₄)

Diese Verbindung konnte nicht erhalten werden: Mehrmaliges Waschen des nach A) erhaltenen Rohproduktes aus Terephthalaldehyd (Fluka) mit Methanol liefert zwar das rubinoide System in einer Ausbeute von 85% d. Th.; Schmp.: 232–235 °C (Zers.). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ, 80 MHz): 9.98, 9.67 (8H, 2s, breit, NH), 7.14 (4H, s, H-Phenyl), 6.04 (4H, s, =CH-5,15), 5.70 (2H, s, –CH-10), 2.06, 1.82, 1.70 (3 × 12H, jeweils s, CH₃), 1.13 (12H, t, *J* = 7.2 Hz, –CH₂CH₃-3,17; Kopplungspartner von DMSO-Signal überdeckt) ppm. Die Weiteroxidation dieses rubinoiden Systems gemäß B) gab jedoch nur undefinierte Produktgemische.

(Z,Z,Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-[3-((Z,Z,Z)-17-diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-(21H,24H)-bilin-1,19-dion-10-yl)-naphth-1-yl]-(21H,24H)-bilin-1,19-dion (2; C₆₈H₇₂N₈O₄)

Die Darstellung aus Naphthalin-1,3-dialdehyd [19] gemäß den Vorschriften A) und B) ergibt **2** in einer Ausbeute von 25% d. Th.; Schmp.: 247–249 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 8.15 (s (breit), =CH-4-Naph), 8.0 (d, *J* = 9.0 MHz, =CH-5-Naph), 7.94 (d, *J* = 8.5 Hz, =CH-8-Naph), 7.61 (s-förmig, =CH-2-Naph und m, =CH-6-Naph), 7.55 (m, =CH-7-Naph), 6.18 (s, =CH-5,15), 6.10 (s-förmig, =CH-5',15'), 2.56 (8H, 2q, –CH₂CH₃-3,17,3',17'), 2.07 (s, CH₃-7',13'), 2.01 (s, –CH₃-7,13), 1.84 (s, CH₃-2,18'), 1.82 (s-förmig, CH₃-2',18), 1.62 (s-förmig, –CH₃-8',12'), 1.27 (12H, 2t, –CH₂CH₃-3,17,3',17'), 1.20 (s, CH₃-8,12) ppm. NOE-Effekte: =CH-5,15 → –CH₃-7,13, –CH₂CH₃-3,17; =CH-5',15' → –CH₃-7',13', CH₂CH₃-3',17'; –CH₃-7',13' → =CH-5',15', –CH₃-8',12'; –CH₃-7,13 → =CH-5,15, –CH₃-8,12; –CH₃-8',12' → =CH-2 und 4-Naph, –CH₃-8,12; =CH-4-Naph → =CH-5-Naph. ¹³C-NMR (CDCl₃, δ, 90.55 MHz); 171.4, 170.8 (C=O-1,19,1',19'), 148.9, 147.5, 147.3, 142.2, 138.6, 136.0, 135.7, 135.0, 134.1, 133.2, 132.7, 132.2, 130.3, 129.7, 128.9, 128.2, 128.0, 127.9, 127.0, 125.9 (CH-Naph und alle quatären C-Atome außer C=O), 96.5 (=CH-

5,15,5',15'), 18.0, 17.9 (CH₂CH₃-3,17,3',17'), 13.6, 12.7 (CH₃-7,13,7',13'), 9.7, 9.6 (CH₃-8,12,8',12'), 8.2 (CH₃-2,18,2',18') ppm. IR (KBr): $\nu = 1660, 1250 \text{ cm}^{-1}$. UV-VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 400 (97010), 660 (24960)$; UV-VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 388 (72320), 624 (37040)$; UV-VIS (HMPT): $\lambda_{\text{max}} = 386 (56000), 624 (32200)$; UV-VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 388 (73550), 606 (28900) \text{ nm} (\epsilon)$. MS-(FAB, 8 kV, Xe, 15 μA , Matrix: 1,2,3-Butantriol/*p*-Nitrobenzylalkohol/Phosphorsäure = 4/4/2): $m/e (\%) = 1065 (1.1, [M+1]^+), 1064 (1.5, M^+), 1018 (1.1), 887 (1), 791 (1), 620 (2), 479 (3), 468 (3), 366 (4), 361 (5), 243 (15), 230 (7)$. $M_{\text{ber.}} = 1064.5, M_{\text{gef.}} = 1064.7$.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-[4-((*Z,Z,Z*)-3,17-diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion-10-yl)-naphth-1-yl]-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion (C₆₈H₇₂N₈O₄)

Diese Verbindung war nicht zu erhalten: Darstellung aus Naphthalin-1,4-dialdehyd [19] gemäß der Vorschrift A) und Chromatographie an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂: MeOH = 100:1 bis 0:100 liefert das rubinoide System in einer Ausbeute von 82% d. Th.; Schmp.: 220 °C (Zers.). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ , 80 MHz): 10.14, 9.73 (8H, 2s (breit), NH), 7.9 (m, =CH-5,8-Naph), 7.48 (m, =CH-6,7-Naph), 6.33 (2H, s, CH-10), 5.98 (4H, s, =CH-5,15), 1.96, 1.75, 1.40 (jeweils 12H, s, -CH₃), 1.07 (12H, t, $J = 7.54 \text{ Hz}$, CH₂CH₃-3,17; Kopplungspartner von Lösungsmittelpeak überdeckt) ppm. Die Weiteroxidation dieses rubinoiden System gemäß B) gab jedoch ein völlig unlösliches blaues Material, das nicht näher charakterisiert werden konnte.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-[7-((*Z,Z,Z*)-3,17-diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion-10-yl)-naphth-1-yl]-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion (**3**; C₆₈H₇₂N₈O₄)

Die Darstellung aus Naphthalin-1,7-dialdehyd [19] gemäß den Vorschriften A) und B) ergibt **3** in einer Ausbeute von 55% d. Th.; Schmp.: 270 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ , 360 MHz): 8.10 (d, $J = 8.35 \text{ Hz}$, =CH-4-Naph), 8.06 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, =CH-5-Naph), 7.71 (s-förmig, =CH-8-Naph), 7.67 (dd, linker Teil von s (=CH-8-Naph) überlagert, =CH-3-Naph), 7.60 (dd, $J_1 = 6.2 \text{ Hz}, J_2 \approx 1 \text{ Hz}$, =CH-2-Naph), 7.51 (dd, $J_1 = 8.4 \text{ Hz}, J_2 = 1.3 \text{ Hz}$, =CH-6-Naph), 6.17 (s, =CH-5,15), 6.10 (s, =CH-5',15'), 2.56 (q, $J = 7.6 \text{ Hz}$, -CH₂CH₃-3,17), 2.53 (q, $J = 7.6 \text{ Hz}$, CH₂CH₃-3',17') 2.02 (s, -CH₃-7,13), 2.01 (s, -CH₃-7,13'), 1.83, 1.81 (2s, CH₃-2,18,2',18'), 1.23 (2t, überlagert, $J = 7.6 \text{ Hz}$, -CH₂CH₃-3,17,3',17'), 1.19 (s, CH₃-8',12'), 1.19 (s, -CH₃-8,12) ppm. NOE-Effekte: =CH-5',15 → -CH₃-7',13, CH₂CH₃-3,17; =CH-5'15' → -CH₃-7'13', -CH₂CH₃-3',17'; -CH₃-8',17'12' → =CH-7',13', =CH-8 und 6-Naph; -CH₃-8,12 → =CH-7,13, =CH-8 und 6-Naph; =CH-3-Naph → =CH-4-Naph. ¹³C-NMR (CDCl₃, δ , 90.55 MHz): 170.7 (C=O-1,19,1',19'), 149.0, 147.5, 147.3, 141.6, 141.2, 138.6, 136.1, 135.9, 135.7, 135.4, 134.9, 133.1, 132.4, 130.0, 129.0, 128.7, 127.5, 127.3, 126.4 (CH-Naph und alle quaternären C-Atome außer C=O), 96.5 (=CH-5,15,5',15'), 18.0 (CH₂CH₃-3,17,3',17'), 14.5 (CH₂CH₃-3,17,3',17'), 12.1, 11.6 (CH₃-7,13,7',13'), 9.6, 9.5 (CH₃-8,12,8',12'), 8.2 (CH₃-2,18,2',18') ppm. IR (KBr): $\nu = 1675, 810 \text{ cm}^{-1}$. UV-VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 374 (79050), 654 (22100)$; UV-VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 376 (71250), 654 (24640)$; UV-VIS (HMPT): $\lambda_{\text{max}} = 378 (63600), 634 (32200)$; UV-VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 370 (76340), 654 (25100) \text{ nm} (\epsilon)$.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-[7-((*Z,Z,Z*)-3,17-diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion-10-yl)-naphth-2-yl]-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion (**4**; C₆₈H₇₂N₈O₄)

Die Darstellung aus Naphthalin-2,7-dialdehyd [19] gemäß den allgemeinen Vorschriften A) und B) ergibt **4** in einer Ausbeute von 26% d. Th.; Schmp.: 228 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ , 360 MHz): 8.07 (d, $J = 8.28 \text{ Hz}$, =CH-4,5-Naph), 7.91 (s-förmig, =CT-1,8-Naph), 7.60 (d, $J = 8.28 \text{ Hz}$, =CH-3,6-Naph), 6.19 (4H, s, =CH-5,15), 2.59 (8H, q, $J = 7.4 \text{ Hz}$, -CH₂CH₃-3,17), 2.08 (12H, s, -CH₃-7,13), 1.86 (12H, s, -CH₃-2,18), 1.34 (12H, s, -CH₃-8,12), 1.23 (12H, t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, CH₂CH₃-3,17) ppm. NOE-Effekte: =CH-5,15 → -CH₃-7,13, -CH₂CH₃-3,17; -CH₃-8,12 → =CH-7,13, =CH-1,8 und 2,6-Naphth; ¹³C-NMR (CDCl₃, δ , 90.55 MHz): 171.0 (C=O), 148.9, 147.5, 141.4, 138.7, 136.4, 136.0, 135.4, 133.1, 130.2, 128.9, 128.2, 127.3 (CH-Naph und alle quaternären C-Atome

außer C=O), 96.5 (= CH-5,15), 18.0, (CH₂CH₃-3,17), 14.6 (CH₂CH₃-3,17), 12.1 (CH₃-7,13), 9.6 (CH₃-8,12), 8.2 (CH₃-2,18) ppm. IR (KBr): $\nu = 1\ 670, 1\ 360, 930, 810\ \text{cm}^{-1}$. UV-VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 392$ (112 230), 652 (25 890); UV-VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 394$ (68 900), 632 (34 500); UV-VIS (HMPT): $\lambda_{\text{max}} = 396$ (51 700), 630 (35 700) nm (ϵ); UV-VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 390, 640\ \text{nm}$, $E_{390} : E_{640} = 4.2$. MS (FAB, 8 kV, Xe, 15 μA , Matrix: 1,2,3-Butantriol/*p*-Nitrobenzylalkohol/Phosphorsäure = 4/4/2): m/e (%) = 1 065 (1.5, [M+1]⁺), 1 064 (1.2, M⁺), 982 (1), 853 (1), 720 (1), 704 (2), 572 (1.8), 386 (3), 300 (4), 293 (3), 255 (6), 243 (5), 230 (7). $M_{\text{ber.}} = 1\ 064.5$, $M_{\text{gef.}} = 1\ 064.7$.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-[8-(*Z,Z,Z*)-3,17-diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-(21H,24H)-bilin-1,19-dion-10-yl)-biphenylen-1-yl]-(21H,24H)-bilin-1,19-dion (**5**; C₇₀H₇₂N₈O₄)

Die Darstellung aus Biphenylen-1,8-dialdehyd [15] gemäß den allgemeinen Vorschriften A) und B) ergibt **5** in einer Ausbeute von 16% d. Th.: Schmp.: 290 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ , 360 MHz): 6.87 (dd, $J_1 = 7.0\ \text{Hz}$, $J_2 = 8.0\ \text{Hz}$, = CH-3,6-Biphen), 6.81 (d, $J = 7.0\ \text{Hz}$, = CH-3,6-Biphen), 6.58 (d, $J = 8.0\ \text{Hz}$, = CH-2,7-Biphen), 5.83 (4H, s, = CH-5,15), 2.49 und 2.44 (m, ³ $J = 7.56\ \text{Hz}$, -CH₂CH₃-3,17; diastereotop), 1.94 (12H, s, -CH₃-7,13), 1.81 (12H, s, -CH₃-2,18), 1.74 (12H, s, -CH₃-8,12), 1.16 (12H, t, $J = 7.4\ \text{Hz}$, -CH₂CH₃-3,17) ppm. NOE-Effekte: = CH-5,15 → -CH₃-7,13; -CH₂CH₃-3,17; -CH₃-7,13 → = CH-5,15, -CH₃-8,12; CH₂CH₃-3,17 → -CH₂CH₃-3,17, -CH₃-2,18; -CH₃-8,12 → = CH-7,13, = CH-2,7 (Biphen); -CH₃-2,18 → -CH₂CH₃-3,17. ¹³C-NMR (CDCl₃, δ , 90.55 MHz): 170.9 (C=O), 151.1, 150.6, 148.5, 147.0, 140.0, 139.0, 135.4, 131.0, 130.7, 129.1, 128.9, 128.2, 127.3, 117.7 (CH-Biphen und alle quatären C-Atome außer C=O), 96.5 (= CH-5,15) 17.8 (CH₂CH₃-3,17), 14.4 (CH₂CH₃-3,17), 12.4 (CH₃-7,13), 10.1 (CH₃-8,12), 8.3 (CH₃-2,18) ppm. IR (KBr): $\nu = 1\ 685, 1\ 675\ \text{cm}^{-1}$. UV-VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 365$ (68 460), 601 (22 490), 665 (sh); UV-VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 368$ (64 180). 608 (22 540), 660 (sh); UV-VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 364$ (64 770), 600 (22 200), 640 (sh) nm (ϵ). MS (FAB, 8 kV, Xe, 15 μA , Matrix: 1,2,3-Butantriol/*p*-Nitrobenzylalkohol/Phosphorsäure = 4/4/2): m/e (%) = 1 091 (1.7, [M+2]⁺), 1 090 (1.2, [M+1]⁺), 1 089 (1.3, M⁺), 861 (2), 724 (2.5), 571 (2.3), 497 (3.2), 479 (2.4), 469 (3.3), 437 (3.2), 403 (3.5), 391 (5.8), 319 (4.3), 317 (4.6), 281 (3.4), 243 (11), 230 (7.9). $M_{\text{ber.}} = 1\ 088.6$, $M_{\text{gef.}} = 1\ 089.1$.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-[8-(*Z,Z,Z*)-3,17-diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-(21H,24H)-bilin-1,19-dion-10-yl)-anthryl-1-yl]-(21H,24H)-bilin-1,19-dion (**6**; C₇₂H₇₄N₈O₄)

Die Darstellung aus Anthracen-1,8-dialdehyd [20] gemäß den allgemeinen Vorschriften A) und B) ergibt **6** in einer Ausbeute von 70% d. Th.; Schmp.: 295 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ , 360 MHz): 8.62 (s, = CH-10-Anthryl), 8.50 (s, = CH-9-Anthryl), 8.18 (d, $J = 8.4\ \text{Hz}$, = CH-4,5-Anthryl), 7.55 (dd, $J_1 = 8.4\ \text{Hz}$, $J_2 = 7.5\ \text{Hz}$, = CH-3,6-Anthryl), 7.38 (d, $J = 7.5\ \text{Hz}$, = CH-2,7-Anthryl), 5.97 (4H, s, = CH-5,15), 2.46 (q, $J = 7.5\ \text{Hz}$, CH₂CH₃-3,17), 1.93 (12H, s, CH₃-7,13), 1.76 (12H, s, -CH₃-2,18), 1.19 (12H, t, $J = 7.4\ \text{Hz}$, -CH₂CH₃-3,17), 0.94 (12H, s, -CH₃-8,12) ppm. NOE-Effekte: = CH-10-(Anthryl) → = CH-4,5-(Anthryl); = CH-4,5-(Anthryl) → = CH-10-(Anthryl); = CH-5,15 → CH₃-7,13; -CH₂CH₃-3,17; -CH₃-7,13 → = CH-5,15, -CH₃-8,12; -CH₃-8,12 → = CH-7,13, = CH-2,7 und 9 (Anthryl). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ , 90.55 MHz): 170.4 (C=O), 148.6, 146.6, 142.0, 138.3, 136.6, 135.2, 132.6, 132.2, 131.1, 129.5, 129.2, 128.9, 127.3, 127.0 (CH-Anthryl und alle quatären C-Atome außer C=O), 96.5 (= CH-5,15), 18.0 (CH₂CH₃-3,17), 14.6 (CH₂CH₃-3,17), 11.2 (CH₃-7,13), 9.7 (CH₃-8,12), 8.2 (CH₃-2,18) ppm. IR (KBr): $\nu = 1\ 660, 740\ \text{cm}^{-1}$. UV-VIS (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 365$ (78 040), 640 (breit, 19 000), 660 (breit, 19 000); UV-VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 366$ (78 090), 648 (21 400), 700 (sh 16 650); UV-VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 361$ (64 770), 638 (20 080), 680 (20 080) nm (ϵ). MS (FAB, 8 kV, Xe, 15 μA , Matrix: 1,2,3-Butantriol/*p*-Nitrobenzylalkohol/Phosphorsäure = 4/4/2): m/e (%) = 1 118 (0.95, [M+4]⁺), 1 116 (1.5, [M+1]⁺), 1 114 (0.5, M⁺), 484 (1.4), 460 (1.4), 431 (2.3), 408 (1.3), 354 (2.3), 322 (1.4), 243 (3.3), 230 (2.5). $M_{\text{ber.}} = 1\ 114.6$, $M_{\text{gef.}} = 1\ 114.0$.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-naphth-1-yl-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion
(**7**; C₃₉H₄₀N₄O₂)

Darstellung nach den Vorschriften A) (Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses zu Dipyrrinon: Aldehyd = 2 : 1) und B) (jedoch Chromatographie an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂/Ethylethanoat = 100/1 bis 50/1) ergibt **7** in einer Ausbeute von 62% d. Th.; Schmp.: 270 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 7.99 (d, *J* = 8.21 Hz, =CH-4-Naph), 7.92 (d, *J* = 8.08 Hz, =CH-5-Naph), 7.77 (d, *J* = 8.1 Hz, =CH-8-Naph), 7.58 (dd, *J*₁ ≈ *J*₂ ≈ 8.2 Hz, =CH-3-Naph), 7.50 (m, =CH-2,6-Naph), 7.40 (m, =CH-7-Naph), 6.20 (s, =CH-5,15), 2.60 (q, *J* = 7.7 Hz, CH₂CH₃-3,17), 2.0 (s, -CH₃-7,13), 1.87 (s, -CH₃-2,18), 1.26 (t, *J* = 7.7 Hz, CH₂CH₃-3,17), 1.0 (s, -CH₃-8,12) ppm. NOE-Effekte: =CH-5,15 → -CH₃-7,13, -CH₂CH₃-3,17; -CH₃-8,12 → =CH-7,13, =CH-2,8-Naph. IR (KBr): ν = 1690, 1660, 940 cm⁻¹. UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} = 378 (57 850), 658 (breit, 16 860); UV-VIS (HMPT): λ_{max} = 380 (26 600), 644 (10 600) nm (ε); UV-VIS (MeOH): λ_{max} = 388, 657 nm, E₃₈₈: E₆₅₇ = 3.4; UV-VIS (DMSO): λ_{max} = 385, 658 nm, E₃₈₅: E₆₅₈ = 3.1. MS (FAB, Xe, Matrix: 1,2,3-Butantriol/*p*-Nitrobenzylalkohol/Phosphorsäure = 4/4/2): *m/e* (%) = 598 (11, [M + 2]⁺, 597 (18, [M + 1]⁺), 596 (3.8, M⁺), 369 (12), 247 (6), 243 (5), 230 (11). M_{ber.} = 596.3, M_{gef.} = 596.3.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-naphth-2-yl-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion
(**8**; C₃₉H₄₀N₄O₂)

Darstellung nach den Vorschriften A) (Änderung des stöchiometrischen Verhältnisses zu Dipyrrinon: Aldehyd = 2 : 1) und B) (jedoch Chromatographie an Al₂O₃ mit CH₂Cl₂/Ethylethanoat = 75/1 und CH₂Cl₂/Methanol = 100/1) ergibt **8** in einer Ausbeute von 87% d. Th.; Schmp.: 260 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 7.99 (d, *J* ≈ 8 Hz, =CH-4-Naph), 7.94, 7.85 (jeweils m, =CH-5,8-Naph), 7.87 (d, *J* = 1.2 Hz, =CH-1-Naph), 7.55 (m, =CH-6,7-Naph), 7.50 (dd, *J*₁ = 8 Hz, *J*₂ = 1.2 Hz, =CH-3-Naph), 6.20 (s, =CH-5,15), 2.60 (q, *J* = 7.7 Hz, -CH₂CH₃-3,17), 2.08 (s, -CH₃-7,13), 1.88 (s, -CH₃-2,18), 1.26 (t, *J* = 7.7 Hz, -CH₂CH₃-3,17), 1.25 (s, -CH₃-8,12) ppm. NOE-Effekte: =CH-5,15 → CH₃-7,13, CH₂CH₃-3,17; -CH₃-2,18 → -CH₂CH₃-3,17; -CH₃-8,12 → =CH-7,13, =CH-1,3-Naph. IR (KBr): ν = 1670, 930, 805 cm⁻¹. UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} = 383 (58 300), 650 (breit, 14 340); UV-VIS (HMPT): λ_{max} = 392 (34 730), 625 (22 500), UV-VIS (DMSO): λ_{max} = 385 (41 870), 632 (19 660) nm (ε); UV-VIS (MeOH): λ_{max} = 384, 646 nm, E₃₈₄: E₆₄₆ = 4.25. MS (FAB, Xe, Matrix: 1,2,3-Butantriol/*p*-Nitrobenzylalkohol/Phosphorsäure = 4/4/2): *m/e* (%) = 597 (100, [M + 1]⁺), 596 (21, M⁺), 595 (11), 583 (11), 581 (12), 476 (13), 475 (15), 474 (19), 369 (87), 367 (75), 352 (20), 230 (36). M_{ber.} = 596.3, M_{gef.} = 596.3.

Literatur

- [1] 85. Mitt.: Falk H., Grubmayr K., Marko M. (1990) Monatsh. Chem. **121**: 209
- [2] Gantt E., Conti S. F. (1966) J. Cell. Biol. **29**: 423
- [3] Schirmer T., Bode W., Huber R., Sidler W., Zuber H. (1985) J. Mol. Biol. **184**: 257; Schirmer T., Huber R., Schneider M., Bode W., Müller M., Hackert M. L. (1986) J. Mol. Biol. **188**: 651; Schirmer T., Bode W., Huber R. (1987) J. Mol. Biol. **196**: 677
- [4] Duerring M., Huber R., Bode W., Ruembeli R., Zuber H. (1990) J. Mol. Biol., im Druck; wir danken den Autoren für die Zusendung dieses Manuskriptes vor dessen Drucklegung sehr herzlich
- [5] Scheer H., Schneider S. (1988) Photosynthetic Light Harvesting Systems. deGruyter, Berlin
- [6] Falk H., Schoppel G. (1990) Monatsh. Chem. **121**: 67
- [7] Falk H., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1413
- [8] Falk H., Müller N., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1301
- [9] Falk H., Müller N., Wöss H. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 35
- [10] Falk H. (1989) The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments. Monatsh. Chem. [Suppl. 1]. Springer, Wien New York
- [11] Chang C. K., Abdalmuhdi I. (1983) J. Org. Chem. **48**: 5388

- [12] Chang C. K., Abdalmuhdi I. (1984) *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **23**: 164
- [13] Fillers J. P., Ravichandran K. G., Abdalmuhdi I., Tulinsky A., Chang C. K. (1986) *J. Am. Chem. Soc.* **108**: 417
- [14] Meier H., Kobuke Y., Kugimiya S. (1989) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**: 923
- [15] Wilcox C. F., Grantham G. D. (1975) *Tetrahedron* **31**: 2889
- [16] s. z. B.: Lightner D. A., Gawronski J. K., Wijekoon W. M. D. (1987) *J. Am. Chem. Soc.* **109**: 6354
- [17] Guillory W. A. (1977) *Introduction to Molecular Structure and Spectroscopy*. Allyn & Bacon, Chapter 2
- [18] Falk H., Leodolter A., Schade G. (1978) *Monatsh. Chem.* **109**: 183
- [19] Ried W., Boden H., Ludwig U., Neidhardt H (1958) *Chem. Ber.* **91**: 2479
- [20] Akijama S., Misumi S., Nakagawa M. (1962) *Bull. Chem. Soc. Jap.* **35**: 1829

Eingegangen 20. Dezember 1989. Angenommen 8. Januar 1990