

## **Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 83. Mitt. [1]: Zum Einfluß geladener Zentren auf die Absorptionsspektren von 1,19-Bilindionen**

**Heinz Falk\*** und **Helmut Wöss**

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

### **On the Chemistry of Bile Pigments, LXXXIII: The Influence of Charged Centers on the Absorption Spectra of 1,19-Bilindiones**

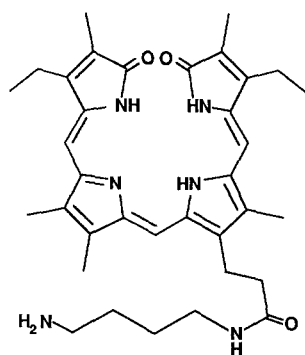
**Summary.** Model systems consisting of 10-phenyl-bilin-1,19-diones substituted in 2- and 4-positions of the phenyl ring with carboxy or amino groups are synthesized by condensating appropriately substituted benzaldehydes with dipyrinones. These systems provide a defined geometrical relation between bilin chromophore and functional group which can be charged by deprotonation or protonation. Spectrophotometrical titrations of these systems reveal that the negative charge exerts no influence on the absorption spectrum of the bilin. In the case of the positive charge problems arising from conformational and association equilibria prevent to draw such a conclusion.

**Keywords.** 10-Aryl-1,19-bilindiones; Non-conjugated point-charges; Absorption spectra; Conformational analysis.

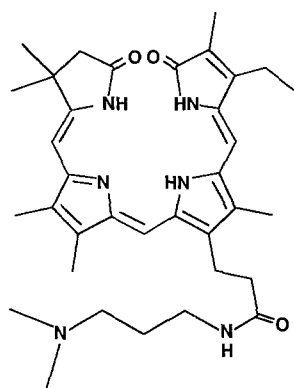
### **Einleitung**

Nicht konjugierte Ladungen sollten prinzipiell im Stande sein, auf die Lagen und Intensitäten der Absorptionsbanden eines Chromophors Einfluß zu nehmen. Dieser Effekt ist vor allem für das Retinal durch quantenchemische Rechnungen [2–5] und Experimente [6, 7] belegt. Auch für pflanzliche Antennen- und Photorezeptorpigmente, wie Phycocyanin und Phytochrom, sind Untersuchungen auf semiempirischer [8, 9] und experimenteller [10–12] Basis bekannt. Für letztere Studien hatte man die Systeme **1**, **2** und **3** wie auch micellare Lösungen verwendet. Nur im Falle des Bilindions **2** konnten jedoch signifikante Effekte beobachtet werden [10].

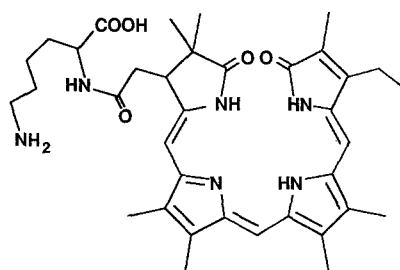
Das Hauptproblem in der Untersuchung solcher Systeme besteht vor allem in der kaum definierten relativen räumlichen Anordnung von potentiellm Ladungsträger (Amino- oder Carboxylgruppen) und chromophorem Strukturelement. Aus diesem Grund schien es wünschenswert, Derivate zu konzipieren, bei denen diese relative Anordnung zwischen nicht konjugiertem Ladungsträger und Chromophor durch die strukturellen Eigenschaften des Systems festgelegt wird. Über Synthese und spektroskopische Untersuchung solcher Verbindungen wird in der vorliegenden Mitteilung berichtet.



1



2

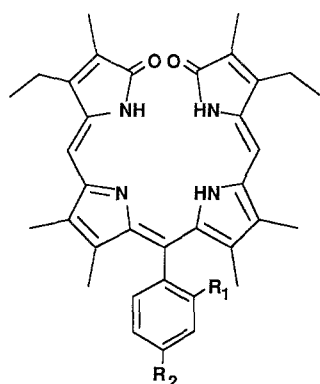


3

## Ergebnisse und Diskussion

### Syntheseaspekte

Den Ergebnissen unserer Studien über die strukturellen Eigenschaften von 10-Arylbilindionen [13–16] folgend, war es naheliegend, die weitestgehend fixierte räumliche Anordnung des Arylringes, welcher nahezu senkrecht zum chromophoren Strukturelement zu liegen kommt, für die angestrebte räumliche Fixierung eines potentiellen Ladungsträgers auszunützen. Substituenten in Position „2“ des Arylrestes können so in idealer Weise „oberhalb“ des Chromophors plaziert werden. Diesem Ansatz folgend stellte man die Verbindungen 4–9 in üblicher Weise [13–16] durch Kondensation der entsprechend substituierten Benzaldehyde dar. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß auch schonende Reaktionsbedingungen (Trifluoressigsäure in Dichlormethan) ausreichen, um die primäre Rubinbildung zu ermöglichen. Dabei wird die Umlagerung zum Violin [17] hintangehalten. Ebenso wird im Falle der Aminosubstituenten durch die vergleichsweise geringere Säurekonzentration die Ausbeute wesentlich verbessert. Es sei ergänzend festgehalten, daß unter diesen Bedingungen die Kondensation von Dipyrrinonen mit 4-N,N-Dimethylamino-benzaldehyd gegenüber der in einer vorangegangenen Mitt. [13] angegebenen Ausbeute eine etwa viermal so hohe Ausbeute liefert.



Verbindung	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
4	COOH	H
5	H	COOH
6	NH <sub>2</sub>	H
7	H	NH <sub>2</sub>
8	NHCOCF <sub>3</sub>	H
9	NHCOCH <sub>3</sub>	H
10	H	H

Während für **4**, **5** und **7** die abschließende Oxidation des jeweiligen Rubinvorläufers zum Verdin unproblematisch ist, muß für diesen Schritt bei **6** die Aminogruppe geschützt werden: Hierzu eignet sich der Trifluoracetylrest (**8**), da im Gegensatz zum korrespondierenden Acetylderivat **9** die Abspaltung der Schutzgruppe am gebildeten Verdin leicht möglich ist. Die 4-substituierten Verbindungen **5** und **7** dienen als Vergleichsverbindungen für die Titrationsexperimente, da in ihnen auftretende Ladungen an den Substituenten weitab vom Bilinchromophor gelegen sind.

#### Titrationsexperimente an den Carbonsäuren **4** und **5**

Die Deprotonierung der Carbonsäuregruppen in **4** und **5** erfolgte durch Titration in Chloroformlösungen mit Hilfe von Hünigbase (N,N-Diisopropyl-N-ethylamin). Wie Abb. 1 zeigt, erfolgt weder für **4** noch für **5** eine signifikante Änderung der Absorptionsspektren. Das Carboxylation ist demnach nicht im Stande, in der durch die Geometrie des Systems (siehe Abb. 2) von **4** vorgegebenen Anordnung das Absorptionsspektrum des Bilinchromophors zu beeinflussen. Daß die geometrischen Verhältnisse bei **4** und **5** jenen von **10** [13] entsprechen, wird sowohl durch die Absorptionsspektren selbst, wie auch durch die Lage der Methylgruppensignale der Positionen „8“ und „12“ in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegt ([13]; siehe Exp. Teil).

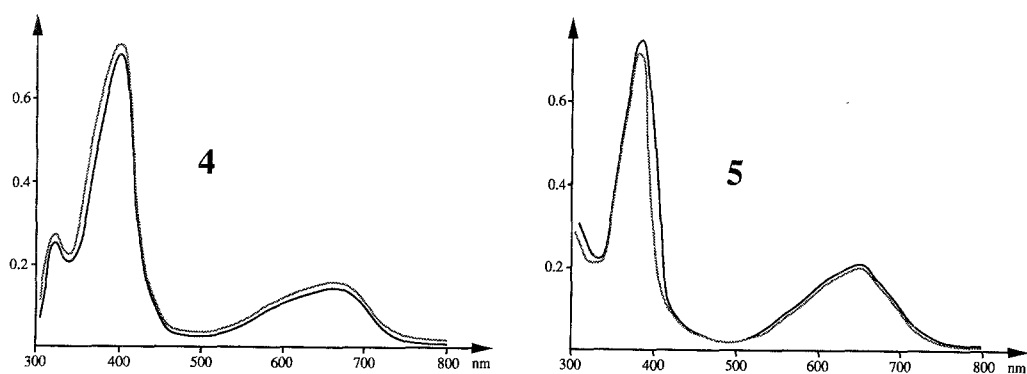


Abb. 1. UV-VIS-Spektren von **4** und **5** in Chloroform (—) und nach Zusatz von vier Äquivalenten Hünigbase (---)

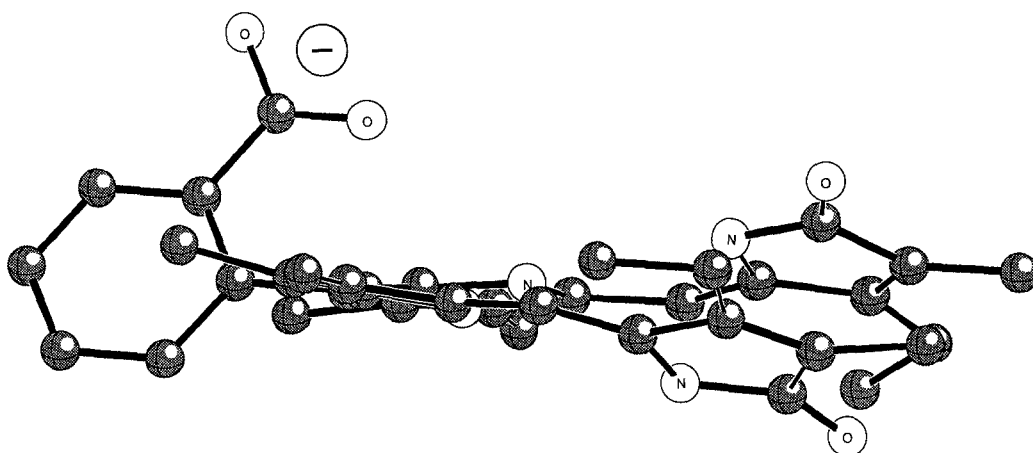


Abb. 2. Ball & Stick-Modell [18] des Carboxylations von 4

### Titrationsexperimente an den Aminen 6 und 7

Im Gegensatz zu den Carbonsäurederivaten 4 und 5 führt die Protonierung der Aminogruppen von 6 und 7 durch die Anwesenheit eines weiteren basischen Zentrums (basisches Stickstoffatom des Dipyrinframents), wie auch durch die Aminogruppe selbst, zu Komplikationen. Darüber hinaus ist in den Derivaten 6 und 7, wie die Intensitätsverhältnisse von kurzweiliger und langweiliger Bande [16] in den Absorptionsspektren der Abb. 3 und 4 zeigen, die konformative Homogenität nicht gewährleistet. Im Gegensatz zur Titration von 10 [13] und 7 treten für 6 in den Lösungsmittelsystemen Dimethylsulfoxid-Wasser (80/20), Methanol-Chloroform (95/5) und Chloroform keine isobestischen Punkte auf. Abb. 3 zeigt zunächst die Titration der Referenzverbindung 7 in Dimethylsulfoxid-Wasser mit Schwefelsäure. Wie der Spektrentyp [16] vermuten läßt, liegt in diesem System ein Gleichgewicht zwischen circular-helikaler und gestreckter Anordnung des Chromophors vor. Der scheinbare mittlere  $pK_a$ -Wert für die Protonierung von Aminogruppe und Chromophor von 7 läßt sich aus Abb. 3 zu etwa 8.3 abschätzen. Im Vergleich dazu zeigt das unsubstituierte System 10 einen  $pK_a$ -Wert von 6.0 [13].

Demgegenüber wird für das 2-Aminophenylderivat 6 (Abb. 4) aus der entsprechenden Titration ein scheinbarer mittlerer  $pK_a$ -Wert von 6.0 erhalten. Aus dem Verhalten der Verbindungen 6, 7 und 10 kann demnach nicht auf einen

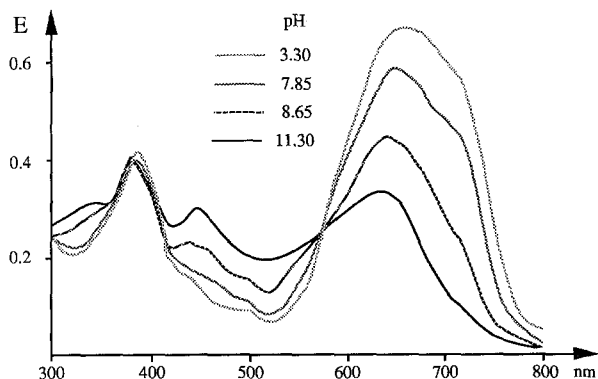
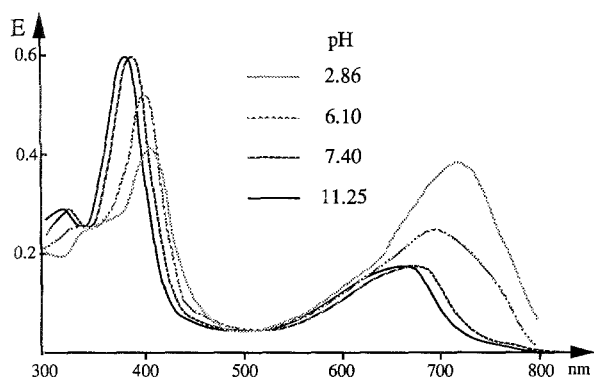
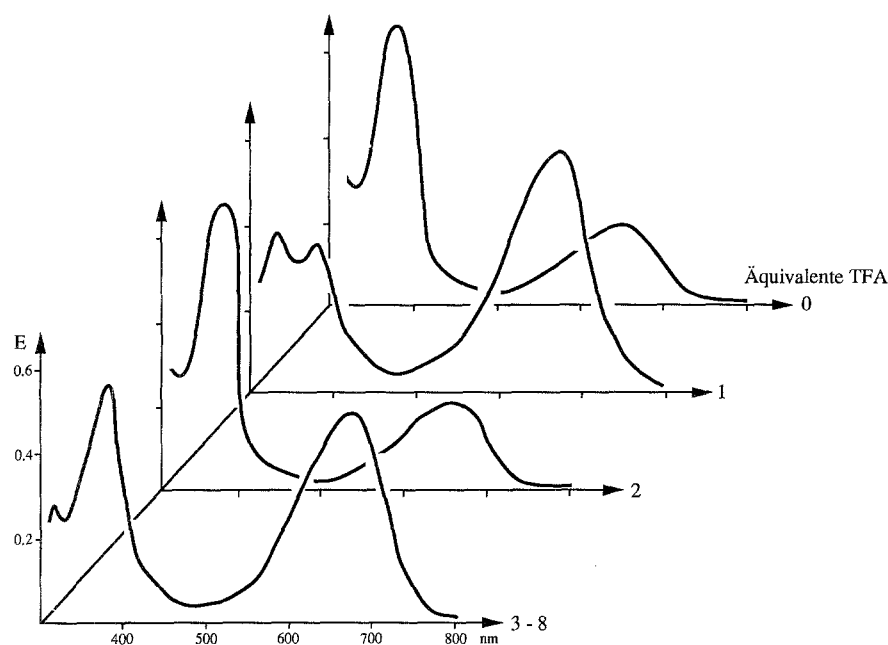


Abb. 3. Spektrophotometrische Titration von 7 in Dimethylsulfoxid-Wasser (80/20) mit Schwefelsäure



**Abb. 4.** Spektrophotometrische Titration von **6** in Dimethylsulfoxid-Wasser (80/20) mit Schwefelsäure



**Abb. 5.** Spektrophotometrische Titration von **6** in Methanol-Chloroform (95/5) mit Trifluoressigsäure-Äquivalenten

spezifischen Einfluß des am Phenylring substituierten Ammoniumions auf den Bilinchromophor geschlossen werden. Es dürften hier solche Einflüsse – sofern sie überhaupt vorhanden sind – vom Einfluß des konformativen Geschehens auf die Absorptionsspektren [10] überlagert werden.

Dieser Eindruck wird durch die Beobachtungen verstärkt und ergänzt, die bei Verwendung eines anderen Lösungsmittelsystems für die Titration gewonnen werden: Titriert man nämlich, wie in Abb. 5 gezeigt, **6** im Lösungsmittelsystem Methanol-Chloroform (95/5) mit einer steigenden Menge von Trifluoressigsäure, so erhält man nach Zugabe des ersten Äquivalents zunächst eine bathochrome und hyperchrome Verschiebung. Diese verschwindet nach Zusatz eines weiteren Äquivalents praktisch vollständig, um nach Zusatz weiterer Äquivalente wieder in der ursprünglichen Größe wiederzukehren. Dieses Verhalten zeigen auch Lösungen von **6** in Chloroform. Das Phänomen läßt sich durch das Vorliegen eines komplexen,

von der Protonenkonzentration abhängigen Gleichgewichtssystem rationalisieren, in welches gegebenenfalls ein Assoziationsgleichgewicht [19] eingekoppelt sein kann.

## Dank

Für die Aufnahme von Massen- und IR-Spektren bzw. der osmometrischen Molmassenbestimmungen danken wir Herrn Dr. J. Lehner und Frau Ing. S. Wansch.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit Hilfe eines Kofler-Heiztischmikroskops (Reichert, Wien). Die  $^1\text{H}$  bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-IR-, UV-VIS- und M-Spektren wurden mit Hilfe der Bruker-WM-360-(Varian FT-80 A)-, Zeiss-IMR-, Perkin-Elmer-330- und Finnigan-MAT-115 Spektrometer erhalten. Die spektrophotometrischen Titrationsen führte man, wie früher beschrieben [13], durch. Die Bestimmung von Molmassen erfolgte mit Hilfe eines Knauer Differentialosmometers, Lösungsmittel Chloroform, Meßtemperatur 38 °C.

### A) Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 10-Aryl-substituierten rubinoiden Systemen

0.2 mmol 3-Ethyl-2,7,8-trimethyldipyrrin-1-on [20] und 0.1 mmol des 2- bzw. 4-substituierten Benzaldehyds werden in 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , p. A., mit 100  $\mu\text{l}$  Trifluoressigsäure versetzt und 6 h (12 h bei Aminobenzaldehyden) unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eingetragen und mit Wasser (bei Aminoderivaten mit 5%  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und abrotiert.

### B) Allgemeine Vorschrift zur Oxidation von rubinoiden Systemen

Das Rohprodukt aus A) wird nach kurzem Trocknen am Ölpumpenvakuum in ca. 30 ml absolutem THF (Na, Benzophenon) mit der äquivalenten Menge an DDQ in 10 ml absolutem THF versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann rotiert man das Lösungsmittel bis auf ca. 10 ml ab und trägt in ein Zweiphasensystem bestehend aus 100 ml  $\text{CHCl}_3$  und 100 ml 2%-wäßrige Ascorbinsäure-Lösung ein und extrahiert mit  $\text{CHCl}_3$ . Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung ( $3 \times 100$  ml), danach mit Wasser (Zusatz von NaCl zur besseren Phasentrennung) gewaschen – im Falle der Carboxy-substituierten Verbindungen sind der letzten Waschlösung einige Tropfen 2N HCl zuzusetzen – über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet und abrotiert. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt.

### (Z,Z,Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(2-carboxyphenyl)-(21H,24H)-bilin-1,19-dion [4; $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$ ]

Nach Chromatographie des Rückstandes an  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 40:1$  bis  $10:1$  wird 4 in einer Ausbeute von 20% d. Th. erhalten. Schmp.: 175–179 °C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , 360 MHz): 7.8–7.3 (m, =CH-Phenyl), 6.18 (s, =CH-5,15), 2.54 (q,  $J = 7.58$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ -3,17), 2.0 (s,  $\text{CH}_3$ -7,13), 1.77 (s,  $\text{CH}_3$ -2,18), 1.41 (s,  $\text{CH}_3$ -8,12), 1.15 (t,  $J = 7.58$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ -3,17) ppm. IR (KBr):  $\nu = 1660, 750 \text{ cm}^{-1}$ . UV-VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 388$  (33 350), 658 (5 950); UV-VIS (DMSO):  $\lambda_{\text{max}} = 388$  (34 610), 634 (3 230); UV-VIS (HMPT):  $\lambda_{\text{max}} = 388$  (22 690), 615 (12 590); UV-VIS (MeOH):  $\lambda_{\text{max}} = 388$  (37 530), 660 (10 480) nm ( $\epsilon$ ). MS (150 °C, 70 eV): kein Spektrum zu erhalten.

*(Z,Z,Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(4-carboxyphenyl)-(21H,24H)-bilin-1,19-dion*  
[5; C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]

Nach Chromatographie des Rückstandes an SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH = 10 : 1 bis 4 : 1 wird **5** in einer Ausbeute von 90% d. Th. erhalten. Schmp.: ab 290 °C (Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> + 5%CD<sub>3</sub>OD, δ, 360 MHz): 8.08 (d, *J* = 8.12 Hz, 3,5-Phenyl), 7.41 (d, *J* = 8.12 Hz, 2,6-Phenyl), 6.13 (s, = CH-5,15), 2.53 (q, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 2.01 (s, CH<sub>3</sub>-7,13), 1.81 (s, CH<sub>3</sub>-2,18), 1.31 (s, CH<sub>3</sub>-8,12), 1.19 (t, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17) ppm. IR (KBr): ν = 1 680, 1 380, 760 cm<sup>-1</sup>. UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 385, 656 nm, E<sub>385</sub>/E<sub>656</sub> = 3.95; UV-VIS (DMSO): λ<sub>max</sub> = 384 (37 490), 632 (15 930); UV-VIS (HMPT): λ<sub>max</sub> = 390 (29 720), 615 (17 480) nm (ε). MS (150 °C, 70 eV): *m/e* (%) = 591 (24, M<sup>+</sup>), 576 (30), 364 (40), 347 (30), 318 (100), 201 (62), 149 (45), 94 (48), 85 (56), 69 (58), 57 (74). M<sub>ber.</sub> = 590.3, M<sub>gef.</sub> = 590.6.

*(Z,Z,Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(2-aminophenyl)-(21H,24H)-bilin-1,19-dion*  
[6; C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]

33 mg (0.05 mmol) **8** werden in 8 ml einer Lösung von 1N NaOH in Methanol/Wasser = 95/5 eingetragen und 12 h unter Argon bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen nimmt man das Reaktionsgemisch in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, schüttelt 3 × mit 100 ml Wasser, trocknet über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und chromatographiert nach dem Abrotieren des Lösungsmittels den Rückstand an SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: MeOH = 50 : 1. Man erhält **6** in einer Ausbeute von 85% d. Th.; Schmp.: 123–126 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 360 MHz): 7.29–6.75 (m, H-Phenyl), 6.18 (s, = CH-5,15), 3.74 (s (breit), NH<sub>2</sub>), 2.59 (q, *J* = 7.64 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 2.07 (s, CH<sub>3</sub>-7,13), 1.86 (s, CH<sub>3</sub>-2,18), 1.53 (s, CH<sub>3</sub>-8,12), 1.26 (t, *J* = 7.64 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17) ppm. <sup>13</sup>C-NMR-(CDCl<sub>3</sub>, δ, 90.55 MHz): 170.8 (C=O-1,19), 148.9, 147.4, 144.8, 140.8, 138.6, 136.4, 131.9, 130.8, 130.0, 129.7, 127.3, 123.0, 118.9, 115.5 (C-2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, C-Phenyl), 96.5 (C-5,15), 18.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 14.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 11.2, 9.5, 8.3 (CH<sub>3</sub>-2, 7, 8, 12, 13, 18) ppm. IR (KBr): ν = 1 670, 1 610, 750 cm<sup>-1</sup>. UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 374 (44 660), 651 (13 150); UV-VIS (DMSO): λ<sub>max</sub> = 380 (38 500), 652 (13 730); UV-VIS (MeOH/CHCl<sub>3</sub> = 95/5): λ<sub>max</sub> = 380 (39 860), 656 (10 730) nm (ε). MS (150 °C, 70 eV): kein Spektrum erhalten. Osmometrische Molmasse (Chloroform): M<sub>gef.</sub> = 598 ± 10, M<sub>ber.</sub> = 561.7.

*(Z,Z,Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(4-aminophenyl)-(21H,24H)-bilin-1,19-dion*  
[7; C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>]

Nach Chromatographie des Rückstandes aus Vorschrift B) an SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: MeOH = 15 : 1 bis 10 : 1 isoliert man **7** in einer Ausbeute von 50% d. Th.: Schmp. nicht unter 300 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 80 MHz): 7.13 (d, *J* = 8.43 Hz, 2,6-Phenyl), 6.70 (d, *J* = 8.43 Hz, 3,5-Phenyl), 6.11 (s, = CH-5,15), 2.56 (q, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 2.07 (s, CH<sub>3</sub>-7,13), 1.86 (s, CH<sub>3</sub>-2,18), 1.49 (s, CH<sub>3</sub>-8,12), 1.25 (t, *J* = 7.7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17) ppm. IR (KBr): ν = 1 660, 1 600 cm<sup>-1</sup>. UV-VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 388 (35 830), 640 (13 780); UV-VIS (DMSO): λ<sub>max</sub> = 356 (28 050), 416 (17 740), 616 (28 500); UV-VIS (MeOH): λ<sub>max</sub> = 360 (26 260), 410 (21 300), 612 (20 170) nm (ε). MS (150 °C, 70 eV): kein Spektrum erhalten. Osmometrische Molmasse (Chloroform): M<sub>gef.</sub> = 647 ± 10, M<sub>ber.</sub> = 561.7.

*(Z,Z,Z)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(2-N-trifluoroacetyl-aminophenyl)-(21H,24H)-bilin-1,19-dion* [8; C<sub>37</sub>H<sub>38</sub>F<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>]

Das Rohprodukt der Kondensation von 2-Aminobenzaldehyd mit Dipyrrinon gemäß der allgemeinen Vorschrift A) wird in eine Suspension von 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ca. 50 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingetragen, dann setzt man 100 µl Trifluoressigsäureanhydrid (etwa 7facher Überschuß) zu und rührt unter Argon zuerst 30 min bei 0 °C, danach noch 30 min bei Raumtemperatur weiter. Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit 3 × 100 ml Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotiert man ab und setzt gemäß der allgemeinen Vorschrift B) fort.

Das danach erhaltene Rohprodukt wird an SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 100:1 chromatographiert; man isoliert **8** in einer Ausbeute von 55% d. Th.; Schmp.: 252–253 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 360 MHz): 8.38, 7.58, 7.37 (jeweils m, H-Phenyl), 8.09 (s (breit), NHCOCF<sub>3</sub>), 6.13 (s, =CH-5,15), 2.54 (q, *J* = 7.58 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 2.05 (s, CH<sub>3</sub>-7,13), 1.79 (s, CH<sub>3</sub>-2,18), 1.38 (s, CH<sub>3</sub>-8,12), 1.22 (t, *J* = 7.58 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 90.55 MHz): 171.0 (C=O-1,19), 154.8 (q, *J* = 37.4 Hz, NHCOCF<sub>3</sub>), 149.9, 147.4, 140.4, 139.3, 135.4, 134.2, 131.3, 130.8, 130.4, 128.6, 127.7, 127.1, 126.4, 121.3 (=C-2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, C-Phenyl), 115.3 (q, *J* = 288.6 Hz, NHCOCF<sub>3</sub>), 96.2 (C-5,15), 18.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 14.5 (–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 11.3, 9.5, 8.2 (CH<sub>3</sub>-2, 7, 8, 12, 13, 18) ppm.

(*Z,Z,Z*)-3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(2-*N*-acetylamino-phenyl)-(21*H*,24*H*)-bilin-1,19-dion [**9**; C<sub>37</sub>H<sub>41</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>]

Die Darstellung von **9** erfolgt analog **8**, die Acetylierung des rubinoiden Rohproduktes führt man in einer Mischung von 2 ml Dichlormethan und 3 ml Acetanhydrid unter Zusatz von 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter Argon aus. Nach 3 h Rühren der Reaktionsmischung bei 40 °C zieht man CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Acetanhydrid im Wasserstrahlvakuum ab, nimmt den Rückstand in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und schüttelt dreimal mit 100 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung aus. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotiert man ab und setzt gemäß der allgemeinen Vorschrift *B*) fort. Chromatographie des Rückstandes an SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 100:1 liefert **9** in einer Ausbeute von 45%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 360 MHz): 8.4–7.23 (m, H-Phenyl), 7.14 (s (breit), NHCO-CH<sub>3</sub>), 6.19 (s, =CH-5,15), 2.59 (q, *J* = 7.66 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17), 2.07 (s, CH<sub>3</sub>-7,13), 1.96 (s, NHCOCH<sub>3</sub>), 1.87 (s, CH<sub>3</sub>-2,18), 1.39 (s, CH<sub>3</sub>-8,12), 1.26 (t, *J* = 7.66 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,17) ppm.

Verbindung **10** stellte man nach [13] dar.

## Literatur

- [1] 82. Mitt.: Falk H., Grubmayr K., Marko M. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 771
- [2] Nakanishi K., Balogh-Nair V., Arnaboldi M., Tsujimoto K., Honig B. (1980) J. Amer. Chem. Soc. **102**: 7945
- [3] Motto G. M., Sheves M., Tsujimoto K., Balogh-Nair V., Nakanishi K. (1980) J. Amer. Chem. Soc. **102**: 7947
- [4] Kakitani T., Kakitani H., Honig B., Nakanishi K. (1983) J. Amer. Chem. Soc. **105**: 648
- [5] Honig B., Dinner V., Nakanishi K., Balogh-Nair V., Gaminowicz M., Arnaboldi M., Motto M. G. (1979) J. Amer. Chem. Soc. **101**: 7084
- [6] Derguini F., Caldwell G., Moto M. G., Balogh-Nair V., Nakanishi K. (1983) J. Amer. Chem. Soc. **105**: 646 (1983)
- [7] Suzuki H., Sugimoto T., Shikawa K. (1975) J. Phys. Soc. Jap. **38**: 1110
- [8] Sugimoto T., Ishikawa K., Suzuki H. (1976) J. Phys. Soc. Jap. **40**: 258
- [9] Schneider S., Köst-Reyes E., Scharnagl C., Geiselhart P. (1986) Photochem. Photobiol. **44**: 771
- [10] Falk H., Müller N., Purschitzky A. (1984) Monatsh. Chem. **115**: 121
- [11] Falk H., Zrunek U. (1984) Monatsh. Chem. **115**: 1071
- [12] Falk H., Hinterberger A. (1986) Monatsh. Chem. **117**: 1081
- [13] Falk H., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1413
- [14] Falk H., Müller N., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1301
- [15] Falk H., Müller N., Wöss H. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 35
- [16] Falk H. (1989) The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments. Springer, Wien-New York; Monatsh. Chem., Suppl. 1
- [17] Falk H., Grubmayr K., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 813
- [18] Müller N., Falk A. (1988) Ball & Stick-Programm für Apple-Macintosh-Computer, Linz
- [19] Haidl E., Krois D., Lehner H. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 119
- [20] Falk H., Leodolter A., Schade G. (1978) Monatsh. Chem. **109**: 183

Eingegangen 27. Juli 1989. Angenommen 5. September 1989