

## 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:**

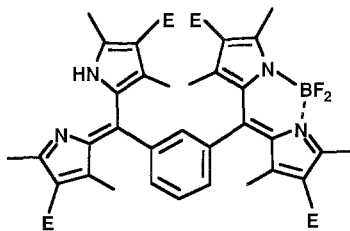
**Preparation and Luminescence of Hetero-Bichromophoric Oligopyrrole-Systems**

**Summary.** Systems consisting of a bilindione or dipyrri-  
none 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 dipyrri-  
none radiationless deexcitation channel of bilins as well as by the photodiastereomerization mode of dipyrri-  
none 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; Dipyrri-  
none; 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 deri-  
vativ veränderten dipyrrolischen Einzelchromophoren in „homobichromopho-  
ren“ Systemen, wie beispielsweise **I** ( $E = COOEt$ ), beschrieben und analysiert. Es  
konnte in dieser Studie gezeigt werden, daß die extrem effizienten Deexcitations-  
moden, die charakteristisch für Dipyrri-  
nialstrukturen 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-Dihydrobilin-dione, 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 potentiell Quenchsystem. Als Emitterchromophore wählte man Naphthalin-, Anthracen- und Indol-Reste.

## Ergebnisse und Diskussion

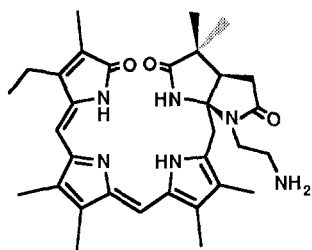
### Synthesen

Das Dansylderivat **2** erhielt man aus dem früher beschriebenen [6] Ethylendi-aminabkömmling **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.

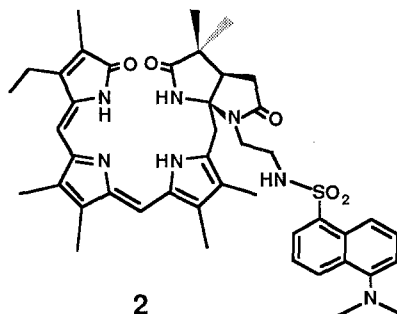
Das 2,3-Dihydrobilindion-Dansyl-System **10** erhielt man aus dem Carbobenzoxyderivat **9** durch Hydrogenolyse und anschließende Derivatisierung mit Dansylchlorid. Verbindung **9** ist durch Kondensation des entsprechenden Carbobenzoxy-dipyrrinoncarbaldehyds **8** mit dem 2,3-Dihydrodipyrrinon **3**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

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

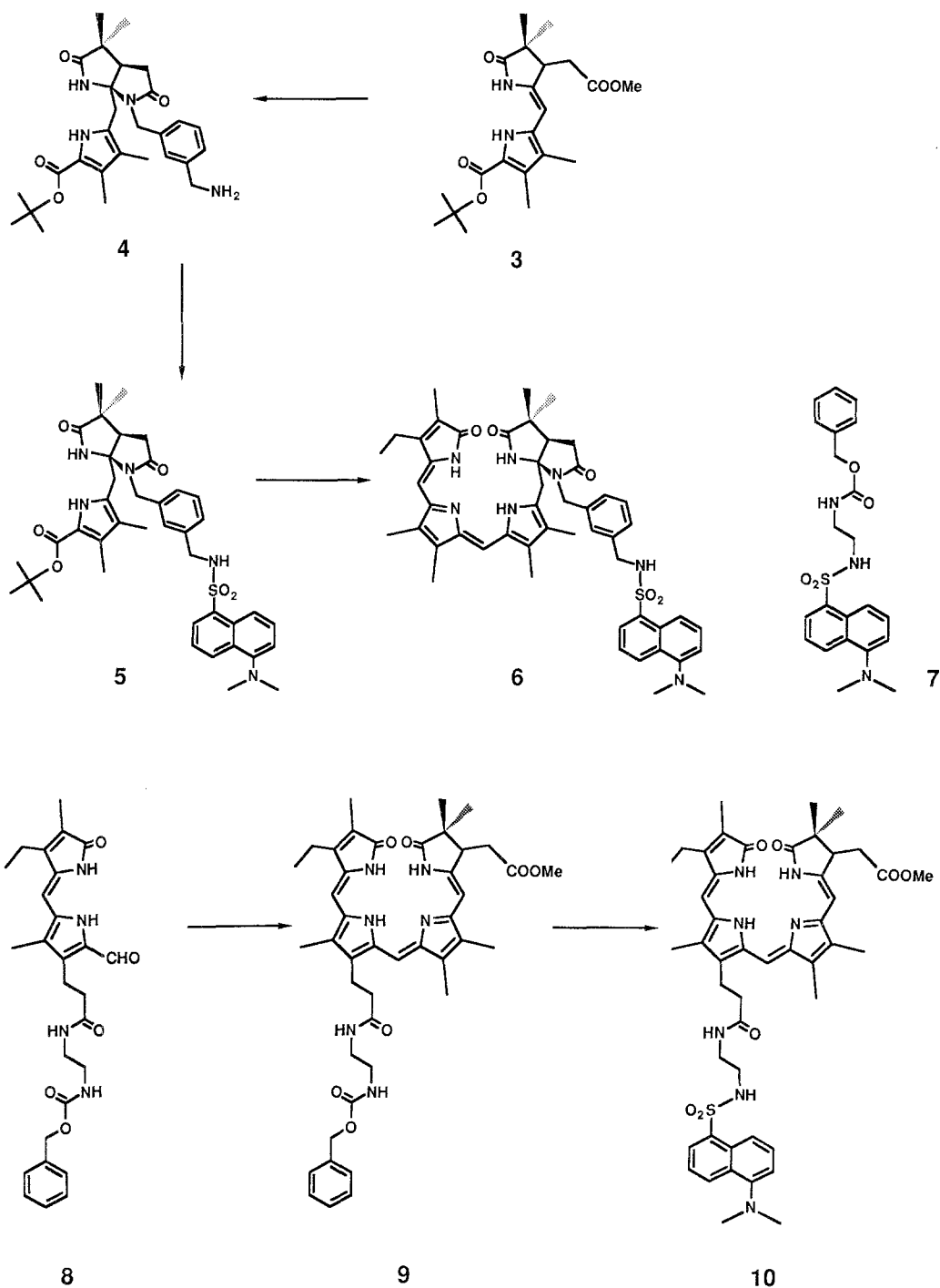
Die Synthese des 2,3-Dihydrobilindion-Tryptophanamids **15** erfolgte durch Kondensation des korrespondierenden Dipyrrinon-Tryptophanylderivates **14** mit



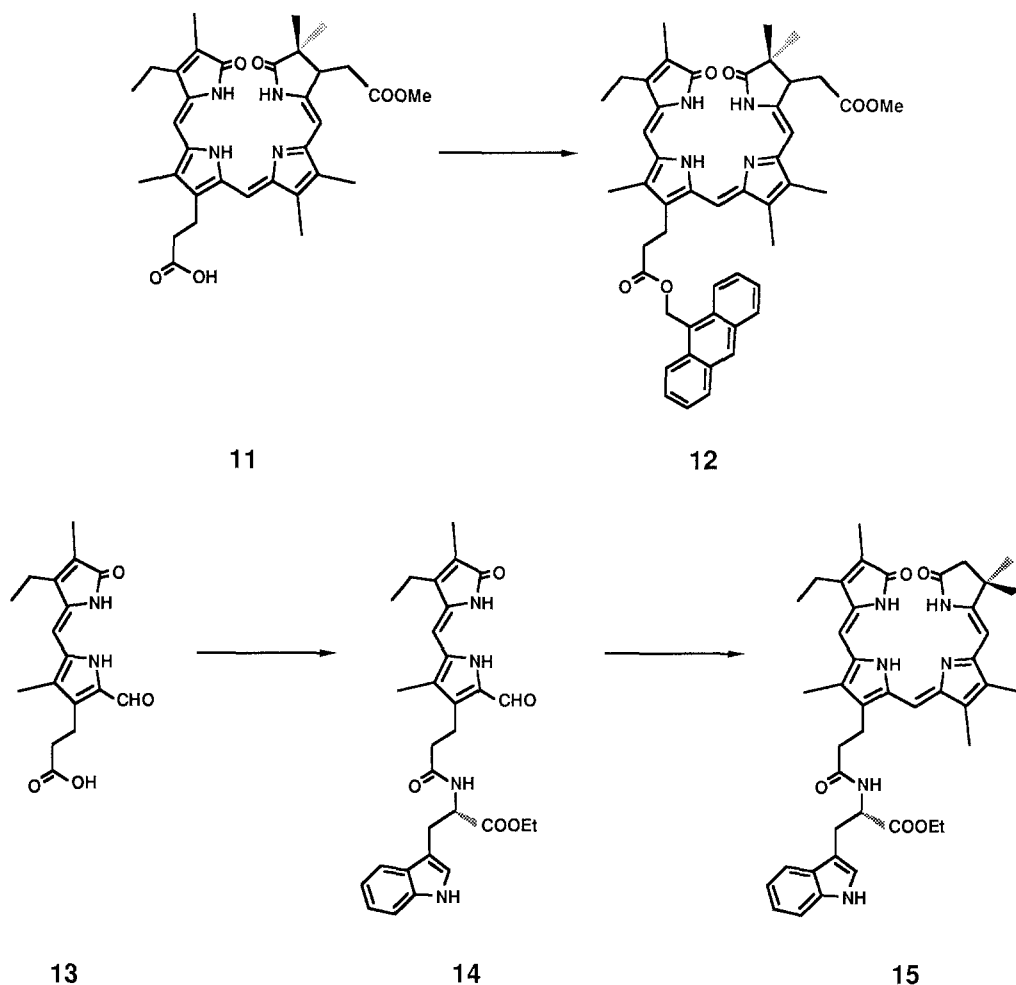
1



2

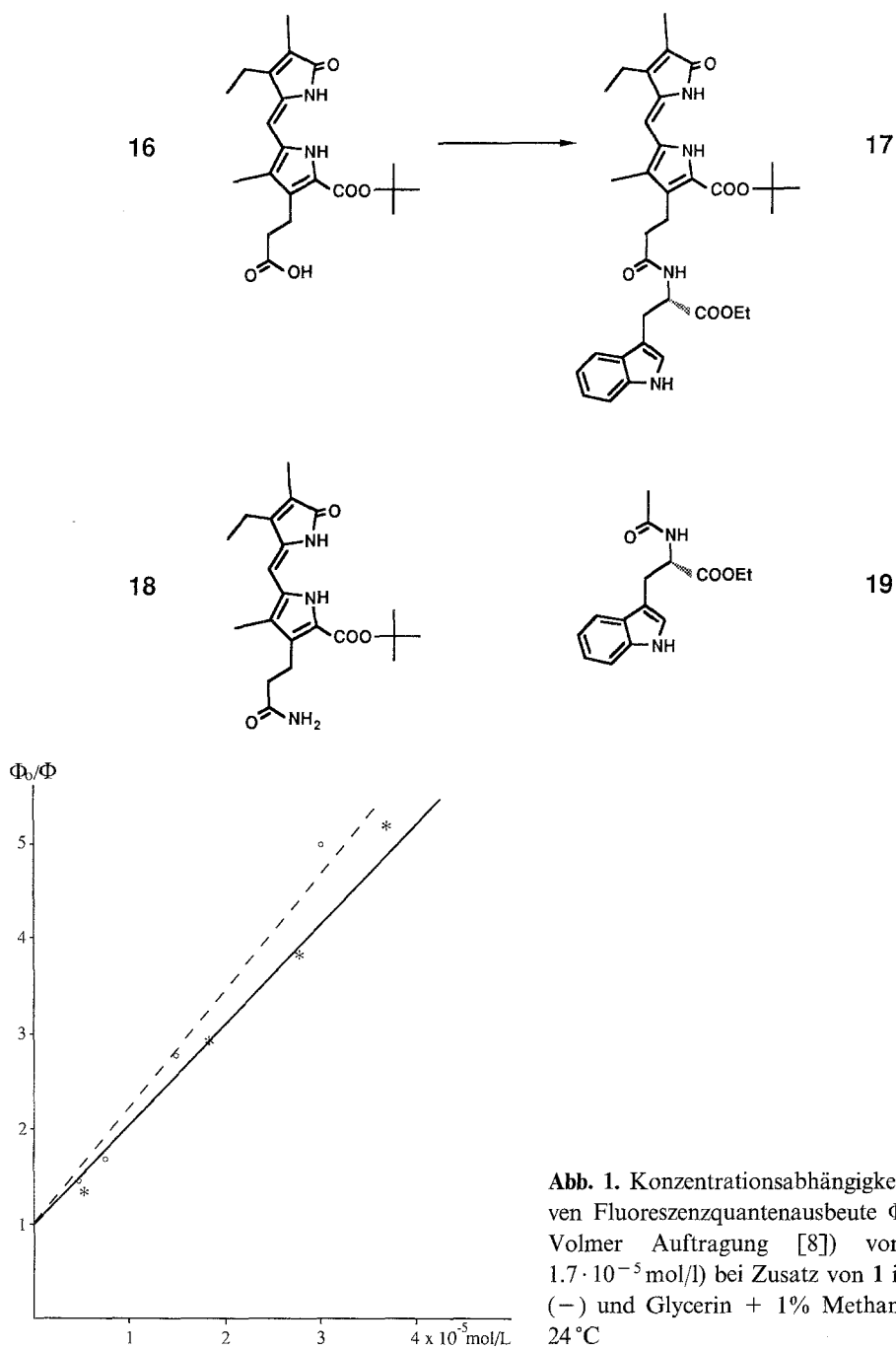


einem geeigneten 2,3-Dihydrodipyrinon. Das Edukt **14** ist aus der Carbonsäure **13** durch Aktivierung mit Carbonyldiimidazol und darauffolgendem Umsatz mit Tryptophanethylester einfach darstellbar. Auf analoge Weise stellte man das Dipyrinon-Tryptophan-System **17** dar. Als entsprechende Emissionsreferenzverbindungen 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  $\Phi_0/\Phi$  (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  $^1\text{H}$ -, 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-4<sup>1</sup>-(Aminoethyl)-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-3<sup>2</sup>-oxopyrrolo[2,3-c]biladien-b,c-1,19(21H,24H)-dion (1)*

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

*rac-4<sup>1</sup>-[(5-Dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl)-aminoethyl]-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-3<sup>2</sup>-oxo-pyrrolo[2,3-c]biladien-b,c-1,19(21H,24H)-dion (2, C<sub>43</sub>H<sub>51</sub>N<sub>7</sub>O<sub>5</sub>S)*

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu [10]. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 40/1) gereinigt; Schmp. 270–271 °C.

$^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 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–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N–); 3.24, 2.73 (je 1 H, AB-System, CH<sub>2</sub>-5,  $J_{AB} = 15$  Hz); 2.87 (s, CH<sub>3</sub>–N–CH<sub>3</sub>); 2.40, 2.18–2.05, 2.05–1.85 (je 1 H, AMX-System, durch CH<sub>3</sub>-Signale

überdeckt); 2.16 (s, CH<sub>3</sub>-12); 2.13 (s, CH<sub>3</sub>-8); 2.02 (s, CH<sub>3</sub>-13); 1.98 (s, CH<sub>3</sub>-17); 1.93 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.91 (s, CH<sub>3</sub>-18); 0.84 (s, CH<sub>3</sub>-2); 0.71 (s, CH<sub>3</sub>-2) ppm. UV-VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  = 552 (24 800), 326 (41 000) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu$  = 2 845, 1 708, 1 135, 934, 783 cm<sup>-1</sup>. MS (70 eV, 150 °C):  $m/e$  (%) = 778 (7), 554 (4), 443 (29), 335 (39), 169 (100), 108 (28), 42 (26), 32 (38).

*rac*-3<sup>1</sup>-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*-4<sup>1</sup>-[(3-Aminomethyl-phenyl)-methyl]-1,3<sup>2</sup>-dioxo-2,3,3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,4,5-hexahydro-2,2,7,8-tetramethyl-pyrrolo[2,3-c]-dipyrin-9-(10H)-carbonsäure-tert-butylester (4, C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)

100 mg (0.25 mmol) 3 wurden in 50  $\mu$ l Toluol mit 350  $\mu$ 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, 5mal mit je 20 ml Wasser gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert. Nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton/CH<sub>3</sub>OH = 5/5/1) erhielt man 65 mg (52% der Th.); Schmp. 103–105 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 9.56 (s, breit, –NH); 8.33 (s, breit, –NH); 7.45–7.14 (m, 4 H, –Phenyl); 4.72, 4.41 (je 1 H, AB-System, –CH<sub>2</sub>–N-Pyrrolo,  $J_{AB}$  = 15.0 Hz); 3.87–3.62 (m, 2 H, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>); 2.88, 2.69 (je 1 H, AB-System, CH<sub>2</sub>-5,  $J_{AB}$  = 15.6 Hz); 2.42, 2.25–2.03, 1.98–1.86 (je 1 H, AMX-System, durch CH<sub>3</sub>-Signale überdeckt); 2.18 (s, CH<sub>3</sub>-8); 1.91 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.53 (s, *tert*-Butyl-); 0.98 (s, CH<sub>3</sub>-2); 0.95 (s, CH<sub>3</sub>-2) ppm. UV-VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  = 320 (sh), 280 (14 300) nm ( $\epsilon$ ); „Zinkacetatbande“: 352 nm IR (KBr):  $\nu$  = 1 657, 1 274, 1 143, 770 cm<sup>-1</sup>. 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*-4<sup>1</sup>-[3-(N-5-Dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl-aminomethyl)-phenyl-methyl]-1,3<sup>2</sup>-dioxo-2,3,3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,4,5-hexahydro-2,2,7,8-tetramethyl-pyrrolo[2,3-c]-dipyrin-9-(10H)-carbonsäure-tert-butylester (5, C<sub>40</sub>H<sub>49</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>)

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu [10]. Nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 40/1) erhielt man 28 mg 5 (38% der Th.); Schmp. 134–136 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 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, –CH<sub>2</sub>–N-Pyrrolo,  $J_{AB}$  = 15.0 Hz); 4.08–4.01 (m, 2 H, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>); 2.92, 2.83 (je 1 H, AB-System, CH<sub>2</sub>-5,  $J_{AB}$  = 15.6 Hz); 2.87 (s, CH<sub>3</sub>–N–CH<sub>3</sub>); 2.46, 2.34, 2.18 (je 1 H, AMX-System, A = 3<sup>1</sup>, 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, CH<sub>3</sub>-8); 1.91 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.49 (s, *tert*-Butyl-); 0.96 (s, CH<sub>3</sub>-2); 0.91 (s, CH<sub>3</sub>-2) ppm. UV-VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  = 325 (sh), 257 (23 200) nm ( $\epsilon$ ); „Zinkacetatbande“: 342 nm. IR (KBr):  $\nu$  = 1 668, 1 437, 1 300, 1 138, 789 cm<sup>-1</sup>. 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*-4<sup>1</sup>-[3-(N-5-Dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl-aminomethyl)-phenyl-methyl]-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-3<sup>2</sup>-oxopyrrolo-[2,3-c]biladien-b,c-1,19(21H,24H)-dion (6, C<sub>49</sub>H<sub>55</sub>N<sub>7</sub>O<sub>5</sub>S)

Kondensation von 0.03 mmol 5 und 0.036 mmol Dipyrinon-9-aldehyd entsprechend [7] lieferte nach Reinigung des Rohprodukts durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 30/1) 12 mg (51% der Th.) 6; Schmp. 145–148 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 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,  $=\text{CH-10}$ ); 5.94 (s,  $=\text{CH-15}$ ); 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,  $\text{CH}_2-5$ ,  $J_{\text{AB}} = 15.6$  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  $\text{CH}_3$ -Signale überdeckt); 2.13 (s,  $\text{CH}_3-12$ ); 2.11 (s,  $\text{CH}_3-8$ ); 2.08 (s,  $\text{CH}_3-13$ ); 2.02 (s,  $\text{CH}_3-17$ ); 1.95 (s,  $\text{CH}_3-7$ ); 1.89 (s,  $\text{CH}_3-18$ ); 0.89 (s,  $\text{CH}_3-2$ ); 0.75 (s,  $\text{CH}_3-2$ ) ppm. UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 551$  (18 900), 323 (34 800) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu = 2845, 1657, 1585, 1138, 786\text{ cm}^{-1}$ . MS (70 eV,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = 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*<sub>1</sub>-(Benzyloxycarbonyl)-N<sup>2</sup>-(5-dimethylamino-1-naphthyl-sulfonyl)-1,2-diaminoethan  
(7, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 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,  $\text{CH}_2$ -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 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 335$  (5 200), 249 (17 800) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu = 1689, 1525, 1270, 1165, 796, 585\text{ cm}^{-1}$ . MS (70 eV,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = 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, C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)

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,  $\delta$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 9.47 (s,  $-\text{CHO}$ ); 7.23 (s, breit, Phenyl); 6.01 (s,  $=\text{CH-5}$ ); 4.96 (s,  $\text{CH}_2$ -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,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J = 6.0$  Hz); 2.02 (s,  $\text{CH}_3-7$ ); 1.80 (s,  $\text{CH}_3-2$ ); 1.09 (t, 3 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J = 6.0$  Hz) ppm. UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 420$  (sh), 397 (16 800) nm ( $\epsilon$ ); „Zinkacetatbande“: 464 nm. IR (KBr):  $\nu = 1655, 1546, 1263, 980, 691\text{ cm}^{-1}$ . MS (70 eV,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = 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, C<sub>43</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>)

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,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.28–7.36 (m, 5 H, Phenyl); 6.62 (s,  $=\text{CH-10}$ ); 5.95 (s,  $=\text{CH-15}$ ); 5.93 (s, breit,  $-\text{NH}$ ); 5.44 (s,  $=\text{CH-5}$ ); 5.13 (s, breit,  $-\text{NH}$ ); 5.04 (s,  $\text{CH}_2$ -Benzyl); 3.73 (s,  $\text{O}-\text{CH}_3$ ); 3.44, 2.74, 2.49 (je 1 H, AMX-System, A = H-3<sup>1</sup>, 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,



$\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ ); 2.10 (s,  $\text{CH}_3-8$ ); 1.06 (s,  $\text{CH}_3-13$ ); 1.93 (s,  $\text{CH}_3-7$ ); 1.83 (s,  $\text{CH}_3-18$ ); 1.22 (t, 3 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ ); 1.20 (s,  $\text{CH}_3-2$ ); 1.06 (s,  $\text{CH}_3-2$ ) ppm. UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 579$  (15000), 342 (36100) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu = 1665, 1215, 1136, 692 \text{ cm}^{-1}$ . MS (70 eV,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = 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,  $\text{C}_{47}\text{H}_{57}\text{N}_7\text{O}_7\text{S}$ )*

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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 120/1$ ); Schmp.  $101-103^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.50, 8.18, 7.47 (je 1 H, ABX-System-Naphthalin, A = H-7, B = H-9, X = H-8,  $J_{\text{AB}} = 0.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{BX}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AX}} = 7.8 \text{ Hz}$ ); 8.12, 7.53, 7.15 (je 1 H, AMX-System-Naphthalin, A = H-4, M = H-3, X = H-2,  $J_{\text{AM}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{MX}} = 6.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AX}} = 1.2 \text{ Hz}$ ); 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-CH<sub>3</sub>); 3.45, 2.76, 2.23 (je 1 H, AMX-System, A = H-3<sup>1</sup>, M = H-C-H, X = H-C-H,  $J_{\text{AM}} = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{MX}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AX}} = 7.2 \text{ Hz}$ ); 3.19-3.13 (m, 2 H), 2.93-2.85 (m, 2 H, -N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-, teilweise überdeckt); 2.89 (t, 2 H), 2.15 (t, 2 H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ); 2.50 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ ); 2.11 (s, CH<sub>3</sub>-8); 2.10 (s, CH<sub>3</sub>-13); 1.93 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.83 (s, CH<sub>3</sub>-18); 1.23 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ ); 1.20 (s, CH<sub>3</sub>-2); 1.06 (s, CH<sub>3</sub>-2) ppm. UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 573$  (11200), 342 (30800) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu = 1665, 1218, 1125, 786 \text{ cm}^{-1}$ . MS (70 eV,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = 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,  $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6$ )*

Kondensation von 0.15 mmol **3** und 0.15 mmol **13** entsprechend [7] lieferte nach Reinigung des Rohproduktes durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel;  $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{CH}_3\text{OH} = 50/50/10$ ) 49 mg **11** (54% der Th.); Schmp.  $184-187^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.77 (s, =CH-10); 5.88 (s, =CH-15); 5.51 (s, =CH-5); 3.76 (s, O-CH<sub>3</sub>); 3.41, 2.72, 2.54 (je 1 H, AMX-System, A = H-3<sup>1</sup>, M = H-C-H, X = H-C-H,  $J_{\text{AM}} = 2.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{MX}} = 14.4 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{AX}} = 7.2 \text{ Hz}$ ); 2.76 (t, 2 H), 2.41 (t, 2 H) (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ ); 2.52 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J = 9.0 \text{ Hz}$ ); 1.98 (s, CH<sub>3</sub>-8); 1.97 (s, CH<sub>3</sub>-13); 1.94 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.89 (s, CH<sub>3</sub>-18); 1.25 (s, CH<sub>3</sub>-2); 1.23 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J = 9.0 \text{ Hz}$ ); 1.15 (s, CH<sub>3</sub>-2) ppm. UV-VIS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 57$  (12000), 338 (28000) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu = 1675, 1590, 1182, 940, 695 \text{ cm}^{-1}$ . MS (70 eV,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/e$  (%) = 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-methylanthrlyl-oxycarbonyl)-propyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21H-bilin (12,  $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_6$ )*

Die Darstellung erfolgte durch Alkylierung des Cäsiumsalzes der 2,3-Dihydrobilindion-propionsäure **11** mit 9-Chlormethylantracen in Analogie zu [14]. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, 5mal mit je 20 ml Wasser und 1mal mit NaCl-Lsg. gewaschen, über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 70/1$ ) gereinigt. Ausbeute: 12 mg (21% der Th.); Schmp.  $93-94^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.22, 7.97, 7.54-7.44 (m, 9 H, Anthracen); 6.45 (s, =CH-10); 6.11 (s, -CH<sub>2</sub>-Anthracen); 5.84 (s, =CH-15); 5.48 (s, =CH-5); 3.75 (s, O-CH<sub>3</sub>); 3.46, 2.81, 2.50

(je 1 H, AMX-System, A = H-3<sup>1</sup>, 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) (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–,  $J = 6.6$  Hz); 2.52 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 9.0$  Hz); 1.99 (s, CH<sub>3</sub>-8); 1.96 (s, CH<sub>3</sub>-13); 1.93 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.84 (s, CH<sub>3</sub>-18); 1.23 (s, CH<sub>3</sub>-2); 1.22 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 9.0$  Hz); 1.10 (s, CH<sub>3</sub>-2) ppm. UV-VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max} = 571$  (12 000), 338 (28 000) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu = 1695, 1190, 728$  cm<sup>-1</sup>. 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-dipyrin-1-on-8-propionsäure (13)*

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

*2,7-Dimethyl-3-ethyl-9-formyl-dipyrin-1-on-8-[N-(S)-tryptophan-ethylester]-propionsäureamid (14, C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>)*

Die Darstellung erfolgt in Analogie zu [13]. Nach Reinigung des Rohproduktes mittels Säulen-chromatographie (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 20/1) erhielt man 75 mg (89% der Th.); Schmp. 120–124 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz,  $\delta$ , CD<sub>3</sub>OD): 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, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.12–3.02 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Indol); 2.89 (t, 2 H), 2.36 (t, 2 H) (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–,  $J = 6.9$  Hz); 2.51 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz); 1.97 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.82 (s, CH<sub>3</sub>-2); 1.15 (t, 3 H, COOCH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 6.6$  Hz); 1.04 (t, 3 H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz) ppm. UV-VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max} = 382$  (24 300), 260 (21 900) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu = 1652, 1435, 1150, 738$  cm<sup>-1</sup>. 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, C<sub>43</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)*

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

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz,  $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>): 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, COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.23–3.05 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-Indol); 2.89 (m, 2 H), 2.30 (m, 2 H) (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CO-12); 2.47 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz); 2.36 (s, CH<sub>2</sub>-2); 2.16 (s, CH<sub>3</sub>-8); 2.07 (s, CH<sub>3</sub>-13); 1.99 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.85 (s, CH<sub>3</sub>-18); 1.41, 1.39 (je 3 H) (CH<sub>3</sub>-3); 1.17 (t, 3 H, COOCH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 6.3$  Hz); 1.15 (t, 3 H, –CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Hz) ppm. UV-VIS (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max} = 584$  (12 800), 346 (32 800) nm ( $\epsilon$ ). IR (KBr):  $\nu = 1668, 1205, 937, 734$  cm<sup>-1</sup>. 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-butyloxycarbonyl-dipyrin-1-on-8-propionsäure (16)*

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

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

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

*2,7-Dimethyl-3-ethyl-9-tert-butyloxycarbonyl-dipyrriu-1-on-8-propionsäureamid (18, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)*

Mit 77 mg **13** und 1 ml NH<sub>3</sub> (25%) erhielt man entsprechend [13] und anschließende Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 20/1) 69 mg (90% der Th.) **18**; Schmp. 221–222 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, δ, CDCl<sub>3</sub>): 9.06 (s, breit, –NH); 8.33 (s, breit, –NH); 5.96 (s, =CH–); 2.98 (t, 2 H), 2.40 (t, 2 H) (–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–, *J* = 8.2 Hz); 2.46 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>, *J* = 7.2 Hz); 2.08 (s, CH<sub>3</sub>-7); 1.93 (s, CH<sub>3</sub>-2); 1.60 (s, *tert*-Butyl); 1.21 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>, *J* = 7.2 Hz) ppm. UV-VIS (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> = 398 (sh), 382 (20 600) nm (ε); „Zinkacetatbande“: 436 nm. IR (KBr): ν = 1 653, 1 438, 1 265, 1 160, 669 cm<sup>–1</sup>. 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