

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 79. Mitt. [1]: Zum strukturellen Einfluß stark raumerfüllender Reste bei 10-substituierten 1,19-Bilindionen

Heinz Falk*, Norbert Müller und Helmut Wöss

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

On the Chemistry of Pyrrole Pigments LXXIX: The Structural Influence of Strongly Space Demanding Residues of 10-Substituted 1,19-Bilindiones

Summary. 1,19-Bilindiones bearing a phenanthryl, mesityl, *tert*-butyl, and isopropyl substituent at the C-10 position were synthesized. Conformational analysis using ^{13}C - and ^1H -NMR spectroscopic techniques and absorption spectroscopy together with semiempirical calculations revealed that the aryl derivatives adopt the common circular helical geometry, whereas the *tert*-butyl derivative is heavily distorted. The mean planes of the two dipyrinone moieties are orthogonally positioned to each other. The 10-isopropyl-bilindione tautomerizes to the 10-isopropyliden-biladiene-*ac*.

Keywords. 10-Substituted 1,19-bilindiones; Conformational analysis; ^{13}C -NMR; ^1H -NMR; Absorption spectroscopy; Semiempirical calculations.

Einleitung

In vorangegangenen Mitteilungen haben wir über strukturelle Aspekte von 10-arylsubstituierten 1,19-Bilindionen berichtet [2, 3]. Es zeigte sich bei diesen Untersuchungen, daß das zirkulär-helikale Bauprinzip des Bilindions sowohl im kristallinen Zustand [4] als auch in Lösungen erhalten bleibt und der Arylsubstituent eine zur mittleren Ebene des Bilindions nahezu orthogonal verdrillte Konformation einnimmt. Nur für den Fall, daß der Arylrest eine geeignete Kombination von Wasserstoffbrücken-Donor- und Akzeptorzentren (2-Imidazolylrest) enthält, ist es bei Wahl eines geeigneten Lösungsmittels möglich, die zirkulär-helikale Konformation des Bilindions zugunsten einer „gestreckten“ Konformation zu destabilisieren [3].

Es war nun naheliegend, zu untersuchen, ob sterisch anspruchsvollere Aryl- oder Alkyl-Reste nicht ebenso die räumliche Anordnung des Bilindionchromophors verändern. Darüber soll nun in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden.

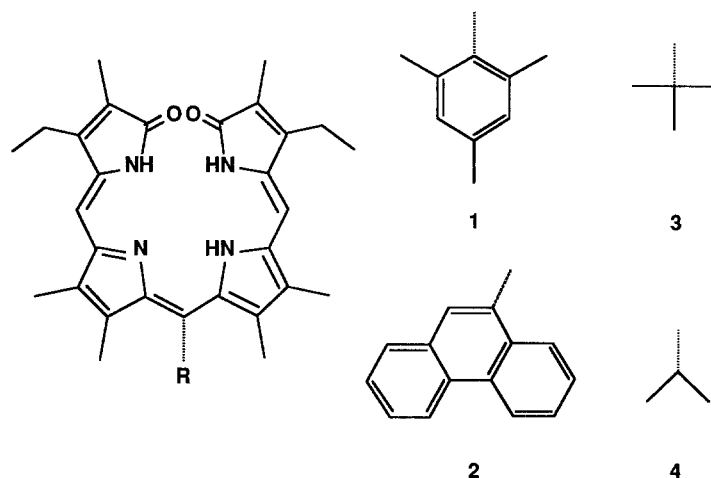
Ergebnisse und Diskussion

Syntheseaspekte

Für die Synthese der 10-substituierten Aryl- bzw. Alkylderivate **1**–**4** stellte man zunächst durch sauer katalysierte Reaktion — wenn auch jeweils unter speziell

modifizierten Bedingungen des entsprechenden Aryl- oder Alkylcarbaldehyds — das 10-Aryl- bzw. 10-Alkylrubin dar.

Nachfolgende Dehydrierung zum 10-substituierten Bilin mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (*DDQ*) war nur im Falle von **1**—**4** erfolgreich. Diese Methodik folgte damit der in den vorangegangenen Mitteilungen [2, 3] und ist auch für die stark raumerfüllenden Substituenten von **1**—**4** in vertretbaren Ausbeuten durchführbar. Ein 10-Trichlormethylrubin wurde allerdings nur schwer gebildet und erfährt nach seiner Oxidation zum Verdin sofortige Umsetzung zum entsprechenden nukleophilen Addukt in Position 10. Wie zu erwarten, erhöht die stark elektronenziehende Trichlormethylgruppe die Additionsfähigkeit des betreffenden Fragments dramatisch.



*Strukturelle Aspekte der 10-Arylderivate **1** und **2***

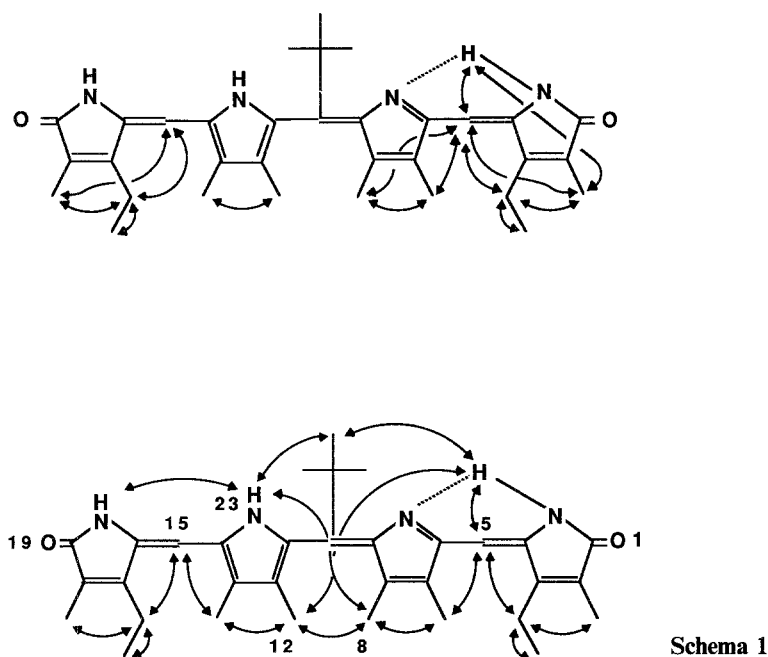
Die 10-Mesityl- und 10-(9-Phenanthryl)-derivate **1** und **2** zeigten gegenüber den bisher dargestellten 10-Arylbilindionen keine nennenswerten Veränderungen in bezug auf konfigurative und konformationelle Aspekte. Wie die kernresonanzspektroskopischen Daten (s. Exper. Teil) festlegen, weisen die Bislaktamtautomeren (*Z,Z,Z*)-Konfiguration an den exocyclischen Doppelbindungen auf. Eine *all-synperiplanare* Konformation an den exocyclischen Chromophoreinfachbindungen führt zur üblichen zirkulär helikalen Anordnung des Bilins. Der 10-ständige Aromat ist gegenüber der mittleren Ebene der Bilinhelix nahezu orthogonal verdreht. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die stark ausgeprägte, durch den Ringstromeffekt verursachte Hochfeldverschiebung der Methylprotonensignale der Positionen 8 und 12 im Phenanthrylderivat **2**. Insgesamt stellte sich also heraus, daß auch extreme sterische Belastung des Arylfragmentes von 10-Arylbilindionen zu keiner Änderung des früher ausführlich beschriebenen [2] konformationellen Verhaltens führt.

*Strukturelle Aspekte des tertiär-Alkylderivates **3***

Oxidierte man das im Zuge der üblichen Synthese von 10-substituierten Bilindionen [2,3] gebildete Biladien-*ac*-Derivat mit *DDQ* zum Verdin **3**, so trat dabei nicht die sonst zu beobachtende Verfärbung des Reaktionsansatzes nach Blaugrün auf,

sondern die Mischung wurde rötlich-gelb. Dies ist der erste Hinweis auf das besondere Verhalten des 10-*tertiär*-Alkylderivats **3**, welches durch sein Massenspektrum als entsprechendes Verdinderivat ausgewiesen wird.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** (vgl. Exper. Teil) zeigt die für unsymmetrische Systeme charakteristische Gesamtanzahl aller C-13-Signale. Neben zwei Carbonyl-C-Signalen fällt vor allem das isoliert bei 166.9 ppm liegende Signal auf, das einem —C=N— -Fragment zuzuordnen ist. Dieses Ergebnis zeigt, daß in **3** ein Bis-Lactam-Tautomer vorliegt, dessen „Dipyrrintautomerie“ (vgl. [5]) fixiert ist.



Für die Zuordnung der ebenfalls einer unsymmetrischen Struktur entsprechenden Protonenresonanzsignale bediente man sich des in Abb. 1 gezeigten COSY-Experimentes. Die daraus abgeleiteten Kopplungskorrelationen sind in Schema 1 zusammen mit den Ergebnissen aus Kern-Overhauser-Experimenten dargestellt. Letztere erhärten nicht nur die Aussagen der Signalzuordnungen, sondern gestatten auch verbindliche Konfigurations- und Konformationszuordnungen: Aus den Effekten zwischen *Et*-3 und CH-5, *Et*-17 und CH-15 sowie *tert*-Butyl und NH-21 folgt die Diastereomerenkonfiguration (4*Z*,9*Z*,15*Z*). Kern-Overhauser-Effekte zwischen CH₃-7 und CH-5 bzw. CH₃-13 und CH-15 sprechen für eine 5-*synperiplanare*, 14-*synperiplanare* Anordnung. Kreuzrelaxation zwischen der *tert*-Butylgruppe und sowohl CH₃-12 als auch NH-23 und schwache Effekte zwischen CH₃-8 und sowohl NH-23 als auch CH₃-12 lassen auf eine nahezu orthogonale Verdrillung an der Einfachbindung zwischen C-10 und C-11 schließen. Abb. 2 zeigt ein aufgrund der obigen Ergebnisse sowie durch Abschätzung des Verdrillungsgrades an den drei exocyclischen Chromophor-Einfachbindungen erhaltenes Modell von **3**; dies erfolgte durch Angleichen der Resultate von *PPP*-Rechnungen an das Absorptionsspektrum von **3** (Abb. 3).

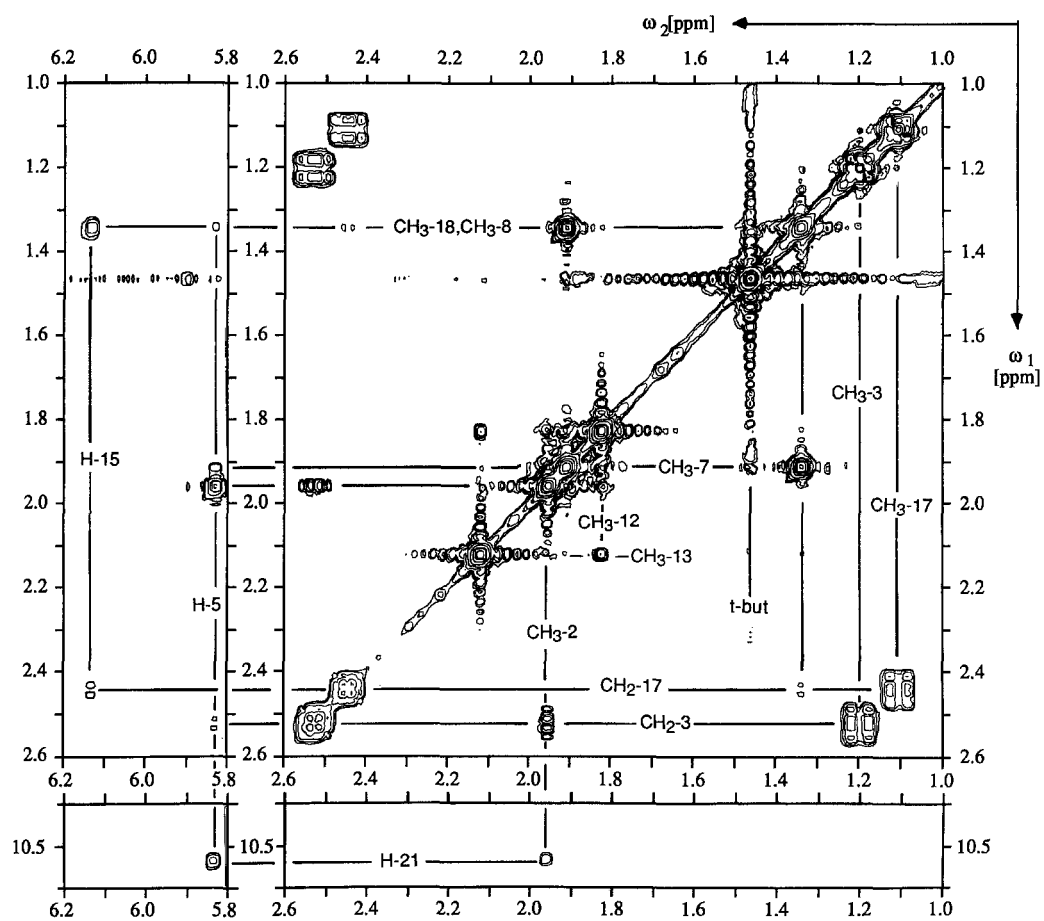


Abb. 1. COSY-Experiment an **3** (CDCl_3)

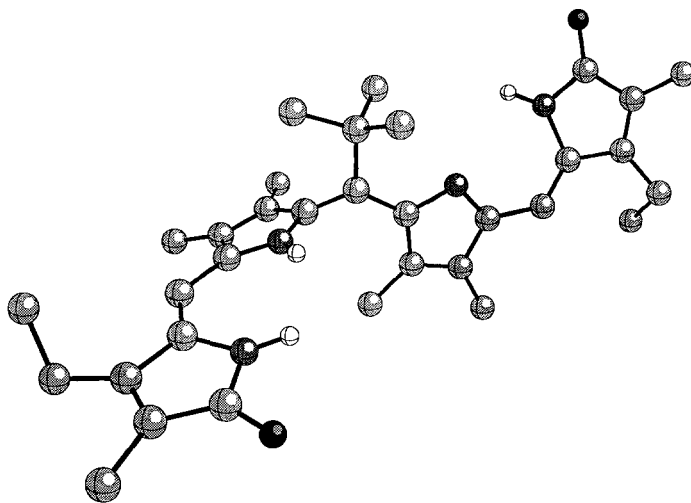


Abb. 2. Ball-and-Stick-Modell [6] von **3**

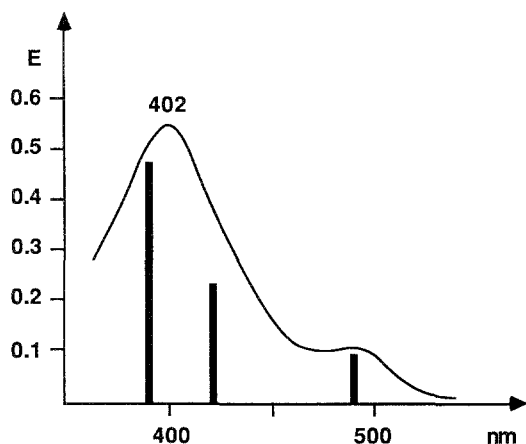


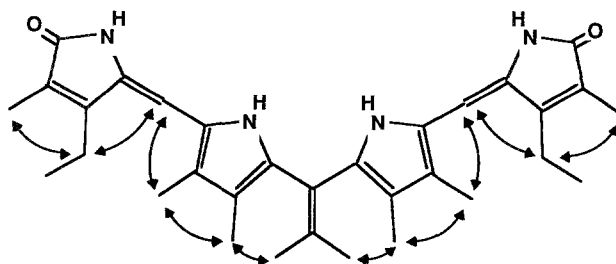
Abb. 3. Absorptionsspektrum von 3 (CHCl₃) und Ergebnis einer PPP-SCF-LCAO-MO-CI-Rechnung mit Diederwinkeln von 20, 85 und 20° an den drei exocyclischen Chromophor-Einfachbindungen 5, 10 und 14

Damit liegt nun erstmals ein definiert „gestrecktes“ verdinoides Chromophorsystem mit einer „rubinoiden“ Absorption vor. Dieses Beispiel zeigt eindrücklich, wie leicht die geometrische Struktur von linearen Tetrapyrrolen durch Substitution und Umgebung beeinflusst werden kann.

Strukturelle Aspekte des „Isopropylidenderivates“ 4

Das Massenspektrum von 4 bestätigt die zu erwartende Molmasse. Im ¹³C-NMR-Spektrum lassen sich jedoch zehn olefinische, sechs aliphatische Signale und ein Signal erkennen, das den beiden Carbonylgruppen zuzuordnen ist. Ebenso weist das Protonenresonanzspektrum einen zumindest C₂-symmetrischen Strukturtyp aus. Schließlich zeigt das Absorptionsspektrum das Vorliegen eines rubinoiden Chromophortyps. Aus diesen Daten folgt, daß das „Isopropylidenderivat“ 4 nicht als solches, sondern als 10-Isopropylidenrubin-Tautomer vorliegt. Diese Art der Tautomerie ist für *meso*-alkyl-substituierte Dipyrrole bereits bekannt [7] und wird nun erstmals für entsprechende Bilindione nachgewiesen.

Die Kern-Overhauser-Korrelationen in Schema 2 weisen eine (4*Z*,15*Z*)-Konfiguration nach. Aus diesen folgt auch eine 5-*synperiplanare*,14-*synperiplanare* Konformation. Schwache Effekte von CH₃ (8, 12) zum Isopropyliden-(CH₃) lassen auf eine stark verdrehte *anticlinale* Anordnung im Bereich des C-10-Fragments schließen. Die unterschiedlichen Absorptionsspektren in den „Extremlösungsmitteln“ Chloroform und Dimethylsulfoxid (Abb. 4) sind, wie die dampfdruckosmetrischen Molmassenbestimmungen an Chloroformlösungen beweisen (s. Exper. Teil), zum Teil auf ein Assoziationsgleichgewicht zurückzuführen. Ander-



Schema 2

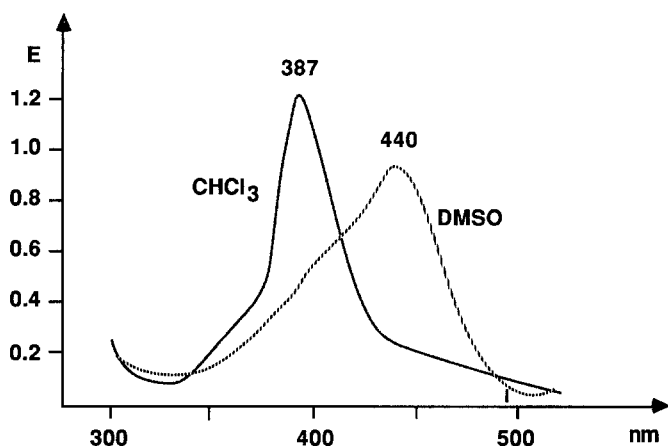


Abb. 4. Absorptionsspektrum von 4 in CHCl_3 und DMSO

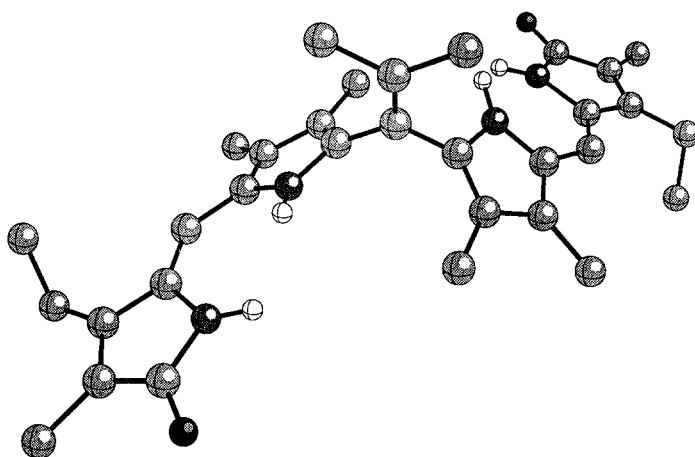


Abb. 5. Ball-and-Stick-Modell [6] von 4

seits könnten auch unterschiedliche Verdrillungen am C-10-Fragment diese Erscheinung auslösen. Die chemischen Verschiebungen in diesen beiden Lösungsmitteln sind aber ähnlich. Abb. 5 gibt einen Eindruck von der Gestalt dieses Moleküls.

Dank

Für die Aufnahme der MS- und IR-Daten danken wir Herrn Dipl.-Ing. J. Lehner und Frau Ing. S. Wansch.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) bestimmte man mit Hilfe eines Kofler-Heiztischmikroskops (Reichert, Wien). Die ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-, IR-, UV-VIS- und M-Spektren wurden mit einem Bruker WM-360 (mit Aspekt 3000 und digitalen Phasenschiebern), Varian-FT-80A-, Zeiss-IMR-, Perkin-Elmer-330- und Finigan-MAT-115-Spektrometer aufgenommen. Für die NOE-Messungen verwendete man Lösungen von $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ in CDCl_3 , die vorher 15 min mit Argon gespült wurden.

Allgemeine Vorschrift zur Oxidation von rubinoiden Systemen

0.1 mmol des rubinoiden Systems wird in ca. 30 ml abs. *THF* (Na, Benzophenon) mit der äquivalenten Menge an *DDQ* in 10 ml *THF* abs. versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann gießt man in ein Zweiphasensystem 100 ml CHCl_3 /100 ml 2%-wäßrige Ascorbinsäure-Lösung und extrahiert mit CHCl_3 . Zur besseren Phasentrennung setzt man Methanol oder gesättigte NaCl-Lösung zu. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung (2×100 ml), dann mit gesättigter NaCl-Lösung ($3-5 \times 100$ ml) gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und abrotiert.

3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,19,21,24-tetrahydro-23H-bilin-1,19-dion [1; $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2$]

2 mmol 3-Ethyl-2,7,8-trimethyl-dipyrin-1-on (**I**) [8] und 1 mmol 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (Fluka) werden unter Argon in 3 ml Eisessig und 0.5 ml HCl konz. 1 Stunde bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird in ein Zweiphasensystem von 100 ml CH_2Cl_2 und 100 ml H_2O eingetragen, mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit 5% NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und abrotiert. Die Oxidation erfolgt gemäß allgemeiner Vorschrift. Chromatographie des Rückstandes an Al_2O_3 (Akt II—III) mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 100:1$ ergibt 15 mg von **1** (25% der Theorie). Schmp.: über 320 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 80 MHz): 6.95 [s, =CH—3',5' (Phenylring)], 6.20 (s, =C—H-5,15), 2.60 (q, $J = 7.4$ Hz, — CH_2CH_3 -3,17), 2.36 [s, — CH_3 -4' (Phenylring)], 2.05 [s, CH_3 -7+13, — CH_3 -2'+6' (Phenylring)], 1.87 (s, CH_3 -2,18), 1.33 (s, CH_3 -8,12), 1.17 (t, $J = 7.4$ Hz, — CH_2CH_3 -3,17) ppm.

IR (KBr): $\nu = 1690, 1670, 820, 750, 710\text{ cm}^{-1}$.

UV-VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 403 (62\,400), 652 (16\,800)\text{ nm} (\epsilon)$;

UV-VIS (*DMSO*): $\lambda_{\text{max}} = 380 (62\,400), 655 (17\,200)\text{ nm} (\epsilon)$;

UV-VIS (*HMPT*): $\lambda_{\text{max}} = 377 (58\,600), 638 (23\,800)\text{ nm} (\epsilon)$;

UV-VIS (*MeOH*): $\lambda_{\text{max}} = 378 (61\,800), 625 (16\,000)\text{ nm} (\epsilon)$.

MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 588 (9), 587 (21), 574 (12), 572 (39), 438 (5), 57 (9), 44 (100). $M_{\text{ber.}} = 588.3$, $M_{\text{gef.}} = 587.7$.

3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-(9-phenanthryl)-1,19,21,24-tetrahydro-23H-bilin-1,19-dion [2; $\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$]

1 mmol 9-Phenanthrenaldehyd [9] und 2 mmol **I** werden in 4 ml *TFA* 1 Stunde unter Argonschutz unter Rückfluß erhitzt. Weitere Vorgangsweise wie bei **1** bzw. gemäß allgemeiner Vorschrift. Chromatographie des Rückstandes an SiO_2 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 100:0-100:1$ ergibt 47 mg von **2** (72% d. Th.); Schmp.: über 325 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 80 MHz): 8.80—7.38 (m, =C—H-Phenanthryl), 6.20 (s, =C—H-5,15), 2.60 (q, $J = 7.4$ Hz, — CH_2CH_3 -3,17), 1.99 (s, — CH_3 -7,13), 1.88 (s, — CH_3 -2,18), 1.27 (t, $J = 7.4$ Hz, — CH_2CH_3 -3,17), 1.10 (s, — CH_3 -8,12) ppm.

IR (KBr): $\nu = 1690, 1675, 820, 750, 725\text{ cm}^{-1}$.

UV-VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 300 (27\,000), 382 (56\,200), 654 (14\,800)\text{ nm} (\epsilon)$;

UV-VIS (*DMSO*): $\lambda_{\text{max}} = 300 (29\,500), 384 (53\,800), 657 (15\,400)\text{ nm} (\epsilon)$;

UV-VIS (*HMPT*): $\lambda_{\text{max}} = 300 (25\,700), 380 (53\,400), 646 (19\,100)\text{ nm} (\epsilon)$;

UV-VIS (*MeOH*): $\lambda_{\text{max}} = 300 (27\,000), 380 (58\,500), 655 (14\,700)\text{ nm} (\epsilon)$.

MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 646 (27), 629 (48), 628 (100), 497 (11), 496 (17), 323 (6), 282 (2), 202 (4). $M_{\text{ber.}} = 646.3$, $M_{\text{gef.}} = 646.5$.

3,17-Diethyl-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-tert-butyl-1,19,21,24-tetrahydro-23H-bilin-1,19-dion [3; $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$]

2 mmol **I** und 1.1 mol Pivalylaldehyd (Aldrich) (10% Überschuß) werden in 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert und Zugabe von ca. 20—30 mg *p*-Toluolsulfonsäure $\cdot$ 1 H_2O unter Argonschutz 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das dann klare Reaktionsgemisch wird in 100 ml CH_2Cl_2 eingetragen und mit K_2CO_3

getrocknet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wird gemäß der allgemeinen Vorschrift oxidiert. Das Rohprodukt wird an SiO_2 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 50:1$ (orange-gelbe Bande) chromatographiert. Eventuell nicht abgetrennte Vorbanden werden durch präp. Dünnschichtchromatographie (Al_2O_3 , Akt. II—III, neutral, 1.5 mm; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtAc} = 20:1$) entfernt. Man isoliert 27 mg (51% d. Th.) von **3**; Schmp.: Zers. ab 300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 360 MHz): 11.15 (s, breit, N—H-24), 10.5 (s, N—H-21), 10.2 (s, breit, N—H-23), 6.3 (s, =C—H-15), 5.94 (s, =C—H-5), 2.52 (q, $J = 7.4$ Hz, — CH_2CH_3 -3), 2.44 (q, $J = 7.4$ Hz, — CH_2CH_3 -17), 2.12 (s, — CH_3 -13), 1.96 (s, — CH_3 -2), 1.91 (s-artig, — CH_3 -7), 1.83 (s, — CH_3 -12), 1.5 [s, — $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -10], 1.35 [s-artig, — CH_3 -8 + -18 (Konz. abhängig)], 1.21 (t, $J = 7.4$ Hz, — CH_2CH_3 -3), 1.11 (t, $J = 7.4$ Hz, — CH_2CH_3 -17) ppm.

NOE: s. Schema 1.

COSY: Das „Long range COSY“-Experiment (Abb. 1) wurde bei 298 K mit der Pulssequenz ($90^\circ\text{-}\Delta\text{-}t_1\text{-}90^\circ\text{-}\Delta\text{-FID}$) aufgenommen, wobei $\Delta = 350$ ms gesetzt wurde. Der 90° -Puls war $6.4\ \mu\text{s}$ lang, und es wurden 512 t_1 -Werte zu je 64 Transienten bei einer spektralen Breite von 3.5 kHz aufgenommen. Nur *p*-Peaks wurden durch den Phasenzyklus selektiert, und nach Multiplikation mit Gauß-Fensterfunktionen und 2D-Fourier-Transformation wurde aus dem zweidimensionalen Interferogramm das Absolutwertspektrum in einer Auflösung von $2\ \text{K} \times 2\ \text{K}$ erhalten und symmetrisiert.

In Abb. 1 sind neben den gesuchten Kreuzsignalen bei den scharfen Methylsignalen (vor allem bei der *tert*-Butylgruppe) starke Rauschbänder erkennbar. Kreuzpeaks, die auf diesen zu liegen kommen, sind eindeutig durch die Inspektion von Querschnitten entlang des jeweiligen Rauschbandes zu identifizieren.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 360 MHz): 175.0, 172.4 (C=O-1,19), 166.9 (C=N-6), 156.6, 150.3, 148.0, 145.9, 145.5, 141.7, 133.8, 133.2, 130.1, 128.0, 124.7, 123.7, 123.6 (=C-2,3,4,7,8,9,11,12,13,14,16,17,18), 118.3 (=C-10), 100.6, 95.3 (C—H-5,15), 40.0 [— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -10], 32.0 [— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -10], 117.8, 117.7 (— CH_2CH_3 -3,17), 14.8, 14.1 (— CH_2CH_3 -3,17), 11.1, 9.78, 9.74, 9.66, 8.5, 7.2 (— CH_3 -2,7,8,12,13,18) ppm.

IR (KBr): 1 615, 1 625, 1 655 cm^{-1} .

UV-VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 402$ (24 000), 490 (5 700) nm (ϵ);

UV-VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 406$ (25 700), 540 (3 800) nm (ϵ);

UV-VIS (HMPT): $\lambda_{\text{max}} = 400$ (24 100), 415 (23 600), 550 (5 700) nm (ϵ);

UV-VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 406$ (27 100), 510 (5 000) nm (ϵ).

MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 526 (80), 514 (30), 512 (100), 499 (7), 471 (11), 458 (18), 457 (60), 456 (13), 376 (7), 318 (12), 297 (16), 283 (10), 281 (9), 271 (6), 263 (8), 243 (16), 230 (7), 44 (12). $M_{\text{ber.}} = 526.3$, $M_{\text{gef.}} = 526.1$.

3,17-Diethyl-1,19-dioxo-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-isopropyliden-biladien-ac [**4**; $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_2$]

a) 3,17-Diethyl-1,19-dioxo-2,7,8,12,13,18-hexamethyl-10-isopropyl-biladien-ac [**4a**; $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_2$]. Analog zu **3** (Isobutylaldehyd Fa. Merck). Chromatographie des rubinoiden Rohproduktes an SiO_2 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} = 80:1$ ergibt **4a** in einer Ausbeute von 68% d. Th., Schmp.: Zers. ab 166 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 360 MHz): 10.77, 9.98 (s, breit, N—H-21,24 und N—H-22,23), 5.92 (s-artig, =C—H-5,15), 3.81 (d, $J = 11$ Hz, —C—H-10), 2.74 [m, — $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -10], 2.31 (m, — CH_2CH_3 -3,17, diastereotop), 2.08, 2.07 (s, — CH_3 -7 + 13,8 + 12), 1.41 (s, breit, — CH_3 -2,18), 1.02 (t, $J = 7.6$ Hz, — CH_2CH_3 -2,18), 0.67 [d, $J = 6.4$ Hz, — $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -10] ppm.

IR (KBr): 1 610, 1 620, 1 635 cm^{-1} .

UV-VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 380$ (60 900), 440 (15 200) nm (ϵ);

UV-VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 391$ (43 900), 434 (51 900) nm (ϵ);

UV-VIS (HMPT): $\lambda_{\text{max}} = 390$ (68 800), 420 (32 000) nm (ϵ);

UV-VIS (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 381$ (48 000), 425 (32 800) nm (ϵ).

MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 514 (11), 471 (87), 283 (33), 282 (18), 239 (46), 228 (13), 57 (15), 44 (100). $M_{\text{ber.}} = 514.3$, $M_{\text{gef.}} = 513.6$. $M_{\text{osmometr.}}$ (CHCl_3 , 44 °C, $c = 0.016\ \text{mol l}^{-1}$) = 725.0 ± 5 .

b) Oxidation von **4a** → **4**. Durchführung nach der allgemeinen Vorschrift. — Chromatographie des Rohproduktes an SiO₂ mit CH₂Cl₂/MeOH = 50:1 ergibt 83% d. Th. (bezogen auf **4a**) an **4**; Schmp.: 194–198 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 10.33 (s, breit, NH-21 + 24, 22 + 23), 5.97 (s, =C—H-5, 15), 2.34 (q, *J* = 7.5 Hz, —CH₂CH₃-3, 17), 2.08 (s, —CH₃-7, 13), 1.95 (s, —CH₃-8, 12), 1.72 [s, =C(CH₃)₂-10], 1.56 (s, —CH₃-2, 18), 1.04 (t, *J* = 7.5 Hz, —CH₂CH₃-3, 17) ppm.

NOE: s. Schema 2.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ, 360 MHz): 7.67, 7.46 (s, —NH-21 + 24, 22 + 23), 5.96 (s, =C—H-5, 15), 2.00, 1.83, 1.76, 1.53 [s, —CH₃-2 + 18, 7 + 13, 8 + 12, =C(CH₃)₂-10], 1.10 (t, *J* = 7.2 Hz, —CH₂CH₃-3, 17; X-Teil des A₃X₂-Systems durch Lösungsmittel überdeckt) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, δ, 360 MHz): 173.9 (C=O-1, 19), 146.9, 141.9, 133.6, 123.8, 123.4, 123.3, 123.2, 120.3, 116.8 [=C-2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, =C(CH₃)₂-10], 100.5 (=C—H-5, 15), 21.6, 17.8, 14.7, 9.9, 9.8, 7.9 [—CH₃-2, 7, 8, 12, 13, 18, =C(CH₃)₂-10] ppm.

IR (KBr): 1 610, 1 625, 1 635 cm⁻¹.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} = 387 (44 000), 440 (10 000) nm (ε);

UV-VIS (DMSO): λ_{max} = 390 (23 000), 440 (31 600) nm (ε);

UV-VIS (HMPT): λ_{max} = 396 (31 000), 429 (25 200) nm (ε);

UV-VIS (MeOH): λ_{max} = 406 (27 500), 435 (29 500) nm (ε).

MS (70 eV, 150 °C): *m/e* (%) = 512 (100), 498 (8), 497 (23), 454 (12), 282 (12), 281 (58), 241 (20), 228 (19), 213 (8). *M*_{ber.} = 512.3, *M*_{gef.} = 511.6.

Literatur

- [1] 78. Mitt.: Falk H., Flödl H. (1988) Monatsh. Chem. **119**: 1155
- [2] Falk H., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1413
- [3] Falk H., Müller N., Wöss H. (1987) Monatsh. Chem. **118**: 1301
- [4] Wagner U. G., Kratky C., Falk H., Wöss H. (1989) in Vorbereitung
- [5] Falk H., Grubmayr K., Müller N., Vormayr G. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 53
- [6] Müller N., Falk A. (1987) Ball and Stick, Programm für Macintosh Computer. Linz
- [7] Treibs A., Herrmann E., Meissner E., Kuhn A. (1957) Ann. Chem. **602**: 153; Treibs A., Reitsam, F. (1958) Ann. Chem. **611**: 194
- [8] Falk H., Leodolter A., Schade G. (1978) Monatsh. Chem. **109**: 183
- [9] Dornfeld C. A., Coleman G. H. (1948) Org. Synth. **28**: 83

Eingegangen 26. Februar 1988. Angenommen 28. März 1988