

Eine formal nucleophile Substitution an Bilatrienen-abc

Kurze Mitteilung

Heinz Falk* und Thomas Schleuderer

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 17. Mai 1978. Angenommen 30. Mai 1978)

A Formally Nucleophilic Substitution on Bilatrienes-abc

Reaction of Aetiolobiliverdine-IV- γ with cyanide ion in dimethylsulfoxide yields *via* nucleophilic addition and oxidation the 10-cyano derivative exclusively. Its structure was established from its spectroscopic properties.

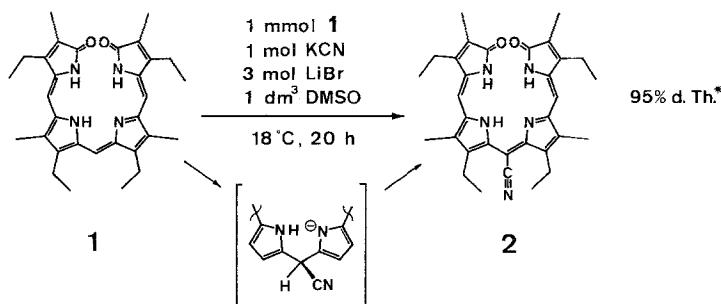
Das Substitutionsverhalten von Gallenpigmenten, insbesondere von Bilatrienen-abc wurde bis vor kurzem kaum untersucht^{1,2}. Einen Höhepunkt in dieser Bemühung stellt die kürzlich mitgeteilte (elektrophile) Nitrierung eines Bilatriens-abc dar, die mit bemerkenswerter Selektivität für die Position 5 verläuft. Dies hat uns nun veranlaßt, eine formal nucleophil ablaufende Reaktion mitzuteilen, die in Übereinstimmung mit Plausibilitätsbetrachtungen und semiempirischen Rechnungen^{3,4} ausschließlich in der Position 10 von Bilatrienen-abc erfolgt.

Nach Ribó⁵ geben Arylmethenylpyrrolinone und Pyrromethenone mit Cyanid in Gegenwart von Lithiumionen in Dimethylsulfoxid eine nucleophile Additionsreaktion. Dabei erhält man ein an der Methinposition mit einer Cyanogruppe substituiertes und in Stellung 3,4 des Pyrrolinonringes gesättigtes System.

Es war nun naheliegend, diese Reaktion auch auf integrale Gallenfarbstoffe anzuwenden. Dabei zeigte sich aber, daß bei Umsatz von Ätiobiliverdin-IV- γ (**1**)⁶ unter den angegebenen Bedingungen in guten Ausbeuten das 10-Cyano-Ätiobiliverdin-IV- γ (**2**) erhalten wird, d. h. formal eine nucleophile Substitution mit hoher Selektivität abgelaufen war.

Die Struktur dieses Produktes (Schmp.: 260°, Zers.) folgte unmittelbar aus seinen spektroskopischen Daten: Das Massenspektrum [(70 eV, 210°) m/e (%) = 523 (M^+ , 100), 508 (21), 498 (20), 494 (63), 479 (10), 357 (12), 261,5 (M^{++} , 25)] beweist die Substitution von H gegen CN und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [(CDCl_3 , δ , 100 MHz): 6,21 (s, 2 $=\text{CH}-$), 3,00 (q, $J = 7$ Hz, 2 CH_2CH_3), 2,54 (q, $J = 7$ Hz, 2 CH_2CH_3), 2,18 (s, 2 CH_3), 1,84 (s, 2 CH_3), 1,26 (t, $J = 7$ Hz, 2 CH_2CH_3), 1,24 (t, $J = 7$ Hz, 2 CH_2CH_3) ppm] tritt neben dem unveränderten Nachweis für die kinetisch bedingte C_{2v} -Symmetrie des Systems nur mehr das für die Methinprotonen in Stelle 5 und 15 typische Signal⁷ auf, während jenes für das Methinproton in Stellung 10 verschwunden ist. Das IR-Spektrum (CHCl_3) zeigt eine starke Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} und eine Nitrilbande bei 2235 cm^{-1} .

Das Elektronenanregungsspektrum [(CHCl_3) , $\lambda_{\max}(\epsilon) = 726$ (15.000) 680 (Schulter, 10.000), 380 (50.000)] weist eine starke bathochrome Verschiebung gegenüber dem von **1**⁷ auf. **2** ist damit u. W. die am längstwelligen absorbierende freie Base im Bereich der Gallenfarbstoffe der Bilatrien-abc-Gruppe. Diese Bandenlage (726 nm!) hat, wie orientierende *PPP-SCF-LCAO-MO-CI*-Rechnungen zeigen⁸, ihre Ursache offenbar im elektronischen Einfluß des Substituenten und kaum in einer geometrischen Veränderung des Chromophors. Die für eine solche bathochrome Verschiebung erforderliche Einebnung des Systems stünde ja in krassem Widerspruch zu den sterischen Erfordernissen im Bereich der peripheren Substituenten — vgl. dazu die vollständige Verdrillung an der 5—6-Methineinfachbindung des eingangs zitierten 5-Nitro-bilatrien-abc-Derivates².



Bezüglich des mechanistischen Ablaufs der Reaktion nehmen wir an, daß primär ein selektiv verlaufender Additionschritt des Cyanidions von einem Oxidationsschritt am entstehenden Ion gefolgt wird,

* Isolierung: Aufnehmen in kaltem H_2O , mit CHCl_3 ausschütteln, Chromatographie an Kieselgel-G ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 50/1$).

was für eine stark aktivierte rubinoide Struktur, die dieses Zwischenprodukt haben sollte, nicht verwunderlich ist.

Die vorliegende Studie wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanziell unterstützt.

Literatur

- ¹ *M. F. Hudson und K. M. Smith*, Chem. Soc. Rev. **4**, 363 (1975).
- ² *J. V. Bonfiglio, R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik und S. C. Naithan*, J. S. C. Chem. Commun. **1977**, 829; s. die dort zitierte Literatur über Substitutionsreaktionen.
- ³ *J. H. Fuhrhop und J. Subramanian*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **B 273**, 335 (1976).
- ⁴ *H. Falk und G. Höllbacher*, Mh. Chem., im Druck.
- ⁵ *J. M. Ribó und F. Trull*, Mh. Chem., im Druck; wir danken Herrn Prof. Ribó für die Bekanntgabe von Ergebnissen vor deren Veröffentlichung sehr herzlich.
- ⁶ Dargestellt nach: *H. Falk und K. Grubmayr*, Synthesis **1977**, 614.
- ⁷ ¹HNMR- und UV-VIS-Spektren von **I** s.: *K. M. Smith*, J. C. S., Perkin Trans. I **1972**, 1471.
- ⁸ *H. Falk und G. Höllbacher*, unveröffentlicht.