

## 166. Synthese von Betenamin und von Betalain-Modellsubstanzen

von Indu Parikh, Hans Hilpert, Kurt Hermann und André S. Dreiding\*

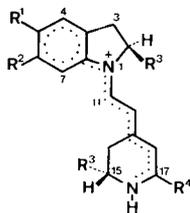
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

(2.VII.86)

### Synthesis of Betenamine and of Betalaine Model Substances

For comparisons of color, spectroscopic properties,  $pK_a$  values, and stabilities, a number of model substances containing the 1,7-diazaheptamethinium chromophore **8** of the yellow and red betalaine plant pigments were prepared by the thermal or photolytic ring opening of simple pyridine derivatives (such as **2** and **14–16**), followed by the introduction of amines. Among the novel compounds prepared were betenamine perchlorate (**5**), the 'naked' ring system of the beet-pigment betanine (**C**) as well as two 1,7-diazaheptamethinium salts **25** and **27** with terminal amino acids. The synthesis of **5** started with 4-(2-aminoethyl)pyridine (**1**) and proceeded *via* **2**, ring opening with indoline to **4**, saponification, and intramolecular amine replacement (*Scheme 1*). The syntheses of **25** and **27** involved only one step, namely ring opening of  $\gamma$ -picoline using (*S*)-cyclodopa (**24**) and (*S*)-proline (**26**), respectively (*Scheme 3*).

**1. Einleitung.** – Im Zusammenhang mit unserer Synthese von 1,7-Decarboxybetanidin (**A**) durch Pyridin-Ringöffnung [1] haben wir auf ähnliche Weise auch einige Modellsubstanzen mit dem charakteristischen Chromophor der Betalaine (der roten und gelben Farbstoffe gewisser Centrospermen Pflanzen [2]) hergestellt. Unter den Produkten ist das Betenamin (**B**), das Ring-Gerüst des roten Rübenfarbstoffs (Randenfarbstoffs) Betanin

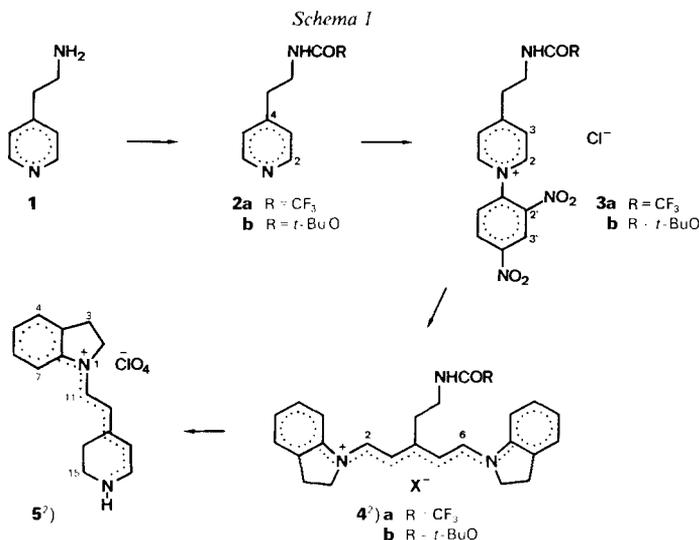


- A**  $R^1 = R^2 = OH, R^3 = COOH, R^4 = H$   
**B**  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$   
**C**  $R^1 = \text{Glucosyloxy}, R^2 = OH, R^3 = R^4 = COOH$

(**C**), und einige offenkettige gelbe und rote 1,7-Diazaheptamethinium-Systeme<sup>1)</sup>, speziell auch solche mit terminalen sekundären Aminosäuren. Für die Pyridin-Ringöffnungen benützten wir sowohl die Methode von Zincke und König [4] als auch die photolytische Methode von Freytag und Neudert [5].

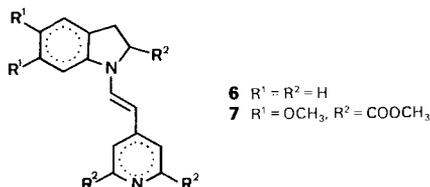
**2. Betenamin-perchlorat (5).** – Schützen der  $NH_2$ -Gruppe von 4-(2-Aminoethyl)pyridin (**1**) [6] führte zum Trifluoacetamid **2a** (78%) und zum *tert*-Butoxycarbamat **2b** (nicht isoliert), welche mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in die Salze **3a** (nicht isoliert)

<sup>1)</sup> Für eine Erklärung dieser Benennung von delokalisierten  $\pi$ -Systemen s. [3].



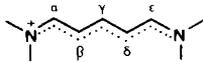
bzw. **3b** (67% aus **1**) umgewandelt wurden (Schema 1). Reaktion mit Indolin lieferte die violetten 1,7-Diazaheptamethinium-Salze **4a** (X = Cl, 35% aus **2a**) und **4b** (X = Cl, 81%; X = ClO<sub>4</sub>, 79%). Lösungen von **4a** und von **4b** in MeOH waren tief violett. Die Schutzgruppen wurden nun entfernt (mit CF<sub>3</sub>COOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus **4b**, mit KOH/MeOH aus **4a**), wonach die freie NH<sub>2</sub>-Gruppe im Zwischenprodukt einen der beiden Indolin-Reste durch intramolekularen Basenaustausch spontan verdrängte. So entstand sowohl aus **4b** (60%) als auch aus **4a** (7%) das Betenamin-perchlorat (**5**) als violett reflektierende, in Ansicht tief orange Mikrokristalle. Eine Lösung von **5** in MeOH war orange.

Die spektroskopischen Eigenschaften bestätigen die Struktur **5** für Betenamin: Das Hauptmaximum im UV/VIS-Spektrum bei 494 nm wird durch Zugabe von Base nach 398 nm verschoben, wie es für protonierte 1,7-Diazaheptamethin-Systeme zu erwarten ist [7]. Diese Protochromie ( $\Delta\lambda = 96$  nm) ist um etliches stärker als im Neobetenamin **6** ( $\Delta\lambda = 60 = 429\text{--}369$  nm) [7], etwas schwächer hingegen als im Neobetamidin-Derivat **7** ( $\Delta\lambda = 110 = 513\text{--}403$  nm) [8]. Der UV/VIS-spektroskopisch gemessene p*K*-Wert des Betenamin-perchlorats (**5**; p*K*<sub>a</sub> = 11,68) liegt um mehr als 3 Einheiten höher als derjenige des Neobetenamins (**6**; p*K*<sub>a</sub> = 8,36 [7]), ein Effekt, der schon im Vergleich von Betamidin-trimethylester-hydrochlorid (p*K*<sub>a</sub> ≥ 7) mit Neobetamidin-trimethylester-hydrochlorid (p*K*<sub>a</sub> = 3,5) zutage getreten war [8]. Erwartungsgemäss sinkt die Basizität eines 1,7-Diaza-



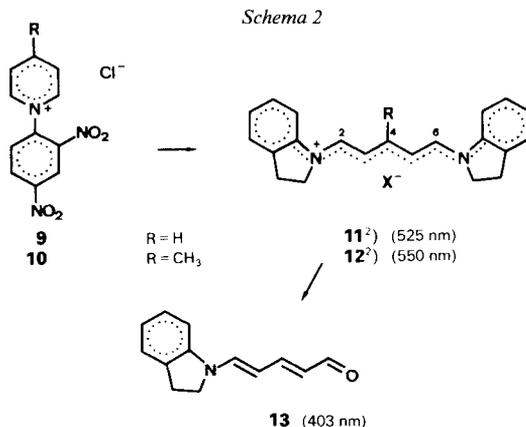
<sup>2)</sup> Systematischer Name und Numerierung im *Exper. Teil*.

heptamethinium-Systems, wenn die vier ersten Glieder der Kette zu einem aromatischen Ring gehören. Die freie Base des Betenamin-perchlorats (**5**) ist ohne O<sub>2</sub>-Ausschluss für kurze Zeit in Lösung haltbar, während das am N-Atom deprotonierte Betanidin nicht einmal die Messung eines UV/VIS-Spektrums überlebt (s. [9] für O<sub>2</sub>-Empfindlichkeit von Betanidin A). Die Unstabilität des Betanidins ist also nicht allein auf die  $\alpha,\beta$ -Dihydropyridin-Struktur zurückzuführen. Dies zeigt sich auch darin, dass die Behandlung des Betenamin-perchlorats (**5**) mit Diazomethan kein Neobetenamin (**6**) lieferte, während Diazomethan als bevorzugtes Reagens für die Umwandlung von Betanidin in Neobetandin-Derivate (z. B. **7**) gilt [8].

**8**

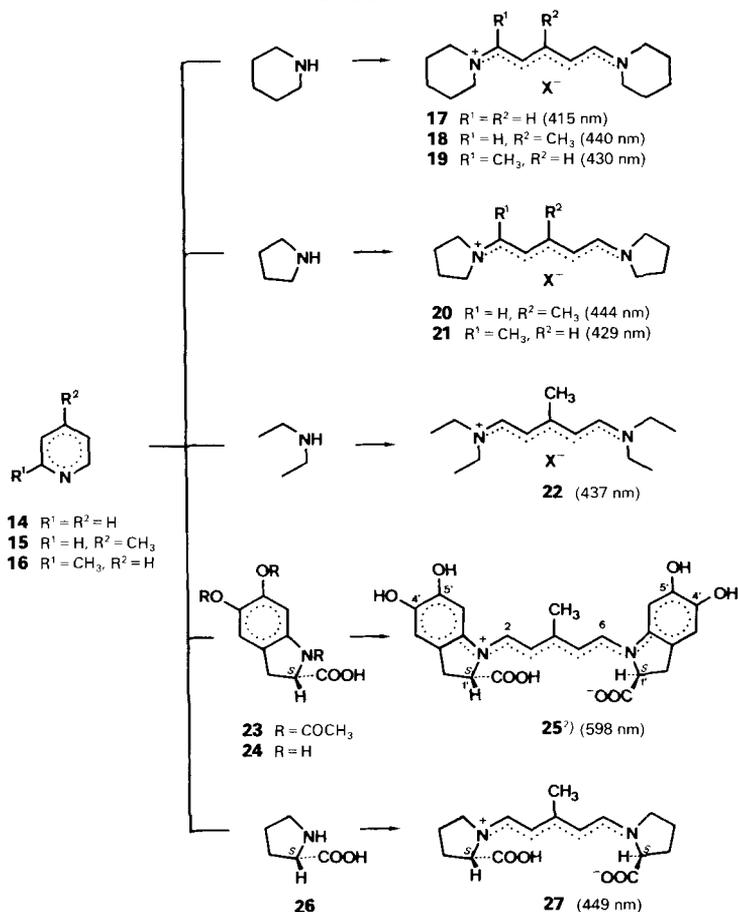
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** zeigt die für 1,7-Diazaheptamethinium-Salze **8** mit einem  $\gamma$ -Substituenten charakteristische Verschiebung (vgl. [10]) der Signale von H-C( $\beta$ ) und H-C( $\delta$ ) um nahezu 2 ppm nach höherem Feld im Vergleich zu den Signalen von H-C( $\alpha$ ) und H-C( $\epsilon$ ). Demnach sind die beiden *d* bei 8,31 und 5,84 ppm mit  $J = 12,5$  Hz den *trans*-ständigen H-C(11) und H-C(12) und die beiden *d* bei 7,69 und 5,95 ppm mit  $J = 6$  Hz den *cis*-ständigen H-C(17) und H-C(18) zuzuordnen<sup>3)</sup>. Diese zwei Signalpaare sind den entsprechenden Signalpaaren von 15-Carboxy-betenamin<sup>3)</sup> bezüglich  $\delta$ - und  $J$ -Werte sehr ähnlich (vgl. [1]).

**3. 1,7-Diazaheptamethinium- und 7-Aza-1-oxaheptamethin-Systeme als Modellsubstanzen.** – Für spektroskopische Vergleiche haben wir auch einige einfache, meist unbekannte chromophore Modellsubstanzen (**11–13** und **18** (X = Br, I)–**22**) nach der Methode von Zincke und König [4] (s. Schema 2) oder nach der photochemischen Methode von Freytag und Neudert [5] hergestellt (s. Schema 3). Die Salze **9** [11] und **10** (das letztere aus  $\gamma$ -Picolin und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol erhalten, nicht aber isoliert) lieferten mit Indolin die violetten 1,7-Diazaheptamethinium-Salze **11** (X = Cl, 84%; X = ClO<sub>4</sub>, 79% aus **9**) bzw. **12** (X = Cl, 26% aus  $\gamma$ -Picolin). Lösungen von **11** und von **12** in MeOH waren orange-rot bzw. tief violett. Partielle Hydrolyse von **11** mit NaOH führte zum 7-Aza-1-oxaheptamethin **13** (71%), dessen Lösung in MeOH gold-gelb war. Bestrahlen von Pyridin **14** und der Picoline **15** und **16** in Gegenwart von 2 Äquiv. Piperidin, Pyrrolidin



<sup>3)</sup> In [1] 14-Carboxy-betenamin genannt.

Schema 3



oder  $Et_2NH$  (in 6 Kombinationen, s. *Schema 3*) und 1 Äquiv. Säure  $HX$  mit einer Hg-Niederdrucklampe (vgl. [5]) lieferte die gelben, kristallinen 1,7-Diazaheptamethinium-Salze **17–22** mit folgenden (nicht optimierten) Ausbeuten (in Klammern X): 29% **17** ( $ClO_4$ ), 79% **18** ( $ClO_4$ ), 24% **18** (Br), 27% **18** (I), 65% **19** ( $ClO_4$ ), 81% **20** ( $ClO_4$ ), 80% **20** (I), 70% **20** ( $BF_4$ ), 47% **21** ( $ClO_4$ ) und 69% **22** ( $ClO_4$ ).

Schliesslich wurde noch gezeigt, dass auch sekundäre Aminosäuren in 1,7-Diazaheptamethinium-Systeme eingebaut werden können. Bestrahlen von 4-Picolin (**15**) in  $H_2O/MeOH$  mit einer Hg-Niederdrucklampe nach [1] und anschliessendes Versetzen der Bestrahlungslösung mit 2 Äquiv. frisch aus dem Triacetylderivat **23** [12] hergestelltem (*S*)-Cyclodopa **24** [13] bzw. 3 Äquiv. (*S*)-Prolin (**26**) lieferten 24% des schwarzen, kristallinen Betains **25** bzw. 12% des violetten, amorphen Betains **27**. Eine Lösung von **25** in  $HCl/MeOH$  war leuchtend blau, eine von **27** in  $MeOH$  leuchtend gelb. Es handelt sich hier um erste Vertreter eines farbintensiven, variationsfähigen Typs von synthetischen Farbstoffen, die wegen ihrer leichten Zugänglichkeit zur Färbung gewisser Lebensmittel von praktischem Interesse sein könnten.

Die UV/VIS-Spektren (in MeOH oder EtOH) zeigen im Fall des 1,7-Diazaheptamethinium-Systems mit zwei terminalen Indolin-Resten (s. **11**) eine intensive Absorption bei 525 nm (vgl. 494 nm für Betenamin **5** mit nur einem Indolin-Rest). Die CH<sub>3</sub>-Gruppe in 4-Stellung (s. **12**, 550 nm) bewirkt eine bathochrome Verschiebung um 25 nm, die zusätzlichen 4 OH-Gruppen in 4'- und 5'-Stellung der beiden Indolin-Reste (s. **25**, 598 nm) eine solche um 48 nm. Werden die Indolin- durch Dialkylamin-Reste ersetzt (s. **17**), dann verschiebt sich das Hauptmaximum hypsochrom um 110 nm. Auch hier verursacht die CH<sub>3</sub>-Gruppe in 4-Stellung (s. **18**, **20**, **22** und **27**) eine bathochrome Verschiebung von 22–34 nm, diejenige in 2-Stellung (s. **19** und **21**) eine solche von 14–15 nm. Lösungen von **17–22** in MeOH waren leuchtend gelb. Das 7-Aza-1-oxaheptamethin **13** zeigt eine Absorption bei 403 nm, welche sich nicht stark von einem (allerdings an einer Bindung *cis*-konfigurierten) 1,7-Diazaheptamethin, nämlich der freien Base des Betenaminperchlorats (**5**; Base: 398 nm) unterscheidet. Im Gegensatz zum letzteren wird diese Absorption bei der Protonierung kaum bathochrom verschoben (406 nm).

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 1,7-Diazaheptamethinium-Systeme **11**, **12**, **18** (in SO<sub>2</sub>), **17**, **19–22** (in CDCl<sub>3</sub>) und **25**, **27** (in (D<sub>6</sub>)DMSO bzw. CD<sub>3</sub>OD) (vgl. Kap. 2) sind die charakteristischen Signale für H–C(β) und H–C(δ) (6,16–5,17 ppm, *d* oder *t*, *J* = 12 Hz, je nach Position der CH<sub>3</sub>-Gruppe) um nahezu 2 ppm zu höherem Feld verschoben im Vergleich zu denjenigen für H–C(α), H–C(γ) und H–C(ε) (8,35–6,82 ppm, *d* oder *t*, *J* = 12 Hz, je nach Position der CH<sub>3</sub>-Gruppe).

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, unterstützt.

### Experimenteller Teil

Mitbearbeitet von Stephan Scherrer

Allgemeines. S. [1].

1. 2,2,2-Trifluor-N-[2-(4-pyridyl)ethyl]acetamid (**2a**). In einem Schütteltrichter wurde zu einer Lsg. von 0,61 g (5 mmol) 4-(2-Aminoethyl)pyridin (**1**) [6] in 15 ml AcOEt eine Lsg. von 1,40 g (6,7 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 5 ml AcOEt in kleinen Portionen gegeben und kräftig geschüttelt. Dann wurde die Lsg. 2mal mit je 10 ml ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. und 2mal mit je 10 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und eingedampft. Der beige Rückstand wurde bei 85–90°/0,001 Torr sublimiert: 0,85 g (78%) **2a** als farblose Mikrokristalle, Schmp. 107–108°. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 3450*m*, 3220*m*, 2940*m* (br.), 1720*s*, 1610*s*, 1550*s*, 1440*m*, 1420*m*, 1375*m*, 1340*w*, 1190*s* (br.), 1070*w*, 1000*m*, 880*w*, 850*w*. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,45 (br. *s*, NH); 8,29 (*m*, H–C(2), H–C(6)); 7,06 (*m*, H–C(3), H–C(5)); 3,68 (*t*, *J* = 7, CH<sub>2</sub>N); 2,86 (*t*, *J* = 7, CH<sub>2</sub>–C(4)). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O (218,18): C 49,54, H 4,16, F 26,12, N 12,84; gef.: C 49,44, H 4,31, F 26,39, N 13,04.

2. 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4-[2-(*tert*-butoxy)carbonylamino]ethylpyridinium-chlorid (**3b**). Nach der allgemeinen Methode von [14] wurde eine Lsg. von 2,44 g (20 mmol) **1** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einer Lsg. von 4,41 g (20,2 mmol) Di(*tert*-butyl)-dicarbonat in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innert 30 min unter Rühren bei RT. tropfenweise versetzt (Gas-Entwicklung). Nach weiteren 30 min wurde die Lsg. eingedampft und das rohe (*tert*-Butoxy)-N-[2-(4-pyridyl)ethyl]carbamat (**2b**) in 18 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 4,56 g (22,5 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol wurde die Lsg. 15 h unter Rückfluss erhitzt (Ölbadtemp. 90°) und über Nacht bei –20° stehen gelassen. Abfiltrieren des ausgefallenen Festkörpers und Waschen mit kaltem Aceton lieferten 5,70 g (67%) **3b** als graues, amorphes Pulver, Schmp. 167–167,5° (Gas-Entwicklung). UV (MeOH): 295 (sh, 3600), 260 (sh, 14600), 230 (22800). IR (KBr): 3415*m* (br.), 3245*m* (br.), 3120*m*, 3030*m*, 3000*m*, 2930*m*, 1690*s*, 1645*m*, 1615*m*, 1550*s*, 1520*s*, 1490*m*, 1470*m*, 1390*w*, 1370*m*, 1355*s*, 1305*m*, 1290*m*, 1255*m*, 1210*m*, 1175*m*, 1080*w*, 965*w*, 915*w*, 870*w*, 840*m*. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 9,23–9,03, 8,33–8,07 (*m*, je 3 H, H–C(2), H–C(3), H–C(5), H–C(6), H–C(3'), H–C(6')); 8,85 (*dd*, *J* = 9, 2, H–C(5')); 3,73–3,10 (*m*, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C(4)); 1,43 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (424,84): C 50,89, H 4,98, Cl 8,34, N 13,19; gef.: C 50,53, H 4,70, Cl 8,08, N 12,83.

3. 1-[5'-(Indolin-1-yl)-3'-[2-((trifluoracetyl)amino)ethyl]penta-2',4'-dienyliden]indolin-1-ium-chlorid (**4a**, X = Cl). Eine Lsg. von 520 mg (2,38 mmol) **2a** und 580 mg (2,86 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 20 ml EtOH wurde unter N<sub>2</sub> 3 h auf 80° erhitzt. Nach Abkühlen wurden zu dieser Lsg. von 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4-[2-((trifluoracetyl)amino)ethyl]pyridinium-chlorid (**3a**) 620 mg (5,20 mmol) frisch destilliertes Indolin gegeben. Die Lsg. wurde 10 min auf 40–45° erwärmt, auf ca. 10 ml eingeeengt und an 200 g SiO<sub>2</sub> mit CHCl<sub>3</sub> (Eluierung von 2 gelben Zonen) und dann mit CHCl<sub>3</sub>/MeOH 9:1 chromatographiert. Die violette Zone enthielt nach Einengen 460 mg, nach Umkristallisation aus MeOH/Et<sub>2</sub>O 402 mg (35%) **4a** (X = Cl) als violette Nadeln, Schmp. 232–235°. VIS (MeOH): 557 (134500), 522 (sh, 84000). IR (KBr): 3410w, 3180m, 3000m (br.), 2870m (br.), 1710s (br.), 1610s, 1570s, 1540m (sh), 1470m, 1425s, 1385w, 1350w, 1310w, 1290w, 1180s (br.), 1100w, 1065m, 1035w, 1015m, 1000s, 865m, 845m, 810s, 750m (br.), 720s. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, SO<sub>2</sub>): 8,32 (d, J = 12,5, H–C(1'), H–C(5')); 7,75 (br. s, NH); 7,5–6,9 (m, 8 arom. H); 6,06 (d, J = 12,5, H–C(2'), H–C(4')); 4,20 (t, J = 7,5, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 3,76–3,06 (m, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C(4)). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O (475,93): C 63,09, H 5,29, Cl 7,45, F 11,98; gef.: C 63,11, H 5,58, Cl 7,38, F 11,71.

4. 1-[3'-[2-((tert-Butoxy)carbonylamino)ethyl]-5'-(indolin-1-yl)penta-2',4'-dienyliden]indolin-1-ium-chlorid und -perchlorat (**4b**, X = Cl bzw. ClO<sub>4</sub>). Eine Lsg. von 3,82 g (9,0 mmol) **3b** in 24 ml MeOH wurde unter Rühren bei RT. mit einer Lsg. von 2,15 g (18,0 mmol) Indolin in 6 ml MeOH versetzt. Nach 16 h bei RT. wurde die stark violette Suspension 1 h bei –20° stehen gelassen, die Fällung abfiltriert, 2mal mit je 10 ml kaltem MeOH und 5mal mit je 10 ml AcOEt gewaschen und i. HV. getrocknet: 4,96 g **4b** (X = Cl; nach UV 71% rein; UV-bestimmte Ausbeute 81%) als braunes Pulver. Eine Lsg. von 100 mg **4b** in 3 ml MeOH wurde mit 27 mg NaClO<sub>4</sub> in 1 ml MeOH versetzt, 1 d bei –20° stehengelassen, abfiltriert und aus MeOH umkristallisiert: 78 mg (79%) **4b** (X = ClO<sub>4</sub>) als braun-violettes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 204,5–205° (Gas-Entwicklung). UV/VIS (MeOH): 554 (127000), 522 (79500), 350 (3000), 273 (7100), 246 (5700). IR (KBr): 3420m (br.), 3060w, 2980w, 2930w, 1690m, 1600w, 1520s (br.), 1480m, 1465m, 1365s (br.), 1305m, 1270s, 1235s, 1180s, 1160m, 1125m, 1070s, 755m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>3</sub>OD/(D<sub>6</sub>)DMSO 3:1): 8,69 (d, J = 12,5, H–C(1'), H–C(5')); 7,72 (d, J = 8, 2 arom. H); 7,50, 7,00 (m, 6 arom. H); 6,24 (d, J = 12,5, H–C(2'), H–C(4')); 4,23 (br. t, J = 8, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 3,50–3,00 (m, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–C(4)); 1,42 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (544,04): C 61,81, H 6,30, Cl 6,52, N 7,73; gef.: C 60,42, H 6,61, Cl 6,30, N 7,58.

5. *Betenamin-perchlorat* (= 1-[2-(2',3'-Dihydropyrid-4'(1'H)-yliden)ethyliden]indolin-1-ium-perchlorat **5**). 5.1. Aus **4b** (X = Cl). Nach der allgemeinen Methode von [15] wurde eine Lsg. von 480 mg (0,71 mmol) zu 71% reines **4b** (X = Cl) in 30 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 6 h unter Rückfluss erhitzt (Ölbadtemp. 70°) und dann vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde in 4 ml warmem MeOH gelöst, sofort mit einer Lsg. von 122 mg (1 mmol) NaClO<sub>4</sub> in 1 ml MeOH versetzt, über Nacht bei –20° stehen gelassen und abfiltriert: 297 mg (89%) **5** (nach UV 69% rein) als orange-braunes Pulver, nach 2maliger Umkristallisation aus je 13 ml MeOH 138 mg (60%) **5** als tief oranges, mikrokristallines Pulver mit violetterm Glanz, Schmp. 205–206°. UV/VIS (MeOH): 494 (72600), 311 (2100), 302 (2370), 265 (9400). UV (MeOH/1 Tropfen 1N NaOH): 398 (40300), 315 (6100), 265 (8200), 241 (9100). IR (KBr): 3440m (br.), 3320m (br.), 3060w, 2990w, 1630m, 1600w, 1585m, 1520s (br.), 1480s, 1465s, 1420m, 1365m, 1335s, 1305s, 1260s (br.), 1230s, 1195s, 1155s, 1110s, 1080s (br.), 755m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>3</sub>OD)<sup>2</sup>): 8,31 (d, J = 12,5, CH–CH=N<sup>+</sup>); 7,69 (d, J = 6, H–C(6')); 7,52, 6,97 (m, H–C(4), H–C(5), H–C(6), H–C(7)); 5,95 (d, J = 6, H–C(5')); 5,84 (d, J = 12,5, CH–CH=N<sup>+</sup>); 4,10 (br. t, J = 8, CH<sub>2</sub>(2)); 3,60 (br. t, J = 8, CH<sub>2</sub>(2')); 3,42–2,87 (m, CH<sub>2</sub>(3), CH<sub>2</sub>(3')). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (324,76): C 55,47, H 5,28, Cl 10,92, N 8,63; gef.: C 55,63, H 5,49, Cl 11,23, N 8,45.

5.2. Aus **4a** (X = Cl). Eine Suspension von 950 mg (2 mmol) **4a** (X = Cl) in 23 ml 2% KOH/MeOH wurde 15 min bei RT. und 5 min bei 50° gerührt. Nach Eindampfen wurde der braune Rückstand in 35 ml 0,2M HClO<sub>4</sub>/MeOH aufgenommen, 1 h bei RT. stehen gelassen und das unlösliche Material abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 5 ml eingeeengt und an 500 g Whatmann-Papierpulver (CF-11) in 0,1M HCOOH chromatographiert. Die orange-rote Zone wurde eingeeengt, in ca. 5 ml MeOH aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit wenig Et<sub>2</sub>O versetzt, 1 Woche bei –5° stehen gelassen und das ausgefallene Material abfiltriert: 45 mg (7%) **5** als tief orange Nadeln mit violetterm Glanz, Schmp. 175–180°, mit Eigenschaften wie in 5.1 beschrieben.

6. 1-[5'-(Indolin-1-yl)penta-2',4'-dienyliden]indolin-1-ium-chlorid und -perchlorat (**11**, X = Cl bzw. ClO<sub>4</sub>). Eine Lsg. von 4,77 g (40 mmol) Indolin in 50 ml MeOH wurde mit 5,35 g (20 mmol) 1-(2,4-Dinitrophenyl)-pyridinium-chlorid (**9**) [11] versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Die rot-violette Suspension wurde sofort in 500 ml einer kräftig gerührten 1% HCl Lsg. gegossen, abfiltriert, mehrmals mit Aceton gewaschen und i. HV. getrocknet: 6,18 g (84%) nach UV zu 91% reines **11** (X = Cl) als blau-violettes, mikrokristallines Pulver. Schmp. > 300°. Davon wurden 1,01 g (3 mmol) in 100 ml MeOH erhitzt, die Lsg. wurde filtriert, das Filtrat mit 395 mg

(3,2 mmol)  $\text{NaClO}_4$  versetzt, über Nacht bei RT. stehengelassen und abfiltriert: 1,03 g (79%) **11** ( $\text{X} = \text{ClO}_4$ ) als blau-violette Nadelchen, Schmp.  $> 300^\circ$ . VIS (MeOH): 525 (138 500), 500 (sh, 103 000). IR (KBr): 3430w, 1600m, 1585m, 1550s (sh), 1520s (br.), 1480m, 1465s, 1375s, 1360m (sh), 1260m, 1200s (br.), 1155s, 1105s, 1085s (br.), 1005m, 860m, 785m, 760m.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{SO}_2$ ): 8,06 (d,  $J = 12,5$ ,  $\text{H-C}(1')$ ,  $\text{H-C}(5')$ ); 7,65 (t,  $J = 12,5$ ,  $\text{H-C}(3')$ ); 7,3–7,0 (m, 8 arom H); 6,06 (t,  $J = 12,5$ ,  $\text{H-C}(2')$ ,  $\text{H-C}(4')$ ); 4,10 (t,  $J = 8$ ,  $2 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,29 (t,  $J = 8$ ,  $2 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_4$  (400,85): C 62,93, H 5,28, Cl 8,84, N 6,99; gef.: C 63,50, H 5,39, Cl 8,89, N 7,02.

7. 1-[5'-(Indolin-1-yl)-3'-methylpenta-2',4'-dienyliden]indolin-1-ium-chlorid und -perchlorat (**12**,  $\text{X} = \text{Cl}$  bzw.  $\text{ClO}_4$ ). Eine Lsg. von 4,65 g (50 mmol)  $\gamma$ -Picolin (= 4-Methylpyridin) und 10,2 g (50 mmol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol in 20 ml EtOH wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, bei RT. mit 11,9 g (100 mmol) Indolin versetzt, auf ca. 25 ml eingengt und der Rückstand an 150 g  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CHCl}_3$  (Eluierung von 2 gelben Zonen) und dann mit  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  9:1 chromatographiert. Die violette Zone wurde eingedampft und aus MeOH/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert: 5,1 g (26% aus  $\gamma$ -Picolin) **12** ( $\text{X} = \text{Cl}$ , 90% rein), Schmp. 189–190°. Daraus wurde **12** ( $\text{X} = \text{ClO}_4$ ) mit  $\text{NaClO}_4$  hergestellt (s. Exper. 6), Schmp.  $> 300^\circ$ . VIS (MeOH): 550 (157 000), 519 (sh, 95 500). IR (KBr): 3450w, 1600w, 1535s (br.), 1465m, 1360m, 1305m, 1270m, 1245m (br.), 1085s (br.), 940m (br.), 870w, 745m.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{SO}_2$ ): 8,35 (d,  $J = 12,5$ ,  $\text{H-C}(1')$ ,  $\text{H-C}(5')$ ); 7,4–7,15 (m, 8 arom. H); 6,16 (d,  $J = 12,5$ ,  $\text{H-C}(2')$ ,  $\text{H-C}(4')$ ); 4,25 (t,  $J = 8$ ,  $2 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,37 (t,  $J = 8$ ,  $2 \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 2,50 (s,  $\text{CH}_3\text{-C}(3')$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_4$  (414,88): C 63,69, H 5,59, Cl 8,55, N 6,75; gef.: C 63,75, H 5,70, Cl 8,26, N 6,73.

8. 5-(Indolin-1-yl)penta-2,4-dienal (**13**). Eine Lsg. von 1,20 g (3,60 mmol) **11** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) in 30 ml MeOH wurde unter Rühren mit 5 ml einer 20% NaOH-Lsg. versetzt und 20 min bei RT. und 20 min bei 50–60° gerührt. Nach Verdünnen mit 150 ml kaltem H<sub>2</sub>O wurde der Niederschlag abfiltriert, mit etwas kaltem H<sub>2</sub>O gewaschen und i. HV. getrocknet: 0,51 g (71%) **13** als gelb-oranger Festkörper, Schmp. 150–152°, nach 4mal Umkristallisation aus MeOH/H<sub>2</sub>O, Schmp. 153,5–154°. VIS (MeOH): 403 (69 500). IR (KBr): 3450w, 1670w, 1615s, 1580s (br.), 1560s (sh), 1495s, 1415s, 1385s, 1350m, 1315m, 1265w, 1225w, 1205w, 1185m (br.), 1175m, 1150s, 1130m, 1015m (br.), 975m, 855w, 755m.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9,33 (d,  $J = 8$ ,  $\text{H-C}(1)$ ); 7,5–6,7 (m, 4 arom. H,  $\text{H-C}(5)$ ,  $\text{H-C}(3)$ ); 5,93 (dd,  $J = 8$ , 14,  $\text{H-C}(2)$ ); 5,51 (dd,  $J = 12,5$ , 11,  $\text{H-C}(4)$ ); 3,88 (t,  $J = 8$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 3,19 (t,  $J = 8$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$  (199,25): C 78,35, H 6,58, N 7,03; gef.: C 77,79, H 6,81, N 6,91.

9. Photolyse von Pyridin **14** und der Picoline **15** und **16** in Gegenwart sekundärer Amine. 9.1. Allgemeines Vorgehen. Lsgn. von jeweils 10 mmol **14**, **15** oder **16**, 20 mmol Piperidin, Pyrrolidin oder Et<sub>2</sub>NH und 10 ml 1M wässr.  $\text{HClO}_4$ , HBr, HI oder  $\text{HBF}_4$  in 275 ml H<sub>2</sub>O (für **17–19**) oder 350 ml Et<sub>2</sub>O/EtOH 6:1 (für **20–22**) wurden unter Rühren mit einer Hg-Niederdrucklampe (Hanau, TNN 15/32) in einem Quarzgefäß bei 20° 24 h (im Fall von **17** 48 h) bestrahlt. Die ausgefallenen gelben Produkte wurden abfiltriert, mit der Bestrahlungslsg. gewaschen und i. HV. getrocknet.

9.2. 1-[5'-(Piperid-1-yl)penta-2',4'-dienyliden]piperidin-1-ium-perchlorat (**17**,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ). 0,956 g (29%) gelbe Nadeln, Schmp. 71–73°. VIS (EtOH): 415 (118 000). ([16]: Schmp. 76°; VIS (H<sub>2</sub>O): 413 (123 000); NMR).

9.3. 1-[3'-Methyl-5'-(piperid-1-yl)penta-2',4'-dienyliden]piperidin-1-ium-Salze **18**. Perchlorat (**18**,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ): 2,757 g (79%) gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 194° (Zers.). VIS (EtOH): 440 (118 000), 418 (sh, 52 600). IR (KBr): 3430w (br.), 2920w, 2850w, 1550s (br.), 1445m, 1405m, 1215s (br.). ([10]: Schmp. 200°; NMR).

Bromid (**18**,  $\text{X} = \text{Br}$ ): Die Bestrahlungslsg. wurde mit konz. HBr angesäuert, 5mal mit je 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, der vereinigte Extrakt 1mal mit ges. NaBr-Lsg. gewaschen, auf 10 ml eingengt, unter Rühren tropfenweise mit 300 ml Et<sub>2</sub>O behandelt und der ausgefallene gelbe Festkörper abfiltriert: 0,774 g (24%), Schmp. 172–173°. VIS (EtOH): 440 (120 000), 418 (sh, 52 900).

Iodid (**18**,  $\text{X} = \text{I}$ ): 1,000 g (27%) gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 205°. VIS (EtOH): 440 (123 000), 418 (sh, 49 400). IR (KBr): 3430w (br.), 2935w, 2850w, 1555s (br.), 1445m, 1410m, 1225s (br.).

9.4. 1-[1'-Methyl-5'-(piperid-1-yl)penta-2',4'-dienyliden]piperidin-1-ium-perchlorat (**19**,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ). 2,253 g (65%), Schmp. 143–144°; umkristallisiert aus EtOH, gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 145–146°. VIS (EtOH): 430 (123 000). IR (KBr): 3430w (br.), 2950w, 2940w, 2855w, 1625m, 1575s, 1525s, 1495m, 1450s, 1355m, 1285m, 1250s, 1240s, 1220s.  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,84 (t,  $J = 12$ ,  $\text{H-C}(3')$ ); 7,65 (d,  $J = 12$ ,  $\text{H-C}(5')$ ); 6,01 (d,  $J = 12$ ,  $\text{H-C}(2')$ ); 5,86 (t,  $J = 12$ ,  $\text{H-C}(4')$ ); 3,80–3,35 (m, 2 ( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>N); 2,28 (s,  $\text{CH}_3\text{-C}(1')$ ); 1,90–1,55 (m, 2 ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_4$  (346,86): C 55,40, H 7,85, Cl 10,22, N 8,08; gef.: C 55,31, H 7,95, Cl 10,33, N 8,34.

9.5. 1-[3'-Methyl-5'-(pyrrolidin-1-yl)penta-2',4'-dienyliden]pyrrolidin-1-ium-Salze **20**. Perchlorat (**20**,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ): 2,583 g (81%), Schmp. 189–190°; 2mal umkristallisiert aus EtOH, gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 192–193°. VIS (EtOH): 444 (121 100), 422 (sh, 49 000). IR (KBr): 3430w (br.), 2980w, 2880w, 1560s (br.),

1455w, 1390m, 1350m, 1245m, 1220s. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,96 (*d*, *J* = 12, H–C(1'), H–C(5')); 5,69 (*d*, *J* = 12, H–C(2'), H–C(4')); 3,95–3,30 (*m*, 2 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,20 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,20–1,80 (*m*, 2 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (318,80): C 52,74, H 7,27, Cl 11,12, N 8,79; gef.: C 52,77, H 7,12, Cl 11,02, N 8,72.

Iodid (**20**, X = I): 2,774 g (80%) gelber Festkörper, Schmp. 186–188° (Zers.); umkristallisiert aus EtOH, Schmp. 177–178° (Zers.). VIS (EtOH): 444 (81000), 422 (sh, 32300).

Fluoroborat (**20**, X = BF<sub>4</sub>): 2,132 g (70%); 2mal umkristallisiert aus EtOH, gelbe Nadeln, Schmp. 174–174,5°. VIS (EtOH): 444 (129200), 422 (sh, 52400). IR (KBr): 3430w (br.), 2970w, 2870w, 1550s (br.), 1480w, 1455w, 1385m, 1345m, 1240m, 1215s. Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (306,15): C 54,93, H 7,57, N 9,15; gef.: C 55,23, H 7,56, N 9,46.

9.6. 1-[1'-Methyl-5'-(pyrrolidin-1-yl)penta-2',4'-dienyliden]pyrrolidin-1-ium-perchlorat (**21**, X = ClO<sub>4</sub>). 1,481 g (47%), Schmp. 168,5°; 2mal umkristallisiert aus EtOH, gelbe Nadeln, Schmp. 173–174°. VIS (EtOH): 429 (121800). IR (KBr): 3430w (br.), 2970w, 2865w, 1630m, 1585s, 1530s (br.), 1480m, 1425s, 1360m, 1330s, 1280m, 1245m, 1205s. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,81 (*d*, *J* = 12, H–C(5')); 7,69 (*t*, *J* = 12, H–C(3')); 5,82 (*d*, *J* = 12, H–C(2')); 5,69 (*t*, *J* = 12, H–C(4')); 3,90–3,30 (*m*, 2 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,34 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(1')); 2,30–1,90 (*m*, 2 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (318,80): C 52,74, H 7,27, Cl 11,12, N 8,79; gef.: C 53,25, H 7,30, Cl 10,97, N 8,56.

9.7. [5-(Diethylamino)-3-methylpenta-2,4-dienyliden]diethylammonium-perchlorat (**22**, X = ClO<sub>4</sub>). 2,220 g (69%), Schmp. 137–138°; 2mal umkristallisiert aus EtOH, gelbes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 136–136,5°. VIS (EtOH): 437 (122800), 414 (sh, 47000). IR (KBr): 3430w (br.), 2960w, 2920w, 1555s, 1525s, 1455m, 1435m, 1405m, 1350m, 1235s, 1215s. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,73 (*d*, *J* = 12, H–C(1), H–C(5)); 5,82 (*d*, *J* = 12, H–C(2), H–C(4)); 3,59, 3,52 (2*q*, *J* je 7, 2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,27 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(3)); 1,33, 1,28 (2*t*, *J* je 7, 2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (322,84): C 52,09, H 8,43, Cl 10,98, N 8,68; gef.: C 52,15, H 8,37, Cl 10,64, N 8,68.

10. Photolyse von  $\gamma$ -Picolin (**15**). Eine Lsg. von 93 mg (1 mmol) **15** in 360 ml MeOH und 72 ml H<sub>2</sub>O wurde unter Rühren und ständiger N<sub>2</sub>-Begasung mit einer Hg-Niederdrucklampe (Hanau, TNN 15/32) in Quarzgefässen solange bei 11° bestrahlt, bis die Absorption bei 306 nm von entnommenen Proben ein Maximum erreicht hatte (4 h). Die gelbe Lsg. wurde bei RT./11 Torr auf 20 ml eingengt und in *Exper. 11* und *12* eingesetzt.

11. 2-Carboxy-1-[5'-(2'-carboxylato-5''-6''-dihydroxyindolin-1''-yl)-3'-methylpenta-2',4'-dienyliden]-5,6-dihydroxyindolin-1-ium-Salz (**25**). Nach der in [13] beschriebenen Methode wurden 321 mg (1,0 mmol) (S)-1-Acetyl-5,6-diacetoxyindolin-2-carbonsäure (**23**) [12] in fl. N<sub>2</sub> gekühlt und mit 60 ml 18% HCl-Lsg. versetzt. Das Gemisch wurde 2mal entgast und 16 h auf 90 (±2°) erhitzt. Die Lsg. wurde bei 40°/11 Torr eingedampft und der Rückstand 3 h i. HV. getrocknet. Das als Hydrochlorid zurückbleibende <sup>1</sup>H-NMR-reine (S)-Cyclodopa (**24**) [13] wurde in fl. N<sub>2</sub> gekühlt, mit 10 ml der Bestrahlungslsg. aus *Exper. 10* und 20 ml MeOH versetzt, das Gemisch 2mal entgast und die stark violett-blaue Lsg. 16½ h bei RT. und 5 h bei 4° i. HV. stehengelassen. Die stark violett-blaue Suspension wurde abfiltriert, der Rückstand mit wenig H<sub>2</sub>O/MeOH 1:1 gewaschen und i. HV. getrocknet: 44 mg **25** (18%<sup>4</sup>), berechnet auf 0,5 mmol eingesetztes **15** als schwarze Nadelchen, Schmp. > 300°. Die Mutterlauge wurde auf ca. 1 ml eingengt, mit ca. 5 ml MeOH verdünnt und bei –20° stehengelassen: 15,2 mg **25** (6%<sup>4</sup>), berechnet auf 0,5 mmol eingesetztes **15**; nach UV 80% rein) als grüner, amorpher Festkörper, Schmp. 223–225° (Gas-Entwicklung). UV/VIS (3% HCl/MeOH): 598 (97000), 566 (sh, 86300), 289 (13300), 258 (15300), 220 (13300)<sup>4</sup>. IR (KBr): 3300s (br.), 1680w (br.), 1615m, 1570s, 1540s, 1520s, 1470m, 1365m, 1330s, 1315s, 1230s (br.), 1105m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO, 60°): 8,19 (*d*, *J* = 12, H–C(1'), H–C(5')); 7,19 (*s*, H–C(7), H–C(7'')); 6,70 (*s*, H–C(4), H–C(4'')); 5,90 (*d*, *J* = 12, H–C(2'), H–C(4'')); 4,93 (br. *d*, *J* = 9, H–C(2), H–C(2'')); 3,2–3,0 (*m*, teilweise verdeckt durch H<sub>2</sub>O und OH, CH<sub>2</sub>(3), CH<sub>2</sub>(3'')); 2,32 (*s*, CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (502,47): C 57,36, H 5,22, N 5,58; gef.: C 57,60, H 4,80, N 5,80.

12. 2-Carboxy-1-[5'-(2'-carboxylatopyrrolidin-1''-yl)-3'-methylpenta-2',4'-dienyliden]pyrrolidin-1-ium-Salz (**27**). Die Bestrahlungslsg. (10 ml) aus *Exper. 10* wurde mit 173 mg (1,5 mmol) (S)-Prolin (**26**) versetzt, 1 h bei RT. und 17 h bei 4° stehen gelassen, die leuchtend gelb gewordene Lsg. auf 2 ml konzentriert und bei 10° an 15 g DEAE-A25-Sephadex-Ionentauscher (0,3M HCOOH, 1,8 ml/min) chromatographiert. Nach einer schmutzigen braunen, im Refraktometer stark registrierten Fraktion, folgte eine stark gelbe, im Refraktometer mittelstark registrierte Fraktion (72 ml), welche auf ca. 2 ml eingengt und danach lyophilisiert wurde: 23,2 mg **27** (12%<sup>4</sup>), berechnet auf 0,5 mmol eingesetztes **15** als violetter, amorpher, stark hygroskopischer Festkörper, Schmp. 97–99° (Gas-Entwicklung). Versuche, **27** als Perchlorat zu kristallisieren, waren erfolglos. UV/VIS (MeOH): 449 (97900), 428 (sh, 45000), 280 (3800), 251 (5800)<sup>4</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 33°): 8,12 (*s*, ca. 2 H, Bedeutung unklar);

<sup>4</sup>) Die Ausbeute und die  $\epsilon$ -Werte im UV/VIS sind unter Berücksichtigung der bei der Elementaranalyse aufgeführten Zusammensetzung berechnet worden.

8,05 (*d*,  $J = 12$ , H–C(1'), H–C(5')); 5,82 (*d*,  $J = 12$ , H–C(2'), H–C(4')); 4,52 (*t*,  $J = 6$ , H–C(2), H–C(2'')); 4,15–3,35 (*m*, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 2,50–1,70 (*m*, 2 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 2,26 (*s*, CH<sub>3</sub>). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (396,44): C 48,47, H 8,14, N 7,70; gef.: C 52,93, H 9,35, N 5,68.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Hilpert, M. A. Siegfried, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1670.
- [2] T. J. Mabry, in 'Encyclopedia of Plant Physiology', New Series, Vol. 8, 'Secondary Plant Products', Eds. E. A. Bell und B. V. Charlwood, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 1980, S. 513–533; H. Reznik, in 'Pigments in Plants', Ed. F.-C. Czygan, Gustav Fischer, Stuttgart–New York, 1980, S. 370–390; M. Piattelli, in 'The Biochemistry of Plants', Eds. P. K. Stumpf und E. E. Conn, Academic Press, New York–London–Toronto–Sydney–San Francisco, 1981, Vol. 7, S. 557–575.
- [3] T. J. Mabry, H. Wyler, I. Parikh, A. S. Dreiding, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 3111.
- [4] Th. Zincke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 361; W. König, *J. Prakt. Chem.* **1904**, *69*, 105.
- [5] H. Freytag, W. Neudert, *J. Prakt. Chem.* **1932**, *135*, 15.
- [6] G. Magnus, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4127.
- [7] B. Badgett, I. Parikh, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 433.
- [8] T. J. Mabry, H. Wyler, G. Sassu, M. Mercier, I. Parikh, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 640.
- [9] H. Wyler, T. J. Mabry, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1745.
- [10] G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr, C. Jutz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 560.
- [11] A. F. Vompe, N. F. Turitsyna, *Zh. Obshch. Khim.* **1957**, *27*, 3282 (CA: **1958**, *52*, 9112d).
- [12] U. Wölcke, A. Kaiser, W. Koch, M. Scheer, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1704.
- [13] H. Wyler, J. Chiovini, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1476.
- [14] L. Moroder, A. Hallett, E. Wünsch, O. Keller, G. Wersin, *Z. Phys. Chem.* **1976**, *357*, 1651.
- [15] S. Karlsson, G. Lindeberg, J. Porath, U. Ragnarsson, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1010.
- [16] S. Dähne, J. Ranft, *Z. Phys. Chem.* **1963**, *224*, 65.