

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 3. Mitt.¹:

Die NH-Tautomerie von substituierten Pyrromethenen: Protonenresonanzspektrometrische Untersuchungen

Von

H. Falk, S. Gergely und O. Hofer

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juni 1974)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, III.: NH-Tautomerism of Substituted Pyrromethenes: Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectrometric Investigations

NMR-spectra of several pyrromethenes were measured at different temperatures, concentrations and in different solvents. The chemical shifts of all protons were assigned and long range coupling constants determined. This variation of temperature, concentration and solvent provided evidence for *intra*- and *inter*-molecular proton transfer. In all pyrromethenes investigated the tautomeric NH exchanges are too fast — even at -100°C — to be measured by NMR.

Einleitung

Pyrromethene stellen wertvolle Modelle für Partialstrukturen von höhergliedrigen Pyrrolpigmenten dar. Dementsprechend ist der Gleichgewichtsprozeß der NH-Tautomerie von grundlegendem Interesse. Prinzipiell ist neben einer Tautomerie (N—H \cdots N-Brückenbindung) auch eine symmetrische Struktur mit symmetrischer N—H—N-Brückenbindung und vollständigem Ausgleich der Bindungsalternanz denkbar.

Die Untersuchung des N_{1s} -Niveaus von substituierten Pyrromethenen mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektrometrie hat gezeigt, daß für die Dauer einer elektronischen Anregung die N—H-Bindung lokalisiert (unsymmetrische N—H \cdots N-Brückenbindung) vorliegt¹. Es schien uns interessant, nun den Zeitbereich bzw. die Energetik und Art des Protonentransfers abzuschätzen; dafür haben wir uns einer Methodik bedient, die auf Grund ihres Anwendungs-

bereichs (Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzspektren) zumindest eine Eingrenzung erlauben sollte.

Entsprechende Untersuchungen an Porphin- und Chlorinderivaten haben in jüngster Zeit gezeigt, daß dort die NH-Tautomerie mit der

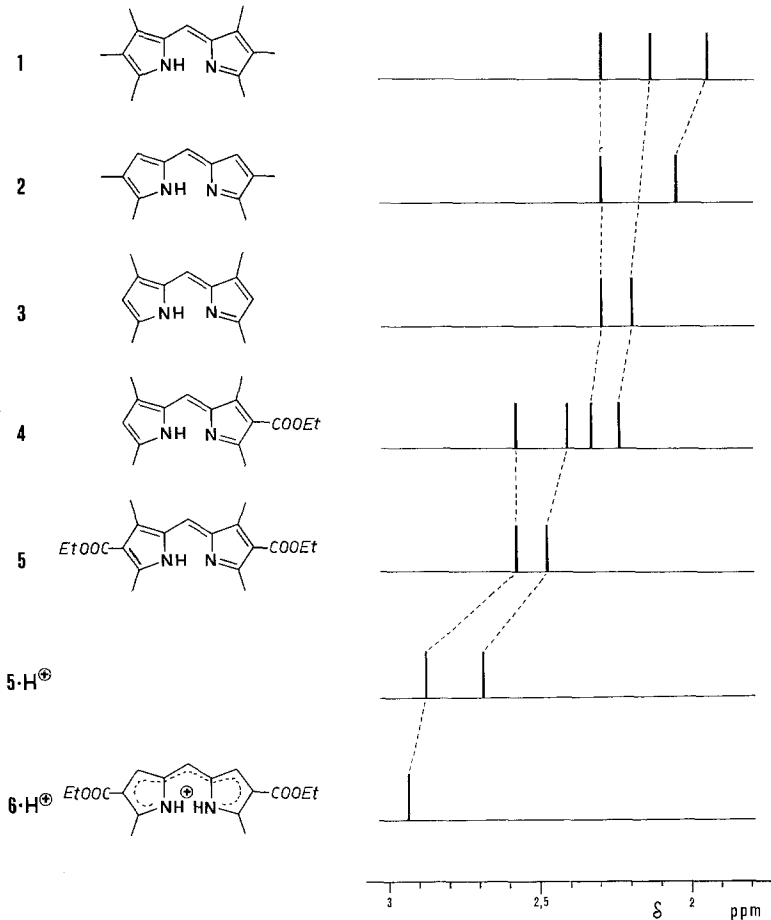


Abb. 1. Korrelation der Methylsignale von 1—6

NMR-Methode bequem untersucht werden kann: ΔG^\ddagger -Werte um 12 kcal/Mol werden für den intramolekularen (zweifachen) Protonen-transfer² und etwa 16 kcal/Mol für das Protonierungsgleichgewicht zum Di-kation³ beobachtet.

Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit einer systematischen

Untersuchung der Kernresonanzspektren einer Anzahl ausgewählter Pyrrromethenderivate sowie der Abhängigkeit dieser Spektren von Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration.

Ergebnisse und Diskussion

1. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Pyrrromethenen

a) Signallagen

Pyrrromethene sind wesentliche Synthese-Zwischenprodukte für den Aufbau makrocyclischer Pyrrolpigmente⁴; es sind jedoch bis-

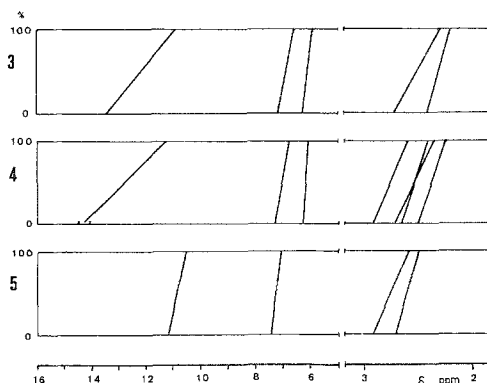


Abb. 2. Signalzuordnung für die protonierten Pyrrromethene* **3**, **4** und **5** (CDCl_3 ; 0,1 M/l)

lang kaum systematische Untersuchungen über die Protonenresonanzspektroskopie dieser Verbindungsklasse bekannt geworden. Derartige spektroskopische Befunde zog man in der Regel lediglich für die Sicherstellung und Charakterisierung der Struktur heran, untersuchte sie jedoch nicht bezüglich der eindeutigen Signalzuordnung, Kopplungsphänomene und Austauschdynamik von Protonen. Wir haben nun für unsere Untersuchungen einen Satz von Pyrrromethenderivaten zusammengestellt, der eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale erlaubt und es darüber hinaus gestattet, evtl. auftretende Spin—Spin-Kopplungssysteme zu studieren (insbesondere hinsichtlich der NH—CH-Kopplung für den Fall einer bei tiefer Temperatur lokalisierten N—H-Bindung!). Die Abb. 1 zeigt die Korrelation der einzelnen Methylenprotonensignale für die Verbindungen **1**—**6**.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Reindarstellung der freien Pyrrromethenbasen — vor allem in Hinblick auf die Abwesenheit von Protonen — ein Problem darstellt (vgl. ⁴). Wir haben uns die Be-

* Es sei darauf hingewiesen, daß bei **5** die Zuordnung der Methylsignale für das Protonierungsprodukt von **5** inkorrekt vorgenommen wurde.

obachtung zunutze gemacht, daß Pyrromethenbasen im Massen- und Röntgenphotoelektronen-Spektrometer relativ flüchtig sind: im Hochvak. lassen sich die freien Basen zumeist glatt sublimieren!

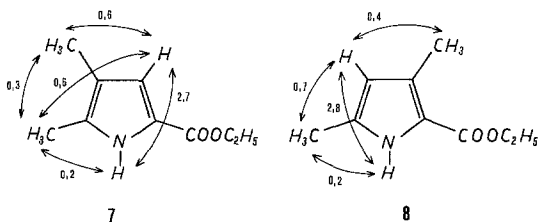
Die Korrelation der Signale für die protonierten Pyrromethenderivate läßt sich auf Grund des raschen Protonierungsgleichgewichtes durch Messungen an einer Mischungsreihe von freier Pyrromethenbase und deren Protonierungsprodukt durchführen; dies sei in Abb. 2 am Beispiel der Pyrromethene **3**, **4** und **5** gezeigt.

Ein interessantes Phänomen wird auch aus Abb. 2 evident; es werden nämlich bei **4** für die reine, protonierte Species *zwei* NH-Signale beobachtet. Diese verschmelzen beim Zusatz von Spuren der freien Pyrromethenbase zu einem einzigen Signal. Das bedeutet, daß in der reinen protonierten Species der Protonenaustausch im Bereich der NMR-Zeitskala nicht von Bedeutung ist! Bei Zusatz von CD_3OD zur reinen protonierten Form erfolgt der Deuterium-Austausch innerhalb von Sekunden.

b) Kopplungsphänomene

Bei einer genaueren Inspektion der Protonenresonanzspektren von **2**, **3** und **4** stellt sich heraus, daß neben der vicinal-Kopplung (wie sie für die Äthylestergruppe auftritt) Methylgruppensignale verschiedene Höhe aufweisen und auch das Signal des „pyrrolischen“ CH gegenüber dem des Methin-CH verbreitert ist. Die Beobachtungen bei 100 MHz zusammen mit Entkopplungsexperimenten beweisen das Vorliegen einer Allylkopplung.

Derartige Fernkopplungen sind in der Literatur auch für substituierte Pyrrole (60 MHz) beschrieben worden⁶. Zur Verdeutlichung dieser Daten hinsichtlich der Allylkopplung und evtl. weiterer Fernkopplungen haben wir an zwei Pyrrolderivaten, dem 3,5-Dimethyl- und dem 4,5-Dimethyl-pyrrol-2-carbonsäureäthylester (**7** und **8**), bei 100 MHz Entkopplungs- und Deuteriumaustausch-Experimente ausgeführt. Hierbei zeigte sich, daß hinsichtlich der Allylkopplung des „pyrrolischen“ CH unterschiedliche Kopplungskonstanten (J) zu den beiden Methylgruppen und darüber hinaus auch weitere Fernkopplungen auftreten. Das folgende Schema gibt die Ergebnisse dieser Studie (J in Hz) wieder:



Für die Verbindung **3** erhält man $J(\text{H}^{4,4'}-\text{CH}_3^{3,3'}) = 0,6$ Hz; eine Kopplung von $\text{CH}_3^{5,5'}$ mit $\text{H}^{4,4'}$ konnte ebensowenig nachgewiesen werden, wie eine solche zwischen NH und $\text{H}^{4,4'}$ bzw. $\text{CH}_3^{5,5'}$ oder dem Methin-Proton und den übrigen Protonen. Entsprechendes wird für das Methin **2** beobachtet: $J(\text{H}^{3,3'}-\text{CH}_3^{4,4'}) = 0,3$ Hz. Schließlich ist auch Verbindung **4** ein „Kandidat“ für das Auftreten einer Allylkopplung; für $J(\text{H}^4-\text{CH}_3^3)$ erhält man 1,2 Hz, jedoch wie im Fall der Verbindung **3** keine Wechselwirkung zwischen H^4 und CH_3^5 *. Bei allen untersuchten Pyrromethenen (**1**—**5**) konnten darüber hinaus keine weiteren Kopplungen festgestellt werden. Wegen der offenbar eher komplizierten Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der Struktur schon bei einfachen Pyrrolen (wie **7** und **8**) scheint es uns nicht möglich, zu einer befriedigenden Deutung dieses Phänomens zu kommen. Jedoch ist das Fehlen jeglicher Kopplung des NH sowohl mit H^3 in **2**, H^4 in **3** wie auch H^4 in **4** ein ausgezeichnetes Indiz für die große Geschwindigkeit des NH -Austauschvorganges. Dies bedeutet vor allem eine Ergänzung zum Befund der paarweise gleichen Methyl- und CH -Signale für die beiden Ringe in den symmetrischen Derivaten **1**, **2**, **3** und **5**, die natürlich auch durch ein zufälliges Koinzidieren von Signalen hervorgerufen werden könnten. Daß dies aber sehr unwahrscheinlich ist, wird auch durch das gleichartige Verhalten dieser Signale in verschiedenen Lösungsmitteln und die Empfindlichkeit dieser Signallagen gegenüber Substituenten nahegelegt, wie das Beispiel der unsymmetrischen Verbindung **4** zeigt: hier gibt jede Methylgruppe ein isoliertes Signal.

c) Kern-Overhauser-Effekte

Für eine die Konformation der Pyrromethene in Lösung betreffende Aussage haben wir auch versucht für die Methylgruppen, die sich in Nachbarschaft der Methingruppe befinden, einen *Overhauser*-Effekt nachzuweisen. Hierbei erzielten wir bei **3**, **4** und **5** Effekte in der Größenordnung von 3—8%, was bezüglich einer Strukturaussage kaum signifikant ist, jedoch einen weiteren Hinweis auf die bevorzugte *Z-syn*-Konformation darstellt.

2. Die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren von Pyrromethenen

Bei der Messung der NMR-Spektren ($\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$; 1,5/1 Volumsteile) im Temperaturbereich von +40 bis —100 °C für die Verbindungen

* Diese fehlende Kopplung könnte durch die Nachbarschaft zum Stickstoff (Relaxationsbeschleunigung) bedingt sein, was aber in Anbetracht der Ergebnisse bei **7** und **8** kaum verständlich wäre.

1—5 erhält man folgendes Bild: Sämtliche Signale mit Ausnahme des NH-Signals bleiben unverschoben ($\pm 0,5$ Hz) und ändern auch ihre unter (1b) beschriebenen Kopplungscharakteristika nicht. Das NH-Signal wird in allen Fällen bei Temperaturerniedrigung zu tieferem Feld verschoben (40—100 Hz), dabei wird es geringfügig verbreitert (es sei angemerkt, daß das NH-Signal hochgereinigter Pyrromethene in aprotischen Lösungsmitteln scharf erscheint!). Eine weitere Ergänzung erfährt dieser Befund durch die Verwendung der N-deutierten Verbindungen, bei denen es ja durch den Isotopeneffekt zur „Erweiterung“ des NMR-„Zeitfensters“ kommt (vgl. ²). Auch in diesem Fall erhält man keinen Hinweis auf das „Einfrieren“ des dynamischen Prozesses.

Es zeigt sich also, daß der Protonentransfer beim Übergang der tautomeren Formen ineinander in einem Geschwindigkeitsbereich liegt, der über die Zeitauflösung der NMR-Methodik (-100 °C, „Bremsung“ durch Untersuchung der deutierten Derivate) nicht erreicht werden kann. Eine Abschätzung unter der Annahme plausibler Verschiebungsunterschiede gibt damit eine Eingrenzung für diesen Prozeß: er läuft mit einem ΔG^\ddagger kleiner als 8,5 kcal/Mol ab, d. h. bei 20° ist die mittlere Lebensdauer einer tautomeren Form kleiner als $5 \cdot 10^{-8}$ Sek.

Hinsichtlich des Protonierungsgleichgewichtes von Pyrromethenen untersuchten wir auch die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von Gemischen der freien Pyrromethenbasen und deren Protonierungsprodukten (vgl. S. 856). Dabei erhielt man keinen Hinweis auf eine Änderung des raschen Austausches zwischen Methenbase und protonierter Form.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus dem Verschiebungsverhalten des NH-Signals relativ zur konstanten Lage aller anderen Signale bei der Temperaturänderung: Dies weist darauf hin, daß man es nicht mit Assoziationszuständen — die ja bei der Temperaturänderung eine Verschiebung *aller* Signale zur Folge haben müßten — zu tun hat. Andererseits legt die Temperaturempfindlichkeit der NH-Signallage die Annahme *intermolekularer* Vorgänge nahe. Jede weitere Argumentation setzt damit zusätzliche experimentelle Befunde voraus.

3. Die Konzentrations- und Lösungsmittelabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von Pyrromethenen

Eine Untersuchung dieser Phänomene erwies sich im Anschluß an die oben beschriebenen Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit des NH-Signals als notwendig. Bei Änderung der Konzentration (um vergleichbare Daten zu erhalten, wurde die Differenz der Signallagen in Hz bei Verdünnung von 0,1 auf 0,01 Mol/l bestimmt) erhielt man

für die Verbindungen 1—5 zunächst einen gleichartigen Befund: es werden nämlich die Signallagen mit Ausnahme derjenigen des NH-Signals nicht ($\pm 0,5$ Hz) verschoben. Die Lage des NH-Signals wird beim *Verdünnen* zu *höherem* Feld verschoben. Diese Verschiebung ist für die einzelnen Verbindungen in ein und demselben Lösungsmittel vergleichbar, ändert sich jedoch sehr stark mit dessen Eigenschaften: CDCl_3 gibt 500 Hz, C_6D_6 350 Hz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 140 Hz und $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ (1 : 1,5 Vol. Teile) 240 Hz Verdünnungsverschiebung zu höherem Feld. Die Temperaturabhängigkeit der Lage des NH-Signals findet demnach ihre Erklärung in der Konzentrationsverschiebung (Volumskontraktion!) mit der Temperatur.

Damit ergab sich für das Problem die Fragestellung: „*intra-* oder *inter-*molekulare Wasserstoffbrückenbindung“; die Konzentrationsverschiebung gilt ja als ein Hinweis auf *intermolekulare* Vorgänge⁷. Hinsichtlich der Pyrromethene liegen gegen eine Assoziatbildung über Wasserstoffbrücken (im Gegensatz zur Bildung von π -Assoziaten, die man, wie oben gezeigt, auf Grund der Konstanz der übrigen Signale⁸ ausschließen kann) zwei Argumente vor: Einmal ist die Ausbildung *intramolekularer* Wasserstoffbrücken durch *IR*-Untersuchungen dokumentiert⁹, und weiters erhielten wir bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von 5 mit einer kolligativen Methode im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,01 Mol/l (in CHCl_3) ein $M_{\text{exp.}} = 343 \pm 2$ ($M_{\text{theor.}} = 344$); das heißt also, daß diese Verbindung auch bei relativ hohen Konzentrationen monomolekular gelöst vorliegt.

Diese Lösungsmittel- und Konzentrations-abhängigkeit des NH-Signals deutet demnach darauf hin, daß man es (nachdem π - oder $\text{N—H} \cdots$ Assoziatbildung ausgeschlossen werden konnte) vielmehr mit einer gewissen Acidität des NH zu tun hat. Die unterschiedliche Konzentrationsverschiebung in den einzelnen Lösungsmitteln weist auf eine Konkurrenz zwischen diesem aciden NH und dem Lösungsmittel um die Bindung an den Pyrrolenin-Stickstoff hin — das „saure“ H des Chloroforms „verdrängt“ das NH etwas aus seiner *intramolekularen* Verbrückung, dementsprechend wird eine große Konzentrationsverschiebung erhalten. Pyridin (es ist ja viel schwächer basisch als der Pyrrolenin-Stickstoff, vgl. ¹⁰) kann diese *intramolekulare* Wasserstoffbrücke bestenfalls in bezug auf das acide NH-Proton konkurrenzieren, wodurch eine geringe Konzentrationsverschiebung verursacht wird.

Die vorliegenden Experimente zeigen, daß man bei Pyrromethenen neben der dominierenden, raschen *intramolekularen* Protonenübertragung, die durch eine kräftige Wasserstoffbrückenbindung begünstigt ist, auch — abhängig von der Natur des Lösungsmittels — *intermolekulare* Vorgänge zu berücksichtigen hat. Ein weiteres Experiment bestätigt dies: Die Lage des Koaleszenzsignals für das NH bei Mischungen

von 4 und 5 (in CS₂) wird konzentrationsproportional aus den NH-Signallagen der reinen Pyrromethene erhalten! Dies gilt für den gesamten, zur Verfügung stehenden Temperaturbereich.

Zusammenfassende Bemerkungen

Die Untersuchung der Dynamik des Protonentransfers bei substituierten Pyrromethenen hat nunmehr ergeben, daß hinsichtlich des Zeitbedarfes als obere Grenze der Erfassungsbereich der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren, als untere Grenze offenbar die Diffusionskontrolle anzusehen ist. Der Vorgang des Protonentransfers ist nicht ausschließlich auf *intramolekulare* Prozesse beschränkt, sondern kann je nach Art des Lösungsmittels, bedingt durch die Acidität des pyrrolischen Protons, auch *intermolekular* erfolgen. Ebenso ist der Protonenaustausch der Pyrromethenbase mit der protonierten Form offenbar im Bereich der Diffusionskontrolle zu suchen — wogegen er zwischen den reinen protonierten Species in Abwesenheit freier Base innerhalb von Sekunden abläuft.

In den folgenden Mitteilungen dieser Reihe sollen Untersuchungen mit Hilfe von Lanthaniden-Verschiebungs-Reagentien, der quantenmechanischen Methodik und der Dipolmomente das Bild von den dynamischen Vorgängen beim Protonentransfer und der Struktur (Konformation) von Pyrromethenen in Lösung vervollständigen.

Dank

Für die Aufnahme der NMR-Spektren sind wir Frau Dr. *U. Herzig* (Varian-XL-100-Spektrometer; für die Möglichkeit zur Messung an diesem, aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich angekauften Gerät danken wir Herrn Prof. Dr. *U. Schmidt*) und Herrn Dr. *W. Silhan* (Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien) zu großem Dank verpflichtet. Das vorliegende Projekt erfreut sich des fördernden Interesses von Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* und wird von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien finanziell unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Kernresonanzuntersuchungen wurden auf den Varian-Spektrometern XL-100 und A-60 A ausgeführt. Die Messung der Temperatur erfolgte aus der Auswertung der Signalverschiebungen von Methanol. Sämtliche Glasteile, die mit Pyrromethenen in Berührung kamen, wurden durch Vorwaschen mit Sodalösung entsäuert. Die für die Messungen verwendeten Lösungsmittel wurden jeweils vor Verwendung über K₂CO₃ unter Ar destilliert, um so die Abwesenheit freier Protonen sicherzustellen.

Die Messungen des Kern-*Overhauser*-Effekts nahm man an Lösungen (CS_2) vor, die vorher sorgfältig mit Ar gespült worden waren. Die Molegewichtsmessungen führte Herr *H. Bieler* (Organisch-Chemisches Institut der Univ. Wien) mit einem Differentialosmometer der Fa. Knauer aus.

Die protonierten Pyrromethene **1**, **2**, **3**, **4**, **5** und **6** stellte man nach der Literatur ^{11, 12, 13, 14, 5, 15} dar. Die Freisetzung der Methenbasen erfolgte nach ¹⁶ bzw. durch Schütteln der Lösung in Methylenchlorid mit 0,1*n*-NaOH. Zur Reinigung (für die u. W. einzige Angabe zur Reinigung eines

Tabelle 1. *Chemische Verschiebungen* (δ), *Anzahl der Protonen*

Verbindung	Position								OCH ₂ CH ₃
	Nr.	1	3	4	5	„Methin“ 3'	4'	5'	
1	10,2	2,14	1,95	2,30	6,68	2,14	1,95	2,30	
	1	3	3	3	1	3	3	3	
2	10,4	6,45	2,05	2,30	6,45	6,45	2,05	2,30	
	1	1	3	3	1	1	3	3	
3	10,9	2,20	5,90	2,30	6,61	2,20	5,90	2,30	
	1	3	1	3	1	3	1	3	
3 · H⁺	13,5	2,40	6,29	2,68	7,16	2,40	6,29	2,68	
	2	3	1	3	1	3	1	3	
4	11,2	2,24	6,10	2,33	6,78	2,41	—	2,58	4,30/1,38
	1	3	1	3	1	3	—	3	
4 · H⁺	14,1/14,5	2,48	6,30	2,64	7,32	2,70	—	2,89	4,40/1,42
	2	3	1	3	1	3	—	3	
5	10,6	2,48	—	2,58	7,10	2,48	—	2,58	4,31/1,39
	1	3	—	3	1	3	—	3	
5 · H⁺	11,2	2,69	—	2,88	7,53	2,69	—	2,88	4,40/1,43
	2	3	—	3	1	3	—	3	
6 · H⁺	15,0	7,44	—	2,94	7,76	7,44	—	2,94	4,39/1,40
	2	1	—	3	1	1	—	3	
7	9,4	6,66	2,00	2,20	—	—	—	—	4,30/1,33
	1	1	3	3	—	—	—	—	
8	9,3	2,30	5,78	2,22	—	—	—	—	4,28/1,34
	1	3	1	3	—	—	—	—	

Pyrromethens durch Sublimation, siehe ¹⁷) wurden die rohen Pyrromethenbasen bei 10^{-3} — 10^{-4} Torr (100 — 150° Luftbadtemp.) sublimiert. **7** und **8** erhielt man nach ^{18, 19}. Die Darstellung der N-deutერიerten Verbindungen (aus **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **7** und **8**) erfolgte durch dreimaliges Lösen der reinen Verbindung in CD_3OD und Abdampfen unter Wasserausschluß; anschließend sublimierte man die Verbindungen nochmals. Bei **6** konnten wir keine ausreichende Reinigung der freien Base erzielen, weshalb für die Korrelation (Abb. 1) das Salz verwendet wurde. Alle Verbindungen zeigten das in der Literatur beschriebene Verhalten und waren analytisch rein. Die Tab. 1 enthält die chemischen Verschiebungen für die untersuchten Verbindungen, Lösungsmittel: CDCl_3 (60 MHz, δ , 40°C , 0,1 Mol/l, TMS als innerer Standard).

Literatur

- ¹ 2. Mitt.: *H. Falk, O. Hofer und H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 366 (1974).
- ² *C. B. Storm und Y. Teklu*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1745 (1972); *C. B. Storm, Y. Teklu und E. A. Sokoloski*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **206**, 631 (1973); *R. J. Abraham, G. E. Hawkes und K. M. Smith*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1483.
- ³ *R. J. Abraham, G. E. Hawkes und K. M. Smith*, Tetrahedron Lett. **1974**, 71.
- ⁴ *A. H. Jackson und K. M. Smith*, in: *J. ApSimon*, The Total Synthesis of Natural Products, S. 143. London: Wiley-Interscience. 1973.
- ⁵ *F. C. March, D. A. Couch, K. Emerson, J. E. Ferguson und W. T. Robinson*, J. Chem. Soc. **1971 A**, 440.
- ⁶ *M. W. Roomi und H. Dugas*, Canad. J. Chem. **48**, 2303 (1970).
- ⁷ *H. Suhr*, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, S. 322. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1965.
- ⁸ Vgl. hierzu: *J. J. Katz, R. C. Dougherty und L. J. Boucher*, in: *L. P. Vernon und G. R. Seely*, The Chlorophylls, S. 185. New York: Acad. Press. 1966.
- ⁹ *L. P. Kuhn und G. G. Kleinspehn*, J. Org. Chem. **28**, 721 (1963); *R. W. Guy und R. A. Jones*, Austral. J. Chem. **18**, 363 (1965).
- ¹⁰ *W. Rüdiger*, Fortschr. Chem. Org. Naturst. **29**, 61 (1971).
- ¹¹ *A. W. Johnson, I. T. Kay, E. Markham, R. Price und K. B. Shaw*, J. Chem. Soc. **1959**, 3416.
- ¹² *H. Fischer und L. Nüssler*, Ann. Chem. **491**, 162 (1931).
- ¹³ Dieses Produkt erhielten wir in Analogie zu **1**¹¹.
- ¹⁴ *A. Treibs, E. Herrmann, E. Meissner und A. Kuhn*, Ann. Chem. **602**, 153 (1957).
- ¹⁵ *H. Fischer und F. Schubert*, Z. Physiol. Chem. **155**, 72 (1926).
- ¹⁶ *H. Falk, O. Hofer und H. Lehner*, Mh. Chem. **105**, 169 (1974).
- ¹⁷ *A. C. Jain und G. W. Kenner*, J. Chem. Soc. **1959**, 185.
- ¹⁸ *H. Falk, O. Hofer und H. Lehner*, Mh. Chem. **104**, 925 (1973).
- ¹⁹ *G. G. Kleinspehn*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1546 (1955).

Doz. Dr. H. Falk
S. Gergely
Dr. O. Hofer
Lehrkanzel für Organische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich