

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 82. Mitt. [1]: Wasserlösliche Polymere mit kovalent gebundenen violinoïden und 2,3-dihydro-verdinoïden Gallenfarbstoffen

Heinz Falk*, Karl Grubmayr und Martha Marko

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

On the Chemistry of Bile Pigments, LXXXII: Water-Soluble Polymers with Covalently Bound Violinoïd and 2,3-Dihydro-verdinoïd Bile Pigments

Summary. A violinoïd and a 2,3-dihydrobilindione chromophore is attached *via* an appendix anchored at rings A of the pigments by means of reacting them with the polyacryl-N-acryloxysuccinimid copolymer to yield water-soluble chromopolymers. They are characterized by a molecular mass of about 4 000 to 6 000 and a relation of one chromophoric unit per 6 to 22 monomers. Their absorption spectra and circular dichroism recorded in water and dimethylsulfoxide as solvents are discussed with respect to structural aspects, and in comparison with monomeric chromophore derivatives.

Keywords. Polyacryl-N-acryloxysuccinimid copolymer; Water-soluble polymer; Biladiene-bc; 2,3-Dihydrobilindione; Absorption spectra.

Einleitung

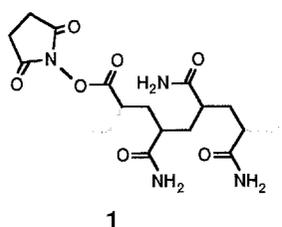
Lineare Tetrapyrrole liegen in der Natur in Form von nicht-kovalent gebundenen Komplexen vor, oder sie sind kovalent an Biopolymere gebunden. Als Beispiel für das erstere System sei das „bilin binding protein“ des Kohlweißlings, *Pieris brassicae*, [2] genannt — als Beispiel für das letztere System seien vor allem die physiologisch relevanten Biliproteide der Phycobiline [3] und des Phytochroms [4] erwähnt. Vor allem in letzteren Chromoproteiden bestehen zwischen Pigment und Protein eine Anzahl von Wechselwirkungen, welche in ihrer Wirkung und in ihrem Umfang durch die Komplexität der Systeme kaum abzugrenzen sind. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, zunächst den Einfluß einer polymeren Matrix zu studieren. So synthetisierte man beispielsweise Polystyrole mit kovalent gebundenen Bilindionen und 1,19-Dioxo-biladienen-*ac* [5] oder aber auch an Silikagel gebundenes Biliverdin und Bilirubin [6]. Für die kovalente Verknüpfung wurden dabei jeweils die Propionsäurereste des Pigments verwendet und die Löslichkeit blieb, wenn überhaupt, auf nichtwäßrige Lösungsmittel beschränkt.

Um nun Modelle zu erhalten, die den physiologisch bedeutsamen Systemen ähnlich sind, sollten Chromopolymere entwickelt werden, die einerseits das Bindungsfragment wie in den natürlichen Proteiden im Bereich des partiell gesättigten Ringes A tragen und andererseits wasserlöslich sein sollten. Über diese Versuche wird in der vorliegenden Mitteilung berichtet.

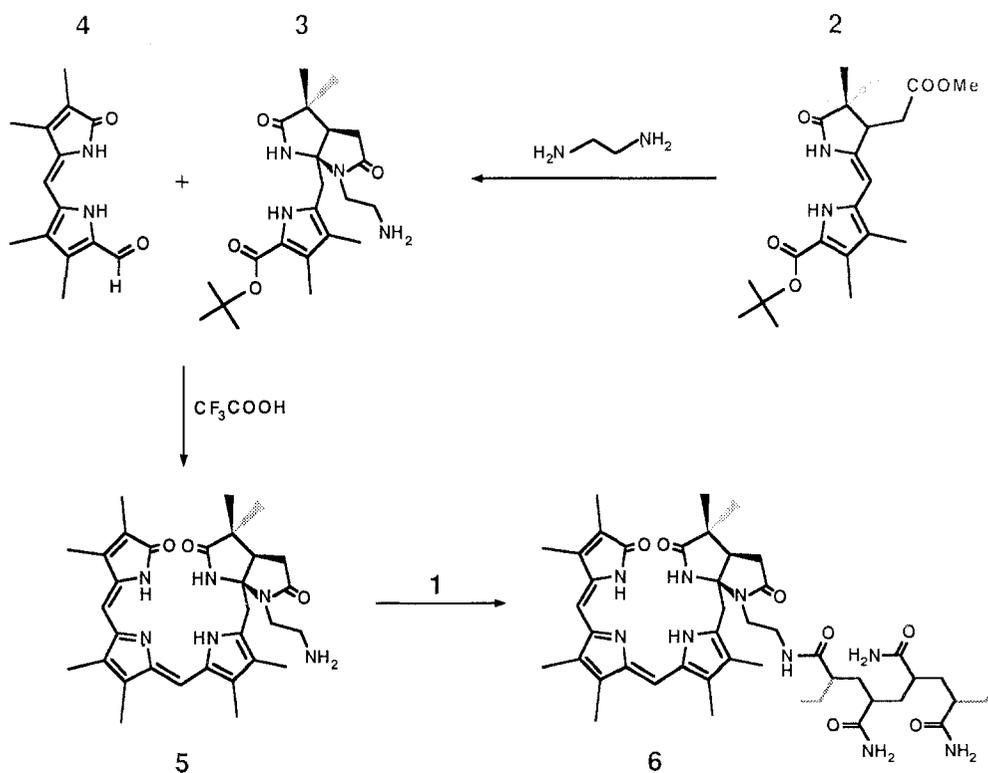
* Herrn Prof. Dr. K. Schlögl mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet

Methodische Aspekte

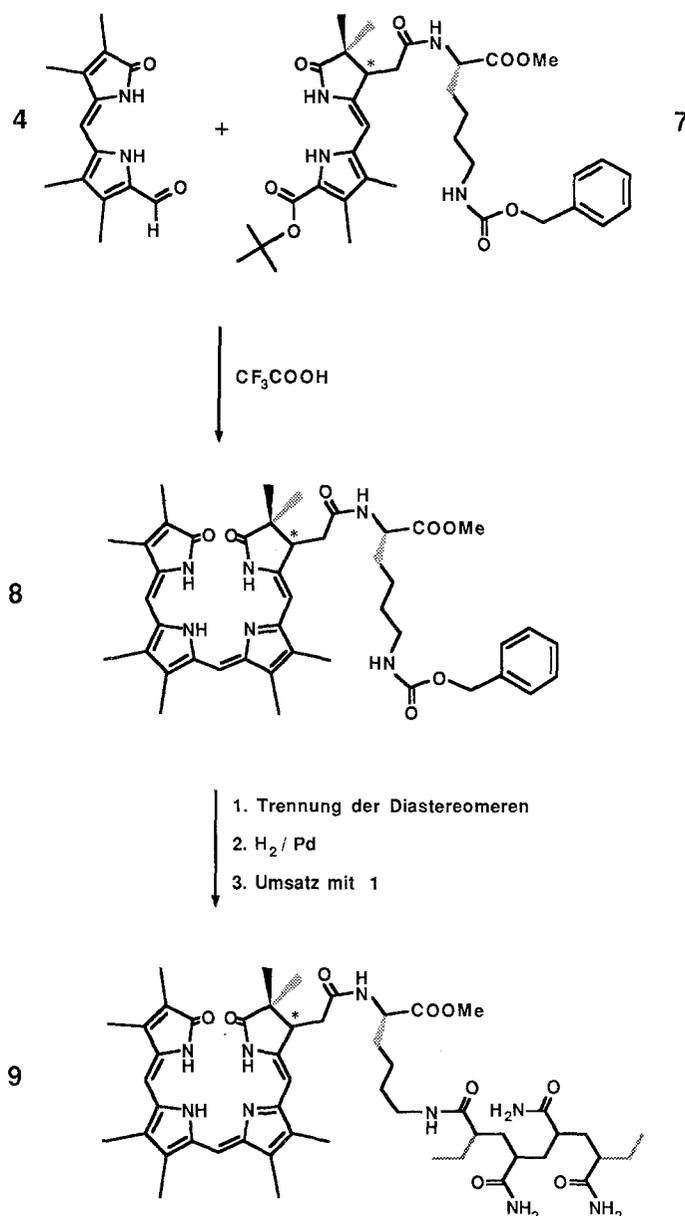
Als wasserlösliches Polymeres mit einer zur Verknüpfung mit Bilinderivaten geeigneten Funktionalität kam ein Polyacrylamid-N-acryloxysuccinimid-Kopolymeres (PAN; **1**) zur Anwendung, das für die Enzym-Immobilisierung konzipiert, breite Anwendung gefunden hat [7].



Die innerhalb eines relativ breiten Rahmens einzubauenden reaktiven Funktionalitäten von **1** reagieren mit primären Aminogruppen, weshalb nun geeignete verdinoide und 2,3-dihydrobilinoide Modellsubstanzen entworfen werden mußten, welche eine Verankerung im Bereich des partiell gesättigten Laktamringes ermöglichen sollten. Ersteres Derivat **5** erhält man in Analogie zum Umsatz von **2** [8] mit Ammoniak [9] durch Reaktion mit Ethylendiamin und anschließender Kondensation des gebildeten racemischen Tetrahydrodipyrinons **3** mit dem Dipyrinon-carbaldehyd **4**. Umsatz mit dem Polymer **1** führt dann zu chromophortragenden Polymersystemen **6**.



Das dihydroverdinoide Derivat **9** erhielt man ausgehend vom früher beschriebenen Diastereomerengemisch des 2,3-Dihydrobilindions **7**. Dieses wurde mit dem Dipyrinon **4** zu **8** kondensiert und das Diastereomerengemisch chromatographisch aufgetrennt. Nach deren Hydrogenolyse erfolgte dann Umsatz mit **1** zum polymeren Derivat **9**.



Die Polymeren und Chromopolymeren **1**, **6** und **9** charakterisierte man wie in [7] beschrieben; sie weisen mittlere Molmassen von etwa 4000—6000 auf — das Verhältnis von chromophorfreien zu chromophortragenden Acrylamideinheiten beträgt etwa 22:1 bis 6:1.

Ergebnisse und Diskussion

Vom Violinpolymeren **6** synthetisierte man zwei Chargen unterschiedlichen Chromophorgehalts — eine mit $7.8 \cdot 10^{-5}$ mol/g und eine mit $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Die UV-VIS-Spektren der wäßrigen Lösungen unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, weichen aber im Bereich der langwelligen Bande, wie Abb. 1 zeigt, in Wasser stark durch das Auftreten einer Schulter bei 562 nm voneinander ab. Die Spektren der Dimethylsulfoxid (*DMSO*)-Lösungen sind deckungsgleich mit jenem, das erhalten wird, wenn das chromophore System **5** in *DMSO*-Lösung spektroskopiert wird. Dieses Verhalten erinnert an die Absorptionsspektren micellarer Lösungen [11]: Das Auftreten hoher lokaler Chromophorkonzentrationen führt zur Wechsel-

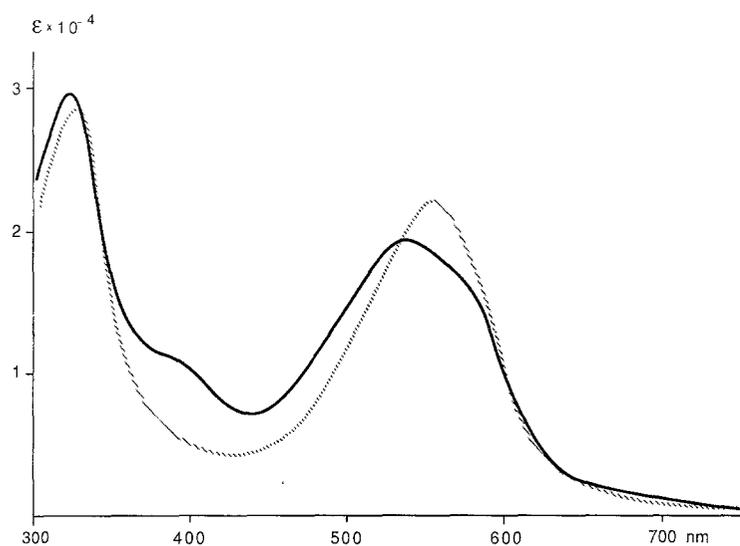


Abb. 1. Absorptionsspektren von **6** in Wasser (—) und *DMSO* (·····)

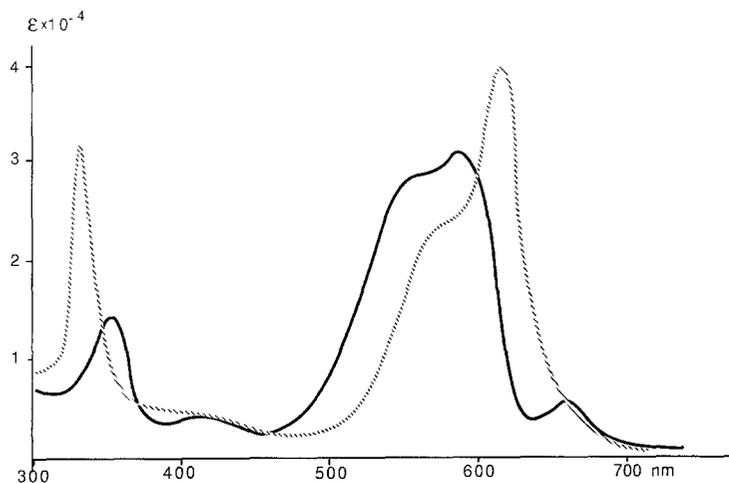
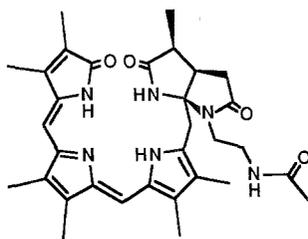


Abb. 2. Absorptionsspektren von **6** in wäßriger Lösung (—) und **5** in *MeOH* nach Zusatz von Zink(II)azetat (·····)

wirkung zwischen den einzelnen Chromophoren und damit zur Aufspaltung von Absorptionsbanden. Beim Chelieren mit Zinkionen wird ebenfalls ein ausgeprägter Unterschied zwischen polymerem System **6** und Bilindion **5** beobachtet; die beiden Spektren finden sich in Abb. 2. Intensive Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren im polymeren System wie auch eine gewisse Heterogenität der komplexierten Spezies dürften in diesem Fall für die starke Bandenverbreiterung verantwortlich sein.

Die Zugänglichkeit der Chromophore für Agentien im polymeren System **6** ist weitgehend gegeben, wie die pK_a -Werte in *DMSO*/Wasser (80/20) zeigen: Für **6** wird ein pK_a -Wert von 5.8 gemessen, der von jenem des N-Acetylderivates **10** (5.4) nicht allzusehr abweicht. Es mag von Interesse sein, an dieser Stelle anzumerken, daß die Protonierung des Pyrrolenifragmentes von **5** durch die Anwesenheit einer positiven Ladung im selben System (durch anfängliche Protonierung der primären Aminogruppe) auch in wäßrigem Milieu relativ stark beeinflußt wird.

**10**

Vom chromatographisch schneller wandernden Diastereomeren **8** konnten wiederum zwei Chargen unterschiedlichen Chromophorgehaltes präpariert werden — sie weisen einen Chromophorgehalt von $7.7 \cdot 10^{-6}$ und $2.0 \cdot 10^{-5}$ mol/g auf. Beide unterscheiden sich in ihren absorptionsspektroskopischen Eigenschaften praktisch nicht voneinander. Abb. 3 zeigt die Absorptionsspektren von **9** jeweils in Wasser und *DMSO* als Lösungsmittel, welche sich durch eine Verschiebung voneinander unterscheiden. Ebenso deuten wiederum die Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren der freien Chromophore **8** und des polymeren Systems **9** auf hohe lokale Konzentrationen des Chromophors im Polymeren und die damit verbundene elektronische Wechselwirkung hin.

Die optische Aktivität des chiralen Eduktes **8** ermöglicht es auch, Aussagen über das Ausmaß der Chiraldiskriminierung (vgl. [10]) im polymeren System zu treffen. Wie Abb. 4 zeigt, sind die chiroptischen Signale von **8** in Chloroformlösung stark ausgeprägt und weisen, wie früher abgeleitet [10], auf eine fast vollständige Diskriminierung einer Helix in diesem Lösungsmittel hin. Bemerkenswert ist, daß bei diesem Derivat in *DMSO*-Lösung die Chiraldiskriminierung, wie auch schon früher an anderen Derivaten beobachtet [10], dramatisch verringert wird (Abb. 4). In diesem Fall wird jedoch sogar die Konfiguration der stabileren Helix beim Übergang von Chloroform zu *DMSO* invertiert! Für das polymere System geht, wie Abb. 5 zeigt, die Fähigkeit zur Chiraldiskriminierung sowohl in wäßriger Lösung wie auch in *DMSO* weitgehend verloren. Das chirale Fragment ist in diesem System demnach offenbar nicht in der Lage, chirale Nahordnungen oder gar helikale Strukturen des Polymeren zu induzieren.

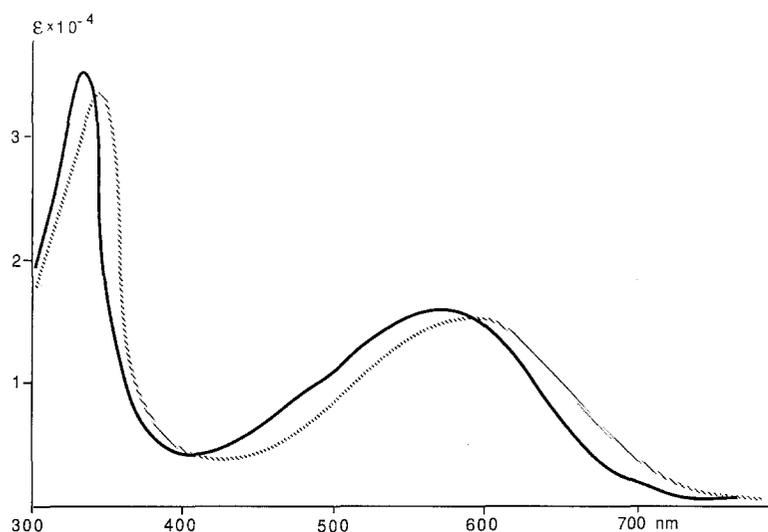


Abb. 3. Absorptionsspektrum von **9** in Wasser (—) und *DMSO* (·····)

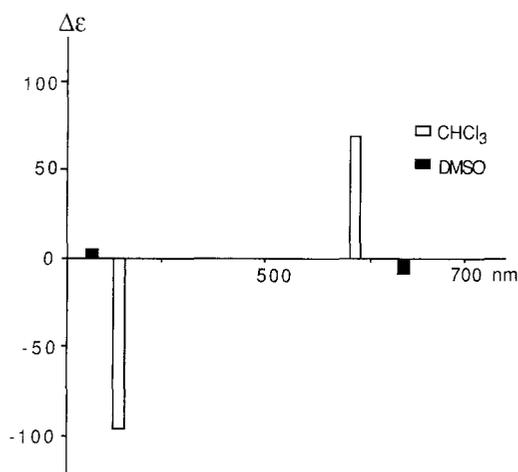


Abb. 4. Schematische Darstellung der $\Delta\epsilon$ -Werte von **8** in Chloroform und *DMSO*

Insgesamt stellt sich also bei der Untersuchung wasserlöslicher polymerer Modellsysteme heraus, daß relativ hohe lokale Konzentrationen an Chromophor erzielt werden können, das monotone Kopolymer aber nicht in der Lage ist, besondere strukturelle Eigenheiten am chromophoren System zu induzieren. Ein solcher struktureller Einfluß aus dem Polymeren *per se* ist demnach in natürlichen Polymersystemen nicht zu erwarten — dazu bedarf es spezifischer Wechselwirkungen zwischen Polymeren und inkorporierten Chromophoren.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit Hilfe eines Kofler-Heiztischmikroskops (Reichert, Wien). Die $^1\text{H-NMR}$ -, IR-, UV-VIS- und M-Spektren wurden mit Hilfe der Bruker-WM-360-, Zeiss-IMR-, Perkin-Elmer-330- und Finnigan-MAT-115-Spektrometer erhalten. Das Polyacrylamid-N-acryloxy-succinimid-Kopolymere (*PAN*) **1** erhielt man nach den Angaben der Literatur [7]. *rac*-(*Z*)-1,3,4,5-Tetrahydro-3-methoxycarboylethyl-3',4,4,4'-tetramethyl-5-oxo-2,2'-pyrromethen-5'-carbonsäure-tert-butylester (**2**) stellte man nach [8] dar.

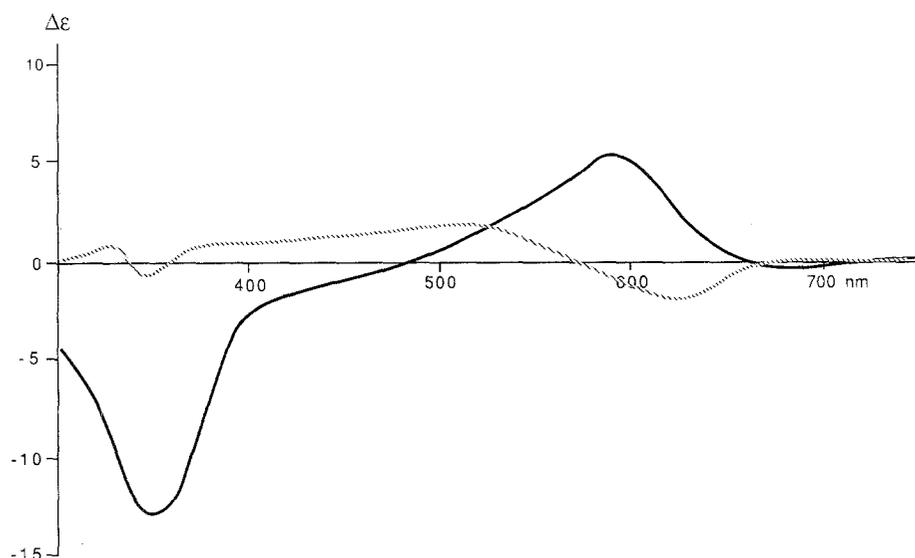


Abb. 5. Circulardichroismus von **9** in Wasser (—) und DMSO (·····)

rac-4¹-(2-Aminoethyl)-1,3²-dioxo-2,3,3¹,3²,4,5-hexahydro-2,2,7,8-tetramethyl-pyrrolo[2,3-*c*]-dipyrin-9-(10*H*)-carbonsäure-*tert*-butylester [**3**; C₂₂H₃₄N₄O₄]

390 mg (1 mmol) **2** [8] werden in 160 μ l Toluol mit 120 μ l (1.8 mmol) Ethylendiamin 15 min unter Rühren auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 3 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und durch Säulenchromatographie (Kieselgel; 1. CH₂Cl₂/Aceton 1 : 1; 2. Aceton/Methanol 5 : 1) gereinigt. Ausb.: 356 mg (85% d. Th.). Schmp. 131–133 °C. ¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl₃): 3.66–3.63 (m, 1 H), 3.29–3.26 (m, 1 H), 3.13–3.0 (m, 2 H) (–N–CH₂–CH₂–N–); 3.11, 3.04 (je 1 H, AB-System, CH₂-5, J_{AB} = 14.7 Hz); 2.44, 2.18, 1.81 (je 1 H, AMX-System, A = H-3¹, M = HCH, X = HCH, J_{AM} = 0.0 Hz, J_{MX} = 17.4 Hz, J_{AX} = 8.8 Hz); 2.17 (s, CH₃-8); 1.98 (s, CH₃-7); 1.54 (s, *tert*-Butyl); 1.16 (s, CH₃-2); 0.99 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): λ_{max} = 276 (15 000) nm (ϵ). IR (KBr): ν = 1 658, 1 275, 1 147 cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 418 (5), 250 (31), 210 (100), 166 (37), 152 (10), 84 (14), 44 (32), 32 (14).

(*Z*)-3,4-Dimethyl-5-(3,4-dimethyl-5-formyl-2-pyrrolylmethylen)-3-pyrrolin-2-on (**4**)

Verbindung **4** wurde nach Lit. [12] erhalten.

rac-4¹-(Aminoethyl)-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-3²-oxopyrrolo[2,3-*c*]-biladien-*b,c*-1,19(21*H*,24*H*)-dion [**5**; C₃₁H₄₀N₆O₃]

Die Kondensation von 0.7 mmol **3** und 0.7 mmol **4** erfolgte in Analogie zu [12]. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel; 1. Aceton/CH₃OH 10 : 1; 2. Aceton/CH₃OH 5 : 1) gereinigt. Ausb.: 211 mg (54% d. Th.). Schmp. Zersetzung über 320 °C. ¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl₃): 6.61 (s, =CH-10); 5.88 (s, =CH-15); 3.72–3.61 (m, 1 H), 3.32–3.28 (m, 1 H), 3.02–2.79 (m, 2 H) (–N–CH₂–CH₂–N–); 3.3, 2.94 (je 1 H, AB-System, CH₂-5, J_{AB} = 14.9 Hz); 2.41, 2.09–2.04, 1.98–1.89 (je 1 H, AMX-System, durch CH₃-Signale überdeckt); 2.09 (s, CH₃-12); 2.04 (s, CH₃-8); 1.94 (s, CH₃-13); 1.93 (s, CH₃-17); 1.91 (s, CH₃-7); 1.86 (s, CH₃-18); 0.93 (s, CH₃-2); 0.76 (s, CH₃-2) ppm. UV-VIS (CH₃OH): λ_{max} = 553 (20 400), 324 (26 500) nm (ϵ). IR (KBr): ν = 1 690, 1 598, 1 385, 1 267, 938 cm⁻¹. MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 544 (8), 397 (4), 319 (32), 227 (5), 209 (6), 196 (10), 166 (10), 44 (6), 32 (6).

Allgemeine Vorschrift zur Verknüpfung des Polymeren mit Bilinderivaten

100 mg PAN (**1**) werden in 1 ml DMSO gelöst und anschließend mit etwa 10^{-5} mol des entsprechenden Chromophors, gelöst in 0.5 ml DMSO, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter Argonschutz 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von 50 ml CHCl_3 ausgefällt. Man filtriert das Produkt ab, wäscht gut mit CHCl_3 nach und trocknet es im Hochvakuum.

{rac-4^l-(Aminoethyl)-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-32-oxopyrrolo[2,3-c]-biladien-b,c-1,19(21H,24H)-dion}-yl-polyacrylamid (6)

Mit 10 mg ($1.8 \cdot 10^{-5}$ mol) **5** erhält man ein Polymeres mit einem Chromophorgehalt von $7.8 \cdot 10^{-5}$ mol/g PAN. 16 mg ($2.9 \cdot 10^{-5}$ mol) **5** ergeben einen Chromophorgehalt von $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/g PAN.

N_α-[rac-(Z)-5'-tert.-Butyloxycarbonyl-3,4-dihydro-3',4,4,4'-tetramethyl-5-1H-pyrromethanon-3-yl-acetyl]-N_ε-benzyloxycarbonyl-(S)-lysin-methylester (7)

7 stellte man nach [10] dar.

N_α-[(3R)- bzw. (3S)-(4Z,9Z,15Z)-1,19-dioxo-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21H-bilin-3-yl-acetyl]-N_ε-benzyloxycarbonyl-(S)-lysin-methylester [8; C₄₄H₅₄N₆O₇]

Die Kondensation von **7** und **4** erfolgte in Analogie zu [13]. Die Trennung des Gemisches der Diastereomeren durch Mitteldruckchromatographie (Kieselgel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$; 50 : 1) ergibt 23% d. Th. des schneller und 30% d. Th. des langsamer wandernden Diastereomeren.

Daten des schneller wandernden Diastereomeren: Schmp. 79–82 °C. ¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl_3): 7.64 (m, Lys-NH- α); 7.28–7.30 (m, Aromat); 6.65 (s, =CH-10); 6.07 (s, =CH-15); 5.61 (s, =CH-5); 4.84 (s, breit, CH_2 -Benzyl); 4.57 (m, Lys-NH- ϵ); 4.50 (m, Lys-H _{α}); 3.70 (s, OCH_3); 3.24, 2.68, 2.42 (je 1 H, AMX-System, A = H-3^l, M = HCH, X = HCH, $J_{\text{AM}} = 5.4$ Hz, $J_{\text{MX}} = 15$ Hz, $J_{\text{AX}} = 11.8$ Hz); 3.19 (m, 2 H, Lys-H _{ϵ}); 2.78–2.66 (m, 2 H), 2.1–1.95 (m, 2 H), 1.71–1.57 (m, 2 H) (Lys- CH_2 – CH_2 – CH_2 –); 2.16 (s, CH_3 -12); 2.12 (s, CH_3 -8); 2.11 (s, CH_3 -13); 2.08 (s, CH_3 -7); 1.96 (s, CH_3 -17); 1.88 (s, CH_3 -18); 1.12 (s, CH_3 -2); 1.08 (s, CH_3 -2) ppm. UV-VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 598$ (15 000), 349 (32 400) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 2910, 1723, 1638, 1440, 1225$ cm^{-1} . MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 778 (2), 458 (33), 442 (42), 334 (34), 319 (23), 229 (68), 216 (40), 187 (2), 141 (40), 108 (52), 91 (100), 79 (30), 44 (10), 31 (12).

Daten des langsamer wandernden Diastereomeren: Schmp. 88–91 °C. ¹H-NMR (360 MHz, δ , CDCl_3): 8.71 (d, $J = 9.0$ Hz, Lys-NH- α); 7.33 (m, Aromat); 6.58 (s, =CH-10); 6.06 (s, =CH-15); 5.51 (s, =CH-5); 5.03 (s, CH_2 -Benzyl); 4.93 (m, breit, NH- ϵ); 4.48 (m, Lys-H _{α}); 3.22 (s, OCH_3); 3.13 (m, 2 H, Lys-H _{ϵ}); 3.12, 2.62, 2.50 (je 1 H, AMX-System, A = H-3^l, M = HCH–, X = HCH–, $J_{\text{AM}} = 5.3$ Hz, $J_{\text{MX}} = 15$ Hz, $J_{\text{AX}} = 11.8$ Hz); 1.71–1.56 (m, 2 H), 1.48–1.39 (m, 2 H) (Lys- CH_2 – CH_2 –); 2.17 (s, CH_3 -12); 2.12 (s, CH_3 -8); 2.11 (s, CH_3 -13); 2.10 (s, CH_3 -7); 1.95 (s, CH_3 -17); 1.86 (s, CH_3 -18); 1.11 (s, CH_3 -2); 1.09 (s, CH_3 -2) ppm. UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 598$ (14 500), 348 (32 200) nm (ϵ). IR (KBr): $\nu = 2905, 1671, 1584, 1223, 932$ cm^{-1} . MS (70 eV, 150 °C): m/e (%) = 778 (18), 670 (5), 442 (52), 335 (20), 319 (29), 229 (22), 201 (37), 141 (20), 108 (89), 91 (92), 79 (59).

{N_α-[(3R)- bzw. (3S)-(4Z,9Z,15Z)-1,19-dioxo-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-1,2,3,19,23,24-hexahydro-21H-bilin-3-yl-acetyl]- (S)-lysinmethylester}-N_ε-yl-polyacrylamid (9)

20 mg ($2.5 \cdot 10^{-5}$ mol) eines Diastereomeren werden in 2 ml Ameisensäure gelöst. Die Lösung wird mit Argon durchspült und anschließend mit 10 mg Palladium-Mohr in 1 ml Ameisensäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min unter Argon bei Raumtemperatur gerührt, dann filtriert man den Katalysator ab, wäscht mit CH_2Cl_2 nach und rotiert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, 3mal mit je 10 ml ges. wäbr. NaHCO_3 -Lösung, anschließend mit H_2O gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung mit **1** zur Reaktion gebracht.

*rac-4^l-(2-Acetylaminoethyl)-2,3-dihydro-2,2,7,8,12,13,17,18-octamethyl-3²-oxo-pyrrolo[2,3-*c*]-biladien-*b,c*-1,19(21*H*,24*H*)-dion* [10; C₃₃H₄₂N₆O₄]

Die Darstellung erfolgte in Analogie nach [13]. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂/CH₃OH, 20:1) gereinigt. Schmp. Zersetzung über 175 °C. ¹H-NMR (360 MHz, δ, CDCl₃): 8.80 (s, breit, —NH); 6.89 (s, breit, —NH); 6.72 (s, =CH-10); 6.00 (s, =CH-15); 3.88—3.81 (m, 1 H), 3.75—3.68 (m, 1 H), 3.43—3.35 (m, 2 H) (—N—CH₂—CH₂—N—); 3.33, 2.90 (je 1 H, AB-System, CH₂-5, *J*_{AB} = 15.1 Hz); 2.53—2.38 (m, 3 H, ABC-System, HCH, HCH, H-3^l); 2.17 (s, CH₃-12); 2.12 (s, CH₃-8); 2.11 (s, CO—CH₃); 2.03 (s, CH₃-13); 1.97 (s, CH₃-17); 1.94 (s, CH₃-7); 1.91 (s, CH₃-18); 0.97 (s, CH₃-2); 0.78 (s, CH₃-2). UV-VIS (CH₃OH): λ_{max} = 554 (19 600), 323 (25 800) nm (ε). IR (KBr): ν = 3 360, 1 668, 1 256, 1 076 cm⁻¹.

Literatur

- [1] Falk H., Müller N., Streßler G. (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 139
- [2] Huber R., Schneider M., Mayr I., Müller R., Deutzmann R., Suter F., Zuber H., Falk H., Kayser H. (1987) *J. Mol. Biol.* **198**: 499
- [3] Für eine Übersicht siehe: Scheer H. (1981) *Angew. Chem.* **9**: 230
- [4] Für Übersichten siehe: Kendrick R. E., Kronenberg G. H. M. (eds.) (1986) *Photomorphogenesis in Plants*. Nijhoff, Dordrecht
- [5] Castan P., Giralt E., Perez J. C., Ribo J. M., Siscart N., Trull F. R. (1987) *Tetrahedron* **43**: 2596; Giralt E., Ribo J. M., Trull F. R. (1984) *Tetrahedron Lett.* **25**: 4145
- [6] Park Y.-T., Lightner D. A. (1985) *Bull. Kor. Chem. Soc.* **6**: 112
- [7] Pollak A., Blumenfeld H., Wax M., Baughn R. L., Whitesides G. M. (1980) *J. Amer. Chem. Soc.* **102**: 6324
- [8] Grubmayr K. (1982) *Monatsh. Chem.* **113**: 1073
- [9] Grubmayr K., Wagner U. (1988) *Monatsh. Chem.* **119**: 813
- [10] Falk H., Kapl G., Medinger W., Müller N. (1987) *Monatsh. Chem.* **118**: 973
- [11] Falk H., Hinterberger A. (1986) *Monatsh. Chem.* **117**: 108
- [12] Falk H., Grubmayr K., Magauer K., Müller N., Zrunek U. (1982) *Isr. J. Chem.* **23**: 187
- [13] Niedrich H., Pirrwitz J. (1972) *J. Prakt. Chem.* **314**: 735

Eingegangen 15. Dezember 1988. Angenommen 10. Januar 1989