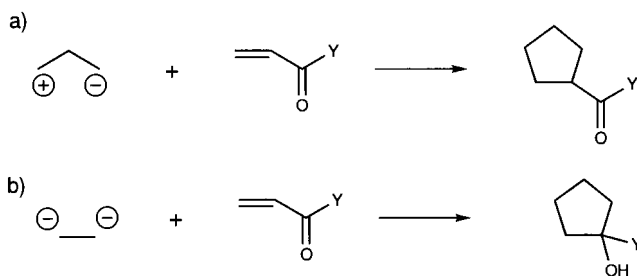


- [13] Zur Durchführung der NMR-Titrationsexperimente sowie zur Berechnung der Bindungskonstanten und der CIS-Werte siehe Lit. [10].
 [14] C. S. Johnson, Jr., F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1012.
 [15] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 679.
 [16] Die Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von **2** und die mit Zinkporphyrin-Chinon-Systemen erhaltenen Daten [3] legen nahe, daß die Fluoreszenz durch den Elektronentransfer vom Zinkporphyrin zum Chinon gelöscht wird, obwohl andere Mechanismen (Energietransfer) noch nicht ausgeschlossen werden können. (Die Konzentrationen von Wirt und Gast betragen ca. 0.02 bzw. 1 mmol, d. h. ca. 75 % der Wirtmoleküle binden ein Gastmolekül und 25 % liegen in freier Form vor.)
 [17] K. Kumar, Z. Lin, D. H. Waldeck, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 243.

Eine neuartige [3 + 2]-Anellierung eines *ortho*-Carboranyltrimethylsilans an konjugierte Carbonylverbindungen

Hiroyuki Nakamura, Kouichi Aoyagi,
 Bakthan Singaram, Jianping Cai, Hisao Nemoto
 und Yoshinori Yamamoto*

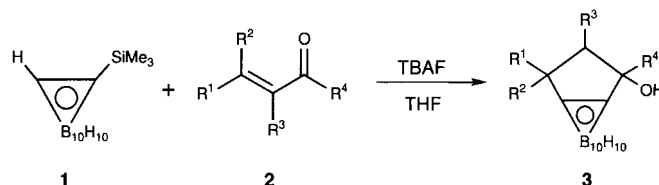
Die effizienteste Methode zur Synthese fünfgliedriger Carbocyclen ist die [3 + 2]-Anellierung.^[1] Bei der hierzu vielleicht am häufigsten verwendeten Strategie werden dipolare C₃-Synthesebausteine und elektronenarme Olefine als dipolare C₂-Bausteine eingesetzt (Schema 1a).^[1, 2] Weniger verbreitet sind [3 + 2]-



Schema 1. [2 + 3]-Anellierungen von dipolaren C₃- und C₂-Synthesebausteinen (a) sowie von dianionischen C₂- und dikationischen C₃-Bausteinen (b).

Anellierungen mit dianionischen C₂- und dikationischen C₃-Synthesebausteinen;^[3] dieser Reaktionstyp wurde anhand der Kupplungen von 1,3-Dihalogeniden sowie β -Halogenestern mit zweifach geladenen Succinat-Ionen^[4] sowie Tetraethoxycarbonyl-ethylen-Anionen^[5] untersucht. Wir berichten hier über [3 + 2]-Anellierungen von dianionischen C₂-Bausteinen und α,β -ungesättigten Ketonen sowie Aldehyden als dikationischen C₃-Bausteinen zu fünfgliedrigen Carbocyclen (Schema 1b).

Die Tetrabutylammoniumfluorid(TBAF)-vermittelten Reaktionen von 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaboran(12)-1-yltrimethylsilan **1**^[6] mit den Enonen und Enalen **2** lieferten die fünfgliedrigen carbocyclischen Verbindungen **3** in guten Aus-



beuten (Tabelle 1, 2).^[7, 8] Die Cycloaddition von **1** an Crotonaldehyd **2a** gelang glatt bei 25 °C in Gegenwart von drei Äquivalenten TBAF und lieferte **3a** in 83 % Ausbeute und mit einem *syn-anti*-Diastereomerenverhältnis von 58:42. Mit katalytischen Mengen an TBAF waren die Ausbeuten niedriger. Die *syn*-Konfiguration des Hauptdiastereomers von **3a** wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt (Abb. 1). Die Reaktion von

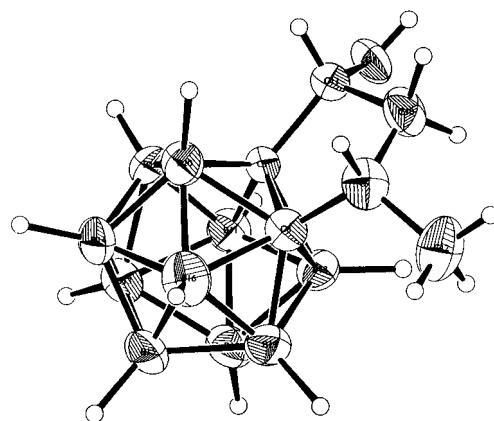


Abb. 1. Struktur des cyclischen Addukts **3a** im Kristall.

2-Methylpropanal **2b** lieferte **3b** in 48 % Ausbeute, wobei das *syn-anti*-Verhältnis 17:83 betrug. Die Konfiguration des Hauptdiastereomers von **3b** wurde durch NOE-NMR-Experimente bestimmt: NOE-Signale traten zwischen den CH₃-Protonen und H^a, nicht aber zwischen H^b und H^a auf, was für eine *anti*-Konfiguration spricht. Die *syn*-Konfiguration des Nebendiastereomers wurde ebenfalls NOE-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Ausbeuten der Reaktionen mit in 3-Position substituierten Aldehyden (**2a** und **2c–2e**) waren höher als die mit dem in dieser Position unsubstituierten Aldehyd **2b**. Das Diastereomerenverhältnis bei **3d**, dessen Konfigurationen nicht ermittelt wurden, wurde 400-MHz-¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Sogar α,β -ungesättigte Ketone reagierten mit **1** unter diesen Reaktionsbedingungen, wobei die cyclischen Addukte in guten bis mäßigen Ausbeuten erhalten wurden (Tabelle 1, Nr. 6–8). Die Reaktion von **1** mit **2g** lieferte **3g** in 52 % Ausbeute mit einem *syn-anti*-Verhältnis von 40:60. NOE-Signale traten zwischen H^a und H^b sowie zwischen H^c und den Protonen der am OH-substituierten C-Atom gebundenen Methylgruppe von **3g** auf, was darauf hinweist, daß das Hauptdiastereomer *anti*-konfiguriert ist. Eine Phenylgruppe in der γ -Position des Enons (**2h**) führte allerdings zu einer höheren Diastereoselektivität (*syn:anti* = 21:79, Tabelle 1, Nr. 8), während Substituenten in der γ -Position von Enalen die Diastereoselektivität nicht beeinflussten (Tabelle 1, Nr. 1, 5). Das Cyclohexanon **2i**, das eine fixierte *s-trans*-Enonkonfiguration aufweist, gab nicht das erwartete Anellierungsprodukt, sondern das 1,4-Addukt **4** in 39 % Ausbeute.

Um den Mechanismus dieser einzigartigen Anellierung aufzuklären, verfolgten wir die Reaktion von **1** mit Zimtaldehyd **2e** (Abb. 2). Eine Minute nach Zugabe von TBAF lagen das 1,2-

[*] Prof. Dr. Y. Yamamoto, K. Aoyagi
 Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University
 Sendai 980-77 (Japan)
 Telefax: Int. + 22/217-6784
 E-mail: yoshi@yamamoto1.chem.tohoku.ac.jp
 Dr. H. Nakamura
 Kyushu University, Fukuoka 812 (Japan)
 Prof. Dr. B. Singaram
 University of California, Santa Cruz, CA 95064 (USA)
 Dr. J. Cai, Prof. Dr. H. Nemoto
 Institute for Molecular Science, Okazaki 444 (Japan)

Tabelle 1. Reaktion von **1** mit **2** [a].

Nr.	Enone und Enale	Produkt [b]	Ausb. [%]	d.r. [c] (syn:anti)
1		3a	83	58:42
2		3b	48	17:83
3		3c	77	–
4		3d	81	[d]
5		3e	76 [e]	56:44
6		3f	74	–
7		3g	52	40:60
8		3h	35 [f]	21:79
9		4	39	–

[a] Typische Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von **1** (1 Äquiv.) und **2a** (1.1 Äquiv.) in THF wurde bei Raumtemperatur unter Argon TBAF (3 Äquiv.) gegeben und die Mischung 10 min gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser abgebrochen und die Reaktionslösung mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Silicagel gereinigt (Hexan/AcOEt, 10/1). [b] Sofern die Konfiguration von **3** zweifelsfrei bestimmt werden konnte, ist das Hauptdiastereomer gezeigt. [c] Die Diastereomerenverhältnisse wurden ¹H-NMR-spektroskopisch und die Konfigurationen der Produkte röntgenstrukturanalytisch (**3a**), NOE-NMR-spektroskopisch (**3b** und **3g**) oder durch Vergleich mit den Konfigurationen von **3a** (**3e**) und **3g** (**3h**) bestimmt. [d] Es wurden drei Diastereomere im Verhältnis 55:34:11 erhalten, deren Konfigurationen nicht bestimmt wurden. [e] Die Reaktionszeit betrug 35 min. [f] Die Reaktion verlief schleppend, und das Produkt wurde nach 16 h in 35% Ausbeute erhalten.

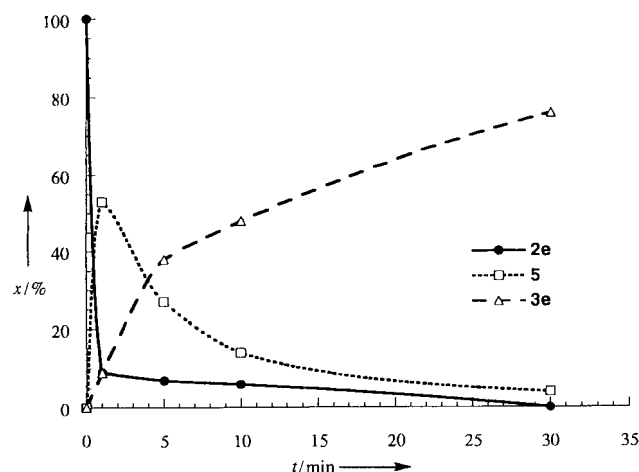


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Bildung von **5** und **3e** durch die TBAF-beschleunigte Reaktion von **1** mit **2e** in THF. Die Stoffmengenanteile (Ausbeuten) *x* wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der Carboracyclopentane **3** sowie von **4**.

3a: weißer Feststoff; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3325, 2976, 2586, 1458, 1384, 1342, 1166, 731 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (syn-Isomer) = 4.72 (m, 1H), 2.82 (m, 2H), 2.24 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 1.71 (m, 1H), 1.17 (d, *J* = 6.0 Hz, 3H); δ (anti-Isomer) = 4.65 (m, 1H), 3.01 (m, 1H), 2.36 (m, 1H), 2.25 (m, 1H), 2.05 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 1.13 (d, *J* = 6.0 Hz, 3H); Elementaranalyse: ber. für C₆H₁₈OB₁₀: C 33.63, H 8.47; gef.: C 33.98, H 8.41

3b: weißer Feststoff; IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3583, 3363, 2970, 2588, 665 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (anti-Isomer) = 4.31 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.60 (m, 2H), 2.28 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 2.06 (dd, *J* = 12.8, 8.8 Hz, 1H), 1.20 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H); δ (syn-Isomer) = 4.55 (dd, *J* = 7.6, 6.0 Hz, 1H), 3.01 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 2.18 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.13 (dd, *J* = 13.6, 9.2 Hz, 1H), 1.05 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H); Elementaranalyse: ber. für C₆H₁₈OB₁₀: C 33.63, H 8.47; gef.: C 33.36, H 8.47

3c: weißer Feststoff; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3367, 2978, 2596, 1334, 1074 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.67 (ddd, *J* = 8.0, 5.1, 5.0 Hz, 1H), 2.54 (dd, *J* = 14.8, 8.0 Hz, 2H), 2.18 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 2.02 (dd, *J* = 14.8, 5.1 Hz, 1H), 1.37 (d, *J* = 5.0 Hz, 3H), 1.32 (d, *J* = 5.0 Hz, 3H); HR-MS (EI): *m/z* ber. für C₇H₂₀OB₁₀: 230.2445; gef.: 230.2443; Elementaranalyse: ber. für C₇H₂₀OB₁₀: C 36.82, H 8.83; gef.: C 36.45, H 8.95

3d: weißer Feststoff; IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3853, 3448, 3066, 2968, 2588, 1498, 1149 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (α -Isomer) = 7.42–7.23 (m, 5H), 4.43 (dd, *J* = 7.0, 5.5 Hz, 1H), 3.53 (d, 10.5 Hz, 1H), 2.83–2.67 (m, 1H), 2.43 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 1.14 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H); δ (β -Isomer) = 7.42–7.23 (m, 5H), 4.67 (dd, *J* = 8.0, 5.5 Hz, 1H), 3.61 (d, 10.5 Hz, 1H), 3.19–3.08 (m, 1H), 2.25 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 0.98 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H); δ (γ -Isomer) = 7.42–7.23 (m, 5H), 4.52 (dd, *J* = 7.0, 5.5 Hz, 1H), 4.04 (d, 10.5 Hz, 1H), 3.07–2.97 (m, 1H), 2.30 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 1.06 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H); Elementaranalyse: ber. für C₁₂H₂₂OB₁₀: C 49.63, H 7.64; gef.: C 49.34, H 7.60

3e: weißer Feststoff; IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3583, 3413, 2586, 1748, 1074, 794 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (syn-Isomer) = 7.15–7.34 (m, 5H), 4.82 (m, 1H), 4.16 (dd, *J* = 9.5, 9.0 Hz, 1H), 2.83–3.05 (m, 1H), 2.39–2.53 (m, 1H), 2.10 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H); δ (anti-Isomer) = 7.15–7.34 (m, 5H), 4.82 (m, 1H), 3.92 (dd, *J* = 9.0, 8.5 Hz, 1H), 2.83–3.05 (m, 1H), 2.39–2.53 (m, 1H), 2.10 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H); HR-MS (EI): *m/z*: ber. für C₁₁H₂₀OB₁₀: 278.2452; gef. 278.2452

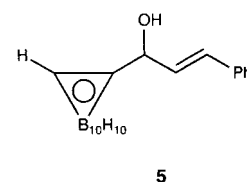
3f: weißer Feststoff; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3583, 3467, 2991, 2956, 2592, 1452, 1379 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.33–2.63 (m, 4H), 2.08 (s, 1H), 1.62 (s, 1H); Elementaranalyse: ber. für C₆H₁₈OB₁₀: C 33.63, H 8.47; gef.: C 33.50, H 8.81

3g: weißer Feststoff; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3565, 3487, 2856, 2594, 1452, 1385 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (anti-Isomer) = 3.08–2.93 (m, 1H), 2.45 (dd, *J* = 14.5, 7.7 Hz, 1H), 2.05 (s, 1H), 1.95 (dd, *J* = 14.5, 10.0 Hz, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.11 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H); δ (syn-Isomer) = 2.87–2.77 (m, 1H), 2.60 (dd, *J* = 14.5, 8.5 Hz, 1H), 2.00 (m, 1H), 1.62 (s, 3H), 1.18 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H); Elementaranalyse: ber. für C₇H₂₀OB₁₀: C 36.82, H 8.83; gef.: C 36.81, H 8.85

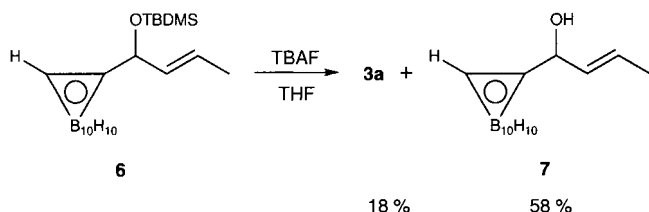
3h: weißer Feststoff; IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 3583, 3467, 2580, 2310, 2343, 665 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ (anti-Isomer) = 7.24–7.41 (m, 5H), 4.21 (dd, *J* = 10.5, 8.0 Hz, 1H), 2.75 (dd, *J* = 14.0, 10.5 Hz, 1H), 2.67 (dd, *J* = 14.0, 8.0 Hz, 1H), 2.13 (s, 1H), 1.69 (s, 3H); δ (syn-Isomer) = 7.24–7.41 (m, 5H), 4.04 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 2.77 (m, 2H), 2.17 (s, 1H), 1.74 (s, 3H); Elementaranalyse: ber. für C₁₂H₂₁OB₁₀: C 49.80, H 7.31; gef.: C 49.57, H 7.28

4: gelbe Flüssigkeit; IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 3781, 3085, 3060, 2933, 2586, 1716 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.66 (s, 1H), 1.20–2.66 (m, 9H); HR-MS (EI): *m/z*: ber. für C₈H₂₀OB₁₀: 242.2445; gef. 242.2452

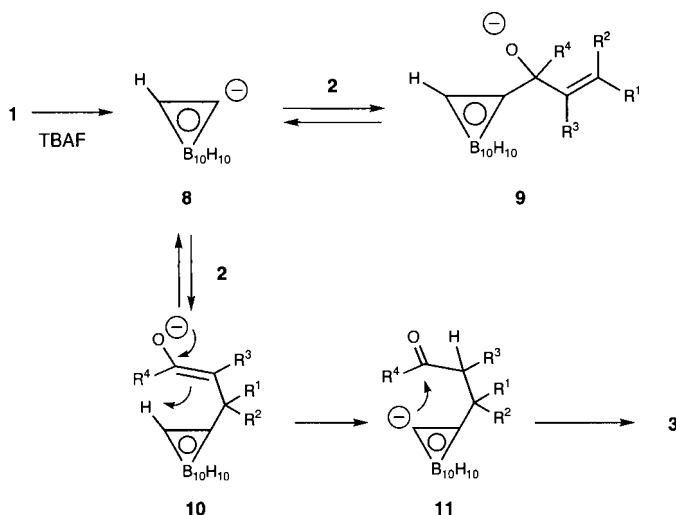
Addukt **5** und das cyclische Addukt **3e** in 53 bzw. 9% Ausbeute vor. Die Ausbeute an **5** nahm mit zunehmender Reaktionszeit allmählich ab und die an **3e** zu. Nach 30 Minuten betrug die Ausbeute an **3e** 76%, **2e** war vollständig umgesetzt, und **5** war nur noch in sehr kleiner Menge vorhanden.



Nach diesen Ergebnissen gingen wir davon aus, daß die [3+2]-Anellierung aus einer Sequenz aus kinetisch kontrollierter 1,2-Addition und anschließender Cyclisierung besteht. Tatsächlich erhielt man bei der Umsetzung von **6**^[9] mit TBAF das Addukt **3a** sowie das desilylierte Produkt **7** in 18 bzw. 58%



Ausbeute. Ein möglicher Mechanismus für diese beispiellose Anellierung ist in Schema 2 wiedergegeben. Das aus **1** mit TBAF gebildete anionische Intermediat **8** reagiert demnach in einer 1,2- und in einer 1,4-Addition mit **2** zum 1,2-Addukt **9** bzw. zum 1,4-Addukt **10**, die miteinander im Gleichgewicht



Schema 2. Mechanismus der [2+3]-Anellierung von **1** und **2**.

stehen sollten. Die Bildung von **9** ist nach den in Abbildung 2 gezeigten Ergebnissen ein kinetisch kontrollierter Prozeß. Aus dem thermodynamisch stabileren Addukt **10** entsteht durch Protonenaustausch das 1,2-Carboran-Anion **11**, das zu **3** cyclisiert.^[10] Im Fall von Cyclohexanon könnte das durch 1,4-Addition erhaltene Enolat zwar ein Proton vom Carborankäfig abspalten, aber die Annäherung der Carbonylgruppe an das so entstandene Carboran-Anion ist aus geometrischen Gründen nicht möglich, so daß mit **2i** keine Anellierung eintritt.

Derzeit untersuchen wir die Anwendungsbreite und die Grenzen dieser neuen Anellierung, insbesondere im Hinblick auf die Herstellung biologisch aktiver Carborane, die sich für die Bor-Neutroneneinfang-Therapie^[11] eignen.

Eingegangen am 6. August 1996 [Z9428]

Stichworte: Aldehyde · Anellierungen · Carborane · Ketone

[1] Übersichtsartikel: *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 240–314.

[2] a) Allylübergangsmetallkomplexe: A. Cutler, D. Ehntholt, W. P. Giering, P. Lennon, S. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancredi, D. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3495; M. Calligaris, G. Carturan, G. Nardin, A. Scriveranti, A. Wojcicki, *Organometallics* **1983**, *2*, 865; H. Kurosawa, A. Urabe, K. Miki, N. Kasai, *ibid.* **1986**, *5*, 2002; b) Allylsilane: R. L. Danheiser, D. J. Carini, A. Basak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1604; c) Trimethylenmethan: B. M. Trost, D. M. T. Chan, *ibid.* **1979**, *101*, 6432; B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1; d) Cyclopropenonacetale: D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 805; e) Nitron: R. L. Funk, G. L. Bolton, J. U. Daggett, M. M. Hansen, L. H. M. Horcher, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3479; W. Oppolzer, S. Siles, R. L. Snowden, B. H. Bakker, M.

Petrzlika, *ibid.* **1985**, *41*, 3497; A. Padwa, D. N. Kline, K. F. Koehler, M. Matzinger, M. K. Venkatraman, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3909; D. P. Curran, C. J. Fenk, *Tetrahedron. Lett.* **1986**, *27*, 4865.

[3] Über die Reaktion von 1,2-dikationischen C₂⁺ mit 1,3-dianionischen C₃⁻-Synthesebausteinen wurde berichtet: G. A. Molander, D. C. Shubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4683.

[4] A. Misumi, K. Iwanaga, K. Furuta, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3343; K. Furuta, A. Misumi, A. Mori, N. Ikeda, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 669; A. Misumi, K. Furuta, H. Yamamoto, *ibid.* **1984**, *25*, 671.

[5] T. Ibuka, T. Aoyagi, F. Yoneda, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, C18.

[6] Synthese von **1**: Zu einer Lösung von 1,2-Dicarbadodecaboran (0.72 g, 5 mmol) in wasserfreiem THF (50 mL) wurde bei –78 °C tropfenweise und unter Rühren *n*BuLi in Hexan (1.6 M, 3.13 mL, 5 mmol) gegeben. Die Mischung wurde 30 min bei –78 °C gerührt, worauf man Trimethylsilylchlorid (0.67 mL, 5.28 mmol) tropfenweise zugab. Die Lösung wurde 1 h gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Man extrahierte die Reaktionslösung mit Diethylether und trocknete den Extrakt über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde verdampft und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Hexan), wobei **1** als weißer Feststoff in 86 % Ausbeute (0.93 g, 4.3 mmol) erhalten wurde. In diesem Fall wurde kein Bis(trimethylsilyl)-substituiertes Carboran erhalten; die Verwendung einer verdünnten Lösung von Lithiocarboran ist zur selektiven Herstellung des monosilylierten Carborans wesentlich.

[7] Bei der palladiumkatalysierten Addition eines Carboranyltributylstannans an Zimtaldehyd wurde nur das 1,2-Addukt erhalten: H. Nakamura, N. Sadayori, M. Sekido, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2581.

[8] Die durch TBAF beschleunigte Addition von **1** an aromatische und aliphatische Aldehyde lieferte 1,2-Addukte in guten bis sehr guten Ausbeuten: J. Cai, H. Nemoto, H. Nakamura, B. Singaram, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1996**, 791.

[9] Der Silylether **6** wurde durch 1,2-Addition von 1-Lithio-1,2-dicarba-closo-dodecaboran(12) an Crotonaldehyd in THF hergestellt.

[10] Der Mechanismus dieser Reaktion, der eine Sequenz aus 1,4-Addition, Protonenaustausch und Addition enthält, ähnelt dem der Reaktion von 2,3-Bis(phenylsulfonyl)-1,3-butadien mit aktivierten Methylenen: A. Padwa, S. S. Murphree, Z. Ni, S. H. Watterson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3829.

[11] Übersichtsartikel: M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 950.

Dem Chlorophyllabbau in Pflanzen auf der Spur – Konstitutionsaufklärung eines „fluoreszierenden“ Chlorophyllkataboliten

Walter Mühlecker, Karl-Hans Ongania, Bernhard Kräutler,* Philippe Matile und Stefan Hörtensteiner

Beim Chlorophyllabbau in Pflanzen, bis vor kurzem noch ein großes biologisches Rätsel,^[1] werden die grünen Pigmente in seneszenten Blättern^[2] unerwartet rasch zu farblosen, „nicht-fluoreszierenden“ linearen Tetrapyrrolen abgebaut.^[3–7] Ein erstes und allen früheren Erwartungen^[1] widersprechendes Struktur-Leitmotiv beim Chlorophyllabbau wurde vor etwa fünf Jahren durch die Aufklärung der Struktur des Secophytopyrrolinats *Hv*-NCC-1 **1** aus seneszenten Primärblättern von Gerste (*Hordeum vulgare* cv. Gerbel) ermittelt.^[4] Inzwischen sind aus vergilbenden Blättern verschiedener Pflanzenarten weitere farblose („nichtfluoreszierende“) Chlorophyllkataboliten isoliert worden,^[5–7] die alle den in **1** festgestellten Strukturtyp

[*] Prof. Dr. B. Kräutler, Mag. W. Mühlecker, Univ.-Doz. Dr. K.-H. Ongania
Institut für Organische Chemie der Universität
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)
Telefax: Int. + 512/507-2892
E-mail: Bernhard.Kraeutler@uibk.ac.at
Prof. Dr. P. Matile, Dr. S. Hörtensteiner
Institut für Pflanzenbiologie, Universität Zürich (Schweiz)