

158. Kreuzkonjugierte Cyanine und Merocyanine aus Salzen 1-substituierter 2,3-Dimethylchinoxaline

2. Mitteilung¹⁾

Über die oxydative Umwandlung der Farbbasen

von Dieter Schelz

Institut für Farbenchemie der Universität, St. Johans-Vorstadt 10, CH-4056 Basel

(19. III. 82)

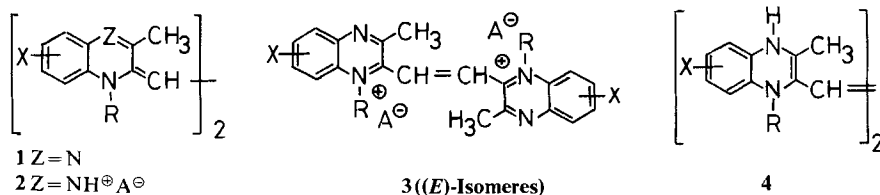
Crossconjugated Cyanines and Merocyanines, Obtained from Salts of 1-Substituted 2,3-Dimethylquinoxalines. 2nd Communication¹⁾. On the Syntheses of Dehydro-Forms

Summary

Products **3** of the readily oxidized **1** and **2** are found to be sensitive to solvolysis, especially when X and R are electron-withdrawing substituents. In some cases, the salts **3** could be identified as the oxidation products of the salts **9**. The oxidation of **9p** (X=5,6-benzo, R=CH₃) by an alkaline solution of K₃Fe(CN)₆ leading to the quinoxalinone **10p** is compared with the voltammetric oxidation of **8l** (X=H, R=4-ClC₆H₄) and related to *Viehe's* [15] *c, d*-stabilized radicals. ¹H-NMR.-spectra of the salts **3** are discussed with regard to the (*E/Z*)-isomers.

Indigoide Strukturelemente der Farbstoffe **1** [1] und **2** [2] lassen erwarten, dass ihre Reduktion zu Leukoformen **4** und/oder **4'** und ihre Oxydation zu Analogon des Dehydroindigos, den quartären Salzen **3** führt (*Schema 1*)²⁾. Da Akzeptorsubstituenten die Reduktion, Donorsubstituenten die Oxydation eines Substrates fördern und die Umwandlung von **1** zu **2** die Akzeptorwirkung von N(4) verstärkt, scheint es auf den ersten Blick zweckmässig, die Oxydation (von **1**) in neutralem

Schema 1



1) 1. Mitteilung siehe [1].

2) 4' = stabilere Tautomere von **4**.

bis alkalischem Medium und die Reduktion (von **2**) in saurem Medium durchzuführen.

Das zu **3** analoge Quartärsalz **6** (s. unten, *Schema 2*) ist jedoch in alkalischem Medium nicht stabil; nach Addition eines Hydroxid-Ions erleidet **6** eine reversible Gerüstumlagerung [3].

Oxydation von 1 oder 2. – Akzeptorsubstituierte Quartärsalze **3** sind in protischen Medien bereits bei relativ niedrigen pH-Werten instabil³⁾. Eine Oxydation von **1** oder **2** durch Metalloxide (vgl. [4]), die eine wässrige Aufarbeitung erfordert, ist daher in diesen Fällen nicht empfehlenswert.

Als besonders vorteilhaft erwies sich dagegen die Oxydation von **1** mit Nitrosyltetrafluoroborat in Nitromethan/Perchlorsäure; *Tabelle 1* gibt einen Überblick über die dabei erzielten Ausbeuten an **3**. Ohne Zusatz von Perchlorsäure kristallisierten Salze **3'**, deren Elementaranalyse partielle Umwandlung von BF_4^- in BF_3OH^- vermuten lässt (s. *Exper. Teil*).

Isolierte Farbsalze **2** (A = ClO_4) [5] lösen sich vorzugsweise in polaren Medien wie Dimethylsulfoxid oder Nitromethan; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ihrer Lösungen in CD_3NO_2 bzw. $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ zeigen häufig Störungen der Signale, die auf die Anwesenheit von Radikalen hinweisen. Nach Zugabe von Säure erfolgt in den verdünnten Lösungen rasch ein Farbumschlag von Blau nach Gelb (Ausnahme: akzeptorsubstituierte Salze **2**); die danach erhältlichen Spektren sind mit denen isolierter Dehydroformen **3** identisch (durch Säurezusatz wird die Oxydationsfähigkeit der verwendeten Lösungsmittel aktiviert; DMSO siehe [6]; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ bei *Skraup*-Synthesen siehe [7] [8]).

Tabelle 1. Erzielte Ausbeuten an Dehydroformen **3** nach Oxydation der Farbstoffe **1** mit Nitrosyltetrafluoroborat (**12**) oder Metalloxiden in Gegenwart von HClO_4 und der Salze **9** mit Silberoxid in aprotisch polarem Medium

Nr.	X	R	Reaktant	Methode	Lösungsmittel	Ausb. [%]
3a	6- NO_2	C_6H_5	1a	$\text{NO}^+/\text{HClO}_4$	CH_3NO_2	91
3b	6- SO_2CH_3	C_6H_5	1b	$\text{NO}^+/\text{HClO}_4$	$\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{CH}_3\text{CN}$	93
3c	6-CN	C_6H_5	1c	$\text{NO}^+/\text{HClO}_4$	CH_3NO_2	87
3d	6- CF_3	C_6H_5	1d	$\text{HgO}/\text{HClO}_4^{\text{a)}$	CH_3COOH	64
3e	6- COOEt	C_6H_5	1e	$\text{NO}^+/\text{HClO}_4$	CH_3NO_2	76
3f	6-Br	C_6H_5	1f	$\text{HgO}/\text{HClO}_4^{\text{a)}$	CH_3NO_2	82
3g	6-Cl	C_6H_5	1g	$\text{HgO}/\text{HClO}_4^{\text{a)}$	CH_3NO_2	90
3h	H	C_6H_5	1h	$\text{NO}^+/\text{HClO}_4$	$\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{CH}_3\text{CN}$	94
3i	6- CH_3	C_6H_5	1i	$\text{HgO}/\text{HClO}_4^{\text{a)}$	CH_3NO_2	87
3j	6- OCH_3	C_6H_5	1j	$\text{HgO}/\text{HClO}_4^{\text{a)}$	CH_3NO_2	93
3j	6- OCH_3	C_6H_5	9j	Ag_2O	$\text{DMSO}/\text{CH}_3\text{CN}$	26
3k	8-aza ^{b)}	C_6H_5	1k	$\text{NO}^+/\text{HClO}_4$	$\text{CH}_3\text{NO}_2/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	50
3l	H	4- ClC_6H_4	1l	$\text{MnO}_2/\text{HClO}_4$	CH_3CN	89
3l	H	4- ClC_6H_4	9l	Ag_2O	CH_3CN	34
3m	6- NO_2	CH_3	1m	$\text{NO}^+/\text{HClO}_4$	CH_3NO_2	92
3n	6,7- $(\text{CH}_3)_2$	CH_3	9n	Ag_2O	DMSO	6

a) Rote HgO-Modifikation.

b) In Formel **3** ist H-C(8) durch N zu ersetzen.

³⁾ Partielle Umwandlung von **3** zu farbigen Folgeprodukten erfolgt in der Regel auch während der Laufzeit von Dünnschichtchromatogrammen (z. B. Kieselgel mit Essigester/Eisessig 10:1).

¹H-NMR.-Spektren. – Charakteristisch für **1** [1], **2** [2] und **3** sind Singulette für die Protonen der Methinkette und der Methylgruppen an C(2) und C(3) der Chinoxalinringe. Beim Übergang von **1** zu **2** und von **2** zu **3** verschieben sie sich infolge der Salzbildung bzw. Dehydrierung zunehmend nach tiefem Feld.

Für die Di quartärsalze **3** sind (*E*, *Z*)-isomere Formen zu postulieren, die sich im ¹H-NMR.-Spektrum in den Signalen von HC–C(2) unterscheiden sollten. Wegen der Anhäufung raumerfüllender Substituenten in Nachbarschaft zu den zentralen Methin–C–Atomen dürften die Farbbasen **1** und Farbsalze **2** jedoch in Konformationen vorliegen, die bei der Oxydation die Bildung von (*E*)-**3** begünstigen. Tatsächlich wurden in der Regel keine auf ein (*E/Z*)-Gemisch hinweisende Signale registriert. Die in *Tabelle 2* wiedergegebenen chemischen Verschiebungen für HC–C(2) sind daher den (*E*)-Isomeren zuzuordnen. Nur im Spektrum von **3n** (*X* = 6, 7-

Tabelle 2. FT. – ¹H-NMR.-spektroskopische Daten der 2,2'-Vinylendichinoxalinium-perchlorate **3** in CD₃NO₂

Nr.	X	R	A	Chemische Verschiebung ^{a)}		
				HC–C(2)	H ₃ C–C(3)	übrige H-Atome
3a	6-NO ₂	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,56	2,76	9,23 (<i>d</i> , H–C(5)); 8,73 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(7)); 8,03–7,62 (<i>m</i> , 6 arom. H)
3b	6-SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,55	2,78	8,95 (<i>d</i> , H–C(5)); 8,44 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(7)); 8,03–7,63 (<i>m</i> , 6 arom. H); 3,30 (<i>s</i> , CH ₃ S)
3c	6-CN	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,52	2,75	8,86 (<i>d</i> , H–C(5)); 8,24 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(7)); 8,01–7,58 (<i>m</i> , 6 arom. H)
3d	6-CF ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,53	2,76	8,79 (<i>d</i> , H–C(5)); 8,28 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(7)); 8,00–7,63 (<i>m</i> , 6 arom. H)
3e	6-COOEt	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,50	2,76	9,01 (<i>d</i> , H–C(5)); 8,56 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(7)); 8,01–7,54 (<i>m</i> , 6 arom. H); 4,51 (<i>qa</i> , CH ₃ CH ₂ O); 1,46 (<i>t</i> , CH ₃ CH ₂ O)
3f	6-Br	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,41	2,71	8,66 (<i>d</i> , H–C(5)); 8,17 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(7)); 7,99–7,35 (<i>m</i> , 6 arom. H)
3g	6-Cl	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,42	2,70	8,47 (<i>d</i> , H–C(5)); 8,11–7,53 (<i>m</i> , 7 arom. H)
3h	H	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,44	2,72	8,52–7,37 (<i>m</i> , 9 arom. H)
3i	6-CH ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,37	2,72	8,23 (<i>d</i> , H–C(5)); 8,03–7,54 (<i>m</i> , 6 arom. H); 7,37 (<i>d</i> , H–C(8)); 2,69 (<i>s</i> , H ₃ C–C(6))
3j	6-OCH ₃	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,28	2,66	7,97–7,30 (<i>m</i> , 8 arom. H); 4,15 (<i>s</i> , CH ₃ O)
3k'	8-aza ^{b)}	C ₆ H ₅	BF ₄	7,50	2,80	9,20 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(5)); 8,86 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(7)); 8,28 (<i>d</i> × <i>d</i> , H–C(6)); 7,93–7,52 (<i>m</i> , 5 arom. H) ^{c)}
3l	H	4-Cl–C ₆ H ₄	ClO ₄	7,46	2,86	8,54–7,49 (<i>m</i> , 8 arom. H)
3m	6-NO ₂ ^{d)}	CH ₃	ClO ₄	8,17	3,30	9,29–8,74 (<i>m</i> , 3 arom. H); 4,97 (H ₃ C–N(1))
3n	6,7-(CH ₃) ₂	CH ₃	ClO ₄	7,95/7,37 ^{e)}	3,17	8,32 (<i>s</i> , H–C(8)); 8,22 (<i>s</i> , H–C(5)); 4,80 (<i>s</i> , H ₃ C–N(1)); 2,75 (<i>s</i> , H ₃ C–C(6)); 2,70 (<i>s</i> , H ₃ C–C(7))

a) In ppm relativ zu Tetramethylsilan (= 0 ppm).

b) In Formel **3** ist H–C(8) durch N zu ersetzen.

c) Zuordnung für H–C(5) und H–C(7) ist unsicher.

d) Spektrum in CF₃COOH (mit wenig C₆D₆) nach Einwaage von **1n** und Oxydation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon: 8,23 (*s*, HC–C(2)); 4,76 (*s*, H₃C–N(1)); 3,23 (*s*, H₃C–C(3)).

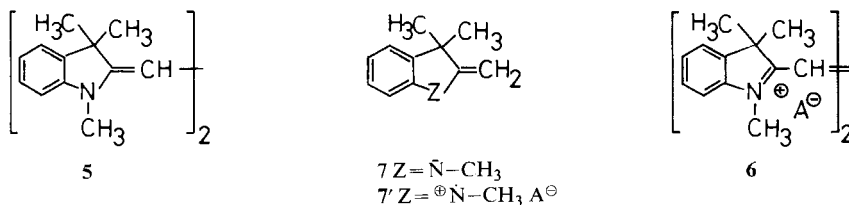
e) (*E/Z*)-Verhältnis ca. 8:1.

(CH₃)₂; R = CH₃) tritt ein zusätzliches, vom (*Z*)-Isomeren stammendes Signal bei 7,37 ppm auf. Die Differenz zum Signal von (*E*)-**3n** beträgt 0,58 ppm und entspricht somit dem Verschiebungsunterschied der entsprechenden Signale von *cis*- und *trans*-Stilben (vgl. [9–12])⁴). Das Salz **3n** ist jedoch bisher das einzige Beispiel, bei welchem offensichtlich ein (*E/Z*)-Gemisch (Verhältnis *ca.* 8 : 1) anfiel.

Fluoreszenzeigenschaften. – Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 366 nm (z.T. auch bei Anregung mit 254 nm) zeigen die Di quartärsalze **3** eine von der Substitution stark beeinflusste Fluoreszenz: In Lösung (Nitromethan) werden Intensitätsmaxima mit **3g** (X = Cl, R = C₆H₅) und **3j** (X = OCH₃, R = C₆H₅) erreicht; **3j** fluoresziert wie **3h** (X = H, R = C₆H₅) und **3n** (X = 6,7-(CH₃)₂, R = CH₃) auch im kristallinen Zustand auffällig stark. Der Vertreter **3f** (X = Br, R = C₆H₅) zeigt wie die akzeptorsubstituierten Salze **3a–d** keine Fluoreszenz; eine für **3f** vermutete Phosphoreszenz konnte nicht nachgewiesen werden.

Oxydation von Methylidenbasen **8 und Chinoxalinium-perchloraten **9**.** – Das 1,3,3-Trimethyl-2-methylidenindolin (**7**) lässt sich oxydativ über eine Radikalstufe **7'** in eine zu **1** analoge Base **5** umwandeln [13] (*Schema 2*), die in Acetonitril bei –60 mV und +280 mV (Ag/AgCl) je ein Elektron abgibt [13]. Da andererseits das Spitzenpotential aus einem cyclischen Voltammogramm von **7** (in DMF) gegen Ag/AgCl +0,8 V beträgt [14], lässt sich **5** nur unter der Bedingung einer raschen Kristallisation isolieren, andernfalls erhält man **6** bzw. Folgeprodukte von **6**.

Schema 2



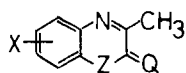
Analoge Potentialdifferenzen sind grundsätzlich auch im Vergleich der Farbbasen **1** mit den Methylidenbasen **8** zu erwarten, so dass bei der Oxydation von **8** neben **1** auch die Dehydroformen **3** respektive deren Folgeprodukte anfallen sollten.

Oxydation in stark alkalischem Bereich. Unter extremen pH-Bedingungen (Alkali oder Säure) liess sich bei der Oxydation von **8** oder **9** jedoch weder die Bildung von **1** noch die von **3** nachweisen. In der Regel fielen stattdessen Gemische nicht identifizierter Umwandlungsprodukte an. Erstaunlicherweise wurde aber nach Oxydation von **9p** (R = CH₃, X = 5,6-benzo) mit einer alkalischen Lösung von Trikalium-hexacyanoferrat ein gut kristallisierendes Produkt isoliert, das nach

⁴) Der Einfluss der (*E/Z*)-Isomerie auf die chemische Verschiebung der restlichen Protonen von **3n** dürfte klein sein, so dass die entsprechenden Verschiebungsunterschiede $\delta_{cis}-\delta_{trans}$ das Auflösungsvermögen des Spektrometers nicht übersteigen. Tatsächlich wurden keine weiteren von (*Z*)-**3n** stammenden ¹H-NMR.-Signale festgestellt.

Abtrennen einer geringfügigen Verunreinigung als Chinoxalinon **10p** ($R = \text{CH}_3$, $X = 5,6\text{-benzo}$) identifiziert wurde (*Schema 3*)⁵⁾:

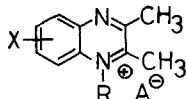
Schema 3



8 $Z = \text{N-R}$, $Q = \text{CH}_2$

8' $Z = \text{N}^{\oplus}\text{-R A}^{\ominus}$, $Q = \text{CH}_2$

10 $Z = \text{N-R}$, $Q = \text{O}$



9



11p

c, d-stabilisiert,
vgl. [15]

In Analogie zur Oxydation des 1,3,3-Trimethyl-2-methylidenindolins (**7**) darf angenommen werden, dass im ersten Reaktionsschritt **8p** zu einem Radikalkation **8'p** oxydiert wird (*Schema 3*). Mit einem Konzept von *Viehe* [15] lassen sich die unterschiedlichen Folgereaktionen von **8'p** und **7'** dann leicht verstehen: Durch Aufnahme eines Hydroxid-Ions oder eines anderen Nucleophils (Y^-) an der Methylidengruppe von **8'p** resultieren *capto-dativ* (*c, d*)-stabilisierte Radikale **11p**, so dass in vergleichbaren Lösungen die aktuelle Konzentration von **8'p** stets viel kleiner sein wird als die von **7'**, dem die strukturbedingten Voraussetzungen für eine derartige Stabilisierung fehlen⁶⁾.

Der weitere Ablauf der Reaktion ist noch unklar. Die erforderliche Dosierung des Oxydationsmittels ist mit einem Molverhältnis $9/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ von 1 : 2, 1 jedoch bemerkenswert niedrig.

Voltammetrische und coulometrische Messungen. Als Vergleichssubstanz für das bisher nicht isolierte **8p** ($R = \text{CH}_3$, $X = 5,6\text{-benzo}$) wurde **8l** ($R = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $X = \text{H}$) [17] gewählt, dessen Halbstufenpotential aus Gleichstromvoltammogrammen in Acetonitril zu +0,85 V (Ag/AgCl/ges. KCl) bestimmt wurde (geschätzter Wert für das Halbstufenpotential von **8p**: +0,82 ± 0,02 V).

Da vorauszusehen ist, dass aufgrund der unterschiedlichen Substitution die Ladung am Zentrum N(1) in **8'p** besser stabilisiert wird als in **8l**, dürfte **8'p** bei weniger positivem Potential anfallen. Im Vergleich mit **7'** sind in **8'p** als Strukturänderungen die zu einer besseren Delokalisierung des ungepaarten Elektrons führende Anellierung des Benzolkerns und der Einbau des elektronenanziehenden zweiten Ring-N-Atoms zu berücksichtigen.

Dass der Übergang vom neutralen zum basischen Reaktionsmedium eine Änderung im Reaktionsablauf verursacht, liess sich auch anhand von zwei coulometrischen Messungen demonstrieren: Mit Lösungen der Base **8l** in Acetonitril lässt sich ein befriedigender elektrochemischer Umsatz nur dann erzielen, wenn die Elektroden in kurzen Intervallen durch Spülen mit DMF oder CHCl_3 gereinigt werden. Nach Zusatz von Pyridin oder Collidin zur Lösung in Acetonitril erfolgt bei +1 V (Ag/AgCl) mit der Überföhrungszahl $n = 2$ eine rasche und vollständige Oxydation.

Oxydation bei Koexistenz von 8 und 9. Dass mit Hilfe milder Oxydationsmittel aus **8** oder **9** dennoch die Farbbasen **1** entstehen, wird durch die intermediäre

5) Die Übertragung dieses Umwandlungsprinzipes auf anders substituierte Beispiele **9** – insbesondere auf *N*-Phenylderivative – bereitet zur Zeit noch Schwierigkeiten. Häufig kristallisieren anstelle der erwarteten Produkte **10** die Methylidenbasen **8** aus den Reaktionslösungen aus.

6) Gleichartige *c, d*-stabilisierte Radikale erhält man auch durch Addition eines Radikals $Y \cdot$ an **8** [16].

Bildung von Leukoformen **4** und/oder **4'** verständlich, worauf bereits an anderer Stelle hingewiesen wurde [1] [4]. Bei Überdosierung des Oxydationsmittels (vgl. [1]) sanken die Ausbeuten an **1** bzw. **2** zugunsten der Bildung von **3**, das bei entsprechender Aufarbeitung isoliert werden konnte. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die direkte Oxydation von **8** oder **9** zu **3** jedoch nicht empfehlenswert (überwiegend unveröffentlichte Versuche, vgl. *Tabelle 1* und *Exper. Teil*).

Zugabe von Zink-Staub vor der Aufarbeitung der Reaktionsgemische beeinträchtigte die Ausbeute an **1**. Nach alkalischer Aufarbeitung konnten weder die Salze **3** nachgewiesen noch entsprechende Folgeprodukte isoliert werden (vgl. [1]). Die gesuchten Produkte gaben sich jedoch in Massenspektren angereicherter Fraktionen, die nach Abtrennen der Farbbasen **1** ($C_{20}H_{14}N_4R_2X_2$) aus den Mutterlaugen gewonnen wurden, durch auffällige Fragment-Ionen $C_{20}H_{12}N_4R_2X_2^+$ zu erkennen (wahrscheinlich Addition von Nucleophilen A^\ominus an **3** während der Aufarbeitung und Abspaltung von HA im Spektrometer). Die Umsetzung isolierter Proben von **3** mit nucleophilen Reaktionspartnern steht noch aus.

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* wird bestens gedankt.

Experimenteller Teil

Synthese der Farbbasen I und allgemeine Angaben. – Siehe [1].

Herstellung der Vinylendichinoxalinium-bis-perchlorate 3 durch Oxydation der Farbbasen I. – **3,3'-Dimethyl-6,6'-dinitro-1,1'-diphenyl-2,2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (3a).** In 20 ml CH_3NO_2 wurden 0,25 g (0,45 mmol) Farbbase **1a** mit 0,05 g (0,43 mmol) Nitrosyltetrafluorborat (**12**) und 0,2 ml 70proz. wssrg. $HClO_4$ -Lösung (**13**) 10 Min. bei RT. gerührt. Die schmutzig gelbe Lösung wurde filtriert und das Produkt durch Zugabe von Essigester und Et_2O gefällt. Nach Trocknen i.V. im Exsikkator über Schwefelsäure 0,31 g (91%) **3a** als gelbe, lichtempfindliche (Grünfärbung) und hygroskopische Kristalle, Smp. > 350° (Zers. unter Verfärbung ab ca. 200°).

$C_{32}H_{24}Cl_2N_6O_{12} + 1,3 H_2O$ (778,9)	Ber. C 49,3	H 3,4	N 10,8	H_2O 3,0%
	Gef. „ 49,5	„ 3,6	„ 10,9	„ 3,2%

Analysenprobe aus Nitropropan (getrocknet bei 115°/0,1 Torr):

$C_{32}H_{24}Cl_2N_6O_{12} + 0,4 H_2O$ (762,7)	Ber. C 50,4	H 3,3	Cl 9,3	N 11,0%
	Gef. „ 50,4	„ 3,4	„ 9,2	„ 11,0%

3,3'-Dimethyl-6,6'-dimesyl-1,1'-diphenyl-2,2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (3b). In 40 ml CH_3NO_2/CH_3CN 1:1 und 0,3 ml **13** wurden 0,22 g (0,35 mmol) **1b** mit 0,04 g (0,34 mmol) **12** bei RT. 15 Min. gerührt. Aus der filtrierten Lösung wurde das Produkt durch Zusatz von Et_2O gefällt. Nach Trocknen über H_2SO_4 0,27 g (93%) **3b**. Analysenprobe aus $CH_3NO_2/Toluol$: Smp. > 350° (Zers. unter Grünfärbung ab ca. 200°, Schwarzfärbung ab ca. 250°).

$C_{34}H_{30}Cl_2N_4O_{12}S_2$ (821,7)	Ber. C 49,7	H 3,7	Cl 8,6	N 6,8%
	Gef. „ 49,6	„ 3,6	„ 8,8	„ 6,8%

6,6'-Dicyano-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-2,2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (3c). In 4 ml CH_3NO_2 wurden 0,28 g (0,54 mmol) **1c** mit 0,04 g (0,34 mmol) **12** und 0,2 ml **13** 10 Min. bei RT. gerührt. Die Kristallisation wurde durch Zugabe von ca. 4 ml CH_2Cl_2 vervollständigt, der Niederschlag abgesaugt, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i.V. im Exsikkator bei 70° getrocknet: 0,34 g (87%) **3c**. Analysenprobe aus CH_3NO_2 /Essigsäureanhydrid/ Et_2O : Smp. > 350° (Zers. ab 200°).

$C_{34}H_{24}Cl_2N_6O_8$ (715,5)	Ber. C 57,1	H 3,4	Cl 9,9	N 11,7%
	Gef. „ 57,3	„ 3,5	„ 9,8	„ 11,7%

3, 3'-Dimethyl-6, 6'-trifluormethyl-1, 1'-diphenyl-2, 2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3d**). In 5 ml Eisessig/70proz. wssrg. HClO₄-Lösung 10:1 wurden 0,13 g (0,30 mmol) HgO heiss gelöst. Nach Abkühlen auf RT. wurden 0,19 g (0,24 mmol) **1d** zugegeben. Das Gemisch wurde ca. 15 Min. gerührt, dann mit reichlich CH₂Cl₂ verdünnt, die filtrierte Lösung eingengt und das Produkt mit Essigester gefällt: 0,16 g (64%) **3d**. Analysenprobe aus ClCH₂CH₂Cl: Smp. > 350°; bei schnellem Aufheizen ca. 280° (Zers.)⁷⁾.

C ₃₄ H ₂₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₈	Ber. C 51,0	H 3,0	Cl 8,8	F 14,2	N 7,0%
(801,5)	Gef. ,, 50,9	,, 3,3	,, 8,7	,, 14,4	,, 7,0%

6, 6'-Bis(äthoxycarbonyl)-3, 3'-dimethyl-1, 1'-diphenyl-2, 2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3e**). In 1 ml CH₃NO₂ wurden 0,16 g (0,26 mmol) **1e** und 0,2 ml **13** vorgelegt. Nach Zusatz von 0,03 g (0,26 mmol) **12** erfolgte sofortiger Farbumschlag nach Gelb. Fälln mit Et₂O ergab 0,16 g (76%) **3e**. Analysenprobe aus CH₃CN/Et₂O: Smp. > 350° (Zers. ca. 200°).

C ₃₈ H ₃₄ Cl ₂ N ₄ O ₁₂	Ber. C 56,4	H 4,2	Cl 8,8	N 6,9%
(809,6)	Gef. ,, 56,2	,, 4,1	,, 8,8	,, 7,0%

6, 6'-Dibrom-3, 3'-dimethyl-1, 1'-diphenyl-2, 2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3f**). In 6 ml **13**/CH₃NO₂ 1:5 wurden 0,35 g (0,81 mmol) HgO heiss gelöst. Nach Abkühlen und Zugabe von 0,50 g (0,80 mmol) **1f** wurde 40 Min. bei RT. gerührt, mit ca. 150 ml CH₃NO₂ verdünnt und mehrmals mit verd. wssrg. HClO₄-Lösung extrahiert. Der Eindampfrückstand der org. Phase wurde mit ClCH₂CH₂Cl aufgenommen, das Produkt abgesaugt und mit wenig Aceton und Et₂O gewaschen: 0,54 g (82%) **3f**. Analysenprobe aus CH₃CN/12proz. wssrg. HClO₄-Lösung.

C ₃₂ H ₂₄ Br ₂ Cl ₂ N ₄ O ₈	Ber. C 46,7	H 2,9	Br 19,4	N 6,8%
(822,3)	Gef. ,, 46,7	,, 3,3	,, 19,2	,, 6,7%

6, 6'-Dichlor-3, 3'-dimethyl-1, 1'-diphenyl-2, 2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3g**). In 6 ml **13**/CH₃NO₂ 1:5 wurden 0,40 g (0,92 mmol) HgO heiss gelöst. Nach Abkühlen auf ca. 50° und Zugabe von 0,49 g (0,92 mmol) **1g** wurde 60 Min. bei RT. gerührt. Durch Fälln mit dem 4fachen Vol. Essigester wurden 0,63 g mit anorg. Salz (1,1% Hg) verunreinigtes Rohprodukt erhalten: ca. 90% **3g**. Analysenprobe aus CH₃CN mit wenig verd. wssrg. HClO₄-Lösung (getrocknet bei 95°/0,1 Torr): Smp. > 350° (Zers. ab 200°).

C ₃₂ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ O ₈ + 0,2 CH ₃ CN	Ber. C 52,4	H 3,3	Cl 19,1	N 7,9	O 17,2%
(742,6)	Gef. ,, 52,3	,, 3,3	,, 18,9	,, 7,9	,, 17,2%

3, 3'-Dimethyl-1, 1'-diphenyl-2, 2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3h**). In 20 ml CH₃CN/CH₃NO₂ 1:1 wurden 0,35 g (0,90 mmol) **1h** mit 0,07 g (0,60 mmol) **12** und 0,4 ml **13** 50 Min. bei RT. gerührt. Nach Filtrieren, Einengen und Zugabe von 20 ml Et₂O wurde der Niederschlag abgesaugt und mit CHCl₃ gewaschen: 0,47 g (94%) **3h**. Analysenprobe aus CH₃NO₂/HClO₄ mit wenig Essigsäureanhydrid: Smp. > 355° (Zers. ab ca. 200°).

C ₃₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₈	Ber. C 57,8	H 3,9	Cl 10,7	N 8,4%
(665,5)	Gef. ,, 57,6	,, 3,9	,, 10,5	,, 8,5%

3, 3', 6, 6'-Tetramethyl-1, 1'-diphenyl-2, 2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3i**). In 7 ml CH₃NO₂ wurden 0,29 g (0,67 mmol) HgO mit 0,8 ml **13** heiss gelöst. Nach Abkühlen und Zugabe von 0,33 g (0,67 mmol) **1i** wurde 60 Min. bei RT. gerührt, das Produkt durch Zugabe von Essigester gefällt, mit verd. wssrg. HClO₄-Lösung, Aceton und Et₂O gewaschen und getrocknet: 0,40 g (87%) **3i**. Analysenprobe aus CH₃CN/verd. wssrg. HClO₄-Lösung: Smp. > 350° (Zers.).

C ₃₄ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ O ₈	Ber. C 58,9	H 4,4	Cl 10,2	N 8,1%
(693,5)	Gef. ,, 58,7	,, 4,5	,, 9,9	,, 8,3%

6, 6'-Dimethoxy-3, 3'-dimethyl-1, 1'-diphenyl-2, 2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3j**). Eine Lösung von 0,36 g (0,83 mmol) HgO und 0,5 ml **13** in 3 ml CH₃NO₂ wurde zusammen mit 0,44 g (0,84 mmol) **1j** bis zur Kristallisation des gelben Produktes gerührt. Nach Zusatz von je 300 ml CH₂Cl₂ und verd. wssrg. HClO₄-Lösung wurde die org. Phase abgetrennt, eingengt und das Produkt durch

⁷⁾ Lichtdurchlässig zwischen gekreuzten Nicols bis 220°.

Zusatz von Et₂O gefällt: 0,57 g (93%) **3j**. Analysenprobe aus CH₃CN/verd. wssrg. HClO₄-Lösung: Smp. ca. 265° (Zers.).

C ₃₄ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ O ₁₀ (725,5)	Ber. C 56,3 Gef. .. 56,4	H 4,2 .. 4,5	Cl 9,8 .. 9,8	N 7,7 .. 7,9	O 22,1% .. 21,9%
---	-----------------------------	-----------------	------------------	-----------------	---------------------

3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-8,8'-diaz-2,2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3k**). In 3 ml CH₃NO₂ wurde ein Gemisch von 0,11 g (0,23 mmol) **1k**, 0,03 g (0,26 mmol) **12**, 0,2 ml **13** und 3 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. bei RT. gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Essigsäureanhydrid und CH₂Cl₂ gewaschen und bei 20 Torr über H₂SO₄ getrocknet: 0,08 g (50%) **3k**. Analysenprobe aus CH₃NO₂/Toluol.

C ₃₀ H ₂₄ Cl ₂ N ₆ O ₈ (667,5)	Ber. C 54,0 Gef. C 54,1	H 3,6 H 3,5	N 12,6% N 12,6%
---	----------------------------	----------------	--------------------

1,1'-Bis(4-chlorphenyl)-3,3'-dimethyl-2,2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3l**). In 15 ml CH₃CN wurden 0,20 g (0,37 mmol) **1l**, 3 ml **13** und 0,25 g MnO₂ 10 Min. bei RT. gerührt. Nach Zusatz von ca. 100 ml Aceton wurde filtriert, der Rückstand mit Aceton gewaschen, das Filtrat eingedampft und der Eindampfrückstand mit verd. wssrg. HClO₄-Lösung aufgenommen: 0,24 g (89%) **3l**. Analysenprobe aus ClCH₂CH₂Cl/CH₃NO₂ 10:1 (getrocknet 6 Tage bei 115°/0,1 Torr).

C ₃₂ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ O ₈ + 0,25 CH ₃ NO ₂ (749,7)	Ber. C 51,7 Gef. .. 51,7	H 3,3 .. 3,3	Cl 18,9 .. 18,8	N 7,9% .. 7,8%
---	-----------------------------	-----------------	--------------------	-------------------

Analysenprobe aus CH₃CN/Et₂O (getrocknet 6 Tage bei 110°/0,1 Torr).

C ₃₂ H ₂₄ Cl ₄ N ₄ O ₈ + 0,5 H ₂ O (743,4)	Ber. C 51,7 Gef. .. 51,7	H 3,4 .. 3,4	Cl 19,1 .. 19,1	N 7,5% .. 7,5%
---	-----------------------------	-----------------	--------------------	-------------------

1,1',3,3'-Tetramethyl-6,6'-dinitro-2,2'-vinylendichinoxalinium-bis-perchlorat (**3m**). In 2 ml CH₃NO₂ wurden 0,08 g (0,19 mmol) **1m**, 0,02 g (0,17 mmol) **12** und 0,1 ml **13** ca. 5 Min. gerührt. Aus der filtrierten Lösung wurde das Produkt durch Zusatz von Essigester und Et₂O gefällt und bei 80°/20 Torr getrocknet: 0,11 g (92%) **3m**. Analysenprobe aus CH₃CN/HClO₄ durch Zusatz von Et₂O (getrocknet bei 110°/0,1 Torr).

C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₁₂ + 0,4 H ₂ O (638,5)	Ber. C 41,4 Gef. .. 41,5	H 3,3 .. 3,2	Cl 11,1 .. 11,0	N 13,2% .. 12,8%
--	-----------------------------	-----------------	--------------------	---------------------

Analysenprobe aus CH₃NO₂/Essigsäureanhydrid/Essigester (getrocknet bei 110°/0,1 Torr).

C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₁₂ + 0,3 C ₄ H ₆ O ₃ (661,9)	Ber. C 42,1 Gef. .. 42,3	H 3,3 .. 3,3	Cl 10,7 .. 10,6	N 12,7% .. 12,8%
--	-----------------------------	-----------------	--------------------	---------------------

Versuche zur Isolierung von Vinylendichinoxalinium-bis-tetrafluorboraten **3'**. – Aus **1b** wurden nach Oxydation mit **12** in CH₃NO₂/50proz. wssrg. HBF₄-Lösung 10:1⁸) 92% **3b'** erhalten. Analysenprobe aus CH₃NO₂/Et₂O. – ¹H-NMR.: identisch mit dem Spektrum von **3b**.

C ₃₄ H _{30,5} B ₂ F _{7,5} N ₄ O _{4,5} S ₂ (795,4)	Ber. C 51,3 Gef. .. 50,9	H 3,9 .. 3,9	F 17,9 .. 17,8	N 7,0% .. 6,9%
---	-----------------------------	-----------------	-------------------	-------------------

Ohne Säurezusatz wurden aus **1k** durch Oxydation in CH₃NO₂ mit **12** und Fällern mit Essigester 61% **3k'** erhalten. Analysenprobe aus CH₃NO₂/Et₂O. – ¹H-NMR.: Tab. 2.

C ₃₀ H ₂₅ B ₂ F ₇ N ₆ O (640,2)	Ber. C 56,3 Gef. .. 56,0	H 3,9 .. 3,9	F 20,8 .. 20,8	N 13,1% .. 13,1%
---	-----------------------------	-----------------	-------------------	---------------------

Vinylendichinoxalinium-perchlorate **3** durch Oxydation von Chinoxaliniumsalzen **9**. – Verbindung **3j**. Ein Gemisch aus 1,25 g (3,43 mmol) 2,3-Dimethyl-6-methoxy-1-phenylchinoxalinium-perchlorat (**9j**)

⁸) Analog [17] liess sich in CH₃NO₂/50proz. wssrg. HBF₄-Lösung 15:1 2-Amino-4'-chlor-diphenylamin mit Biacetyl zu ca. 80% zu 1-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethyl-chinoxalinium-tetrafluorborat kondensieren. Nach Fällern mit Et₂O und Trocknen: Smp. 204–205° (Zers.).

C ₁₆ H ₁₄ BClF ₄ N ₂ (356,6)	Ber. C 53,9 Gef. .. 53,8	H 4,0 .. 4,1	F 21,3 .. 20,9	Cl 19,9% .. 9,9%
---	-----------------------------	-----------------	-------------------	---------------------

[17] und 0,82 g (3,54 mmol) gepulvertem Ag_2O wurde in 10 ml $\text{DMSO}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1 bei RT. 24 Std. gerührt. Das intensiv grüne Gemisch wurde bis zum Farbumschlag nach bräunlich-gelb noch mit wenig MnO_2 gerührt und mit ca. 600 ml Aceton/ H_2O /konz. wssrg. HClO_4 -Lösung 20:10:1 aufgenommen. Nach Zugabe von Aktivkohle wurde filtriert, die Lösung eingeengt, das Produkt abgesaugt und mit wenig Aceton/Essigester gewaschen: 0,32 g (26%) **3j**, Smp. 255–257° (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$.: identisch mit authentischer Probe (s.o.).

Der Filtrückstand (Aktivkohle) wurde getrocknet und reichlich mit $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ extrahiert, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit wenig $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aufgenommen und die Kristallisation (0,30 g) durch Zugabe von Et_2O vervollständigt: Smp. 210–213° (Zers.). DC. an Kieselgel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$ 15:1 ergab **3j**, verunreinigt mit **9j** (starke Fluoreszenz der DC.-Flecken von **3j**).

Verbindung 3l. Ein Gemisch von 0,77 g (1,04 mmol) 1-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethylchinoxalinium-perchlorat (**9l**) [17] mit 0,50 g (1,08 mmol) gepulvertem Ag_2O wurde in 3 ml CH_3CN 120 Min. bei 90° gerührt. Nach Zusatz von weiterem Ag_2O (Farbumschlag von Grün nach Gelb) wurde mit CH_3NO_2 verdünnt, filtriert und der Rückstand mit CH_3NO_2 gewaschen. Das Filtrat wurde auf wenige ml eingeengt und das Produkt durch Zugabe von CHCl_3 gefällt: 0,26 g (34%) **3l**, Smp. > 340°. DC. an Kieselgel mit CH_3CN /Essigester.

1,1',3,3',6,6',7,7'-Octamethyl-2,2'-vinyldichinoxalinium-bis-perchlorat (**3n**). Eine Mischung von 4,79 g (15,9 mmol) 1,2,3,6,7-Pentamethylchinoxalinium-perchlorat (**9n**) [18] und 1,85 g (8,0 mmol) gepulvertem Ag_2O wurde mit 10 ml DMSO 3 Tage bei RT. geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde filtriert und der Rückstand bis zum farblosen Ablauf mit Aceton gewaschen. Zur Trennung von den anorganischen Produkten wurde in reichlich DMF suspendiert, ca. 20 Min. gerührt und erneut filtriert. Aus dem Filtrat wurden durch schonendes Einengen und Fällen mit Aceton/Essigester 1:1 0,27 g (6%) **3n** als blassgelbe Kristalle (Lösungen intensiv gelb) erhalten, Smp. > 360°. Analysenprobe aus CH_3NO_2 /Essigester (getrocknet bei 145°/0,05 Torr).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8 \cdot 0,1 \text{CH}_3\text{NO}_2$	Ber. C 51,9	H 5,1	Cl 11,7	N 9,5%
(603,6)	Gef. ,, 51,9	,, 5,1	,, 11,5	,, 9,6%

Analysenprobe aus $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (597,5)	Ber. C 52,3	H 5,1	N 9,4%	Gef. C 52,4	H 5,1	N 9,5%
---	-------------	-------	--------	-------------	-------	--------

Aus dem Filtrat ($\text{DMSO}/\text{Aceton}$) wurden durch Einengen auf ca. 40 ml und Zusatz von 25 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{konz. wssrg. HClO}_4$ -Lösung 2:2:1 1,86 g (39%) blaue Kristalle erhalten, deren Farbe beim Lagern ausbleich⁹⁾. Nach 60 Tagen im Exsikkator Analysenprobe aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Essigester}$ mit wenig konz. wssrg. HClO_4 -Lösung: silbergraue Kristalle (Lösung in H_2SO_4 gelb), Smp. 310–312 (Zers.). – FT. – $^1\text{H-NMR}$.: **3n**, verunreinigt durch ca. 25% 1,1',3,3',6,6',7,7'-Octamethyl-äthandiyldichinoxalinium-bis-perchlorat¹⁰⁾. – Mikroanalyse: Gef. C 52,2 H 5,0 N 9,5%.

Oxydation mit alkalischer Hexacyanoferrat-Lösung. – Bildung von 2,4-Dimethyl-4H-benzo[f]chinoxalin-3-on (**10p**). In eine Lösung von 4,15 g (12,6 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und 2,09 g (52,3 mmol) NaOH in 160 ml H_2O wurde unter Rühren eine warme Lösung (ca. 45°) von 1,92 g (5,95 mmol) 2,3,4-Trimethylbenzo[f]chinoxalin-4-ium-perchlorat (**9p**) [18] in 40 ml DMSO/N -Methylpyrrolidon 1:1 portionsweise eingetragen. Nach 60 Min. Rühren bei RT. wurden die Kristalle abgesaugt, mit reichlich H_2O gewaschen und im Exsikkator über Kieselgel und NaOH getrocknet: 1,16 g (87%) **10p**. Analysenprobe umkristallisiert aus a) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ und b) Ligroin; Smp. 170–171° (Sublim. ab 150°). – FT. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CDCl_3): 2,71 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 3,83 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(4)$); 7,45–8,05 (m, 5 arom. H); 8,94–9,05 (m, $\text{H}-\text{C}(10)$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Ber. C 75,0	H 5,4	N 12,5	O 7,1%
(224,3)	Gef. ,, 75,0	,, 5,5	,, 12,6	,, 7,4%

Voltammetrische Messungen. – Polarecord E 261 mit Ladestromkompensator E 446 und rotierender Platinelektrode (Metrohm AG, Herisau). Leitsalzlösung: 4,27 g (12,5 mmol) Tetrabutylammonium perchlorat auf 250 ml CH_3CN (Merck, Uvasol). Messlösungen: 3,52 mg (13,1 μmol) 1-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethyl-2-methyliden-1,2-dihydrochinoxalin (**8l**) [17] auf 25 ml Leitsalzlösung. Halbstufenpotentiale gegen $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{ges.})$: bei Anfangsspannung + 0,25 V $E_{1/2} = 0,852 \pm 0,0038$ V, bei Anfangsspan-

⁹⁾ Vgl. [19], weitere Beispiele nicht lagerbeständiger Farbsalze **2**, s. *Exper. Teil* von [1].

¹⁰⁾ In Formel **3** ist $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(2)$ durch $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(2)$ zu ersetzen.

nung + 1,25 V $E_{1/2} = 0,844 \pm 0,0065$ V (σ aus je vier Messungen); $n \cdot a = 0,48$ (aus der logarithmischen Analyse der Stromspannungskurve).

Coulometrische Messungen. – *Coulostat* E 524 mit Integrator E 525 (*Metrohm*). Messlösungen: a) 9,03 mg (33,6 μ mol) **81** auf 50 ml Leitsalzlösung (s.o.): Wegen des im allg. Teil diskutierten Effektes ist keine exakte Bestimmung der Überföhrungszahl möglich. b) 6,08 mg **81** und 0,427 g $(C_4H_9)_3NClO_4$ auf 50 ml DMF/ $CHCl_3$ 1:1: der anfangs ungenügende Stromfluss wurde durch Zugabe von ca. 1 ml Pyridin erheblich beschleunigt. c) 4,25 mg (15,81 μ mol) **81** und 10 ml Pyridin auf 40 ml Leitsalzlösung (s.o.): gef. 29,94 μ -equiv.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Schelz, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2665 (1981).
- [2] D. Schelz, in Vorbereitung.
- [3] F. Linhart & S. Hünig, *Chem. Ber.* **104**, 913 (1971).
- [4] D. Schelz, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2082 (1977).
- [5] D. Schelz, unveröffentlicht.
- [6] W. E. Epstein & F. W. Sweat, *Chem. Rev.* **67**, 247 (1967).
- [7] R. H. Manske & M. Kulka, *Organic Reactions*, Vol. 7, Wiley-Interscience, New York 1953.
- [8] G. Jones, in A. Weissbergers 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Vol. 32, Wiley-Interscience, New York 1977.
- [9] D. Y. Curtin, H. Gruen & B. A. Shoulders, *Chem. Ind. (London)* 1958, 1205.
- [10] Z. Buczkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chem.* **14**, 285 (1966); *Chem. Abstr.* **65**, 11576a (1966).
- [11] H. Güsten & M. Salzwedel, *Tetrahedron* **23**, 173 (1967); *ibidem*, *ibid.* **23**, 187 (1967).
- [12] L. M. Jackman & S. Sternhell, 'Applications of Nuclear Magnetic Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, Oxford 1969.
- [13] S. Hünig & F. Linhart, *Tetrahedron Lett.* **17**, 1273 (1971).
- [14] S. Hünig, F. Linhart & D. Scheutzwow, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 2089.
- [15] H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella & Z. Janousek, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *ibid.* *Int. Ed.* **18**, 917 (1979).
- [16] H. G. Viehe, persönliche Mitteilung.
- [17] D. Schelz, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2452 (1978).
- [18] D. Schelz, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1075 (1974).
- [19] M. T. Le Bris, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 2277.